

АНОТАЦІЯ

Білич І.В. **Особливості пружних, магнітопружних та п'єзоелектричних властивостей магнітоелектриків $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та $HoAl_3(BO_3)_4$ при низьких температурах.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія». – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна Національної академії наук України, Харків, 2021.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню пружних, магнітопружних, п'єзоелектричних та магнітоп'єзоелектричних ефектів в монокристалах рідкісноземельних боратів $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та $HoAl_3(BO_3)_4$ при низьких температурах.

У **вступі** коротко обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, визначені мета та основні завдання досліджень, об'єкти, предмет і методи досліджень. Сформульована та викладена наукова новизна й практична значимість отриманих результатів. Наведено дані про особистий внесок дисертанта, апробацію роботи та публікації за темою дисертації, а також подається інформація про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

Перший розділ «Рідкісноземельні борати: структура та властивості (Огляд літератури)» присвячено аналізу літературних даних щодо структури та ряду фізичних властивостей досліджуваних об'єктів. Охарактеризовано поняття мультифероїків та магнітоелектричного ефекту. Наведена інформація стосовно кристалічної структури рідкісноземельних боратів $RM_3(BO_3)_4$ ($R - Y, La-Lu$, а $M - Al, Sc, Cr, Fe, Ga$) та розглянуті магнітні, магнітопружні, магнітоелектричні та магнітоп'єзоелектричні властивості означених сполук.

У **другому розділі «Методика експерименту»** описано метод одночасного вимірювання відносних змін швидкості й поглинання звуку. Наведено високоточну методику вимірювання абсолютних значень швидкості звуку. Детально описано метод нерезонансної акустоелектричної трансформації, який використовувався для проведення досліджень по вивченню п'єзоелектричного та

магнітоп'єзоелектричного ефектів у монокристалах. Надано опис конструкції кріостата та термометрії, а також процедури підготовки зразків до акустичних досліджень.

Третій розділ «Модулі пружності та п'єзоелектричний модуль $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та $HoAl_3(BO_3)_4$ » присвячений визначенню швидкостей звуку, розрахунку компонент тензорів модулів пружності та п'єзоелектричних тензорів в монокристалах $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та $HoAl_3(BO_3)_4$.

Вперше з високою точністю (похибка $\sim 1 \div 3 \%$) виміряно абсолютні значення швидкостей звуку в досліджуваних монокристалах.

Надано алгоритм визначення основних компонент тензора модулів пружності та п'єзоелектричного тензора кристалів, що належать до просторової групи $R32$.

Розраховано основні компоненти тензорів модулів пружності й п'єзоелектричних модулів досліджуваних сполук.

Показано, що кристали $R3$ боратів характеризуються підвищеною жорсткістю по відношенню до деформацій розтягування-стиснення в базисній площині.

На підставі отриманих значень п'єзоелектричних констант зроблено висновок, що інтенсивність п'єзоелектричної взаємодії в монокристалах $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та $HoAl_3(BO_3)_4$ доволі висока, тому їх можливо рекомендувати для практичного застосування.

У четвертому розділі «Пружні та магнітопружні ефекти у феробораті тербію» наведено результати низькотемпературних досліджень поведінки пружних та магнітопружних характеристик монокристала фероборату тербію поблизу структурного та магнітних фазових перетворень.

Показано, що в температурній поведінці швидкостей та поглинання звуку проявляються структурний фазовий перехід 1-го роду та перехід магнітної підсистеми в антиферомагнітно-впорядкований стан.

Виявлено істотні аномалії у магнітопольових залежностях швидкостей поперечного звуку, що супроводжують реорієнтаційний фазовий перехід,

індукований зовнішнім магнітним полем, спрямованим уздовж тригональної вісі симетрії (напрямок “легкої” вісі).

Визначено діапазон кутів відхилення між віссю легкого намагнічування та зовнішнім магнітним полем $\varphi < \varphi_{cr} \approx 15^\circ$, в якому перекидання підґраток одновісного антиферомагнетика відбувається як фазовий перехід першого роду.

Доменна структура фероборату тербію, яка існує в проміжному магнітному стані, ймовірно, проявляється в явищі гістерезису, що спостерігався в поведінці швидкості та поглинання звуку поблизу індукованого магнітним полем спін-флоп переходу.

Запропонована феноменологічна теорія, що якісно описує поведінку пружних модулів при реалізації в сполучі індукованого магнітним полем фазового переходу.

У п'ятому розділі «**Магнітопружність, магнітоємність та магнітоп'єзоелектричний ефект у $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$** » представлені результати експериментальних досліджень магнітопружних, магнітодіелектричних та магнітоп'єзоелектричних ефектів у феробораті гольмію.

Виявлено магнітоп'єзоелектричний ефект в монокристалі гольмієвого фероборату. Досліджено спін-залежні вклади в швидкість звуку, діелектричну проникність і п'єзовідгук в антиферомагнітному стані.

Визначено параметри магнітоелектричного та магнітопружного зв'язків у легкоплосинній магнітовпорядкованій фазі. Встановлено, що константа магнітопружної взаємодії при $T \sim 15\text{-}20\text{ K}$ змінює знак, приводячи, ймовірно, до появи гелікоїдального типу магнітного впорядкування.

Запропонована феноменологічна інтерпретація ефектів, які спостерігаються.

У шостому розділі «**Пружні, магнітопружні, магнітоп'єзоелектричні та магнітодіелектричні характеристики $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$** » наведено результати експериментальних досліджень пружних, магнітопружних, магнітодіелектричних та магнітоп'єзоелектричних характеристик алюмоборату гольмію.

Виявлено гігантське перенормування п'єзоелектричного ефекту в парамагнетиках, яке викликане розвитком в зразку нематоподібної парамагнітної фази.

Показано, що температурні залежності діелектричної проникності, п'єзовідгуку й швидкостей звуку вище 5 К добре описуються з використанням відомого спектру основного мультиплету іонів Ho^{3+} , що формується взаємодією з кристалічним полем.

Виявлена значна невідтворюваність результатів, що виникає, вірогідно, через залежність траєкторії руху директора нематоподібної фази при впливі зовнішніх полів від випадкових дефектів термопружного походження.

Проведено вимірювання змін швидкості моди C_{44} та вивчено процес її пом'якшення в субкельвіновій області температур.

Ключові слова: мультифероїки, антиферомагнетики, магнітопружні ефекти, рідкісноземельні фероборати, рідкісноземельні алюмоборати, швидкість звуку, модулі пружності, п'єзоелектричний ефект, магнітоп'єзоелектричний ефект.

ABSTRACT

Bilych I.V. Features of elastic, magnetoelastic and piezoelectric properties of magnetoelectrics $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ at low temperatures.

– Qualification scientific paper, manuscript.

The thesis to obtain a Doctor of Philosophy degree in the speciality 104 “Physics and astronomy”. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The thesis is devoted to the study of elastic, magnetoelastic, piezoelectric and magnetopiezoelectric effects in single crystals of rare earth borates $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ at low temperatures.

The **introduction** briefly justifies the relevance of the dissertation topic, defines the purpose and main tasks of the research, objects, subject and research methods. The scientific novelty and practical value of the obtained results are formulated. The information about the publications, the personal applicant’s contribution and the approbation of the results of thesis is given. The information about the structure and volume of the dissertation is also given.

The **first section “Rare borates: structure and properties (Literary review)”** is devoted to the analysis of literature data on the structure and a number of physical properties of the studied objects. The concept of multiferroics and the magnetoelectric effect are characterized. The information about the crystal structure of rare-earth borates $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} - \text{Y, La-Lu}$, and $\text{M} - \text{Al, Sc, Cr, Fe, Ga}$) is given and the magnetic, magnetoelastic, magnetoelectric and magnetopiezoelectric properties of these compounds are considered.

The **second section “Experimental Technique”** describes the method of simultaneous measurement of relative changes of the velocity and attenuation of sound. The high-precision method for measuring the absolute values of the sound velocity is given. The method of the non-resonant acoustoelectric transformation is described in detail; it is used to the study piezoelectric and magnetopiezoelectric effects in single

crystals. The description of the construction of the cryostat and thermometry, as well as the procedure of preparation of samples for the acoustic research is given.

The **third section “The elastic moduli and the piezoelectric module of $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ”** is devoted to the determination of sound velocities, calculation of the components of the tensor of the elastic modulus and the piezoelectric tensors for single crystals $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

For the first time, absolute values of the sound velocities in the studied single crystals are measured with a high accuracy (the error of measurements $\sim 1\div 3\%$).

The algorithm for the determination of the main components of the elastic modulus tensor and the piezoelectric tensor of crystals, which belong to the space group $R32$, is given.

The main components of the elastic modulus tensors and the piezoelectric module of the investigated compounds are calculated.

It is shown that the crystals of rare earth borates are characterized by the increased rigidity relative to stress-strain deformations in the base plane.

Based on the obtained values of piezoelectric constants, it is concluded that the intensity of piezoelectric interaction in single crystals $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ is quite high, so they can be recommended for practical application.

The **fourth section “Elastic and magnetoelastic effects in terbium ferroborate”** presents the results of low-temperature studies of the behavior of elastic and magnetoelastic characteristics of the terbium ferroborate single crystal near structural and magnetic phase transformations.

It is shown that the first-order structural phase transition and the transition of the magnetic subsystem to the antiferromagnetically-ordered state are manifested in the temperature behavior of the sound velocities and attenuation.

Significant anomalies in the magnetic field dependence of the transverse sound velocities accompanying the reorientation phase transition induced by an external magnetic field directed along the trigonal axis of symmetry (the direction of the “easy axis”) are revealed.

The range of deviation angles between the axis of the easy magnetization and the external magnetic field $\varphi < \varphi_{cr} \approx 15$ is determined; in that range the overturning (spin-flop) of the sublattices of the uniaxial antiferromagnet occurs as the first-order phase transition.

The domain structure of terbium ferrobaborate that exists in the intermediate magnetic state is probably manifested in the phenomenon of hysteresis, which is observed in the behavior of the sound velocity and attenuation near the magnetic field-induced spin-flop transition.

The phenomenological theory is proposed that qualitatively describes the behavior of elastic modules when the phase transition induced by a magnetic field is realized in a compound.

The **fifth section “Magnetocapacitance, magnetoelasticity, and magnetopiezoelectric effect in $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ”** presents the results of experimental studies of magnetoelastic, magnetodielectric and magnetopiezoelectric effects in holmium ferrobaborate.

The magnetopiezoelectric effect is detected in a single crystal of holmium ferrobaborate. The spin-dependent contributions to the sound velocity, dielectric permittivity and piezoelectric response in the antiferromagnetic state are studied.

The parameters of magnetoelectric and magnetoelastic couplings in the easy-plane magnetically ordered phase are determined. It is established that the constant of magnetoelastic interaction at $T \sim 15\text{-}20$ K changes its sign, probably leading to the onset of a helicoidal type of magnetic ordering.

A phenomenological interpretation of the observed effects is proposed.

The **sixth section “Elastic, magnetoelastic, magnetopiezoelectric, and magnetodielectric characteristics of $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ”** presents the results of experimental studies of elastic, magnetoelastic, magnetodielectric and magnetopiezoelectric characteristics of holmium alumobaborate.

A giant renormalization of the piezoelectric effect in paramagnets is detected; it is caused by the development of a nematic-like paramagnetic phase in the sample.

It is shown that temperature dependences of the permittivity, piezoelectric response and sound velocities above 5 K are well described using the known holmium ion's main multiplet spectrum, formed by the interaction with the crystal field.

A significant variability of the results is detected, which appears, probably, due to the fact that, the motion trajectory of the director of the nematic-like phase under the action of external fields depends on random defects of a thermoelastic origin.

Changes in the C_{44} mode are measured and softening is studied in the sub-Kelvin temperature range.

Keywords: multiferroics, antiferromagnets, magnetoelastic effects, rare earth ferrobates, rare earth alumoborates, sound velocity, elastic modulus, piezoelectric effect, magnetopiezoelectric effect.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, **I.V. Bilych**, and A.A. Zvyagin, “Magnetoelastic effects in terbium ferrobaborate”, *Low Temp. Phys.*, vol. 34, no. 11, pp. 901-908, Nov. 2008.
2. T.N. Gaydamak, I.A. Gudim, G.A. Zvyagina, **I.V. Bilych**, N.G. Burma, K.R. Zhekov, and V.D. Fil, “Magnetopiezoelectric effect and magnetocapacitance in $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *Phys. Rev. B*, vol. 92, no. 21, pp. 214428-1-214428-7, Dec. 2015.
3. L.S. Kolodyazhnaya, G.A. Zvyagina, **I.V. Bilych**, K.R. Zhekov, N.G. Burma, V.D. Fil, and I.A. Gudim, “Magnetocapacitance, magnetoelasticity, and magnetopiezoelectric effect in $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *Low Temp. Phys.*, vol. 44, no. 12, pp. 1341-1347, Dec. 2018.
4. **I.V. Bilych**, M.P. Kolodyazhnaya, K.R. Zhekov, G.A. Zvyagina, V.D. Fil, and I.A. Gudim, “Elastic, magnetoelastic, magnetopiezoelectric, and magnetodielectric characteristics of $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *Low Temp. Phys.*, vol. 46, no. 9, pp. 923-931, Sept. 2020.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів:

5. К.Р. Жеков, **И.В. Билыч**, Т.Н. Гайдамак, и Л.Н. Безматерных, “Упругие свойства $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в окрестности структурного и магнитного фазовых переходов”, тези доповідей на *Всеукраїнську наукову конференцію молодих вчених “Фізика низьких температур (КМВ-ФНТ-2008)”*, 20-23 травня 2008 р., Харків, Україна, с. 140.
6. Г.А. Звягіна, **И.В. Білич**, К.Р. Жеков, А.А. Звягін, та І.А. Гудим, “Магнітопружні ефекти в фероборатах тербія і празеодиму”, тези доповідей на *Міжнародну наукову конференцію студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2010”*, 19-21 травня 2010 р., Львів, Україна, с. А17.

7. В.Д. Філь, Т.Н. Гайдамак, Г.А. Звягіна, І.А. Гудим, **І.В. Білич**, К.Р. Жеков, и М.П. Колодяжная, “Магнітоп’єзоелектричний ефект і модулі упругості в самарієвому ферробораті” в *Матеріали XII Міжн. наук. конф. «Фізичні явища в твердих тілах»*, 1-4 грудня 2015 р, Харків, Україна, с. 69.
8. T.N. Gaydamak, G.A. Zvyagina, **I.V. Bilych**, K.R. Zhekov, and I.A. Gudim “Magnetopiezoelectric effect in Sm and Nd ferroboraes” in *Book of abstracts VIII Int. Conf. for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics”*, May 29 – June 2, 2017, Kharkiv, Ukraine, p. 84.
9. M.P. Kolodyazhnaya, I.V. Bilych, K.R. Zhekov, G.A. Zvyagina, I.A. Gudim, and V.D. Fil, “Magnetocapacitance and spin depended piezoeffect in $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ” in *Book of abstracts IX Int. Conf. for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics”*, June 4-8, 2018, Kharkiv, Ukraine, p. 78.
10. M.P. Kolodyazhnaya, I.V. Bilych, K.R. Zhekov, G.A. Zvyagina, I.A. Gudim, and V.D. Fil, “Elastic, piezo and magnetoelectric properties of $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ” in *Book of abstracts Anniversary X Int. Conf. for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics”*, June 3-7, 2019, Kharkiv, Ukraine, p. 74.
11. M.P. Kolodyazhnaya, **I.V. Bilych**, K.R. Zhekov, G.A. Zvyagina, I.A. Gudim, N.G. Burma, and V.D. Fil, “Magnetoelasticity and magnetopiezoelectric effect in $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ” in *Book of abstracts International Scientific and Practical Conference «MFPA-2019»*, September 24-27, 2019, Vitebsk, Belarus, p. 5.
12. **І.В. Білич**, К.Р. Жеков, М.Г. Бурма, М.П. Колодяжна, Г.А. Звягіна, В.Д. Філь, та І.А. Гудим, “Магнітопружні та магнітоп’єзоелектричні властивості кристалів $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ” в *Матеріали XIV Міжн. наук. конф. «Фізичні явища в твердих тілах»*, 3-5 грудня 2019 р, Харків, Україна, с. 70.
13. **I.V. Bilych**, M.P. Kolodyazhnaya, K.R. Zhekov, G.A. Zvyagina, V.D. Fil, I.A. Gudim, D.I. Gorbunov, and S.V. Zherlitsyn, “Manifestation of the dynamics of the nematic-like phase of holmium aluminum borate in its acoustic and dielectric characteristic” in *Book of abstracts International Advanced Study Conference on “Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020 (CM & LTP 2020)”*, June 8-14, 2020, Kharkiv, Ukraine, p. 60.

14. **I.V. Bilych**, G.A. Zvyagina, M.P. Kolodyazhnaya, K.R. Zhekov, V.D. Fil, I.A. Gudim, “Elastic, magnetoelastic, magnetopiezoelectric and magnetodielectric characteristics of $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroics” in *Book of abstracts International Conference “Modern Problems of Solid State and Statistical Physics”*, September 14-15, 2020, Kyiv, Ukraine, p. 56.