

05,19

Магнитострикция и тепловое расширение $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

© А.И. Бегунов¹, Д.В. Волков², А.А. Демидов¹

¹Брянский государственный технический университет,
Брянск, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: demandr@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 29 августа 2013 г.)

Теоретически исследованы магнитострикция и тепловое расширение в редкоземельном алюмоборате $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Рассчитанные полевые и температурные зависимости мультипольных моментов иона Ho^{3+} в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ позволили описать известные экспериментальные данные и предсказать возможные аномалии теплового расширения. Показано, что для направления поля $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ немонотонный характер магнитострикции вдоль оси a определяется полносимметричными мультипольными моментами, главный из которых $\beta_1 \langle O_4^0 \rangle$. Для $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$ наибольшими моментами являются $\beta_J \langle O_4^2 \rangle$ и $\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$, их изменение с полем и температурой хорошо объясняет вид магнитострикции. Установлено, что большее значение магнитострикции $\Delta a/a$ при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$, чем при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$, и большее значение магнитострикции для поля в базисной плоскости, чем при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$, обусловлены большими изменениями в поле актуальных мультипольных моментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-02-31007 мол_а.

1. Введение

В настоящее время многими научными группами проводятся активный поиск новых мультиферроидных материалов и исследование их фундаментальных физических свойств. С этой точки зрения значительный интерес представляют редкоземельные бораты с общей формулой $R\text{M}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y}, \text{La-Lu}$, $M = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}$), которые имеют тригональную структуру типа хантита и обладают важными в практическом отношении мультиферроэлектрическими свойствами: магнитными, магнитоэлектрическими, магнитоупругими и др. (см., например, обзор [1] и работы [2–7]). В недавно вышедшей работе представлена квантовая теория магнитоэлектричества в ферроборатах $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [8]. Подкласс редкоземельных боратов — алюмобораты $R\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ — сочетает хорошие люминесцентные и ярко выраженные нелинейные оптические свойства и относится к материалам нового поколения для лазеров. В алюмоборате $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ был обнаружен большой магнитоэлектрический эффект [9], сравнимый по величине с имеющими место в изоструктурных ферроборатах $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

К важным результатам необходимо отнести обнаружение в алюмоборате $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ гигантского магнитоэлектрического эффекта [10]. Рекордная для мультиферроидов электрическая поляризация $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в поле 7 Т достигает $\Delta P_{ab}(B_b) \approx -3600 \mu\text{C}/\text{m}^2$ при $T = 3 \text{ К}$ [10] и в разы превышает известные максимальные значения поляризации, в том числе и в ферроборатах. В недавней работе [11] обнаружено, что поперечная поляризация $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ достигает при $T = 5 \text{ К}$ в поле $B = 9 \text{ Т}$ значения $\Delta P_{ba}(B_a) \approx -5240 \mu\text{C}/\text{m}^2$, что существенно превышает величину предыдущего рекорд-

ного для мультиферроидов значения $-3600 \mu\text{C}/\text{m}^2$ из работы [10].

Магнитострикция алюмоборатов с $R = \text{Tm}$ и Ho и тепловое расширение (для $R = \text{Tm}$) экспериментально исследованы в работах [9,10]. В частности, установлено, что низкотемпературные кривые магнитострикции $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ для трех направлений магнитного поля $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ демонстрируют существенно разный характер изменения размера кристалла вдоль оси a в зависимости от направления и величины приложенного поля [10]. Ранее для ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с $R = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Pr}, \text{Dy}$ [12–15], Er [16] были проведены расчеты кривых магнитострикции, деформационных восприимчивостей и теплового расширения в рамках подхода, разработанного в работах [17,18] и реализованного для случая тригональной симметрии в [12], которые позволили описать обнаруженные в эксперименте яркие аномалии магнитоупругих свойств, а также предсказать ряд эффектов.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию особенностей поведения кривых магнитострикции и теплового расширения алюмобората $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, сравнению экспериментальных данных [10] с результатами расчетов и определению параметров соединения.

2. Методика расчетов

При расчетах использовались накопленный опыт и результаты успешных исследований изоструктурных алюмоборату $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с ионом Ho^{3+} [19] и другими R [4–6,12–16], а также, например, парамагнитных редкоземельных гранатов $R\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $R\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [17] и цирконов $R\text{XO}_4$ ($X = \text{P}, \text{V}$) [18,20].

Расчет магнитоупругих характеристик парамагнитного соединения $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ основывался на гамильтониане \mathcal{H} , включающем гамильтониан кристаллического поля \mathcal{H}_{CF} , зеемановский член \mathcal{H}_Z и магнитоупругий гамильтониан, записанный в мультипольном приближении \mathcal{H}_{ME} :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CF}} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{ME}}, \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_{\text{CF}} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_3^4 (C_{-3}^4 - C_3^4) + B_0^6 C_0^6 + B_3^6 (C_{-3}^6 - C_3^6) + B_6^6 (C_{-6}^6 + C_6^6), \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_Z = -g_J \mu_B \mathbf{B} \mathbf{J}, \quad (3)$$

где B_q^k — параметры кристаллического поля для D_3 -симметрии в установке Вайборна [21], C_q^k — неприводимые тензорные операторы, g_J — фактор Ланде, \mathbf{J} — оператор углового момента редкоземельного иона. Магнитоупругий гамильтониан \mathcal{H}_{ME} должен учитывать мультипольные операторы четвертого порядка, поскольку квадрупольное приближение, как показали наши исследования для изоструктурных ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [12–16], оказывается недостаточным. Линейный по симметризованным компонентам тензора деформации ε^μ (гармоническое приближение [22]) магнитоупругий гамильтониан редкоземельной подсистемы в кристалле тригональной симметрии, выписанный ранее в работе [12], имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{ME}} = & -\alpha_J \left\{ B_{20}^{\alpha 1} O_2^0 \varepsilon^{\alpha 1} + B_{20}^{\alpha 2} O_2^0 \varepsilon^{\alpha 2} \right. \\ & + B_{21}^{\varepsilon} (\Omega_2^1 \varepsilon^{\varepsilon 1} + O_2^1 \varepsilon^{\varepsilon 2}) + B_{21}^{\xi} (O_2^1 \varepsilon^{\xi 1} + \Omega_2^1 \varepsilon^{\xi 2}) \\ & + B_{22}^{\varepsilon} (O_2^2 \varepsilon^{\varepsilon 1} + \Omega_2^2 \varepsilon^{\varepsilon 2}) + B_{22}^{\xi} (\Omega_2^2 \varepsilon^{\xi 1} + O_2^2 \varepsilon^{\xi 2}) \left. \right\} \\ & - \beta_J \left\{ (B_{40}^{\alpha 1} O_4^0 + B_{43}^{\alpha 1} \Omega_4^3) \varepsilon^{\alpha 1} + (B_{40}^{\alpha 2} O_4^0 + B_{43}^{\alpha 2} \Omega_4^3) \varepsilon^{\alpha 2} \right. \\ & + B_{41}^{\varepsilon} (\Omega_4^1 \varepsilon^{\varepsilon 1} + O_4^1 \varepsilon^{\varepsilon 2}) + B_{41}^{\xi} (O_4^1 \varepsilon^{\xi 1} + \Omega_4^1 \varepsilon^{\xi 2}) \\ & + B_{42}^{\varepsilon} (O_4^2 \varepsilon^{\varepsilon 1} + \Omega_4^2 \varepsilon^{\varepsilon 2}) + B_{42}^{\xi} (\Omega_4^2 \varepsilon^{\xi 1} + O_4^2 \varepsilon^{\xi 2}) \\ & \left. + B_{44}^{\varepsilon} (O_4^4 \varepsilon^{\varepsilon 1} - \Omega_4^4 \varepsilon^{\varepsilon 2}) + B_{44}^{\xi} (-\Omega_4^4 \varepsilon^{\xi 1} + O_4^4 \varepsilon^{\xi 2}) \right\}. \quad (4) \end{aligned}$$

Здесь α_J и β_J — коэффициенты Стевенса, O_n^m и Ω_n^m — эквивалентные операторы, B_{nm}^{μ} — магнитоупругие коэффициенты, выражения для ε^μ через декартовы компоненты тензора деформации приведены в [12].

Магнитные и магнитоупругие свойства редкоземельных алумоборатов определяются редкоземельной подсистемой. Выражения для магнитоупругости имеют вид линейных комбинаций мультипольных моментов редкоземельного иона. Коэффициентами являются комбинации соответствующих магнитоупругих коэффициентов и определяемых симметрией упругих податливостей. Приведем необходимое для интерпретации магнитоупругости $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренной в [10], выражение для магнитоупругости вдоль оси a (подробнее см. работу [12]), где

эти комбинации обозначены через A, B, C, D и т. д.:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\Delta J}{I} \right]_{[\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3]}^{[100]} = & \Delta \left\{ A \alpha_J \langle O_2^0 \rangle + B \beta_J \langle O_4^0 \rangle + C \beta_J \langle \Omega_4^3 \rangle \right. \\ & + D \alpha_J \langle \Omega_2^1 \rangle + E \alpha_J \langle O_2^2 \rangle + F \beta_J \langle \Omega_4^1 \rangle \\ & \left. + G \beta_J \langle O_4^2 \rangle + H \beta_J \langle O_4^4 \rangle \right\}. \quad (5) \end{aligned}$$

В этом выражении $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ — единичные векторы для направления магнитного поля, $\langle O_n^m \rangle$ и $\langle \Omega_n^m \rangle$ — тепловые средние соответствующих эквивалентных операторов, рассчитываемые на основе энергетического спектра и волновых функций редкоземельного иона, формируемых кристаллическим полем и внешним полем \mathbf{B} . Расчет изменений всех этих тепловых средних дает возможность понять, какие из них определяют полевые и температурные зависимости магнитоупругости.

3. Результаты и обсуждение

В формировании физических свойств редкоземельных соединений важнейшую роль играет кристаллическое поле, которое в значительной степени определяет электронную структуру редкоземельных ионов (энергетический спектр и волновые функции). При низких температурах существенный вклад вносит также магнитоупругое взаимодействие, связанное с изменением асферичности $4f$ -оболочки редкоземельного иона при изменении внешних параметров (температуры, магнитного поля и т. д.). Магнитоупругие явления (магнитоупругость, аномалии параметров решетки и упругих констант) сильно зависят от редкоземельного иона и симметрии его окружения. Для корректного описания магнитоупругих свойств необходимо использовать в расчетах надежный набор параметров кристаллического поля, который позволяет описывать не только магнитоупругие, но и другие характеристики соединения.

В работе [11] при интерпретации экспериментальных данных для температурных и полевых зависимостей намагниченности были определены параметры кристаллического поля B_q^k для иона Ho^{3+} в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и получено согласие теории и эксперимента для всей совокупности измеренных магнитных характеристик. Расчеты показали, что использование определенного в [11] набора параметров B_q^k в целом позволяет качественно описать поведение кривых магнитоупругости $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренных в работе [10]. Тем не менее нами были проведены дополнительные расчеты и поиск параметров кристаллического поля, которые более точно воспроизводили бы особенности экспериментальных кривых магнитоупругости $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Установлено, что небольшое (~ 1 – 6%) изменение параметров B_q^k из работы [11] позволяет существенно улучшить описание магнитоупругости $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (см. далее), при этом так же хорошо удается описать магнитные характеристики

из работы [11]. Таким образом, как и для других редкоземельных соединений, для $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ расширение рассматриваемого экспериментального массива позволяет находить более адекватные параметры соединения. Приведенные далее на рисунках магнитоупругие характеристики $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ рассчитаны для уточненных параметров кристаллического поля (в cm^{-1})

$$\begin{aligned} B_0^2 &= 667, & B_0^4 &= -1600, & B_3^4 &= -350, \\ B_0^6 &= 95, & B_3^6 &= -405, & B_6^6 &= -405. \end{aligned} \quad (6)$$

Магнитострикция $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ была измерена в работе [10] вдоль оси a в интервале температур от 3 до 100 К в полях до 7 Т вдоль основных кристаллографических направлений поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Представленные на рис. 1, a экспериментальные кривые магнитострикции [10] для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и $T = 3$ и 10 К имеют куполообразную форму. Видно, что в малых полях с ростом поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ магнитострикция растет, затем при увеличении поля демонстрирует немонотонную зависимость и при дальнейшем возрастании поля меняет знак.

На рис. 1, c приведены рассчитанные полевые зависимости ненулевых мультипольных моментов, входящих в формулу (5), для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и $T = 3$ К. Здесь и далее на рис. 1–3 под мультипольными моментами подразумевается их изменение в поле, определяемое следующей формулой:

$$\langle O_n^m \rangle = \langle O_n^m \rangle_B - \langle O_n^m \rangle_{B=0}, \quad \langle \Omega_n^m \rangle = \langle \Omega_n^m \rangle_B - \langle \Omega_n^m \rangle_{B=0}. \quad (7)$$

Видно (рис. 1, c), что моменты $\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$ (кривая 2) и $\beta_J \langle \Omega_4^3 \rangle$ (кривая 3) достаточно сильно зависят от поля B , но характер их зависимости никак не определяет вид экспериментальной кривой магнитострикции в данном направлении (рис. 1, a), в то время как немонотонное изменение момента $\beta_J \langle O_4^0 \rangle$ (кривая 1) с ростом поля находится в полном качественном согласии с экспериментальной полевой зависимостью магнитострикции при $T = 3$ К. Информация о величинах магнитоупругих коэффициентов и упругих податливостей для $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ отсутствует, и можно предположить, что соответствующий коэффициент в выражении (5) для магнитострикции при $\beta_J \langle O_4^0 \rangle$ является наибольшим.

Поскольку мультипольные моменты являются адекватной характеристикой асферичности $4f$ -оболочки редкоземельного иона, изменение знака момента $\beta_J \langle O_4^0 \rangle$ можно трактовать, например, как изменение формы $4f$ -оболочки от вытянутой в данном направлении до сплюснутой. Величина поля, в котором редкоземельная подсистема изменяет знак своего вклада в магнитострикцию, по данным [10] при $T = 3$ К составляет ~ 5.46 Т (рис. 1, a). Наши расчеты показывают, что величина этого поля определяется конкретными значениями расщеплений между нижними некрамерсовскими дублетами основного мультиплета иона Ho^{3+} в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, т. е. кристаллическим полем. Расчет с набором параметров (6) дает поле смены знака момента $\beta_J \langle O_4^0 \rangle \sim 5.82$ Т

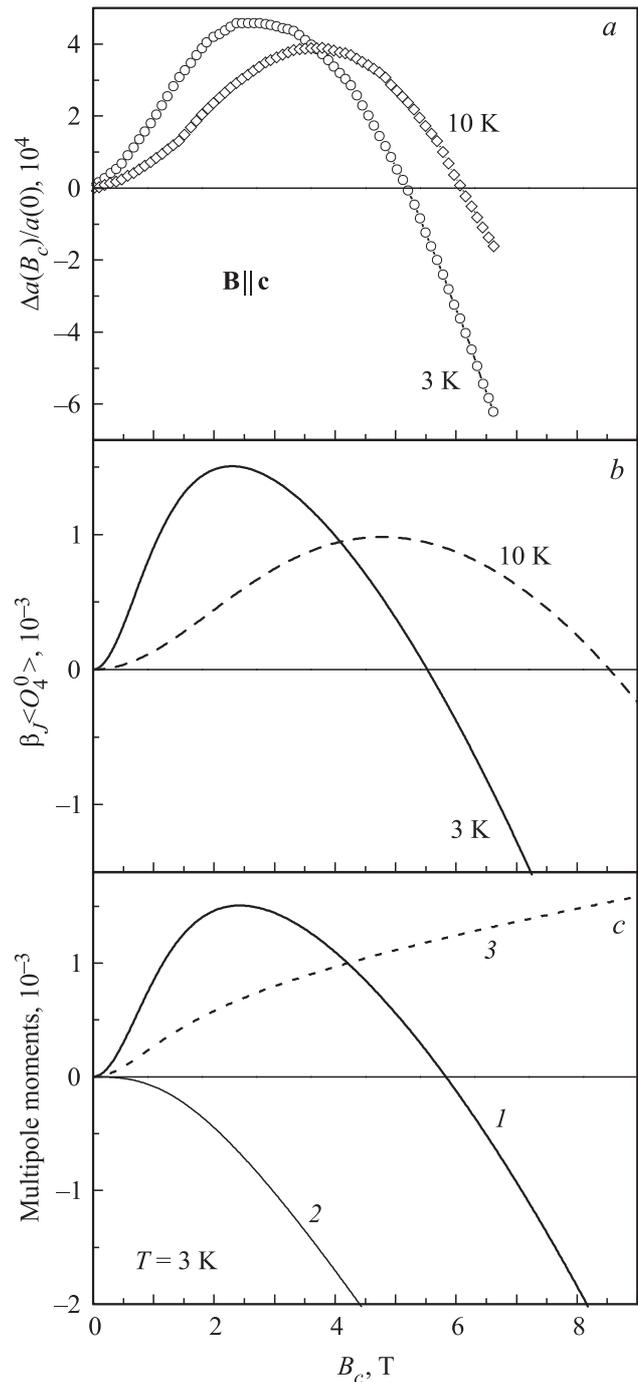


Рис. 1. Экспериментальные полевые зависимости магнитострикции $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [10] вдоль оси a кристалла для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ при $T = 3, 10$ К (a) и полевые зависимости мультипольных моментов иона Ho^{3+} в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$: b — $\beta_J \langle O_4^0 \rangle$ при $T = 3, 10$ К, c — $\beta_J \langle O_4^0 \rangle$ (1), $\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$ (2) и $\beta_J \langle \Omega_4^3 \rangle$ (3) при $T = 3$ К.

(рис. 1, c), что хорошо согласуется с экспериментом. Отметим, что аналогичная полевая зависимость момента $\beta_J \langle O_4^0 \rangle$, рассчитанная с параметрами кристаллического поля из работы [11], дает существенно большее значение поля смены знака (~ 8.3 Т).

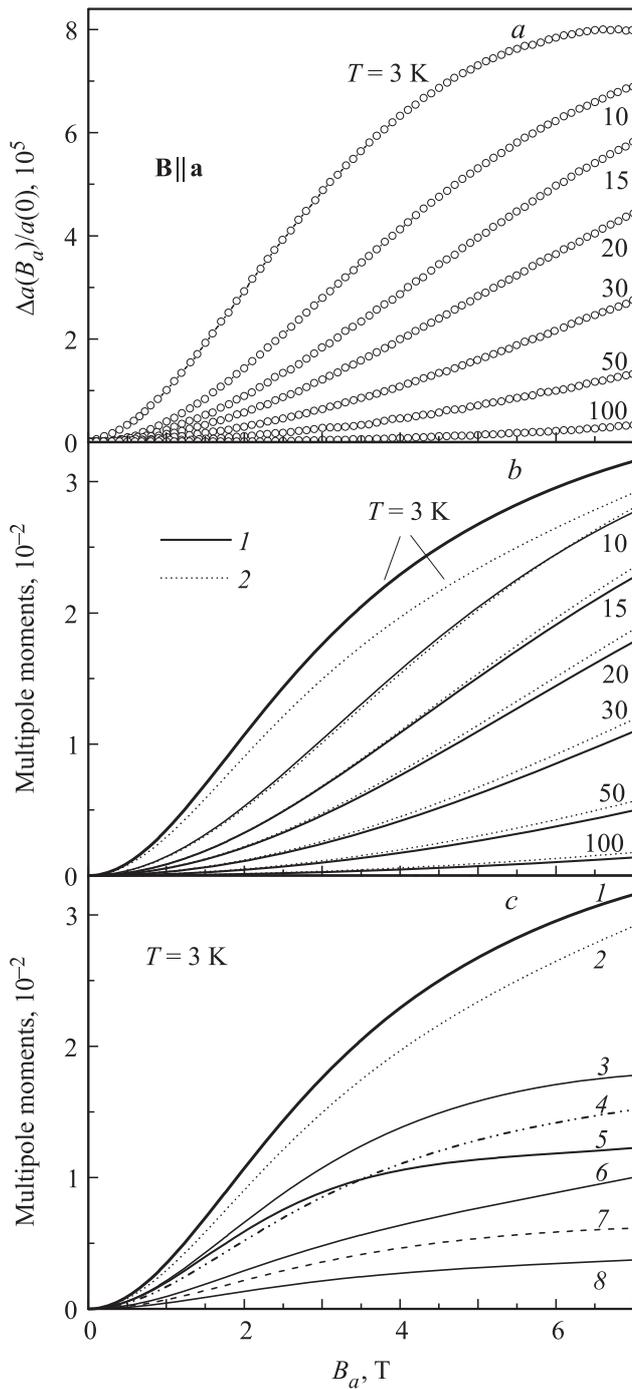


Рис. 2. Экспериментальные полевые зависимости магнито-стрикции $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [10] вдоль оси a кристалла для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ при $T = 3-100$ К (а) и полевые зависимости мультипольных моментов иона Ho^{3+} в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$: b — моменты $-\beta_J \langle O_4^2 \rangle$ (1) и $-\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ (2) при $T = 3-100$ К, c — моменты $-\beta_J \langle O_4^2 \rangle$ (1), $-\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ (2), $\beta_J \langle \Omega_4^4 \rangle$ (3), $\alpha_J \langle \Omega_2^2 \rangle$ (4), $-\beta_J \langle O_4^0 \rangle$ (5), $\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$ (6), $\beta_J \langle \Omega_4^1 \rangle$ (7) и $\beta_J \langle \Omega_4^3 \rangle$ (8) при $T = 3$ К.

Из рис. 1, b видно, что расчет полевой зависимости момента $\beta_J \langle O_4^0 \rangle$ при более высокой температуре ($T = 10$ К) показывает большее отличие поля изменения знака момента от значения, полученного в эксперименте.

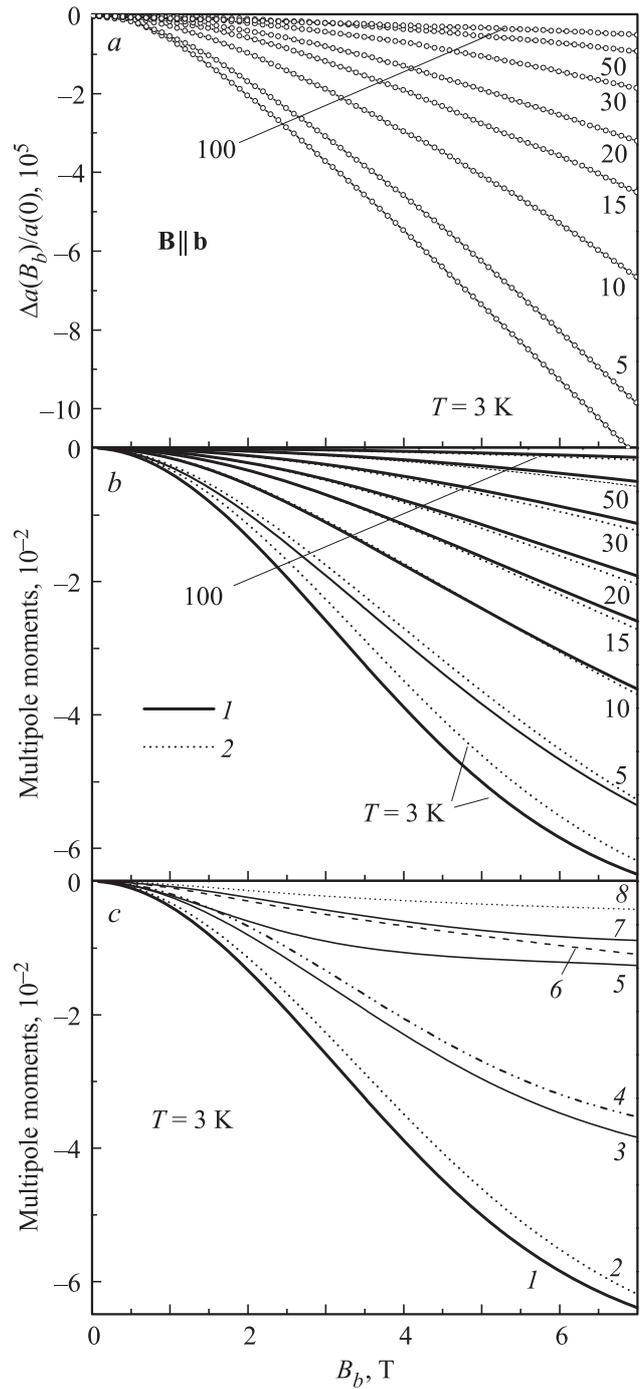


Рис. 3. Экспериментальные полевые зависимости магнито-стрикции $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [10] вдоль оси a кристалла для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ при $T = 3-100$ К (а) и полевые зависимости мультипольных моментов иона Ho^{3+} в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$: b — моменты $-\beta_J \langle O_4^2 \rangle$ (1), $-\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ (2), $\alpha_J \langle \Omega_2^2 \rangle$ (3), $\beta_J \langle \Omega_4^4 \rangle$ (4), $-\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$ (5), $\beta_J \langle O_4^0 \rangle$ (6), $\beta_J \langle \Omega_4^1 \rangle$ (7) и $-\beta_J \langle \Omega_4^3 \rangle$ (8) при $T = 3$ К.

Это означает, что при $T \geq 10$ К возрастает вклад в магнитострикцию от двух других полносимметричных мультипольных моментов $-\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$ и $\beta_J \langle O_4^3 \rangle$ — вследствие их возрастания.

Из рис. 2, *a* и 3, *a* видно, что длина кристалла вдоль оси *a* при направлении поля $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$ увеличивается с ростом поля, а приложение поля вдоль оси *b* приводит к сжатию кристалла в направлении оси *a*. Отметим, что для направления поля $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ (рис. 1, *a*) происходит существенно меньшее изменение длины кристалла вдоль оси *a* по сравнению с направлением поля в базисной плоскости (рис. 2, *a*, 3, *a*), при этом длина кристалла вдоль оси *a* сначала увеличивается в малых полях, затем с ростом поля происходит ее уменьшение.

На рис. 2, *c* и 3, *c* приведены полевые зависимости мультипольных моментов, входящих в формулу (5), для направлений поля в базисной плоскости при $T = 3$ К. Видно, что и для $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$, и для $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$ моменты $-\beta_J \langle O_4^2 \rangle$ (кривая 1) и $-\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ (кривая 2) сильнее, чем другие моменты, меняются с ростом поля. Поведение этих двух моментов находится в полном качественном согласии с экспериментальной полевой зависимостью магнитострикции для $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$ (рис. 2, *a*) и $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$ (рис. 3, *a*). При этом моменты $-\beta_J \langle O_4^2 \rangle$ и $-\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ имеют противоположные знаки при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$, что и обуславливает противоположные знаки магнитострикции $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ для этих двух направлений (рис. 2, *a*, 3, *a*).

Расчет полевых зависимостей актуальных моментов $-\beta_J \langle O_4^2 \rangle$ и $-\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ для больших температур, при которых проведены измерения магнитострикции, показывает хорошее согласие с экспериментом для каждой из температур в широком диапазоне $T = 3-100$ К (рис. 2, *b*, 3, *b*). Все остальные мультипольные моменты, как показывают расчеты, остаются меньшими при всех температурах.

При сравнении величин актуальных моментов для трех направлений поля ($\beta_J \langle O_4^0 \rangle$ для $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ (рис. 1, *b*), $-\beta_J \langle O_4^2 \rangle$ и $-\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ для $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$, \mathbf{b} (рис. 2, *b*, 3, *b*)) становится понятно, что большее значение магнитострикции при направлении поля $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$, чем при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$, и большее значение магнитострикции для поля в базисной плоскости, чем при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$, обусловлены большими изменениями соответствующих мультипольных моментов.

Низкотемпературные аномалии теплового расширения были экспериментально обнаружены для многих редкоземельных соединений: интерметаллидов [23,24], парамагнитных гранатов [17,25], цирконов [20,26] и др. Экспериментальные данные были описаны в терминах редкоземельного вклада, пропорционального линейной комбинации мультипольных моментов редкоземельного иона и рассчитанного в первом порядке теории возмущений по магнитоупругому взаимодействию гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{MF}}^R$ [17,18,20,25,26]. Из алюмоборатов теплового расширение к настоящему времени измерено только для $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [9], обнаружена немонотонная зависимость длины кристалла вдоль *c*-оси с минимумом вблизи 50 К и отрицательным расширением при низких температурах.

Температурные зависимости мультипольных моментов редкоземельных ионов определяют температурные

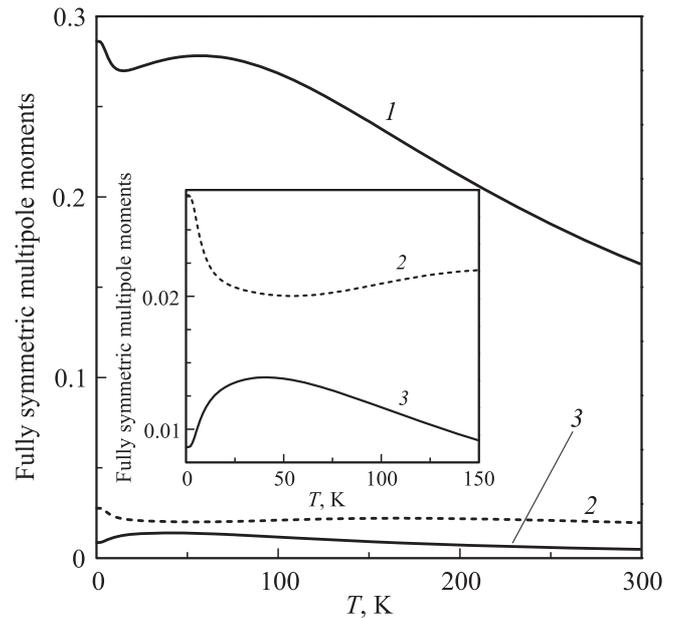


Рис. 4. Температурные зависимости полносимметричных мультипольных моментов иона Ho^{3+} в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$: $\beta_J \langle \Omega_4^0 \rangle$ (1), $-\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$ (2) и $\beta_J \langle \Omega_4^2 \rangle$ (3). На вставке — низкотемпературная область зависимостей моментов $-\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$ (2) и $\beta_J \langle \Omega_4^2 \rangle$ (3).

зависимости параметров решетки, т.е. тепловое расширение, в области низких температур, где фонный вклад уже выморожен. Возможность наблюдения редкоземельного вклада зависит от температуры Дебая соединения и соответствующего поведения фононов. Редкоземельный вклад в тепловое расширение определяется энергетическим спектром (и волновыми функциями) *R*-иона, который формируется кристаллическим полем. В работе [13] показано, что в изоструктурном алюмоборате ферроборате $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T < T_N = 40$ К два нижних энергетических уровня иона Tb^{3+} расщеплены на $\sim 32 \text{ cm}^{-1}$, а следующие уровни находятся выше $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$. Соответственно никаких аномалий полносимметричных мультипольных моментов в этом интервале температур нет (см. рис. 2 в [13]), и аномалий теплового расширения не ожидается. Для ферробората $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ два нижних крэммеровских дублета иона Dy^{3+} образуют более сложную структуру энергетических уровней и соответствующие мультипольные моменты зависят от температуры (см. рис. 2 в [13]), и аномалии теплового расширения возможны для наблюдения.

Набору параметров кристаллического поля (6) соответствуют следующие значения энергий семнадцати нижних штарковских уровней основного мультиплета иона Ho^{3+} в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($B = 0$ и $T = 3$ К): 0, 0, 8.4, 8.4, 25, 32.6, 113, 157, 157, 259, 259, 312, 366, 366, 424, 424, 447 cm^{-1} . Компоненты *g*-тензора основного некрэммеровского дублета иона Ho^{3+} : $g_a = 1.76$, $g_c = 2.47$. Рассчитанные температурные зависимости

полносимметричных моментов иона Ho^{3+} в алюмоборате $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ представлены на рис. 4. Видно, что при $T < 100$ К расчет предсказывает аномалии теплового расширения, которые могут быть обнаружены экспериментально.

4. Заключение

Теоретическое рассмотрение, основанное на модели кристаллического поля и теории возмущений по магнитоупругому взаимодействию, позволило интерпретировать известные экспериментальные данные и предсказать некоторые возможные эффекты в алюмоборате $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Наши расчеты полевых и температурных зависимостей мультипольных моментов ионов Ho^{3+} в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ показали, что в соответствии с экспериментом изменение длины кристалла вдоль оси a нелинейное и наибольшее при направлении поля в базисной плоскости $\mathbf{V} \perp \mathbf{c}$, а для поля вдоль тригональной оси $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ демонстрирует немонотонный характер и существенно меньшую величину.

Показано, что при сохранении тригональной симметрии для $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ магнитострикция определяется полносимметричными мультипольными моментами, главный из которых $\beta_J \langle O_4^0 \rangle$. Для $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ появляются ненулевые низкосимметричные мультипольные моменты, которые по величине существенно больше, чем момент $\beta_J \langle O_4^0 \rangle$, что и обуславливает большую величину магнитострикции, чем при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$. При этом наибольшими моментами являются $\beta_J \langle O_4^2 \rangle$ и $\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$, которые имеют противоположные знаки при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$. В результате магнитострикция для этих двух направлений имеет противоположные знаки. Большее значение магнитострикции при направлении поля $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$, чем при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$, обусловлено большим значением соответствующих мультипольных моментов.

В низкотемпературной области следует ожидать аномалии теплового расширения, обусловленные изменением $4f$ -электронной оболочки редкоземельного иона с понижением температуры.

Список литературы

- [1] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров. ФНТ **36**, 640 (2010).
- [2] А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, Е.А. Попова. Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
- [3] А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова. Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).
- [4] E.A. Popova, D.V. Volkov, A.N. Vasiliev, A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, N. Tristan, Yu. Skourski, B. Buechner, C. Hess, R. Klingeler. Phys. Rev. B **75**, 224 413 (2007).
- [5] Д.В. Волков, А.А. Демидов, Н.П. Колмакова. ЖЭТФ **131**, 1030 (2007).
- [6] А.А. Демидов, Д.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, В.Л. Темеров. ЖЭТФ **143**, 922 (2013).
- [7] Н.В. Костюченко, А.И. Попов, А.К. Звездин. ФТТ **54**, 1493 (2012).
- [8] A.I. Popov, D.I. Plokhov, A.K. Zvezdin. Phys. Rev. B **87**, 024 413 (2013).
- [9] R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **81**, 220 402 (2010).
- [10] K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **83**, 180 417(R) (2011).
- [11] А.И. Бегунов, А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин. Письма в ЖЭТФ **97**, 611 (2013).
- [12] A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, L.V. Takunov, D.V. Volkov. Physica B **398**, 78 (2007).
- [13] Д.В. Волков, А.А. Демидов, Н.П. Колмакова, Л.В. Такунов. ФТТ **53**, 1613 (2008).
- [14] A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, D.V. Volkov, A.N. Vasiliev. Physica B **404**, 213 (2009).
- [15] Д.В. Волков, А.А. Демидов. Тр. 35-го Совещ. по физике низких температур. Ин-т проблем химической физики РАН, Черноголовка (2009). С. 158.
- [16] Д.В. Волков, А.А. Демидов. Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. Электрон. журн. **5**, 1 (2010).
- [17] N.P. Kolmakova, R.Z. Levitin, V.N. Orlov, N.F. Vedernikov. J. Magn. Magn. Mater. **87**, 218 (1990).
- [18] N.P. Kolmakova, L.V. Takunov, O.A. Shishkina. Physica B **352**, 259 (2004).
- [19] А.А. Демидов, Д.В. Волков. ФТТ **53**, 926 (2011).
- [20] Z.A. Kazei, N.P. Kolmakova, O.A. Shishkina. Physica B **245**, 164 (1998).
- [21] B.J. Wybourne. Spectroscopic properties of rare earths. J. Wiley&Sons, USA (1965). P. 171.
- [22] E. de Lacheisserie. Ann. Phys. **5**, 267 (1970).
- [23] B. Lüthi, H.R. Ott. Solid State Commun. **33** 717 (1980).
- [24] B. Lüthi, M. Nicksch, R. Takke, W. Assmus, W. Grill. In: Crystalline electric field effects in f -electron magnetism / Ed. R.P. Guertin. Plenum Press, N. Y., USA (1982). P. 233.
- [25] N.P. Kolmakova, R.Z. Levitin, V.N. Orlov. Phys. Status Solidi A **115**, K87 (1989).
- [26] V.I. Sokolov, Z.A. Kazei, N.P. Kolmakova. Physica B **176**, 101 (1992).