

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б.І. Веркіна**

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б.І. Веркіна**

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Білич Ігор Вікторович

УДК 534.6.08; 534-8; 534-16; 538.9

**ДИСЕРТАЦІЯ
«ОСОБЛИВОСТІ ПРУЖНИХ, МАГНІТОПРУЖНИХ ТА
П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАГНІТОЕЛЕКТРИКІВ
TbFe₃(VO₃)₄, HoFe₃(VO₃)₄ ТА HoAl₃(VO₃)₄ ПРИ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ»**

Спеціальність 104 – «Фізика та астрономія»

Галузь знань 10 – «Природничі науки»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ І.В. Білич
(підпис здобувача)

Науковий керівник: **Звягіна Галина Анатоліївна**,
кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Харків – 2021

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 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ » присвячений визначенню швидкостей звуку, розрахунку компонент тензорів модулів пружності та п'єзоелектричних тензорів в монокристалах $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

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 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 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 антиферромагнітно-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 підграток одновісного антиферромагнетика 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 $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$** » 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 антиферромагнітному стані.

Визначено параметри магнітоелектричного та магнітопружного зв'язків у легкоплощинній 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 $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$** » 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, антиферромагнетики, 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 ferroborate”, *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. Филь, Т.Н. Гайдамак, Г.А. Звягина, И.А. Гудим, **И.В. Билыч**, К.Р. Жеков, и М.П. Колодяжная, “Магнитопьезоэлектрический эффект и модули упругости в самариевом ферроборате” 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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	15
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНІ БОРАТИ: СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	24
1.1. Магнітоелектричні явища. Мультифероїки	24
1.2. Кристалічна структура рідкісноземельних фероборатів та алюмоборатів.....	27
1.3. Деякі властивості рідкісноземельних фероборатів $RFe_3(BO_3)_4$	29
1.3.1. Магнітні, магнітопружні властивості та фазові переходи в рідкісноземельних фероборатах $RFe_3(BO_3)_4$	29
1.3.2. Магнітоелектричні та магнітоп'єзоелектричні властивості рідкісноземельних фероборатів $RFe_3(BO_3)_4$	39
1.4. Деякі властивості рідкісноземельних алюмоборатів $RAI_3(BO_3)_4$	44
1.5. Висновки до розділу 1.....	52
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	53
2.1. Метод одночасного вимірювання змін швидкості й поглинання звуку	53
2.2. Ноніусна методика визначення швидкості звуку.....	56
2.3. Метод акустоелектричної трансформації.....	60
2.4. Конструкція криогенної частини вимірювальної установки. Термометрія.....	63
2.5. Експериментальні зразки та їх підготовка до акустичних досліджень..	66
2.6. Висновки до розділу 2.....	68
РОЗДІЛ 3. МОДУЛІ ПРУЖНОСТІ ТА П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИЙ МОДУЛЬ $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ ТА $HoAl_3(BO_3)_4$	70
3.1. Пружні та п'єзоелектричні модулі $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$, $HoAl_3(BO_3)_4$	70
3.2. Висновки до розділу 3.....	77

РОЗДІЛ 4. ПРУЖНІ ТА МАГНІТОПРУЖНІ ЕФЕКТИ У ФЕРОБОРАТІ ТЕРБІЮ.....	78
4.1. Спонтанні фазові перетворення в $TbFe_3(VO_3)_4$	78
4.2. Магнітоіндукований фазовий перехід в $TbFe_3(VO_3)_4$	81
4.3. Феноменологічна інтерпретація.....	87
4.4. Висновки до розділу 4.....	93
РОЗДІЛ 5. МАГНІТОПРУЖНІСТЬ, МАГНІТОЄМНІСТЬ ТА МАГНІТОП’ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ В $HoFe_3(VO_3)_4$	94
5.1. Магнітоємність.....	95
5.2. Магнітоп’єзоелектричний ефект.....	102
5.3. Спін-залежні ефекти в швидкості звуку.....	105
5.4. Висновки до розділу 5.....	111
РОЗДІЛ 6. ПРУЖНІ, МАГНІТОПРУЖНІ, МАГНІТОП’ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ ТА МАГНІТОДІЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ $HoAl_3(VO_3)_4$	113
6.1. Магнітоємність та магнітоп’єзоелектричний ефект.....	114
6.2. Швидкість звуку.....	126
6.3. Висновки до розділу 6.....	134
ВИСНОВКИ.....	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	138
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації.....	146
ДОДАТОК Б. Відомості про апробацію результатів дисертації.....	149

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

РЗ – рідкісноземельний;

МЕ – магнітоелектричний;

ФП – фазовий перехід;

P – поляризація;

M – намагніченість;

H – зовнішнє магнітне поле;

H_{SF} – поле спін-флоп переходу;

T_S – температура структурного переходу;

T_N – температура Нееля або температура антиферомагнітного впорядкування;

T_{sr} – температура спінової переорієнтації;

T_{IC} – температура при якій з'являється неспівмірна спіральна фаза;

Δ – зеєманівське розщеплення рівнів в основному стані;

χ – магнітна сприйнятливість;

ϵ – діелектрична проникність;

ρ – рентгенівське значення густини;

e_{ij} – п'єзоелектричні модулі;

ЛВ – легка вісь, тип магнітного упорядкування коли магнітні моменти паралельні виділеному напрямку;

ЛП – легка площина, тип магнітного упорядкування коли всі магнітні моменти лежать у площині перпендикулярно виділеному напрямку;

АЕТ – акустоелектрична трансформація;

ФЧХ – фазо-частотна характеристика;

ЛЗ – лінія затримки;

s – швидкість звуку;

S – нахил різницевої ФЧХ зразка;

Φ_0 – повна фаза сигналу, яка вноситься зразком;

АФ – антиферомагнітна фаза;

СФ – спін-флоп фаза;

QL – квазіпоздовжня мода пружних коливань;

QT – квазіпоперечна мода пружних коливань;

\mathbf{q} – хвильовий вектор акустичної хвилі;

\mathbf{u} – вектор поляризації акустичної хвилі, для поздовжньої хвилі – паралельний \mathbf{q} , для поперечної – перпендикулярний \mathbf{q} ;

u_{xx} – пружна деформація. Перший індекс відповідає напрямку поширення коливань, а другий індекс – орієнтації зміщення на збуджуючому інтерфейсі.

Також можна записати у вигляді ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{x}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$);

\mathbf{L} – вектор антиферомагнетизму;

σ_{ik} – тензор напружень;

C_{ik} – модулі пружності кристала;

$\Delta s/s$ – відносні зміни швидкості акустичної хвилі;

$\Delta \alpha$ – відносні зміни поглинання акустичної хвилі.

ВСТУП

Актуальність теми. У теперішній час значний інтерес викликають матеріали, що мають магнітоелектричні властивості. Магнітоелектричний ефект надає можливість за допомогою електричного поля керувати магнітними властивостями матеріалу, або навпаки, здійснювати модуляцію електричних властивостей магнітним полем.

Магнітоелектричні матеріали мають широкі перспективи для створення нових застосувань у галузі енергозберігаючих та інформаційних технологій. Завдяки магнітоелектричним матеріалам можливе створення елементів магнітної пам'яті, високоточних сенсорів магнітного поля, датчиків струму та інших пристроїв, які не передбачають протікання постійних електричних струмів і пов'язаних з ними теплових втрат. Також ці матеріали привабливі для фундаментальної науки, тому що механізми магнітоелектричного ефекту до кінця не з'ясовані [15].

Велика кількість сполук, яким властивий магнітоелектричний ефект, відома під терміном “мультифероїки”. Вони представляють собою клас кристалічних твердих тіл, в яких реалізуються фазові перетворення з хоча б двома з трьох параметрів порядку: сегнетоелектричного, магнітного або сегнетоеластичного [16].

В мультифероїках зв'язок між електричною й магнітною підсистемами проявляється у вигляді магнітоелектричних ефектів. Істотний інтерес до широко досліджуваного класу мультифероїків визначається можливостями їх практичного використання в енергонезалежних пристроях, які передбачають можливість управління статичним електричним полем без виділення джоулевого тепла.

Рідкісноземельні (РЗ) борати з загальною формулою $RM_3(BO_3)_4$, де R – Y, La–Lu, а M – Al, Sc, Cr, Fe, Ga останнім часом активно досліджуються в зв'язку з виявленням в них ефектів, притаманних мультифероїкам. Особливості магнітних і електричних властивостей цих сполук обумовлені присутністю магнітних іонів

перехідних елементів. Різноманітні комбінації R і M призводять до широкого діапазону фізичних властивостей, які роблять ці кристали надзвичайно цікавими для фундаментальної фізики та практичного застосування [17], [18].

РЗ борати виявилися доволі зручними модельними об'єктами для дослідження механізмів, які призводять до сильного магнітоелектричного зв'язку, а також для пошуку нових ефектів у кристалах, де можуть співіснувати сегнетоелектричний, магнітний та сегнетоеластичний параметри порядку.

На даний момент накопичено великий об'єм інформації про електронні та магнітні властивості РЗ боратів. Однак інформація про поведінку їх фононої підсистеми та особливості її взаємодії з магнітною та електронною підсистемами, яка існує на сьогодні, досить обмежена. Зокрема вивченню п'єзоелектричних, магнітопружних та магнітоп'єзоелектричних ефектів надано недостатню увагу. Тому дослідження пружних, магнітопружних, п'єзоелектричних та магнітоп'єзоелектричних ефектів у РЗ боратах, зокрема у фероборатах тербію, гольмію та алюмобораті гольмію, мають доволі важливе значення для фундаментальної, а в майбутньому й прикладної фізики твердого тіла, і тому є **актуальним** та визначає тему дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, що склали дисертаційну роботу, виконані у відділі магнітних і пружних властивостей твердих тіл Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчих тем: «Структурні, транспортні та магнітні дослідження низьковимірних провідників та мезоскопічних композитних структур при низьких температурах» (номер держреєстрації 0107U0009501, термін виконання 2007-2011 рр.), «Спектроскопічні, транспортні, магнітні та пружні дослідження новітніх низьковимірних структур та надпровідних сполук» (номер держреєстрації 0112U002635, термін виконання 2012-2016 рр.), «Функціональні властивості новітніх надпровідних сполук і металовмісних спін та зарядово-впорядкованих структур» (номер держреєстрації 0117U002294, термін виконання 2017-2021 рр.).

Мета і завдання дослідження. *Метою* даної роботи є виявлення пружних, магнітопружних та п'єзоелектричних ефектів та з'ясування їх механізмів в монокристалах РЗ боратів $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та $HoAl_3(BO_3)_4$ при низьких температурах.

Для досягнення поставленої мети формулювалися та вирішувалися наступні конкретні *завдання*:

1. Виміряти швидкості звуку у зразках монокристалів $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та $HoAl_3(BO_3)_4$. Розрахувати компоненти тензорів модулів пружності та п'єзоелектричних модулів.

2. Експериментально дослідити температурні та магнітопольові залежності відносних змін швидкості та поглинання звуку в монокристалах фероборатів $TbFe_3(BO_3)_4$ та $HoFe_3(BO_3)_4$ та алюмобораті $HoAl_3(BO_3)_4$.

3. Дослідити пружні та магнітопружні ефекти в монокристалах фероборатів тербію та гольмію поблизу низькотемпературних фазових перетворень.

4. Провести низькотемпературні експерименти з акустоелектричної трансформації, націлені на виявлення магнітоп'єзоелектричного ефекту в антиферомагнетиках на прикладі фероборату гольмію.

5. Дослідити магнітоп'єзоелектричні та магнітодіелектричні (магнітоємність) властивості алюмоборату $HoAl_3(BO_3)_4$ при низьких температурах.

Об'єктом дослідження є механізми взаємодії пружної підсистеми з електричною та магнітною у монокристалах $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та $HoAl_3(BO_3)_4$ при низьких температурах.

Предметом дослідження є пружні, магнітопружні, магнітоп'єзоелектричні та магнітодіелектричні характеристики, особливості їх низькотемпературної поведінки у монокристалах $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та $HoAl_3(BO_3)_4$.

Методи дослідження. Для експериментальних досліджень використовувалась високочастотна універсальна установка, створена на основі мостової схеми, що працює в імпульсному режимі на частотах ~ 55 МГц.

Установка дозволяє робити високоточні виміри абсолютних значень швидкостей звуку в твердих тілах, досліджувати поведінку відносних змін швидкості та поглинання звуку та відносних змін діелектричної проникності. За допомогою методу нерезонансної акустоелектричної трансформації існує можливість дослідження п'єзоелектричних характеристик кристалів. Обладнання дає можливість проводити вимірювання у температурному інтервалі від 1.7 К до 300 К та зовнішніх магнітних полях напруженістю до 50 кЕ. Температурні та магнітопольові залежності досліджуваних характеристик відображаються в режимі реального часу.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

1. **Вперше** експериментально з високою точністю (похибка $\sim 1\div 3\%$) отримані значення швидкостей звуку в монокристалах фероборатів $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та алюмоборату $HoAl_3(BO_3)_4$. Розраховано основні компоненти тензорів модулів пружності та п'єзоелектричних тензорів досліджуваних сполук.

2. **Вперше** експериментально виявлено значні аномалії пружних властивостей монокристала $TbFe_3(BO_3)_4$, спричинені фазовим переходом першого роду, індукованим магнітним полем, спрямованим уздовж легкої осі анізотропії.

3. **Вперше** виявлено та досліджено магнітоп'єзоелектричний ефект в антиферомагнітному стані монокристала $HoFe_3(BO_3)_4$. Визначено константи магнітоелектричної та магнітопружної взаємодій. Виявлено, що параметр магнітопружної взаємодії прямує до нуля при $T \sim 15-20$ К, що є однією з причин виникнення спіральної магнітної структури.

4. **Вперше**, на прикладі кристалу $HoAl_3(BO_3)_4$, виявлено суттєве збільшення величини п'єзоелектричного ефекту в парамагнетиках, що є наслідком впливу деформації на траєкторію руху директора нематоподібної парамагнітної фази.

Наукове та практичне значення отриманих результатів. В ході виконання дисертаційної роботи були отримані результати, що носять фундаментальний характер і сприяють розширенню існуючих уявлень про природу пружних, магнітопружних та п'єзоелектричних ефектів у

мультифероїках – системах з сильним зв'язком між пружною, електричною та магнітною підсистемами. Отримані дані щодо швидкостей звуку, модулів пружності та п'єзоелектричних модулів РЗ боратів можливо використовувати як довідкову інформацію. Виявлені достатньо високі значення п'єзоелектричних модулів у досліджуваних сполуках вказують на те, що кристали боратів є сильними п'єзоелектриками й тому можуть бути рекомендовані для практичного застосування.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи були отримані особисто дисертантом або при його безпосередньої участі. Наукові статті [1-4], в яких представлені основні результати дисертаційної роботи, були виконані здобувачем у співавторстві. В роботах [1-4] автор брав активну участь у підготовці зразків до вимірювань, плануванні, проведенні експериментів, опрацюванні експериментальних даних. Автор особисто проводив експерименти стосовно відпрацювання методу акустоелектричної трансформації, вперше запропонованого в роботі [2]. Аналіз та обговорення отриманих результатів, формулювання основних наукових висновків, написання статей здійснювалося разом з іншими співавторами та науковим керівником. Основні результати роботи були особисто представлені дисертантом у вигляді доповідей на наукових конференціях, наукових радах та семінарах. Таким чином, особистий внесок дисертанта є **визначальним**.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на міжнародних та вітчизняних конференціях:

- Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених “Фізика Низьких Температур” (КМВ–ФНТ–2008) (20-23 травня 2008, Харків, Україна);
- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2010” (19-21 травня 2010, Львів, Україна);
- XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (1-4 грудня 2015, Харків, Україна);

- VIII International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICPYS–LTP–2017) (May 29 – June 2, 2017, Kharkiv, Ukraine);
- IX International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICPYS–LTP–2018) (June 4-8, 2018, Kharkiv, Ukraine);
- Anniversary X International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICPYS–LTP–2019) (June 3-7, 2019, Kharkiv, Ukraine);
- International Scientific and Practical Conference «MFPA-2019» (September 24-27, 2019, Vitebsk, Belarus);
- XIV Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», (3-5 грудня 2019 р, Харків, Україна);
- International Advanced Study Conference on Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020 (CM & LTP 2020) (June 8-14, 2020, Kharkiv, Ukraine);
- International Conference “Modern Problems of Solid State and Statistical Physics” (September 14-15, 2020, Kyiv, Ukraine).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у 14 наукових працях:

- 4 статті [1-4], з яких 3 статті у наукових виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України з присвоєнням категорії «А» та 1 стаття в періодичному науковому виданні держави, яка входить до Організації економічного співробітництва та розвитку. Всі журнали проіндексовані у базах даних Scopus та Web of Science Core Collection.
- 10 тез доповідей [5-14] у збірниках праць міжнародних і вітчизняних конференцій засвідчують апробацію матеріалів дисертації.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та двох додатків. Загальний обсяг дисертації складає 149

сторінок. Робота містить 60 рисунків, 5 таблиць та список використаних джерел із 77 найменувань на 8 сторінках.

РОЗДІЛ 1.

РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНІ БОРАТИ: СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1. Магнітоелектричні явища. Мультифероїки

Останнім часом спостерігається величезний прогрес у вивченні взаємодії різних підсистем кристала між собою. Сполуки, в яких одночасно співіснують магнітне й електричне впорядкування, отримали назву сегнетомагнетики. Зв'язок між магнітною і електричною підсистемою в сегнетомагнетиках проявляється у вигляді магнітоелектричних (МЕ) ефектів. Такий зв'язок дає можливість керувати магнітними властивостями сегнетомагнетиків за допомогою електричного поля або виконувати модуляцію електричних властивостей магнітним полем [19].

Вперше припущення про існування кристалів, в яких одночасно можуть співіснувати електричний і магнітний порядок висловив П'єр Кюрі [20].

МЕ ефект був теоретично передбачений в 1956 р. Л.Д. Ландау і Є.М. Ліфшицем [21]. В 1959 р. І.Е. Дзялошинський в роботі [22] вказав які речовини можуть мати МЕ ефект, а в 1960 р. Д. Н. Астров, вперше експериментально виміряв МЕ ефект в кристалі Cr_2O_3 [23].

Під поняттям магнітоелектричний (МЕ) ефект розуміють виникнення в кристалах намагніченості M при поміщенні їх в електричне поле E або ще його називають прямим МЕ ефектом (намагніченість M є функцією електричного поля E , $M = M(E)$). Також існує так званий зворотній МЕ ефект – виникнення електричної поляризації P при поміщенні кристала в магнітне поле H (електрична поляризація є функцією магнітного поля H , $P = P(H)$) [24].

В роботі [25] Г. Радо вводить наступні позначення МЕ ефекту. ME_E -ефект – це виникнення або зміна намагніченості M при прикладеному електричному полі E , тоді як, ME_H -ефект є виникнення або зміна поляризації зразка P в залежності від прикладеного магнітного поля H .

Приблизно в той же час, коли був експериментально виявлений МЕ ефект, група лєнінградських фізиків на чолі з Г.А. Смоленським виявила ряд сегнетоелектриків зі структурою перовскіту та значним вмістом іонів заліза. Таким чином був синтезований перший сегнетомагнетик (середовище, в якому співіснують два види впорядкувань: магнітне та сегнетоелектричне) [19].

В середині 90-х років Гансом Шмідом [16] для опису речовин, в яких одночасно присутні хоча б два з трьох параметрів порядку – магнітний, електричний або пружний, був введений термін “мультифероїк”, фактично замінивши термін “сегнетомагнетик”.

На рис. 1.1 представлена схематична класифікація трьох класів фервовпорядкованих речовин, де кожний із класів характеризується петлями гістерезису: $P(E)$, $M(H)$, $\sigma(\varepsilon)$, де σ , ε – відповідно механічні напруження і деформація. Мультифероїки займають область, обмежену жовтою лінією та лежать на перетині цих множин: $P, M - E, H$ – область, відповідна сегнетомагнетикам; $P, \sigma - E, \varepsilon$ – сегнетоелектрикам з сегнетоеластичними властивостями; $M, \sigma - H, \varepsilon$ – речовинам з сегнетоеластичним та магнітним впорядкуваннями [15].

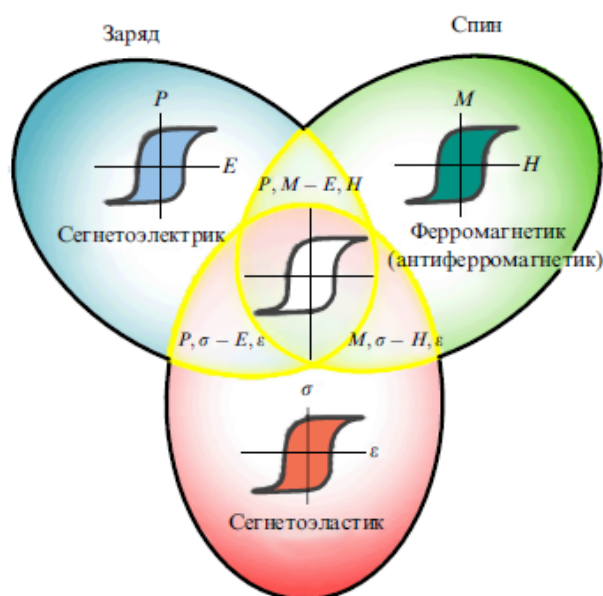


Рис. 1.1. Три класи “фервовпорядкованих” речовин: сегнетоелектрики, ферромагнетики (антиферромагнетики), сегнетоеластики [15].

Співіснування сегнетоелектричної поляризації і магнітного впорядкування можливе лише в матеріалах з порушеною просторовою і часовою інверсією. Внаслідок цього одночасне існування намагніченості та електричної поляризації дозволено тільки для 13 з 122 точкових груп Шубнікова, що істотно обмежує коло речовин, які мають властивості мультифероїків [15].

В [26] була запропонована класифікація мультифероїків за величинами магнітоелектричного зв'язку і за походженням сегнетоелектричного та магнітного параметрів порядку. Мультифероїки ділять на два типи.

Мультифероїки першого типу включають матеріали, в яких сегнетоелектричне та магнітне впорядкування мають різну природу і виникають незалежно один від одного. Таким матеріалами притаманні високі температури сегнетоелектричного впорядкування, які перевищують температуру переходу в магнітовпорядкований стан. Значення спонтанної електричної поляризації доволі великі ($\sim 10 - 100$ мКл/см²). Однак зв'язок між магнетизмом та сегнетоелектричністю зазвичай досить слабкий. Мультифероїки першого типу можна розділити на такі підгрупи: змішані перовскіти ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, BaTiO_3), одиночні пари (BiFeO_3 , BiMnO_3 , PbVO_3), зарядове впорядкування (TbMn_2O_5 , органічний сегнетоелектрик $(\text{TMTTF})_2\text{X}$) [26].

Мультифероїки другого типу включають матеріали, в яких електрична поляризація обумовлена магнітним впорядкуванням. Їм притаманні низькі температури впорядкування. Температура сегнетоелектричного переходу в мультифероїках другого типу завжди нижче температури магнітного переходу, в зв'язку з тим, що сегнетоелектричність проявляється вже внаслідок магнітного впорядкування. До переваг таких мультифероїків можна віднести сильний зв'язок між двома типами впорядкування. Мультифероїки другого типу можна розділити на дві підгрупи: мультифероїки в яких сегнетоелектричність обумовлена певним типом магнітної спіралі (TbMnO_3 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$, MnWO_4) та мультифероїки в яких сегнетоелектричність проявляється для колінеарних магнітних структур ($\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$) [26].

Нещодавно у сполуках, що належать до сімейства РЗ боратів $RM_3(BO_3)_4$, (де R – РЗ іон та Y, La, Lu, а M – Al, Sc, Cr, Fe, Ga), а саме у тих, до складу яких входять магнітні іони, були виявлені мультифероелектричні ефекти, характерні для мультифероїків другого типу [17], [18], [27].

В дисертаційній роботі будуть розглянуті ефекти, що демонструють суттєву взаємодію між магнітною, електричною та пружною підсистемами в деяких представниках сімейства РЗ боратів, а саме в монокристалах $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та $HoAl_3(BO_3)_4$.

1.2. Кристалічна структура рідкісноземельних фероборатів та алюмоборатів

РЗ борати з загальною формулою $RM_3(BO_3)_4$, (де R – Y, La–Lu, а M – Al, Sc, Cr, Fe, Ga) при високих температурах мають тригональну структуру мінералу хантіту $CaMg_3(CO_3)_4$ [28], що належить до нецентросиметричної просторової групи симетрії $R\bar{3}2 (D_3^7)$ з трьома формульними одиницями в елементарній комірці ($Z = 3$) [29].

На рис. 1.2 зображено кристалічну структуру для РЗ боратів $RM_3(BO_3)_4$ [27].

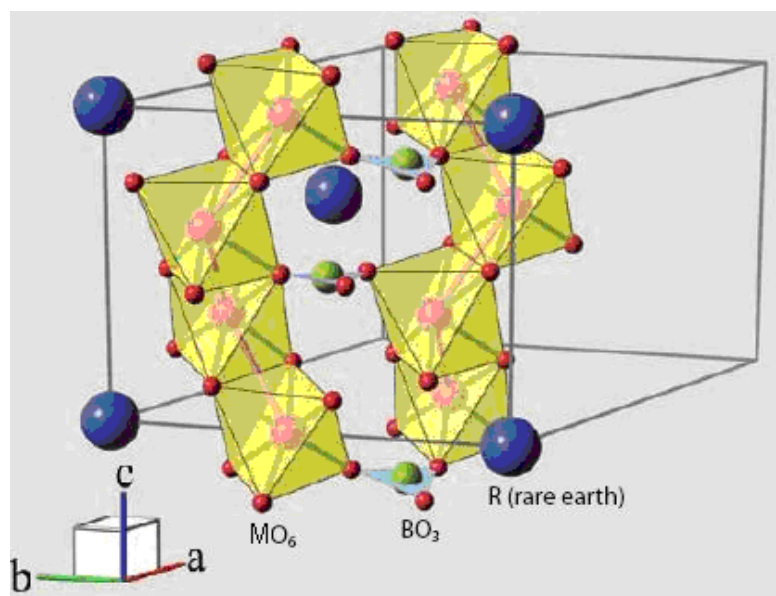


Рис. 1.2. Кристалічна структура боратів $RM_3(BO_3)_4$ [27].

Кристалічна структура складається з трьох спрямованих вздовж тригональної осі c спіральних ланцюжків, що утворюються з'єднаними по ребру октаедрами MO_6 . Ланцюжки розділені між собою трикутниками BO_3 і перекрученими призмами RO_6 . Кожен атом рідкісної землі (R) з'єднаний з трьома спіральними ланцюжками з октаедрів MO_6 . Два октаедра MO_6 і призми RO_6 , які належать до різних ланцюжків, з'єднані трикутниками BO_3 . В високосиметричній фазі $R32$ октаедри MO_6 в площині ab знаходяться в вершинах рівностороннього трикутника, всі іони металу M знаходяться в еквівалентних позиціях [17], [27].

В кристалах РЗ фероборатів $RFe_3(BO_3)_4$ з великим іонним радіусом ($R = Pr, Sm, Nd$) просторова група симетрії $R32$ зберігається до самих низьких температур. В кристалах з малим іонним радіусом РЗ іона ($R = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) відбувається структурний фазовий перехід (ФП) першого роду і його температура T_S збільшується зі зменшенням іонного радіуса. В результаті переходу відбувається зниження кристалічної симетрії з тригональної групи $R32$ в більш низькосиметричну, але також тригональну структуру з просторовою групою $P3_121$ (див. нижче в табл. 1.1 [18]).

В низькосиметричній фазі один з ланцюжків, створених октаедрами FeO_6 , зміщується вздовж осі c відносно двох інших, і з'являються два нееквівалентних положення заліза в елементарній комірці, локальна симетрія РЗ іона знижується від D_3 ($T > T_S$) до C_2 ($T < T_S$) [30], [17], [27].

Слід зазначити, що в алюмоборатах $RAI_3(BO_3)_4$ подібних структурних фазових перетворень не спостерігається, просторова група симетрії $R32$ зберігається до низьких температур.

Оскільки в даній роботі вивчаються монокристали $TbFe_3(BO_3)_4$ та $HoFe_3(BO_3)_4$, доцільно сказати про наявність структурного переходу в цих сполуках.

У кристалі $TbFe_3(BO_3)_4$ температура T_S структурного ФП першого роду з групи $R32$ у групу $P3_121$ становить за даними досліджень магнітної

сприйнятливості 192 К [31], раманівської спектроскопії – 198 К [30], діелектричної проникності – 202 К [32] та питомої теплоємності – 241 К [33].

У кристалі $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ також спостерігається подібний структурний ФП перехід. Температура переходу T_S сильно залежить від технології вирощування кристалів. Для порошкових зразків, які отримано твердотільним синтезом, структурний ФП відбувається при температурі 427 К, що підтверджується даними вимірювань диференціального термічного аналізу [33], а для монокристалів, вирощених з розчину-розплаву при температурі 360 К – за даними спектроскопічних досліджень [34].

1.3. Деякі властивості рідкісноземельних фероборатів $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$

1.3.1. Магнітні, магнітопружні властивості та фазові переходи в рідкісноземельних фероборатах $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$

R3 фероборати проявляють захоплюючі магнітні властивості в зв'язку з наявністю в їх складі двох типів магнітних іонів ($3d$ - і $4f$ - елементів): іонів заліза та R3 іонів [29], [33]. Ці властивості обумовлені електронною структурою R3 іона, що формується кристалічним полем, а також особливостями поведінки магнітної підсистеми заліза і ($f-d$)-взаємодією.

Нижче температури Нееля $T_N \sim 30\text{--}40$ К в підсистемі іонів заліза виникає антиферомагнітний порядок (табл. 1.1 [18]). Іони R^{3+} зазнають в основному дію обмінного поля підсистеми іонів заліза, які індукують магнітний порядок.

Кристалічна структура фероборатів така, що обмін в підсистемі іонів заліза домінує та набагато перевищує обмін між іонами в R3 підсистемі, що здійснюється шляхом R-O-B-O-R [18].

R3 підсистема грає важливу роль в орієнтації магнітних моментів іонів заліза відносно кристалографічних осей. Магнітні структури, що утворюються в R3 фероборатах $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ дуже різноманітні (табл. 1.1). В залежності від типу R3 іона, що входить до складу фероборату, вони можуть бути легкоплосинними

(ЛП) (магнітні моменти Fe і R = Sm, Er, Eu, Nd, Y лежать в площині ab кристала) або легковісними (ЛВ) (магнітні моменти Fe і R = Pr, Tb, Dy спрямовані вздовж осі c кристала). Деякі сполуки при зниженні температури спонтанним чином переходять від ЛП до ЛВ стану (фероборати Gd, Ho) [18].

Крім того, у фероборатах неодиму та гольмію реалізується спонтанний спін-орієнтаційний ФП у спіральну магнітну фазу. Температури такого переходу для фероборату неодиму та гольмію, відповідно, $T_{IC} \sim 13,5$ К [35] та $T_{IC} \sim 22,5$ К [36]. На думку авторів робіт [35], [36] колінеарна антиферомагнітна конфігурація, що спостерігається в співмірній ЛП фазі, при температурі T_{IC} перетворюється в антиферомагнітну неспівмірну. В феробораті неодиму структура, що утворюється нижче T_{IC} , це плоска спіраль, в якій магнітні моменти заліза повертаються в площині ab кристала, а хвильовий вектор спрямований вздовж кристалографічної осі c [35].

В табл. 1.1 [18] представлені властивості РЗ фероборатів $RFe_3(BO_3)_4$.

Таблиця 1.1

Властивості рідкісноземельних фероборатів $RFe_3(BO_3)_4$

R – тип РЗ іону, T_S – температура структурного переходу, T_N – температура антиферомагнітного впорядкування, T_{sr} – температура спінової переорієнтації, горизонтальними та вертикальними стрілками позначені легкоплощинна та легковісна анізотропії відповідно, Δ – зееманівське розщеплення рівнів у основному стані [18].

R	$R_{ion}, \text{Å}$	T_S, K	T_N, K	Δ, cm^{-1}	Анізотропія $g_{\parallel}/g_{\perp}, T_{sr}$
Pr	0,99	–	32		↑
Nd	0,98	–	31	8,8	→ 1,4/2,4
Sm		–	31		→
Eu	0,95	88	34		→
Gd	0,94	174	37	6,9	↑→ 10 К
Tb	0,92	241	41	32	↑ 18/0
Dy	0,91	340	39	16,7	↑ 15/7
Ho	0,89	427	39		↑→ 5 К
Er		450?	39	7,3	→ 1,3/9
Y	0,89	445	38		–

Оскільки в дисертації будуть вивчатися кристали тербієвого і гольмієвого фероборатів, розглянемо більш детально магнітні структури, що реалізуються в цих сполуках.

Згідно з даними нейтронних досліджень магнітної структури фероборату тербію [31] антиферромагнітний зв'язок уздовж спіральних ланцюжків атомів заліза встановлюється при $T_N \sim 40$ К. Утворюється ЛВ магнітна структура, в якій магнітні моменти іонів заліза і тербію спрямовані вздовж осі c кристала. Вид магнітної структури для $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ показаний на рис. 1.3.

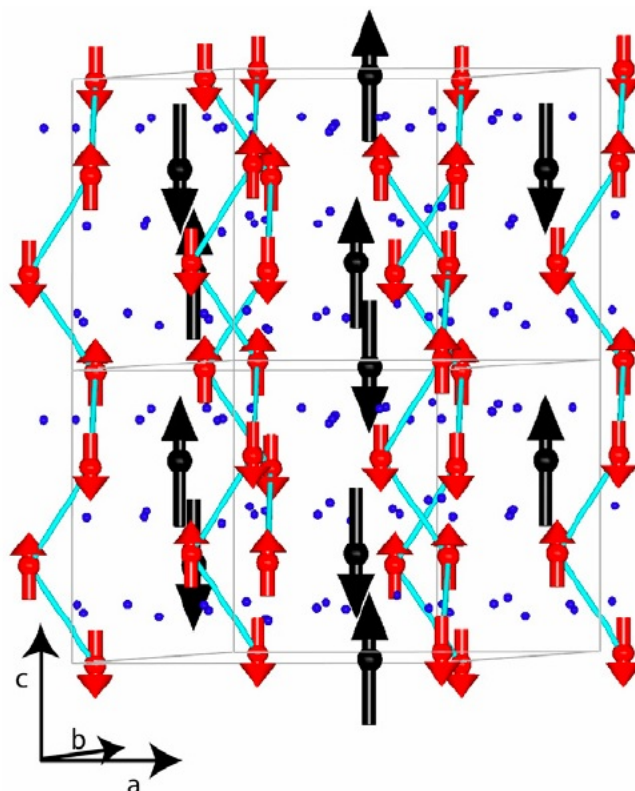


Рис. 1.3. Магнітна структура $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Магнітні моменти іонів Fe показані червоними (сірими) стрілками, а позиції іонів Tb чорним кольором. Прямий Fe-Fe обмін уздовж гелікоїдального ланцюжка відзначений блакитними (світло-сірими) лініями. Положення атомів кисню показано маленькими синіми (чорними) сферами, а атоми бору не показані [31].

Нейтронні дослідження магнітної структури фероборату гольмію $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [37] показали, що магнітні моменти заліза впорядковуються антиферромагнітно при $T_N \sim 38$ К. На рис. 1.4 а показано вид магнітної структури

$\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T \sim 6$ К. Автори вважають, що в температурному інтервалі $5 \text{ К} < T < 37 \text{ К}$ частина магнітних моментів залізної підсистеми орієнтована під невеликим кутом до площини ab . При зниженні температури до $T_{sr} \sim 5$ К в даній сполуці відбувається спонтанний спін-реорієнтаційний перехід від ЛП до ЛВ стану. В результаті переходу магнітні моменти гольмієвої й залізної підсистем стають спрямованими вздовж осі c кристала (рис. 1.4 б). Крім того, в [36] було показано, що в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T_{IC} \sim 22,5$ К спостерігається перехід в спіральну фазу.

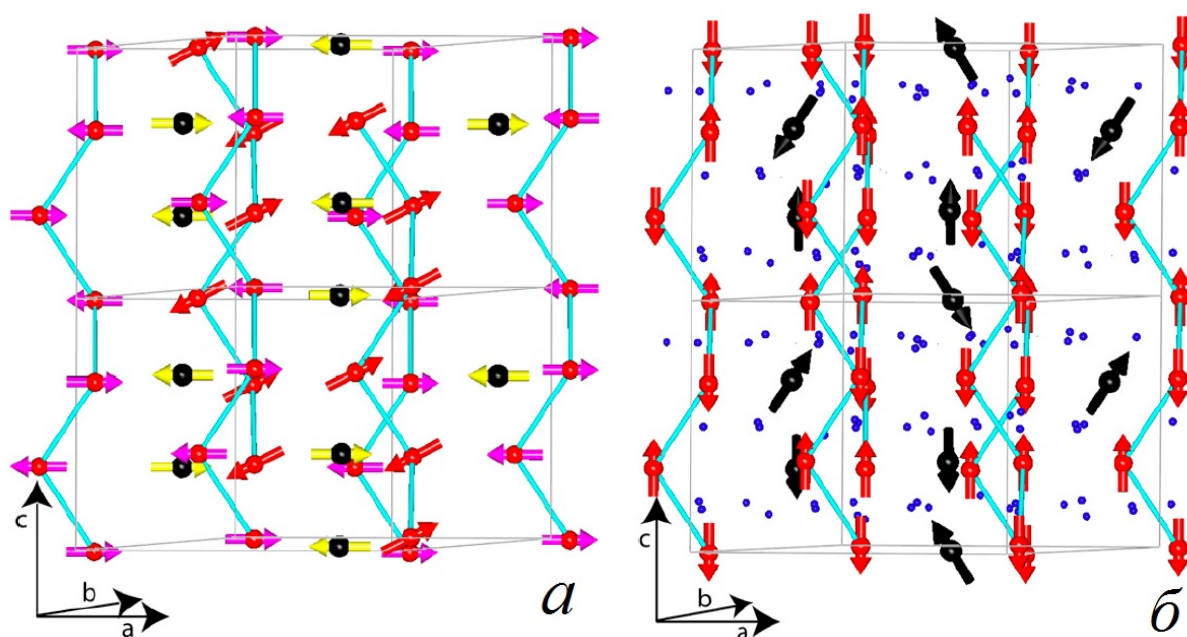


Рис. 1.4. а) Магнітна структура $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T \sim 6$ К. Магнітні моменти іонів заліза червоні (сірі) стрілки – під кутом до площини ab і рожеві (сірі) стрілки – горизонтальні. Магнітні моменти іонів гольмію жовті (світло-сірі) стрілки; б) Магнітна структура $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T \sim 2$ К. Магнітні моменти іонів заліза червоні (сірі) стрілки, іонів гольмію червоні стрілки. Положення атомів кисню показано маленькими синіми (чорними) стрілками [37].

Магнітні структури РЗ фероборатів $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, визначені з нейтронних досліджень, були підтверджені вимірюваннями магнітної сприйнятливості.

Температурні залежності магнітної сприйнятливості χ , досліджені вздовж і перпендикулярно осі c кристала $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис. 1.5) [31], демонструють поведінку, характерну для антиферомагнетика, в якому магнітні моменти підгруп орієнтовані вздовж напрямку осі c кристалу. Максимум на залежності $\chi_{\parallel}(T)$ вказує на температуру антиферомагнітного впорядкування $T_N \sim 40$ К.

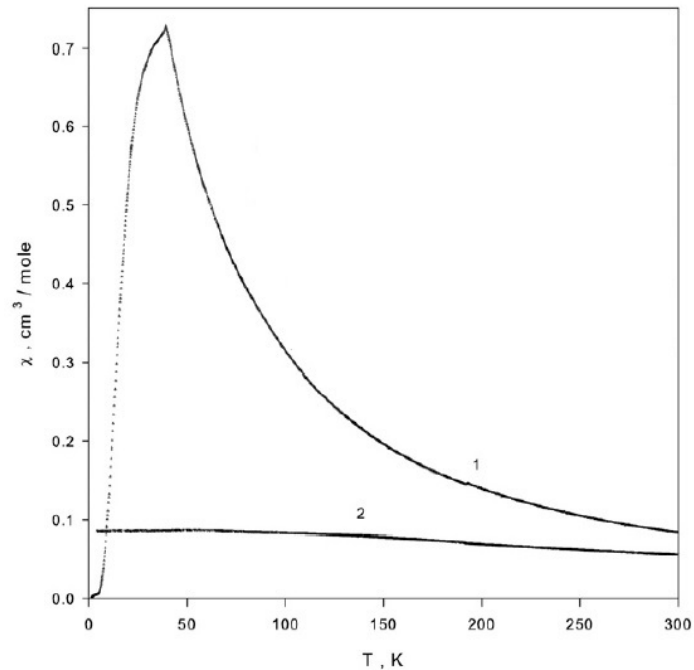


Рис. 1.5. Температурні залежності магнітної сприйнятливості χ : 1 – $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ та 2 – $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$, виміряні в $H \sim 1$ кЕ в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [31].

На рис. 1.6 показані температурні залежності магнітної сприйнятливості χ в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, виміряні вздовж і перпендикулярно осі c кристала. Температура магнітного впорядкування майже не проявляється на залежностях $\chi_{\parallel}(T)$ та $\chi_{\perp}(T)$. Однак температурна залежність різниці $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ показує яскраву особливість при температурі Нееля $T_N \sim 38$ К (див. вставку рис. 1.6 а). Структура, що формується в сполучі нижче T_N – колінарна антиферомагнітна з легкоплощинним типом анізотропії. Шляхом спонтанного орієнтаційного переходу при зниженні температури через $T_{sr} \sim 4,7$ К вона перетворюється на легковісну. Така перебудова магнітної структури проявляється у різкому зниженні паралельної сприйнятливості χ_{\parallel} у низькотемпературній фазі.

Перпендикулярна сприйнятливість χ_{\perp} при цьому залишається майже незмінною (див. вставку рис. 1.6 б) [37].

Слід зазначити, що перехід у спіральну фазу майже не проявляється в поведінці магнітних характеристик РЗ фероборатів.

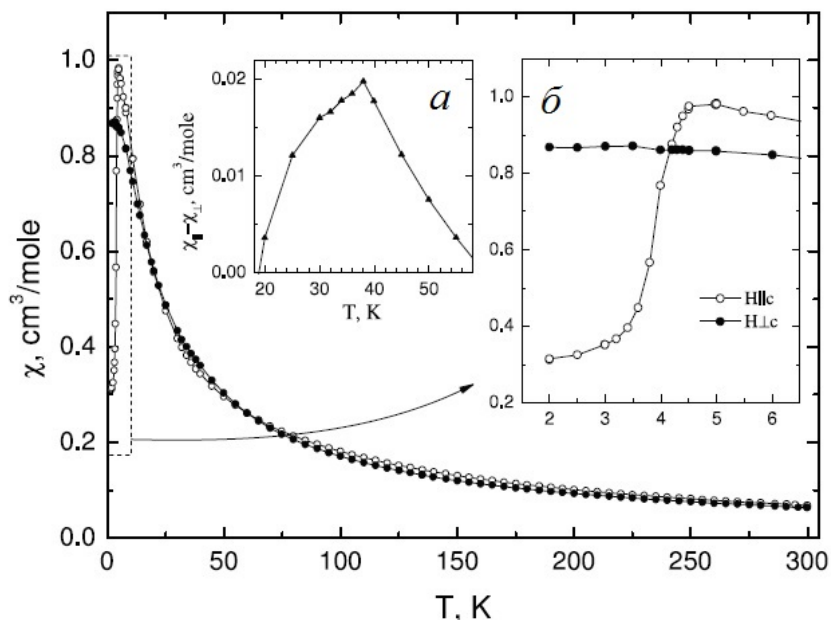


Рис. 1.6. Температурні залежності магнітної сприйнятливості χ : $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ та $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Вставка рис. 1.6 а – температурна залежність різниці $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Вставка рис. 1.6 б – область низьких температур у збільшеному масштабі [37].

В РЗ фероборатах спостерігаються не тільки спонтанні, а й індуковані магнітним полем спін-реорієнтаційні ФП, які проявляються у вигляді аномалій в поведінці намагніченості, магнітоелектричної поляризації, магнітострикції і т.д. (див., наприклад, огляд [18]).

У випадку ЛВ фероборатів ($R = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Dy}$) особливості поведінки магнітних характеристик поблизу реорієнтаційних ФП виявляються гострими, що дає можливість досить точно встановлювати значення критичних полів і температур ФП. Наприклад, індукований магнітним полем ФП типу спін-флоп у феробораті тербію супроводжується різкими стрибками у польових залежностях намагніченості (рис. 1.7 а) та магнітострикції (рис. 1.7 б) [32]. Результатом

переходу є перекидання спінів Fe^{3+} в базисну ab -площину та спрямування магнітних моментів іонів Tb^{3+} уздовж осі c кристалу.

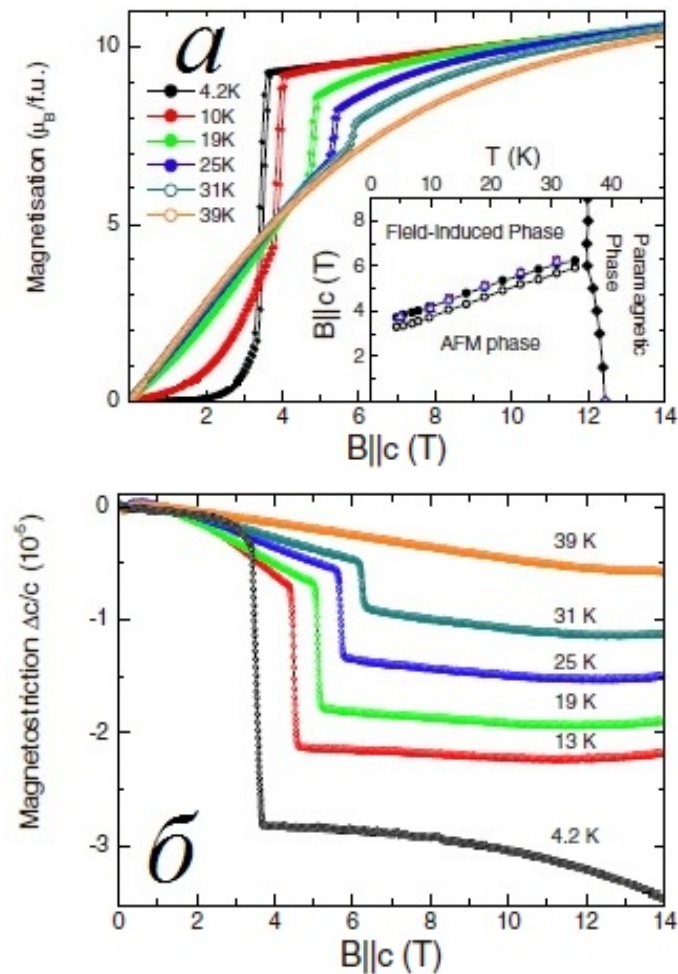


Рис. 1.7. Польові залежності $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$: а) намагніченості та б) магнітострикції кристала $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при різних температурах. Вставка рис. 1.7 а – фазова H - T діаграма [32].

У феробораті гольмію при $T_{sr} \sim 4,7$ К відбувається спонтанний спін-переорієнтаційний перехід, в результаті якого магнітні моменти залізної і РЗ підсистем стають орієнтованими вздовж тригональної осі c кристала. При наявності зовнішнього магнітного поля для температур $T < T_{sr}$ в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ виникає спін-флоп перехід при спрямуванні поля вздовж тригональної осі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ і індукований магнітним полем спін-переорієнтаційний перехід з легковісного в легкоплощинний стан при спрямуванні поля в базисній площині $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ [37], [38], [39].

Індуковані магнітним полем реорієнтаційні ФП супроводжуються стрибками в польових залежностях намагніченості (рис. 1.8) [39] та магнітострикції (рис. 1.9) [40].

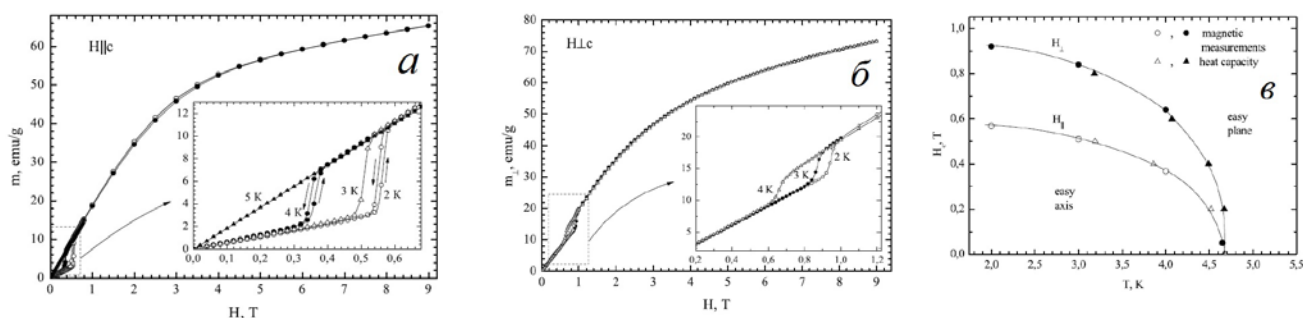


Рис. 1.8. Магніто-польові залежності намагніченості кристалу $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$, виміряні при різних температурах: а) вздовж напрямку осі c ; б) в базисній площині. Вставка рис. 1.8 а та рис. 1.8 б – залежність $M(H)$ в діапазоні низьких температур. в) Магнітні фазові H - T діаграми для $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$, при прикладені магнітного поля паралельно та перпендикулярно до осі кристала [39].

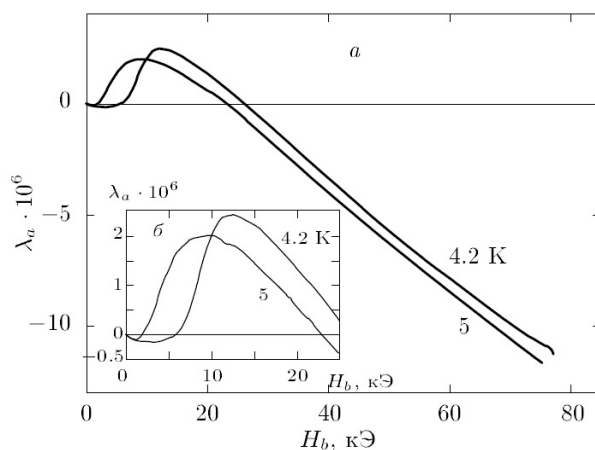


Рис. 1.9. а) Експериментальні польові залежності магнітострикції вище й нижче T_{sr} в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$; б) Область малих полів у збільшеному масштабі [40].

Для ЛП фероборатів (Sm , Er , Eu , Nd , Y) особливості поведінки намагніченості, магнітоелектричної поляризації, магнітострикції та діелектричної поляризації, що супроводжують індуковані спін-реорієнтаційні ФП виявляються досить слабкими у порівнянні з такими для ЛВ фероборатів. Ця

обставина найчастіше не дає можливості точно встановлювати значення критичних полів і температур ФП та будувати фазові $H-T$ діаграми цих сполук.

Досліджуваним РЗ боратам притаманна тісна кореляція електричних і магнітних властивостей з пружними. Так, в роботах [41], [42] було показано, що спонтанні та індуковані магнітним полем фазові перетворення проявляються в цих сполуках у вигляді яскравих аномалій в поведінці швидкостей та поглинання акустичних хвиль.

Температурні залежності поведінки швидкості різних поперечних акустичних мод у $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ представлені на рис. 1.10 ($H = 0$) [41]. Перехід магнітної підсистеми в антиферомагнітно впорядкований стан при $T_N \sim 30,6$ К призводить до істотного пом'якшення швидкості акустичних мод. Перехід від колінеарної ЛП антиферомагнітної структури до неспівмірної (спіральної) супроводжувався значним зростанням швидкості звуку поблизу $T_{IC} \sim 13,5$ К.

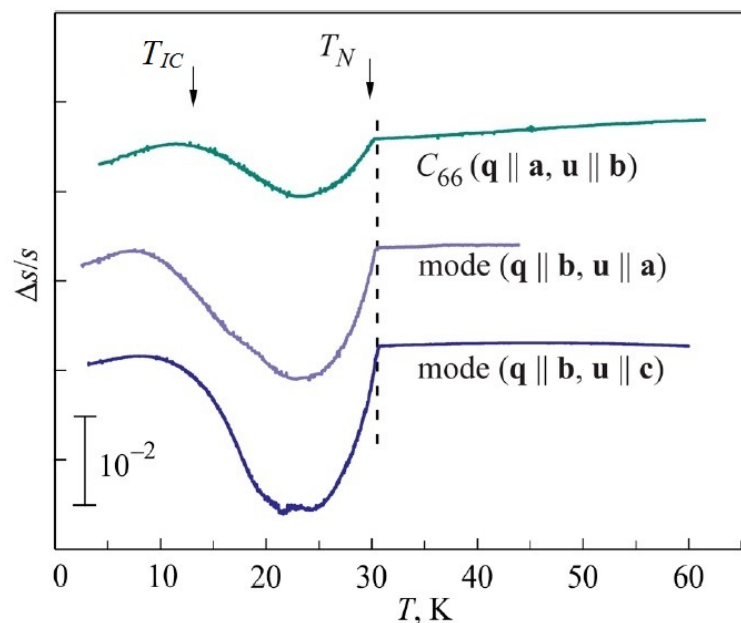


Рис. 1.10. Температурні залежності поведінки швидкості різних поперечних акустичних мод у $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [41].

Пружні характеристики зазнають значних змін і в околиці магнітоіндукованих фазових перетворень. Так, у феробораті $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ спостерігалися стрибки в магнітопольових залежностях швидкості й поглинання

звуку при спін-флоп переході (рис. 1.11). Підкреслимо, що в магнітних характеристиках цей перехід проявлявся у вигляді слабких, розмитих аномалій навіть при найнижчих температурах, що не дало можливості встановити чіткі границі магнітних фаз на H - T діаграмі.

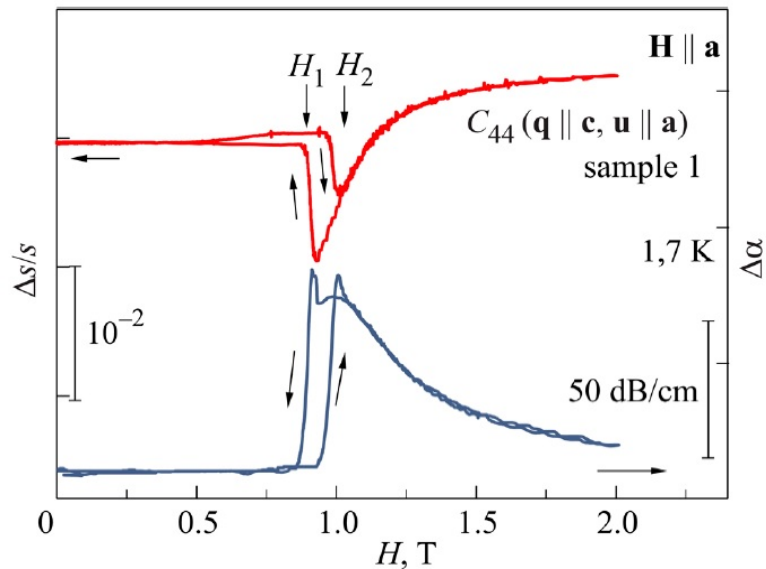


Рис. 1.11. Магнітопольова залежність поведінки швидкості й поглинання акустичної моди C_{44} ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$) в магнітному полі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ при $T = 1,7$ К у $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [41].

Таким чином, акустичні експерименти виявилися досить чутливим інструментом для дослідження як структурних, так і магнітних фазових перетворень у фероборатах.

В зв'язку з цим, для дослідження в дисертаційній роботі були вибрані два представника сімейства фероборатів – кристали фероборату тербію та гольмію. В $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ реалізуються структурний ФП, перехід у магнітовпорядкований стан (ЛВ антиферромагнітна фаза) та перехід типу спін-флоп у магнітному полі, прикладеному вздовж осі тригональної симетрії. В феробораті $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ спостерігається широке розмаїття магнітних ФП – і спонтанних, і індукованих магнітним полем. Акустичні та магнітоакустичні дослідження цих сполук не проводилися.

1.3.2. Магнітоелектричні та магнітоп'єзоелектричні властивості рідкісноземельних фероборатів $RFe_3(BO_3)_4$

Окремої уваги заслуговує розгляд спонтанної й індукованої магнітним полем електричної поляризації у рідкісноземельних фероборатах. Спонтанна електрична поляризація виникає тільки в ЛП РЗ фероборатах, тоді як індукована магнітним полем поляризація виникає і в ЛВ, і в ЛП сполуках [18].

За відсутності зовнішнього магнітного поля в ЛП фероборатах може спостерігатися спонтанна електрична поляризація, викликана чинниками, що знижують симетрію кристала. Таким чинником може бути одновісна анізотропія, наведена механічними напруженнями за рахунок магнітопружних взаємодій. Так поляризація в $HoFe_3(BO_3)_4$ за відсутності магнітного поля досягала більших значень ~ 75 мкКл/м² (рис. 1.12), ніж в прикладеному зовнішньому магнітному полі – лише ~ 45 мкКл/м² при $H_a = 10$ кЕ (рис. 1.13) [18].

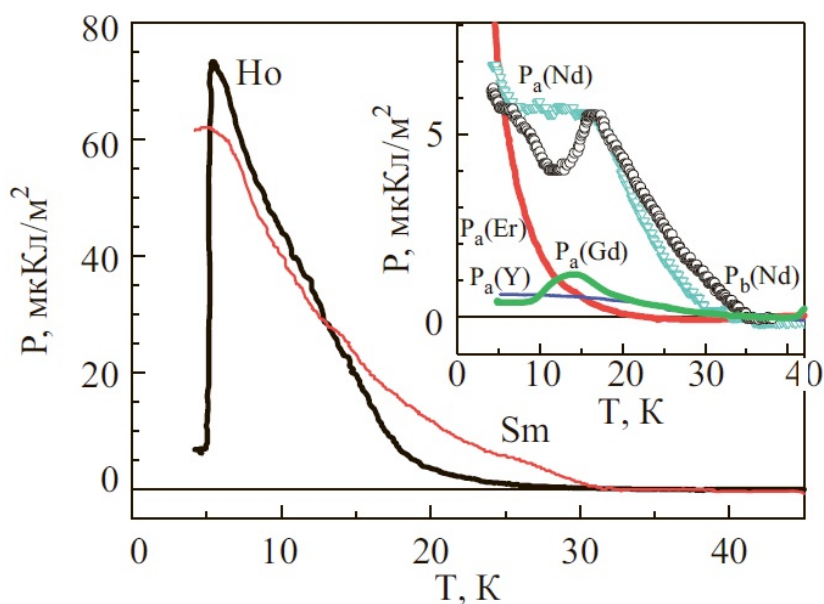


Рис. 1.12. Температурні залежності спонтанної поляризації вздовж осі a для $HoFe_3(BO_3)_4$ і $SmFe_3(BO_3)_4$ фероборатів. На вставці – залежності для Er, Gd, Y, Nd фероборатів уздовж осей a і b [18].

В [18] були проаналізовані основні фактори, що впливають на величину магнітоіндукованої поляризації в фероборатах: основний стан, тип магнітної

анізотропії РЗ іона і поле $f-d$ обміну. В ЛП фероборатах $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Sm, Nd, Eu, Ho$) електрична поляризація, що виникає в магнітних полях при $T \sim 5$ К мала максимальну для фероборатів величину і досягала для $NdFe_3(BO_3)_4 \sim 400$ мкКл/м², для $SmFe_3(BO_3)_4 \sim 500$ мкКл/м², тоді як для $HoFe_3(BO_3)_4$ тільки ~ 45 мкКл/м² (рис. 1.13).

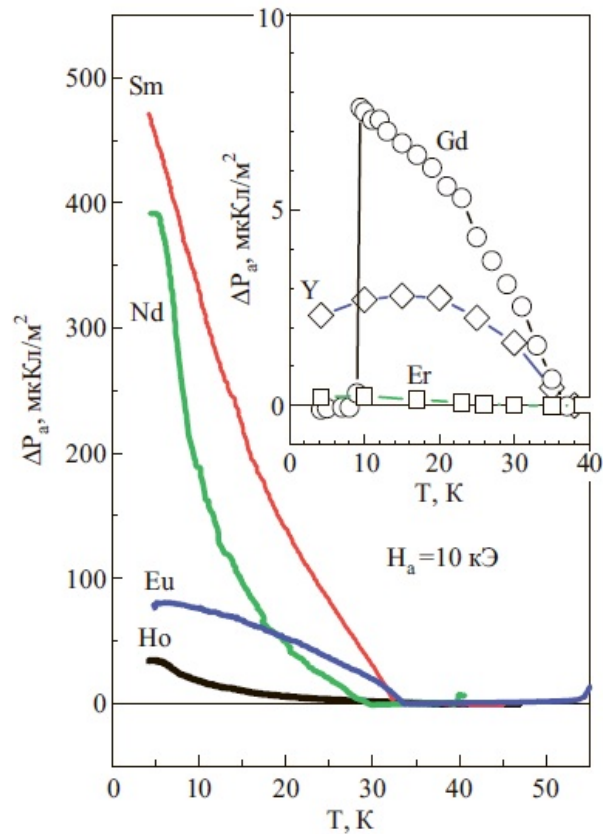


Рис. 1.13. Температурні залежності поляризації вздовж осі a для ЛП фероборатів $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Ho, Eu, Nd, Sm$), в прикладеному зовнішньому магнітному полі $H_a = 10$ кЕ. На вставці – залежності для фероборатів з $R = Er, Gd$ у порівнянні з $YFe_3(BO_3)_4$ [18].

Електрична поляризація в ЛВ фероборатах ($R = Tb, Pr, Dy$) спостерігається лише при прикладеному зовнішньому магнітному полі (рис. 1.14) [18].

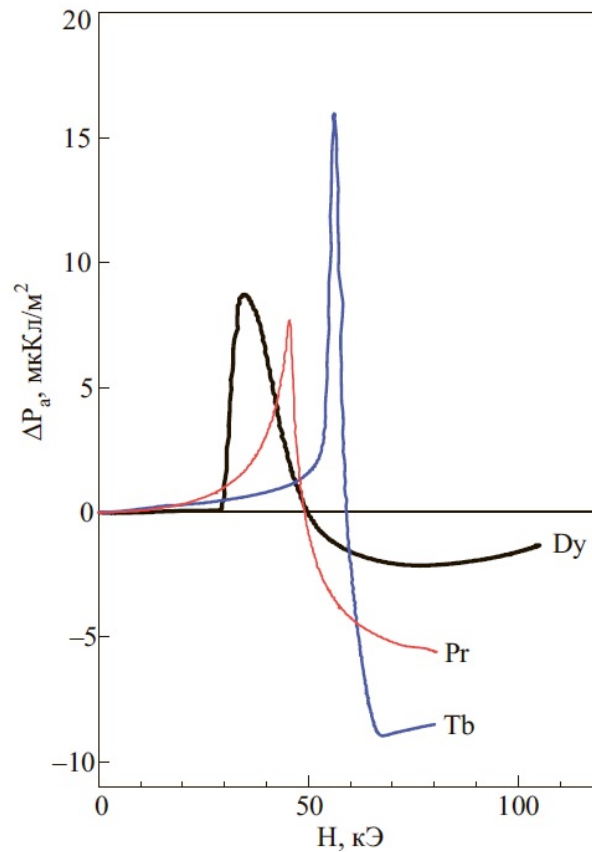


Рис. 1.14. Електрична поляризація вздовж осі a в магнітному полі, прикладеному вздовж осі c при $T = 4,2$ К, для ЛВ фероборатів з $R = Tb, Pr, Dy$ [18].

В РЗ фероборатах спостерігався і значний магнітодіелектричний ефект. Магнітодіелектричним ефектом або магнітоємністю називають зміну діелектричної проникності під дією магнітного поля.

Найбільш значний магнітодіелектричний ефект спостерігався в ЛП феробораті самарію $SmFe_3(BO_3)_4$ [43].

Також магнітодіелектричний ефект був знайдений в феробораті гольмію $HoFe_3(BO_3)_4$ [38].

Виявлений в $HoFe_3(BO_3)_4$ магнітодіелектричний ефект був пов'язаний зі зростанням (майже в 2 рази) діелектричної проникності ϵ при $T < T_N$. Магнітне поле, прикладене в базисній площині ab кристала, пригнічує зростання ϵ в температурному інтервалі $T_{sr} > 5$ К (приблизно на 90 % в $H \sim 4$ кЕ) (рис. 1.15). Повна відсутність ефекту зафіксована в $H \sim 10$ кЕ (рис. 1.15). Таким чином,

магнітодіелектричний ефект показує складну кореляцію між магнітним порядком і діелектричними властивостями в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [38].

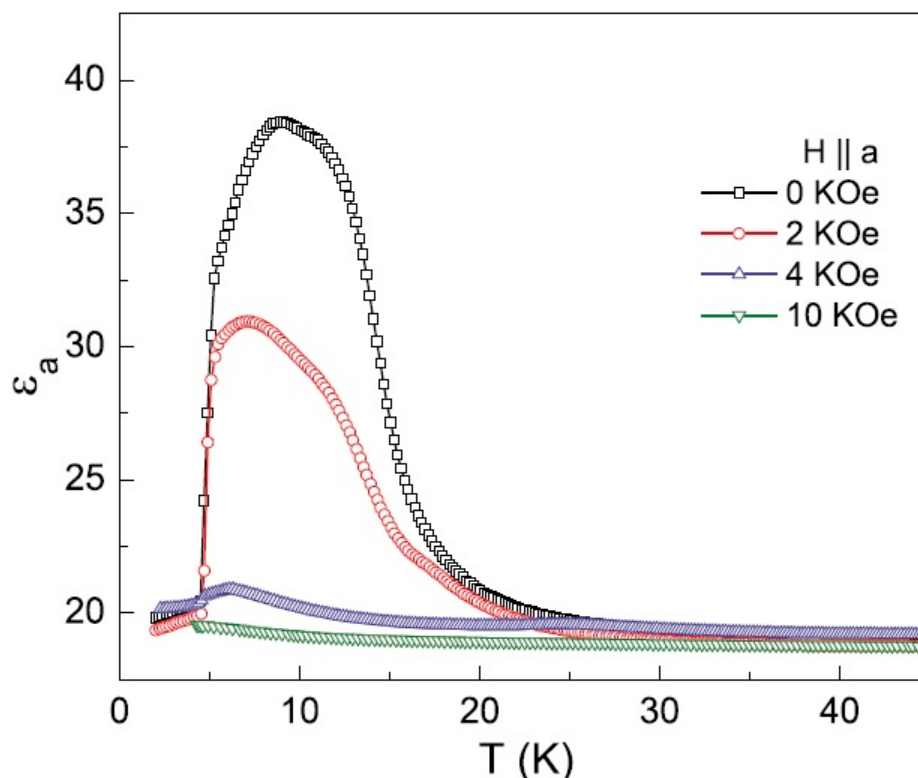


Рис. 1.15. Температурна залежність діелектричної проникності ϵ_a вздовж осі a фероборату $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при різних значеннях магнітного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ [38].

В РЗ фероборатах з легкоплощинним типом магнітної структури був виявлений магнітоп'єзоелектричний ефект, що полягає в більш ніж двократному зростанні ефективного п'єзомодуля e_{11}^{eff} в антиферомагнітній фазі і пригніченні цього зростання відносно невеликим магнітним полем. Цей ефект вперше було зареєстровано в феробораті самарію [2]. Автори [2] вважають, що виникнення магнітоп'єзоелектричного ефекту пов'язано з перенормуванням п'єзомодуля в результаті сумісної дії магнітопружного та магнітоелектричного механізмів.

Також магнітоп'єзоелектричний ефект був виявлений в феробораті неодиму [44]. На рис. 1.16 наведено температурну залежність відносних змін п'єзомодуля δe_{11} в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. П'єзоелектричний модуль e_{11} в магнітовпорядкованій фазі змінюється, на відміну від фероборату самарію,

немонотонно: спочатку падає, і тільки нижче 20 К починається його зростання. Така поведінка, на думку авторів, була пов'язана з тим, що параметр магнітопружного зв'язку змінює знак, проходячи крізь нульове значення при температурі порядку 20 К.

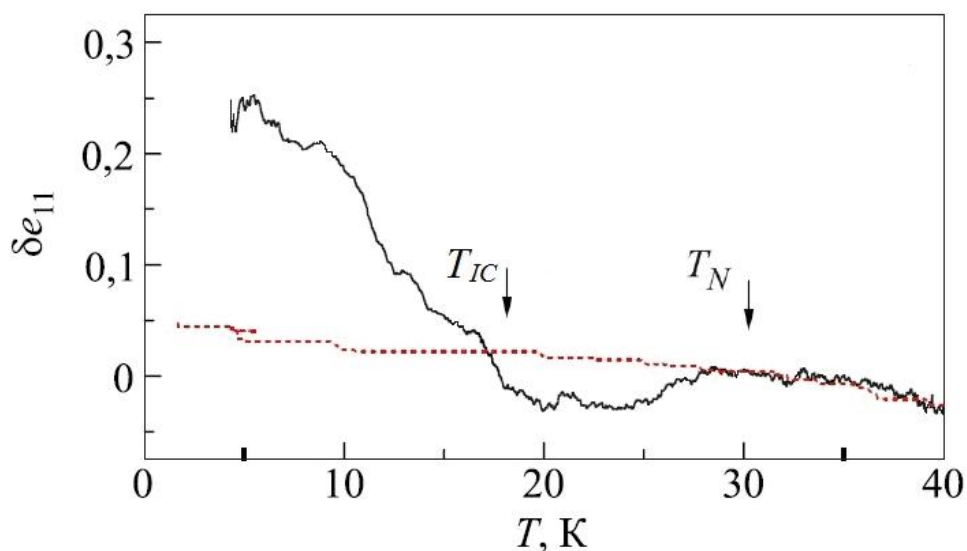


Рис. 1.16. Температурна залежність відносних змін п'єзомодуля в феробораті $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при збудження зразка деформацією u_{xy} . Пунктир – фоновий сигнал [44].

Оскільки магнітоп'єзоелектричний ефект був виявлений в РЗ фероборатах самарію [2] та неодиму [44], було б логічним провести пошук магнітоп'єзоелектричного ефекту в феробораті гольмію. Зрозуміло, що цей ефект може існувати в ЛП фазі, яка реалізується в сполуці в температурному інтервалі $T_{sr} < T < T_N$. Такі дослідження були зроблені в дисертаційній роботі.

Крім того, визначення компонент п'єзоелектричного тензора $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [45] показало, що ці сполуки є доволі сильними п'єзоелектриками. У зв'язку цим, представляється доцільним отримати аналогічні дані для досліджуваних в роботі сполук РЗ боратів $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

1.4. Деякі властивості рідкісноземельних алюмоборатів $RAI_3(BO_3)_4$

Підкласом РЗ боратів є РЗ алюмоборати $RAI_3(BO_3)_4$. На відміну від РЗ фероборатів $RFe_3(BO_3)_4$ з двома магнітними підсистемами (рідкісноземельної й залізної), в РЗ алюмоборатах присутня лише одна магнітна підсистема – рідкісноземельна.

Властивості РЗ алюмоборатів будуть, в основному, розглянуті на прикладі алюмоборату гольмію, оскільки в роботі буде вивчатися саме ця сполука.

Алюмоборати $RAI_3(BO_3)_4$ характеризуються цікавими люмінесцентними та нелінійними оптичними властивостями і відносяться до матеріалів нового покоління для лазерів. На алюмобораті $Yb^{3+}:YAl_3(BO_3)_4$ були отримані лазерні імпульси ультракороткої тривалості [46]. Завдяки своїм специфічним властивостям кристали допованого Nd^{3+} алюмоборатів ітрію $Nd^{3+}:YAl_3(BO_3)_4$ [47] та гадолінію $Nd^{3+}:GdAl_3(BO_3)_4$ [48], застосовуються в лазерній техніці для генерації випромінювання в трьох основних кольорах: червоному, зеленому і синьому в одному твердотільному лазерному кристалі, що є перспективним для розвитку технології створення якісних дисплеїв.

При температурах вище за 1 К РЗ алюмоборати проявляють парамагнітні властивості [27], [49], [50]. Однак, відомий один представник сімейства РЗ алюмоборатів, в якому був зареєстрований перехід у магнітовпорядкований стан. Це алюмоборат тербію [51]. На рис. 1.17 представлений ФП, який проявлявся у вигляді яскравої особливості при $T = 0,68$ К в температурній залежності теплоємності. Автори [51] вважають, що дана особливість пов'язана з магнітним упорядкуванням тербієвої підсистеми.

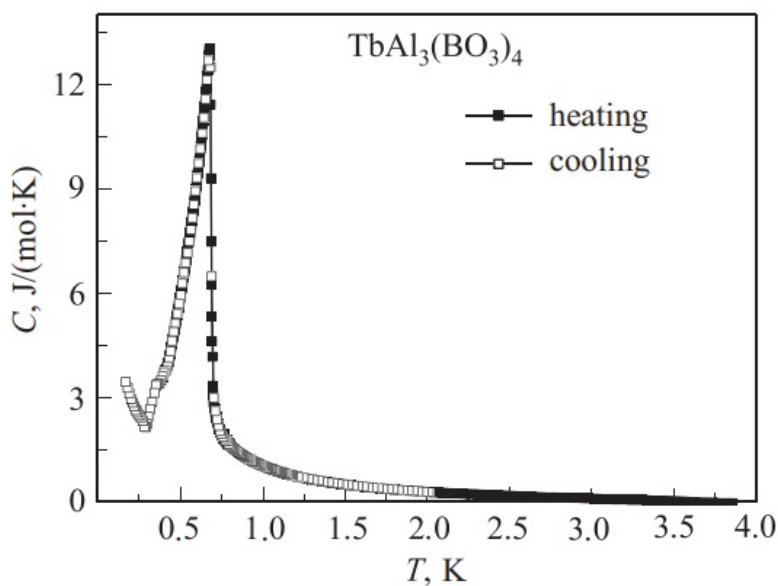


Рис. 1.17. Температурна залежність теплоємності монокристала $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при $H = 0$ [51].

Важливим результатом для сімейства РЗ боратів $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ є виявлення в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ гігантського МЕ ефекту [49], [52]. На рис. 1.18 представлені криві магнітоелектричної поляризації вздовж напрямку x в алюмобораті гольмію $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ для трьох ортогональних напрямків зовнішнього магнітного поля і різних температур. При $T \sim 3$ К в полі ~ 70 кЕ поляризація, в залежності від орієнтації поля, досягала значень: 1900 мкКл/м^2 в полі H_x (рис. 1.18 а), -3600 мкКл/м^2 в полі H_y (рис. 1.18 б) (знак поляризації залежить від орієнтації поля) і 1650 мкКл/м^2 в полі H_z (рис. 1.18 в), що в багато разів перевищує відомі максимальні значення поляризації в РЗ фероборатах [49].

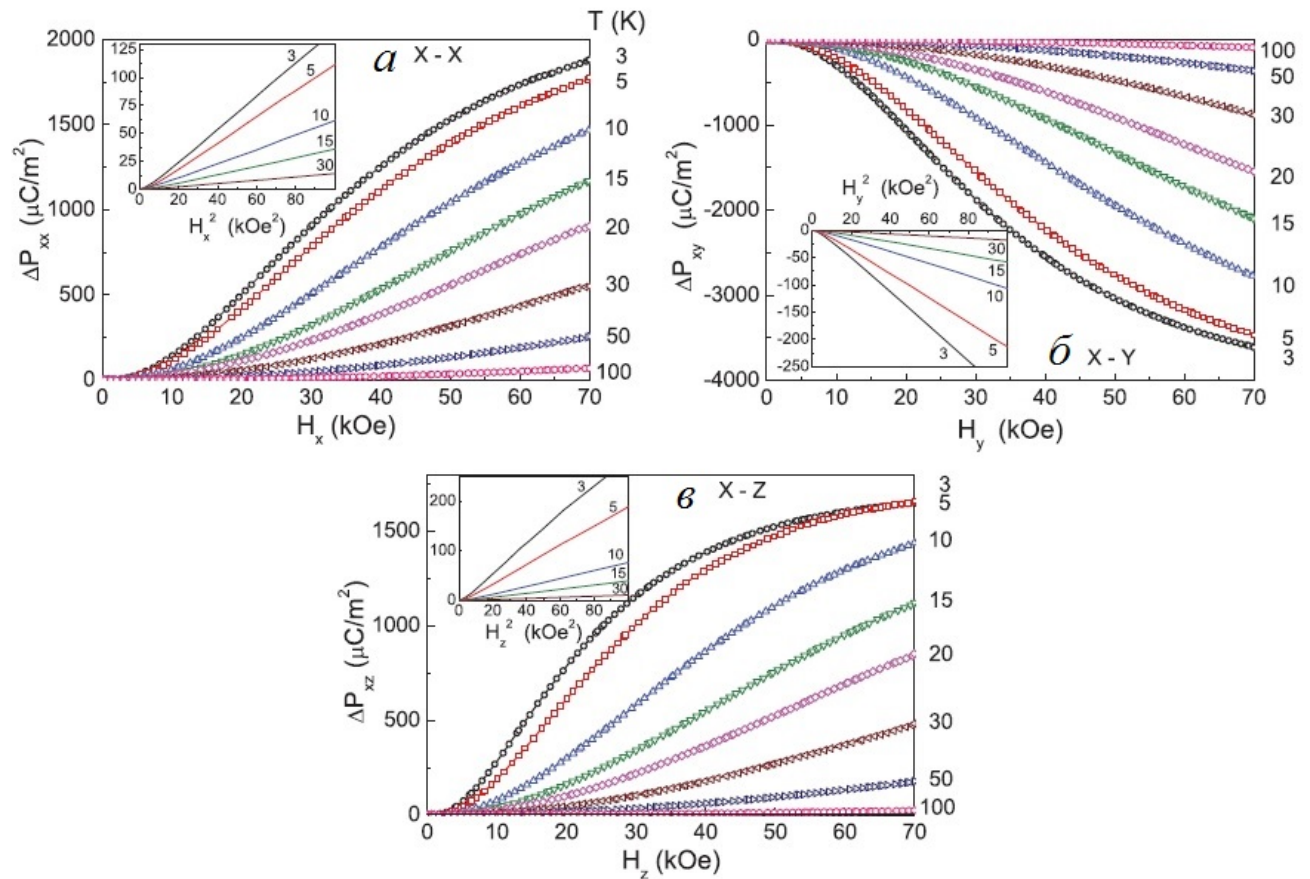


Рис. 1.18. Електрична поляризація $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ при: а) поздовжній і б), в) поперечних орієнтаціях поля. Підписи поруч з кривими позначають температуру вимірювань [49].

Трохи пізніше в роботі [52] вдалося виявити, що поперечна поляризація $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ досягає значення $-5240 \text{ мкКл}/\text{м}^2$ при $T \sim 5 \text{ К}$ в полі 90 кЕ (рис. 1.19), що значно перевищує величину минулого рекордного значення $-3600 \text{ мкКл}/\text{м}^2$ [49].

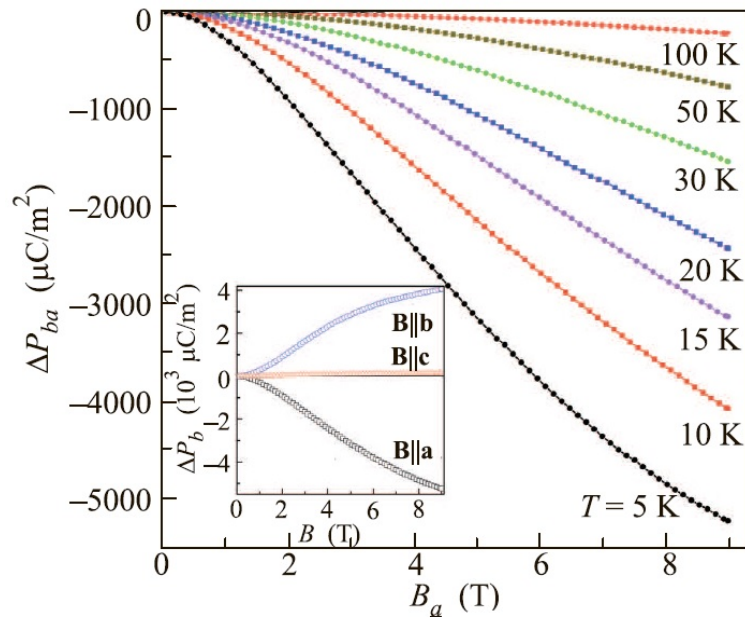


Рис. 1.19. Польові залежності поперечної електричної поляризації $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при різних температурах. На вставці – криві $\Delta P_b(B_{abc})$ при $T = 5 \text{ K}$ [52].

Виявилось, що значення гігантської магнітоелектричної поляризації алюмоборату гольмію $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\sim 5240 \text{ мкКл/м}^2$ при $T \sim 5 \text{ K}$ в полі 90 кЕ) [52] приблизно в десять разів перевищують значення магнітоелектричної поляризації фероборату самарію $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\sim 500 \text{ мкКл/м}^2$ при $T \sim 5 \text{ K}$ в полі 10 кЕ), сполуки з одним з найбільших значень магнітоелектричної поляризації в РЗ фероборатах [40].

В [53] вивчався МЕ ефект в парамагнітній фазі в кристалах $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ і $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Було показано, що величина індукованої зовнішнім магнітним полем електричної поляризації в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в тридцять разів більше ніж в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Різке збільшення магнітоелектричного ефекту при заміні в РЗ боратах $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ магнітної підсистеми (Fe) на немагнітну (Al) виявилось несподіваним результатом і тепер активно вивчається в усьому світі.

В роботі [27] був проведений аналіз даних по магнітоелектричній поляризації алюмоборатів $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Tb, Ho, Er, Tm}$), а також висунуто припущення про існування зв'язку між величиною магнітної анізотропії та

поляризацією сполук. В таблиці 1.2 для кількісного порівняння автори [27] приводять значення коефіцієнтів магнітної анізотропії для чотирьох сполук при температурі 5 К і ефективні магнітні моменти.

Таблиця 1.2

**Магнітна анізотропія при 5 К та ефективний магнітний момент
для $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [27].**

Рідкісноземельний іон	Tb	Er	Tm	Ho
χ_z/χ_x	250	0,045	0,1	1,9
$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$	9,7	9,3	7,4	10,6

Авторами [27] виявлено, що в парамагнітних кристалах $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ найбільшими є значення поперечної магнітоелектричної поляризації, індукованої магнітним полем в базисній площині $\Delta P_x(H_y)$ (рис. 1.20). Величина поперечної магнітоелектричної поляризації при $T \sim 3$ К в полі 70 кЕ в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ досягала значення -140 мкКл/м² (рис. 1.20 а), а в $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ виявилась близькою -750 мкКл/м² (рис. 1.20 б). В $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ виявлена гігантська магнітоелектрична поляризація, яка досягала -3600 мкКл/м² при $T \sim 3$ К в полі 70 кЕ (рис. 1.20 в). В алюмобораті тербію $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ні в поперечних, ні в поздовжніх напрямках поля не вдалося виявити магнітоелектричну поляризацію. Передбачається, що $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ з найбільшою одновісною анізотропією або не є магнітоелектричним, або ефект дуже малий. Подібна поведінка спостерігалася в ізоструктурній системі $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ і була пояснена малими компонентами в площині f -моментів для $R = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Dy}$ [27].

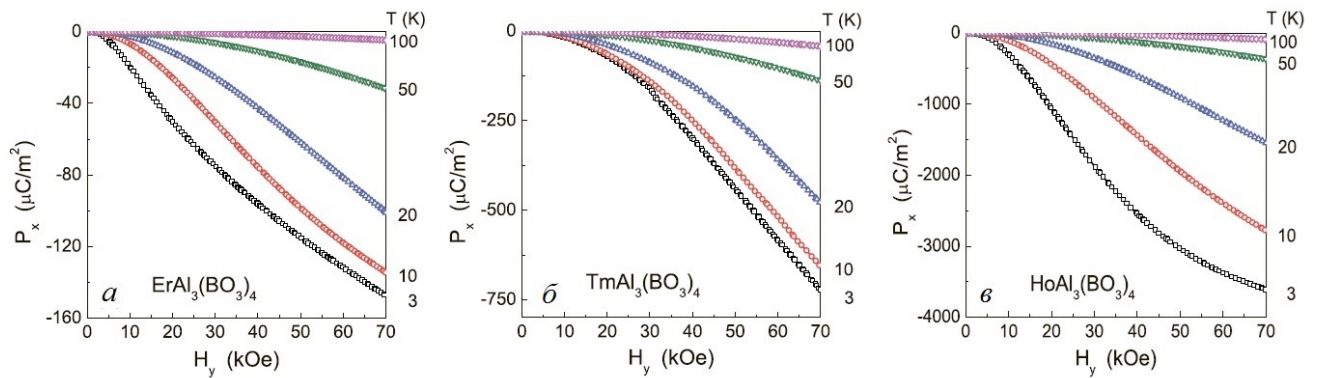


Рис. 1.20. Поперечна магнітоелектрична поляризація $\Delta P_x(H_y)$ в парамагнітних кристалах $RAI_3(BO_3)_4$ [27].

На підставі рис. 1.20 і табл. 1.2 в [27] був зроблений висновок про те, що МЕ ефект зростає зі зменшенням магнітної анізотропії сполуки і зі збільшенням ефективного моменту РЗ елемента. Як доказ цього твердження автори [27] наводять виявлення гігантської магнітоелектричної поляризації в майже магнітоізотропному $HoAl_3(BO_3)_4$ і фактично відсутню поляризацію в сильноанізотропному $TbAl_3(BO_3)_4$.

Вимірювання діелектричної проникності в алюмобораті гольмію $HoAl_3(BO_3)_4$ показали, що магнітодіелектричний ефект має анізотропію. На рис. 1.21 [50] зображені температурно-польові залежності діелектричної проникності $\epsilon_x(H_y, T)$ а) і $\epsilon_y(H_y, T)$ б), виміряні на частоті $f = 2$ кГц. З ростом магнітного поля H_y діелектрична проникність ϵ_x , яка виміряна в напрямку x кристала, тобто перпендикулярно магнітному полю, зростає (рис. 1.21 а), тоді як діелектрична проникність ϵ_y , виміряна в напрямку y кристала, тобто паралельно прикладеному полю (рис. 1.21 б), проявляє зворотну залежність і зменшується з ростом магнітного поля H_y .

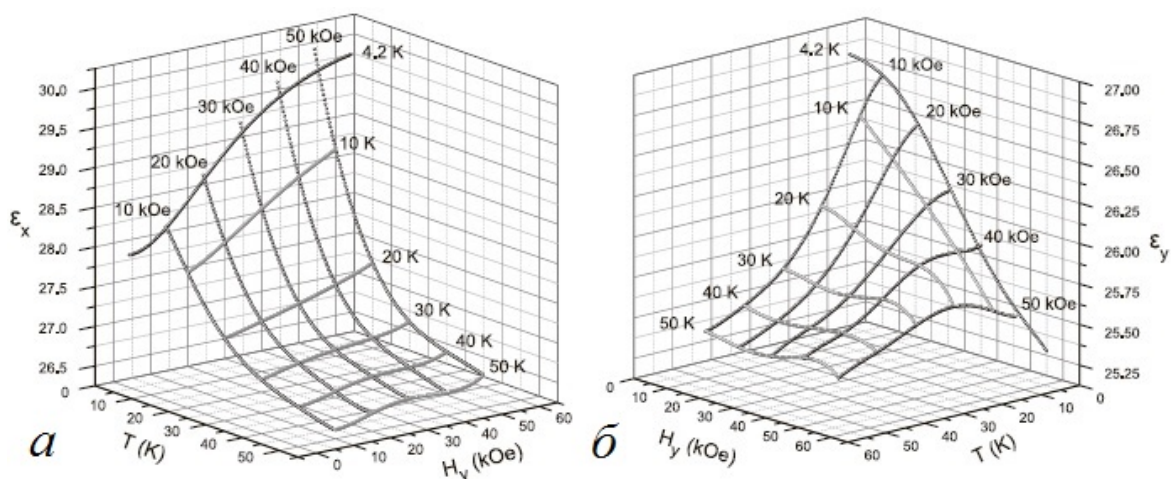


Рис. 1.21. Температурно-польові залежності діелектричної проникності а) $\epsilon_x(H_y, T)$ і б) $\epsilon_y(H_y, T)$, виміряні на частоті $f = 2$ кГц [50].

Автори роботи [50] запропонували якісну мікроскопічну модель для опису отриманих експериментальних даних, яка базується на взаємодії конфігурації $4f$ -підоболонки РЗ іона і прикладеного магнітного або електричного поля. Виявили, що МЕ ефект може існувати в кристалах без магнітного порядку або спонтанної поляризації.

У РЗ алюмоборатах, так само як і в РЗ фероборатах, виявлена кореляція магнітоелектричних і магнітопружних властивостей. В [49], крім виявлення гігантської магнітоелектричної поляризації в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, проводились вимірювання магнітострикції при поздовжній (рис. 1.22 а) і поперечних (рис. 1.22 б), (рис. 1.22 в) орієнтаціях поля. Авторами була встановлена кореляція між магнітострикцією (рис. 1.22) і польовими залежностями магнітоелектричної поляризації (рис. 1.18). Істотні відмінності в поведінці магнітострикції і поляризації виявилися при напрямку поля вздовж тригональної осі (рис. 1.22 в) і (рис. 1.18 в).

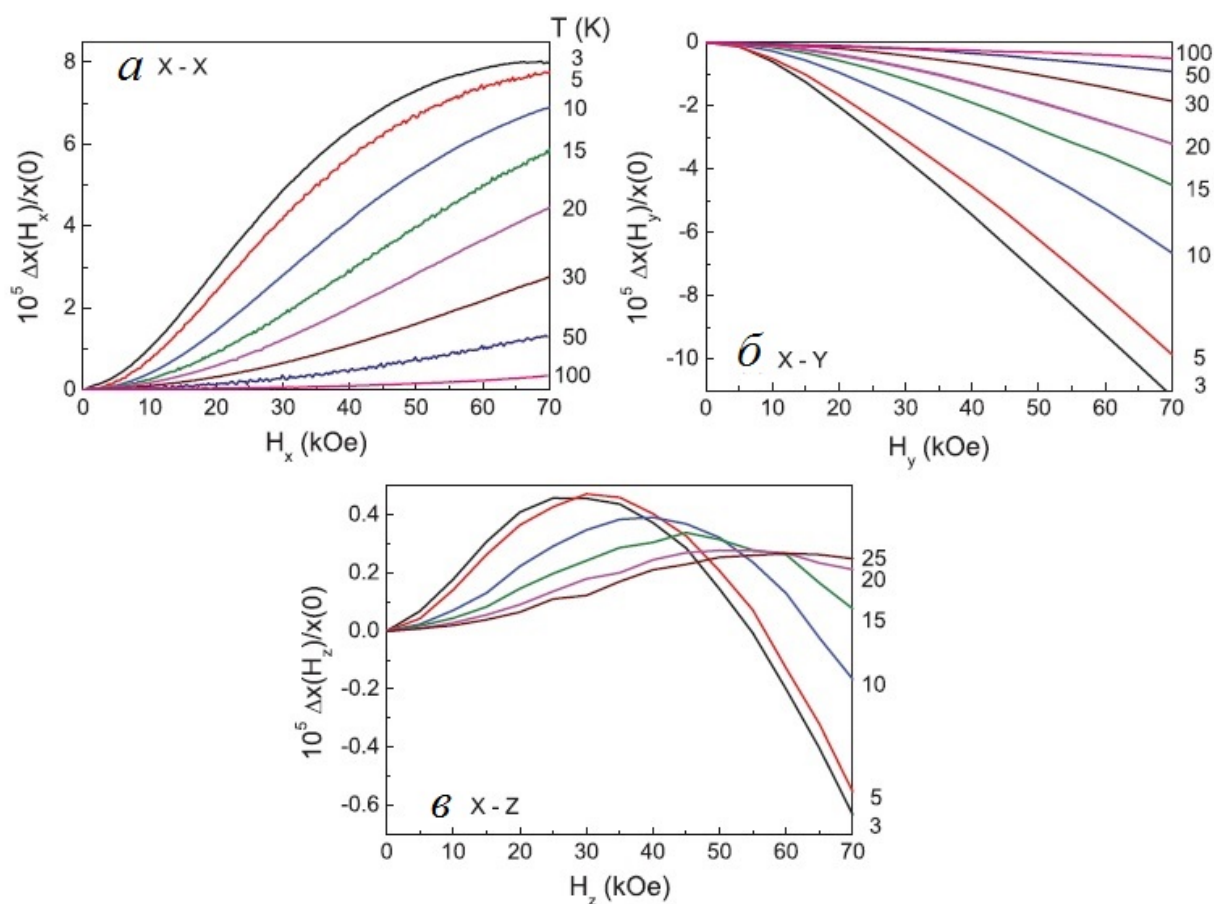


Рис. 1.22. Магнітострикція в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ при: а) поздовжній і б), в) поперечних орієнтаціях поля. Підписи поруч з кривими позначають температуру вимірювань [49].

Таким чином, сімейство РЗ алюмоборатів є доволі цікавим об'єктом для досліджень. Однак, в літературі фактично повністю були відсутні експериментальні дані про величину й поведінку пружних та п'єзоелектричних модулів в РЗ алюмоборатах. Була відома лише одна робота, присвячена теоретичному розрахунку цих характеристик в рамках методу функціонала густини для кристалів $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ та $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [53]. Тому одним з завдань дисертаційної роботи було експериментально дослідити пружні та п'єзоелектричні властивості в алюмобораті гольмію. Також важливим питанням було вивчити температурну й магнітопольову поведінку діелектричної проникності в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$.

1.5. Висновки до розділу 1

Аналіз літературних даних виявив явний недолік інформації стосовно пружних, магнітопружних, п'єзоелектричних та магнітоп'єзоелектричних властивостей для сімейства R₃ боратів.

А саме, для досліджуваних кристалів TbFe₃(BO₃)₄, HoFe₃(BO₃)₄, HoAl₃(BO₃)₄ були відсутні довідкові дані про абсолютні швидкості звуку, модулі пружності та п'єзоелектричні модулі. Також не проводилися низькотемпературні магнітоакустичні дослідження (вимірювання магнітопольових і температурних залежностей швидкостей та поглинання звуку). В сполуках, що вивчалися, раніше не проводилися дослідження акустоелектричної трансформації, які дозволяють з'ясувати взаємодію пружної й магнітної підсистем.

Виявлені прогалини в фізичних характеристиках у TbFe₃(BO₃)₄, HoFe₃(BO₃)₄ та HoAl₃(BO₃)₄ послугували підставою для постановки в дисертаційній роботі наступних завдань:

1. Вимірювання швидкостей звуку у монокристалах TbFe₃(BO₃)₄, HoFe₃(BO₃)₄ та HoAl₃(BO₃)₄. Визначення компонент тензорів модулів пружності та п'єзоелектричних модулів.

2. Дослідження температурних та магнітопольових залежностей відносних змін швидкості та поглинання звуку в монокристалах TbFe₃(BO₃)₄, HoFe₃(BO₃)₄ та HoAl₃(BO₃)₄.

3. Дослідження пружних та магнітопружних ефектів в монокристалах фероборатів TbFe₃(BO₃)₄ та HoFe₃(BO₃)₄ поблизу низькотемпературних фазових перетворень.

4. Проведення експериментів з акустоелектричної трансформації, на прикладі HoFe₃(BO₃)₄, з метою виявлення магнітоп'єзоелектричного ефекту в антиферомагнетиках.

5. Дослідження при низьких температурах магнітодіелектричних (магнітоємність) та магнітоп'єзоелектричних властивостей у HoAl₃(BO₃)₄.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для вирішення завдань, поставлених в дисертації, використовувався імпульсний метод одночасного вимірювання фази та амплітуди високочастотного сигналу.

Експериментальна установка складається з двох основних частин: апаратної та низькотемпературної. Кріостат дозволяє підтримувати й змінювати температуру зразка в широкому діапазоні температур від 1,7 до 300 К. Зовнішнє магнітне поле створюється надпровідним соленоїдом, величина якого може змінюватися в діапазоні від 0 до 55 кЕ.

Установка дозволяє: вимірювати в кристалах абсолютні значення швидкостей звуку; одночасно реєструвати зміни швидкості та поглинання звукових хвиль, які поширюються в кристалі; проводити експерименти по акустoeлектричній трансформації (АЕТ); реєструвати зміни діелектричної проникності кристалів.

Нижче наведено опис методу одночасного вимірювання відносних змін швидкості й поглинання звуку, ноніусної методики визначення абсолютних значень швидкості звуку, методу АЕТ, конструкції кріостата, термометрії та описана підготовка зразків до акустичних досліджень.

2.1. Метод одночасного вимірювання змін швидкості й поглинання звуку

Всі методи ультразвукових вимірювань, незалежно від параметрів, що аналізуються (швидкість звуку, поглинання звуку, або одночасне вимірювання швидкості й поглинання звуку) можливо розділити на безперервні та імпульсні. Працювати на високих частотах бажано використовуючи імпульсні методи, оскільки на високих частотах важко заекранувати вхідні кола приймача від просочування сигналу, що підводиться до випромінюючого п'єзоперетворювача.

Перевагою імпульсних методів є можливість здійснювати часове розділення корисного сигналу і паразитної наводки. Недоліком використання безперервних методів є ще й значне виділення тепла в досліджуваних зразках, що необхідно враховувати при низьких температурах, особливо при вивченні ФП.

У роботі використовувалась апаратура, що дозволяє одночасно вимірювати швидкість і поглинання звуку [54]. Працює апаратура в імпульсному режимі на частотах ~ 55 МГц.

На рис. 2.1 представлена блок-схема установки, що використовувалась в експериментах. Залежно від алгоритму обробки імпульсних сигналів, що задається блоком імпульсно-кової модуляції, блок-схема установки являє собою мостову або компенсаційну схему.

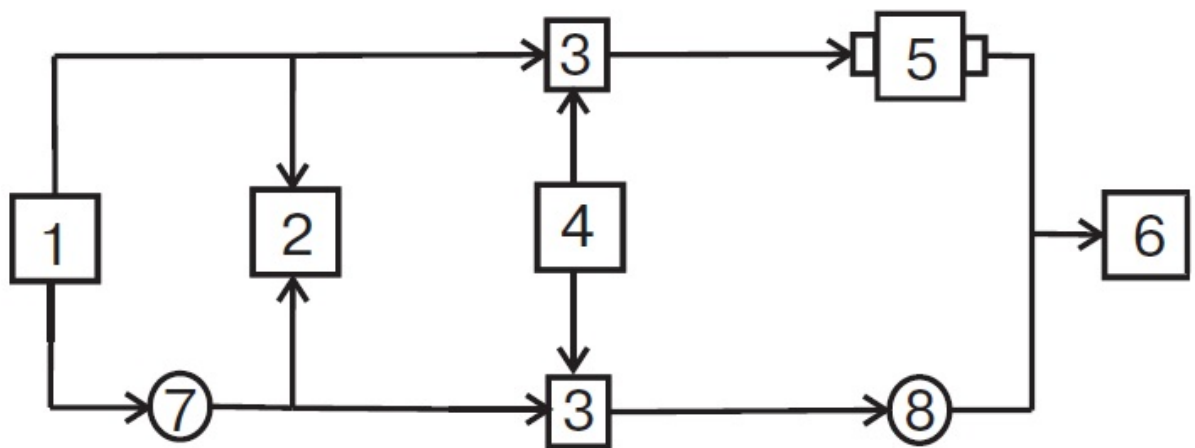


Рис. 2.1. Блок-схема експериментальної установки: 1 – синтезатор частоти, 2 – фазометр, 3 – ключі, 4 – блок імпульсно-кової модуляції, 5 – зразок з п'єзоперетворювачами, 6 – приймач, 7 – електронно-перестроюваний фазообертач, 8 – плавний атенюатор [54].

В режимі моста сигнал, який пройшов канал зразка, складається в протифазі з однаковим йому по амплітуді сигналом порівняння. Приймач, що використовується в якості нуль-органу, регулює амплітуду й фазу сигналу порівняння. Високочастотними синхронними детекторами здійснюється поділ сигналу розбалансу на фазову й амплітудну компоненти [55].

У компенсаційному режимі, завдяки приладам вибірки-зберігання, приймач вирівнює амплітуди сигналів, що прийшли на його вхід у різні моменти часу. Сигнали розкомпенсації по амплітуді й фазі здійснюються за рахунок особливої кодової модуляції імпульсних послідовностей сигналів у обох каналах. Величинами, які реєструються і в компенсаційному, і в мостовому режимах є показання фазометра (різниця фаз сигналу, що аналізується та сигналу порівняння) та атенюатора (амплітуда сигналу порівняння) [54].

Для удосконалення експлуатаційних характеристик в установці, що описана вище, використовувалися:

а) електронно-керований (лінійний) фазообертач з майже необмеженим динамічним діапазоном перестроювання. Фазообертач забезпечує досить високу точність вимірювань, яка визначається, в дійсності, роздільною здатністю фазометра (при співвідношенні сигнал / шум ≥ 5);

б) алгоритм обробки інформації, який підтримує зсув фаз між аналізованими сигналами 120° (чи 240°).

Сума двох сигналів, однакових за амплітудою, при 120° алгоритмі дорівнює амплітуді кожного з сигналів (рівносторонній трикутник). У той же час на вході приймача в моменти вибірки-запам'ятовування різкі перепади амплітуди відсутні, що значно покращує, загалом, роботу системи. Істотною перевагою 120° алгоритму є відсутність потреби фазової (частотної) модуляції задаючого генератора для отримання різнополярних сигналів розбалансу, потрібних для самобалансування схеми при переході через компенсаційну точку. Більш того, амплітудне детектування, що використовується при 120° алгоритмі, дозволяє застосовувати будь-які два відбиття в якості сигналів обох каналів, які пройшли різні відстані в зразку [54].

За допомогою методу, що описаний вище, проводились вивчення відносних змін швидкості й поглинання звуку. Враховуючи товщину зразків ~ 1 - 2 мм точність вимірювань відносних змін швидкості звуку становить $\sim 10^{-4}$, а відносних змін поглинання $\sim 0,05$ дБ.

2.2. Ноніусна методика визначення швидкості звуку

Визначення швидкості та згасання звуку є першорядною процедурою, що дозволяє охарактеризувати речовину. Алгоритм визначення швидкості звуку, представлений в роботі [54] описано нижче.

На фіксованому інтервалі частот, порядку 55 МГц, вимірюється фазо-частотна характеристика (ФЧХ) двох ліній затримки (ЛЗ) (крок 1). Далі при такій же температурі вимірюється ФЧХ “сандвічу”, який формується з двох ЛЗ та зразка встановленого між ними (крок 2). На рис. 2.2, як приклад, з роботи [54] зображені ФЧХ ЛЗ 1, ЛЗ зі зразком 2 та їх різницева залежність, тобто ФЧХ зразка 3.

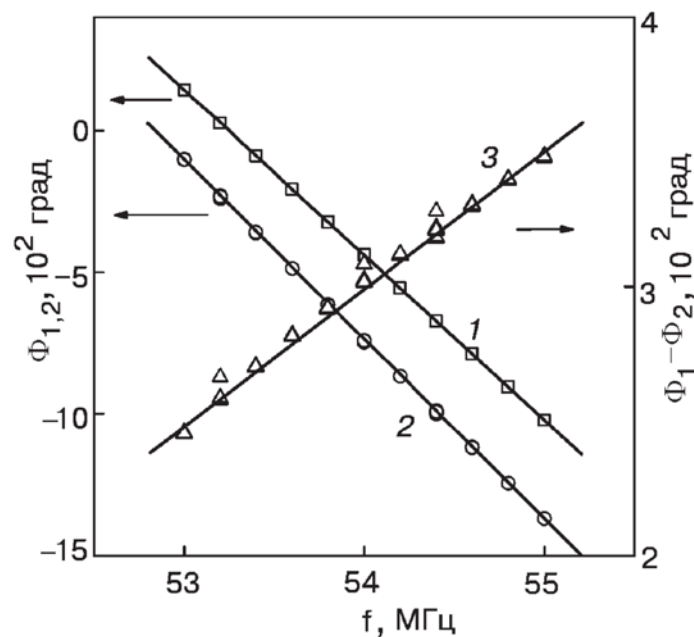


Рис. 2.2. Фазочастотні характеристики ліній затримки – 1, ліній затримки зі зразком $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($L = 0,8$ мм) – 2 та різницева залежність, тобто ФЧХ зразка – 3. Масштаби на лівій та правій осях ординат відмінні один від одного [54].

Якщо відняти з другої лінії першу, то ми одержимо різницеву пряму, що представляє собою ФЧХ досліджуваного зразка. Розрахувати швидкість звуку в досліджуваному зразку дозволяє нахил різницевої ФЧХ за формулою:

$$s = \frac{360L}{S}, \quad (2.1)$$

де s – швидкість звуку (см/с), L – товщина зразка (см), S – нахил різницевої ФЧХ зразка (град/Гц).

За допомогою прямого розрахунку можливо впевнитися, що при апроксимації ФЧХ 1 й 2 прямими лініями методом найменших квадратів (нахили відповідно S_1 та S_2), S буде:

$$S = S_2 - S_1 \quad (2.2)$$

при будь-якому зсуві ФЧХ 1 й 2 від прямих ліній. Це твердження вірно лише при збігу частотних інтервалів вимірювання ФЧХ 1 й 2.

В однорідних матеріалах вимірювання можливо на цьому обмежити, якщо S порівняно з S_1 (0,3 і більше), забезпечуючи точність на рівні $\sim 0,3\%$. Проте у доволі тонких однорідних зразках, накладення вторинних відбиттів спотворює основну частину вимірювального сигналу. У зв'язку з цим для вимірювань використовують ділянки імпульсу, які збігаються з переднім фронтом. Таку ж процедуру застосовують з тих самих причин в неоднорідних матеріалах, не дивлячись на те, що в них довжина акустичного шляху може бути досить великою.

Нахили ФЧХ 1 й 2 стають функціями від тимчасового положення зчитуючого строб-імпульсу на передньому фронті вимірювального сигналу, в результаті перебігу різноманітного роду перехідних процесів, швидкість яких залежить від частоти наповнення імпульсів. В залежності від типу п'єзоперетворювачів зміна $S_{1,2}$ становить близько 2-4% (для порівняння – варіації $S_{1,2}$ знаходилися на рівні 0,1% у довгих зразках на сталій частині імпульсу). Тобто при переході від кроку 1 до кроку 2 зчитуючий імпульс має бути пересунутий в точності на час звукової затримки τ_0 у зразку. Але задовольнити цій умові фактично неможливо через дискретність кроку часового пересування строб-сигналу ($5 \cdot 10^{-8}$ с в наших дослідженнях). Тому для

знаходження τ_0 (а, отже, й швидкості звуку) використовується інтерполяційна процедура [54], що полягає у наступному.

Калібрують залежності S_1 від часового положення зчитуючого строб-імпульсу t_x для кожної серії вимірювань з поздовжньою або поперечною модами. Далі вимірюють S_2 для певного зразка при якомусь положенні зчитуючого імпульсу t_c , яке відомо, на передньому фронті сигналу. З виразів (2.1) і (2.2) можливо пересвідчитись, що τ_0 є рішенням рівняння $S(x) = 360x$, де $x \equiv t_c - t_x$ – часовий зсув зчитуючого строб-імпульсу між набором калібрувальних вимірювань S_1 й зі зразком вимірювань S_2 .

Для уточнення величини швидкості звуку використовують “ноніусний” прийом [54]. Нехай буде Φ_1 фаза сигналу, яка реєструється при деякій певній частоті f_0 фазометром на кроці 1. На тій же частоті фаза сигналу буде Φ_2 на кроці 2. Повна фаза, яка вноситься зразком $\Phi_0 = 360n + (\Phi_2 - \Phi_1)$, (де $n = 0, 1, 2, \dots$). Оскільки $\Phi_0 = 360f_0L / s$, то, перебираючи значення n , ми можемо знайти уточнене значення швидкості звуку s , найближче до “трубої” оцінки. Процедура визначення швидкості звуку на цьому закінчується.

Основна складність у застосуванні цієї методики полягає у знаходженні повного числа довжин хвиль n , які укладаються на довжині зразка [45]. Використовуючи диференціальну методику знаходиться фрагмент частотної залежності фазового зміщення ($\delta\phi = -\delta qL$, де q – хвильове число, L – довжина акустичного шляху), що вноситься зразком. Залежність апроксимується прямою лінією (рис. 2.3). Нахил прямої лінії визначається за допомогою швидкості звуку, проте її реальне положення на осі ординат відомо з точністю $2\pi n$, де n – ціле число. З нахилу прямої можливо вирахувати швидкість, однак точність оцінки у тонких зразках не досить висока через малість частотного інтервалу $\delta\phi$, який задається технічними обмеженнями. Підвищити точність можливо, якщо враховувати, що апроксимуюча пряма перетинає ось ординат у точці $2\pi n$. Найкраще значення n визначається умовою найбільшої близькості величини $2\pi n$

до координати перетину первинної апроксимації з віссю ординат. За допомогою методів статистичної обробки перевіряється обґрунтованість такого вибору.

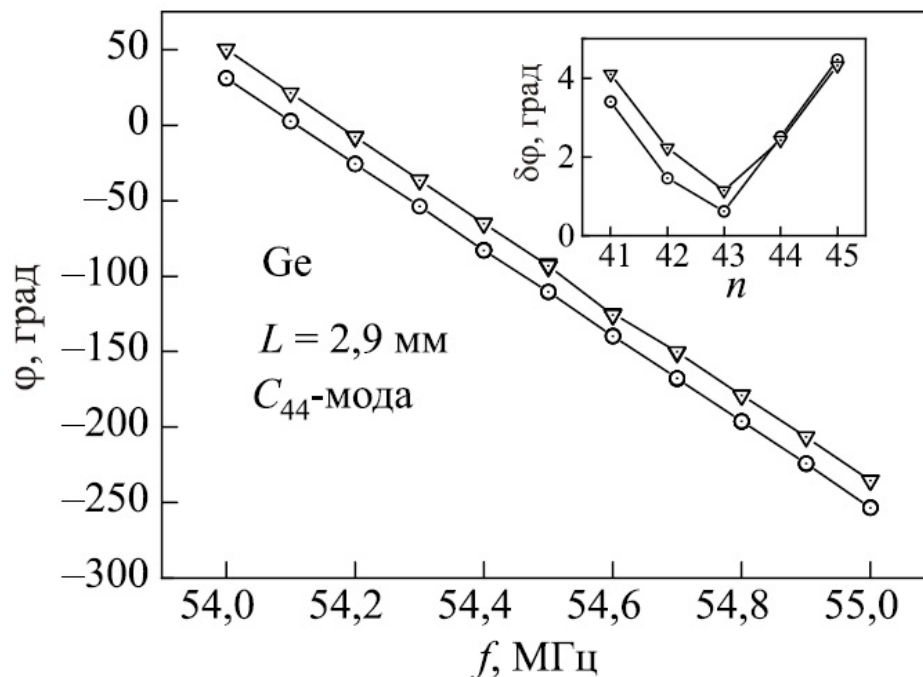


Рис. 2.3. Фазо-частотні характеристики монокристала Ge, зняті при зсунутих на 10^{-7} с положеннях зчитуючого строб-імпульсу. Характеристики зміщені одна щодо іншої на 20° . На вставці – залежність стандартних відхилень від передбачуваного числа цілих довжин хвиль, що укладаються в зразку й визначають ординату перетинання апроксимуючої прямої з віссю y [45].

На рис. 2.3 зображені фазо-частотні характеристики монокристала Ge, зняті при зсунутих на 10^{-7} с положеннях зчитуючого строб-імпульсу. Для зручності сприйняття графіки зміщені один відносно одного по вертикалі на 20° . Відхилення точок перетину апроксимуючих прямих з віссю ординат від величини, кратної 2π , не перевищує сотні градусів.

Вставка на рис. 2.3 підтверджує, що вибір $n = 43$ був оптимальним, бо середньоквадратичне відхилення, незалежно від положення зчитуючого строб-імпульсу, мінімальне при обраному значенні n .

2.3. Метод акустоелектричної трансформації

Для проведення експериментів з вивчення магнітоємності, п'єзоелектричного та магнітоп'єзоелектричного ефектів використовувався метод нерезонансної акустоелектричної трансформації (АЕТ), який був представлений в роботі [2].

Вимірювальна процедура включає в себе:

1) Вимірювання відносних змін п'єзомодуля e_{11} (в оригінальній роботі [2] було прийнято позначення p – експеримент). В цьому випадку реєструвався електричний відгук, що виникає в зразку при його збудженні пружною деформацією.

2) Високочастотні вимірювання відносних змін діелектричної проникності ϵ в залежності від температури, величини й напрямку магнітного поля. При цьому досліджуваний зразок розміщувався між електродами, що утворюють ємність диференційного кола (було прийнято позначення ϵ – експеримент).

Нижче більш детально описані схеми постановки експериментів.

Вимірювання п'єзомодуля (p -експеримент) здійснюється за схемою АЕТ. Схематично експеримент по вимірюванню п'єзоелектричного модуля зображено на рис. 2.4.

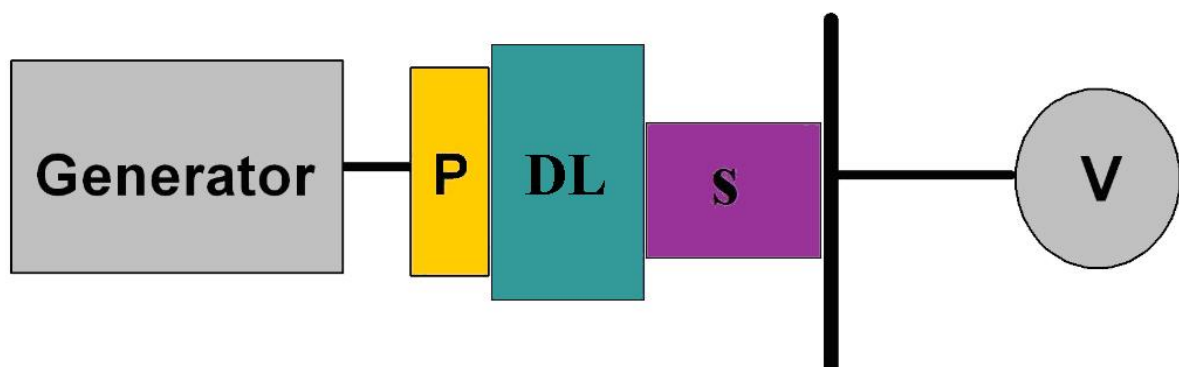


Рис. 2.4. Схема експерименту для вимірювання відносних змін п'єзоелектричного модуля: P – п'єзоелектричний перетворювач, DL (delay line) – лінія затримки, S – зразок, V – вольтметр.

Вивчається проходження сигналів через диференційне RC-коло, ємність якого сформована досліджуваним зразком. На п'єзодатчик, прикріплений до нижньої частини лінії затримки, подається радіоімпульс. Вихідний сигнал перетворюється датчиком в звукову хвилю, яка проходить лінію затримки й зразок, орієнтований в п'єзоактивному напрямку (у нас перпендикуляр до границі спрямований вздовж осі x). На поверхні деформованого звуком зразка з'являється електричний відгук, який реєструється електродом, розташованим на верхній грані зразка.

Відгук складається з двох компонент, рознесених у часі. Швидка компонента представляє собою "запізнювальний потенціал", що з'являється в масштабі обговорюваних часів майже миттєво. Повільна компонента надходить на приймальний інтерфейс через деякий час звукової затримки ($\sim 0,25$ мкс для наших зразків).

Величину швидкої компоненти можливо оцінити наступним чином. Значення електричного потенціалу φ визначається умовою електронейтральності (за відсутності зовнішнього електричного поля індукція в зразку $\text{div}\mathbf{D} = 0$), що в разі п'єзоелектрика приводить до рівняння (2.3) [56]:

$$\varepsilon_{xx} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + 4\pi e_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} = 0, \quad (2.3)$$

де φ – електричний потенціал на границі поділу, створений пружним зміщенням, u_x – амплітуда пружного зміщення, e_{11} – п'єзомодуль.

Інтегрування рівняння (2.3) приводить до потенціалу (2.4):

$$\varphi = -\frac{4\pi e_{11}}{\varepsilon_{xx}} u_x \quad (2.4)$$

Даний потенціал надходить на приймальний контакт, навантажений на з'єднуючий фідер через ємність, утворену зразком ($\sim 0.2 - 0.5$ пФ). Оскільки вхідний опір, близький до узгодженого приймального фідера, майже не відрізняється від хвильового опору ($R_0 = 50$ Ом), то на наших робочих частотах (~ 55 МГц), ми перебуваємо в режимі диференційного кола. Коефіцієнт передачі диференційного кола пропорційний постійній часу τ ($\tau = R_0 \varepsilon C_1$, де C_1 –

геометричний фактор), і, відповідно, діелектричній проникності ϵ . Отже, залежність від ϵ у потенціалі випадає, й амплітуда швидкого сигналу відображає поведінку п'єзомодуля або поляризацію, створювану звуковою хвилею.

Всі результати щодо вивчення поведінки п'єзомодулів, представлені в даній роботі, отримані з використанням швидкої компоненти (p – відгук). Амплітуда повільної компоненти порівняна по порядку величини з амплітудою швидкої компоненти. Визначається її величина балансом між електромагнітною енергією, що підводиться до інтерфейсу й швидкістю її розсіювання на вхідному опорі приймальної системи. В підсумку амплітуда повільної моди відображає поведінку і п'єзоелектричного модуля, і діелектричної проникності ϵ . Також на повільну компоненту впливає коефіцієнт відбиття приймального інтерфейсу і поглинання звуку. У зв'язку з цим не був проведений аналіз поведінки повільної компоненти.

ϵ -експеримент. Вимірювання відносних змін діелектричної проникності здійснюється за схемою, що представлена на рис. 2.5.

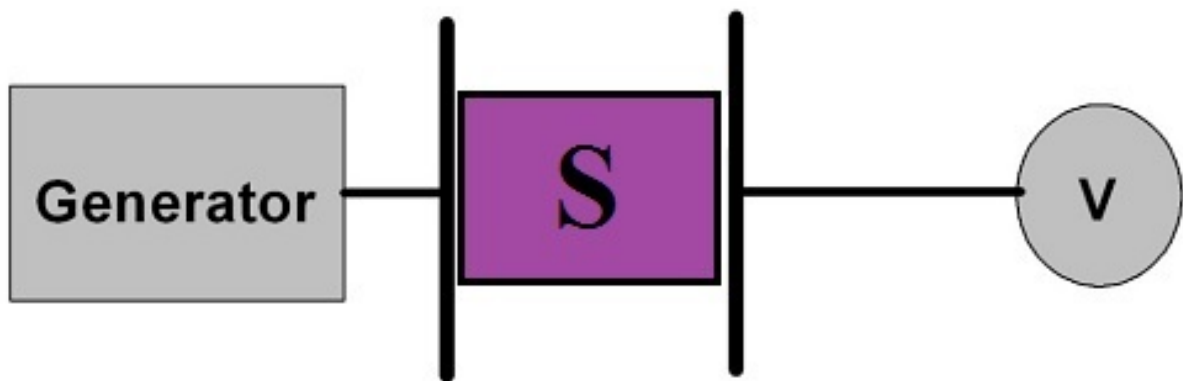


Рис. 2.5. Схема експерименту для вимірювання відносних змін діелектричної проникності. S – зразок, V – вольтметр.

Між обкладинками конденсатора розміщується досліджуваний зразок, який використовується як ємнісний елемент зв'язку між вхідним й вихідним фідерами. Така конфігурація нагадує розглянутий вище експеримент з вимірювання п'єзомодуля (p -експеримент), з різницею в тому, що в цьому випадку заданим є потенціал на збуджуючому інтерфейсі. Всі міркування

стосовно режиму диференційного кола залишаються дійсними. У даній постановці сигнал, що передається (ε – відгук) є пропорційним діелектричній проникності ε .

Для того щоб провести кількісні оцінки калібрування системи потрібно здійснити заміну зразка на відому ємність такої ж величини. Такий підхід дозволяє уникнути проблем урахування якості узгодження приймального фідера.

2.4. Конструкція криогенної частини вимірювальної установки. Термометрія

Для отримання температур аж до 1,7 К в експериментах використовувався криостат з відкачуванням парів He^4 , виготовлений у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України.

Криостат дає можливість проводити виміри в діапазоні температур від 1,7 до 300 К. Температура в холодній камері регулюється швидкістю відкачування. Змінюючи швидкість відкачування, можливо реєструвати температурні залежності, що змінюються доволі плавно.

На рис. 2.6 представлено внутрішній устрій криостата в розрізі.

У тримач зразка 6 встановлюють зразок 7. Довжина тримача 6 вибиралася такою, щоб зразок 7 розміщувався в самому центрі соленоїда, де найбільш однорідне магнітне поле. Тримач зразка 6 обладнано поворотним пристроєм, який передбачає можливість повороту зразка 7 у вертикальній площині під час вимірювань.

Далі проводиться відкачка повітря з робочого об'єму 2. В цьому об'ємі, який потім заповнюється теплообмінним газом He^4 , знаходиться тримач зі зразком. Криостат охолоджується за допомогою рідкого азоту й гелію. Камера 1 наповнюється рідким азотом, а в об'єм 4 заливається гелій He^4 .

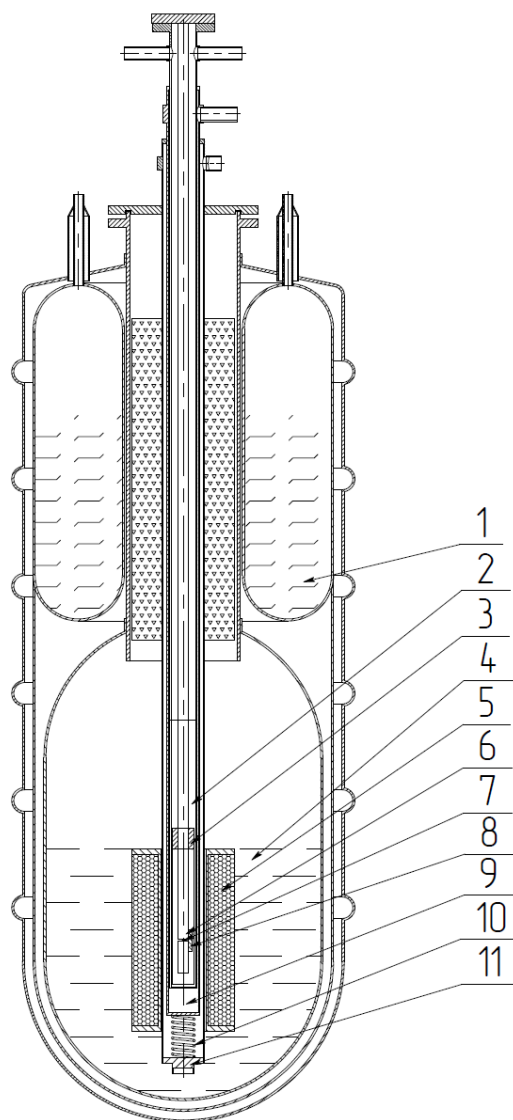


Рис. 2.6. Внутрішній устрій кріостата: 1 – камера з рідким азотом, 2 – об’єм, у якому знаходиться тримач зі зразком, заповнений теплообмінним газом He , 3 – нагрівач, 4 – об’єм, займаний рідким гелієм He^4 , 5 – надпровідний соленоїд, 6 – тримач зразка, 7 – зразок, 8 – вугільний і платиновий термометри, 9 – холодна камера, 10 – дросель напуску He^4 (капіляр), 11 – фільтруючий пристрій He^4 .

Форвакуумний насос, за допомогою якого відкачують “холодну” камеру 9, використовується для зниження температури. He^4 надходить в “холодну” камеру 9 через дросель напуску He^4 10 (капіляр). Капіляр обладнано фільтруючим пристроєм 11, який запобігає закупорці капіляра твердими частинками, що

завжди присутні у зрідженому гелії. В результаті в “холодній” камері встановлюється теплова рівновага, яка визначається: кількістю рідкого гелію, що надходить через дросель 10, швидкістю відкачування, а також теплоприпливом. При мінімально досяжній температурі $T \sim 1,7$ К в кріостаті настає рівновага.

Температура, що отримується в процесі експериментів, визначається за допомогою платинового і вугільного термометрів опору, які розташовуються поблизу зразка 7. Платиновий термометр застосовується в діапазоні температур 40-300 К і живиться каліброваним струмом ~ 100 мкА. Вугільний термометр використовується в діапазоні температур 1,7-50 К і живиться каліброваним струмом ~ 20 мкА. За допомогою цифрового приладу Щ-302 реєструється падіння напруги на термометрі й вводиться в комп'ютер через блок сполучення «КАМАК». Комп'ютер, в свою чергу, використовуючи калібрувальну криву $R(T)$, розраховує поточне значення температури. У разі необхідності стабілізація певного значення температури здійснюється за допомогою програмно керованого пропорціонально-інтегрально-диференціального регулятора зі зворотним зв'язком, що застосовується в автоматичних системах управління для підтримки заданого значення параметра. В гелієвій області температур точність підтримки становить $\sim 0,05$ К.

За допомогою нагрівача з константанового дроту, розташованого на тримачі зразка 6, здійснюється підвищення температури. Опір нагрівача становить ~ 200 Ом.

Магнітне поле аж до 55 кЕ створюється за допомогою надпровідного соленоїда 5. Поточне значення магнітного поля розраховується на комп'ютері й виводиться на екран монітора в режимі реального часу. Живлення соленоїда здійснюється джерелом струму, який керується “програмно”.

З метою отримання безперервних експериментальних залежностей використовується автоматизована система збору й обробки інформації, заснована на базі персонального комп'ютера. Одержані дані відображаються у вигляді графіків в режимі реального часу.

2.5. Експериментальні зразки та їх підготовка до акустичних досліджень

В роботі досліджувалися монокристали рідкісноземельних боратів – фероборат тербію $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, фероборат гольмію $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та алюмоборат гольмію $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Монокристали були вирощені в Інституті фізики імені Л. В. Киренського Сибірського відділення РАН з розчину-розплаву на основі тримолібдату вісмуту ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) на затравках за методикою, описаною в роботі [57].

Досліджувані кристали мають тригональну структуру, що належить до просторової групи симетрії $R32 (D_3^7)$ з трьома формульними одиницями в елементарній комірці ($Z = 3$) [29].

У кристалі $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ спостерігався структурний ФП 1 роду, температура якого за різними даними визначалася як 192 К, 198 К або 241 К [17], [30]. В результаті структурного ФП змінюється група симетрії кристала $R32 \rightarrow P3_121$ без зміни точкової групи. Параметри елементарної комірки кристала $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при кімнатній температурі: $a = 9.552 \text{ \AA}$, $c = 7.573 \text{ \AA}$ [31].

У кристалі $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ також спостерігався структурний ФП перехід з групи $R32$ у групу $P3_121$. Температура переходу залежить від технології вирощування кристалів. Для монокристалів, які були вирощені з розчину-розплаву, перехід відбувається при $T_S \sim 360 \text{ К}$ [34], в результаті якого просторова група симетрії змінюється. Параметри елементарної комірки кристала $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при кімнатній температурі: $a = 9.531 \text{ \AA}$, $c = 7.555 \text{ \AA}$ [37].

У кристалі $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ просторова група симетрії $R32$ зберігається при будь-яких температурах. Параметри елементарної комірки кристала $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при кімнатній температурі: $a = 9.293 \text{ \AA}$, $c = 7.240 \text{ \AA}$ [58].

Вирощені монокристали досягали розмірів близько 10-12 мм. За формою вони представляли собою гексагональні призми з верхівкою, що нагадує тригранну піраміду. На рис. 2.7, як приклад, зображені вирощені на затравках монокристали $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [57].



Рис. 2.7. Монокристали $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вирощені на затравках [57].

З монокристалів довільної форми вирізалися досліджувані зразки і орієнтувалися за допомогою рентгенівської зйомки методом Лауе на установці УРС-60. Точність орієнтування складала $\sim 1^\circ$. Далі зразки притиралися на алмазному порошку для досягнення плоскопаралельності робочих граней, яка контролювалася оптиметром.

Грані зразків були ортогональні головним кристалографічним напрямкам. Як правило, вони мали форму, що з виду нагадує прямокутний паралелепіпед.

З монокристалу $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ були виготовлені два експериментальні зразки з характерними розмірами $1,97 \times 1,02 \times 0,46$ мм (зразок 1) та $2,44 \times 4,8 \times 2,75$ мм (зразок 2) (відповідно вздовж осей x , y , z).

Зразки монокристала $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ мали характерні розміри $1,61 \times 1,65 \times 1,63$ мм (зразок 1) та $3,65 \times 2,04 \times 1,78$ мм (зразок 2).

Зразки монокристала $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ мали характерні розміри: $3,61 \times 3,17 \times 2,77$ мм (зразок 1) та $4,33 \times 3,28 \times 1,08$ мм (зразок 2).

На рис. 2.8 зображений принцип встановлення зразка в тримач. В експериментах для додаткового розділення звукових мод використовували лінії

затримки (ЛЗ) 2 з германію або молібдену. Датчик 1, що був виготовлений з п'єзоелектричного матеріалу ніобату літію (LiNbO_3), кріпився до кожної з ЛЗ. Між двома ЛЗ розміщували зразок 4. Також між ЛЗ, навколо зразка, поміщали кільце з латуні 3, яке було виготовлено за розміром досліджуваного зразка. Кільце 3 забезпечувало стійкість конструкції, а також дозволяло уникнути руйнування зразка при його затиску між масивними лініями затримки. Разом зі зразком кільце притиралося на алмазному порошку.

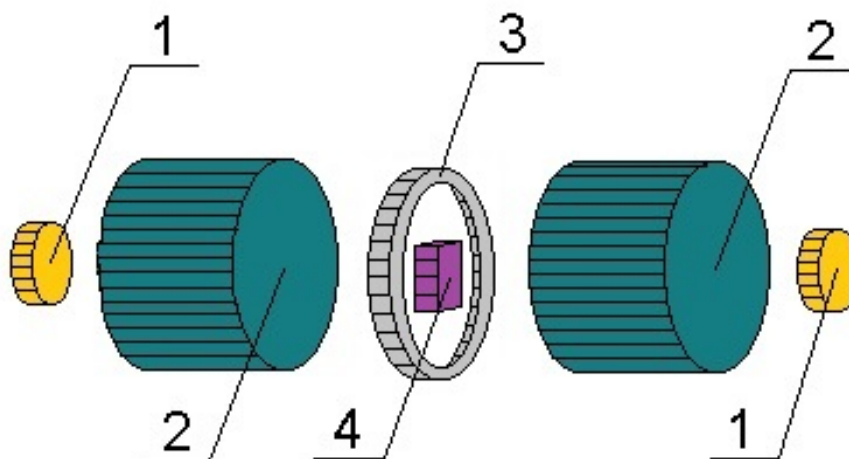


Рис. 2.8. Схема монтажу зразка: 1 – п'єзоперетворювачі, 2 – лінії затримки, 3 – підтримуюче латунне кільце, 4 – зразок.

Для роботи у температурному інтервалі 1,7-120 К з метою забезпечення акустичного контакту між лініями затримки, зразком і п'єзоперетворювачами з ніобату літію використовували гідрофобізуючу кремнійорганічну рідину (ГКЖ-94), яка твердіє при температурах приблизно 110-120 К.

2.6. Висновки до розділу 2

Для успішного вирішення завдань, поставлених в дисертаційній роботі використовувався метод одночасного вимірювання фази та амплітуди високочастотного сигналу, за допомогою якого проводилися дослідження

температурних та магнітопольових залежностей відносних змін швидкості й поглинання звуку. Також в розділі наведено опис високоточної методики визначення швидкостей звуку в зразках субміліметрового розміру. Представлено метод акустоелектричної трансформації, у відпрацюванні якого автор брав безпосередню участь. Описано конструкцію кріостата та термометрію вимірювальної установки. Надано опис процедури підготовки зразків до акустичних досліджень.

РОЗДІЛ 3.

МОДУЛІ ПРУЖНОСТІ ТА П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИЙ МОДУЛЬ

TbFe₃(BO₃)₄, HoFe₃(BO₃)₄ та HoAl₃(BO₃)₄

Даний розділ присвячений визначенню швидкостей звуку, розрахунку компонент тензорів модулів пружності та п'єзоелектричних тензорів в монокристалах TbFe₃(BO₃)₄, HoFe₃(BO₃)₄ та HoAl₃(BO₃)₄.

3.1. Пружні та п'єзоелектричні модулі TbFe₃(BO₃)₄, HoFe₃(BO₃)₄, HoAl₃(BO₃)₄.

Пружні і п'єзоелектричні модулі є важливими технічними параметрами, які характеризують пружні властивості досліджуваних сполук.

Виявилось, що інтенсивність п'єзоелектричної взаємодії в РЗ боратах доволі сильна, що дозволило з даних про швидкості звуку отримати не тільки величини модулів пружності, але й значення п'єзомодулів.

Тензор Крістофеля визначає взаємозв'язок пружних констант і швидкостей пружних хвиль. Компоненти тензора Крістофеля перенормує п'єзоелектрична взаємодія. Його елементи в загальному випадку можна записати в такому вигляді [56], [59]:

$$\Lambda_{ik} = C_{ilkm} n_l n_m + 4\pi \frac{(e_{l,mi} n_l n_m)(e_{p,qk} n_p n_q)}{\epsilon_{rs} n_r n_s}, \quad (3.1)$$

де C_{ilkm} – матриця (тензор) модулів пружності, $e_{l,mi}$ – тензор п'єзоелектричних модулів, що пов'язує поляризацію з деформацією, яка її викликає ($P_i = e_{i,kl} u_{kl}$), n_i – направляючі косинуси вектора хвильової нормалі, ϵ_{rs} – тензор діелектричної проникності. У (3.1) зв'язок означає, що якщо для декількох напрямів хвильової нормалі виміряти швидкості звукових коливань, то можна відновити усі елементи тензорів – і модулі пружності, і п'єзомодулі.

РЗ борати відносяться до класу D_3 , у якому від нуля відмінні п'ять елементів п'єзоелектричного тензора, з яких лише два лінійно незалежні [56]. За нотацією Фогта це:

$$e_{11} = -e_{12} = -e_{26}, \quad e_{14} = -e_{25}. \quad (3.2)$$

Для знаходження всіх компонентів тензорів Λ та e потрібно виміряти швидкості звуку при хвильовій нормалі, направленій уздовж осі x ($x \parallel C_2$) та у площині yz ($z \parallel C_3$).

Матричне рівняння Крістофеля в першому випадку ($n_1 = 1$) має такий вигляд:

$$\begin{pmatrix} \rho s^2 - C_{11} - \frac{4\pi e_{11}^2}{\epsilon_{11}} & 0 & 0 \\ 0 & \rho s^2 - C_{66} & -C_{14} \\ 0 & -C_{14} & \rho s^2 - C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} = 0, \quad (3.3)$$

тобто п'єзоактивна лише поздовжня мода в такій геометрії.

В другому випадку, коли хвильова нормаль направлена у площині yz ($n_1 = 0$), рівняння Крістофеля має вигляд:

$$\begin{pmatrix} \rho s^2 - (C_{66}n_2^2 + C_{44}n_3^2 + 2n_2n_3C_{14}) - \frac{4\pi(e_{11}n_2^2 + e_{14}n_2n_3)^2}{\epsilon_{11}n_2^2 + \epsilon_{33}n_3^2} & 0 & 0 \\ 0 & \rho s^2 - (C_{11}n_2^2 + C_{44}n_3^2 - 2n_2n_3C_{14}) & C_{14}n_2^2 - (C_{13} + C_{44})n_2n_3 \\ 0 & C_{14}n_2^2 - (C_{13} + C_{44})n_2n_3 & \rho s^2 - (C_{44}n_2^2 + C_{33}n_3^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} = 0 \quad (3.4)$$

П'єзоактивною модою буде лише поперечна мода з поляризацією, паралельно осі C_2 , за винятком виродженого випадку ($n_3 = 1$). Всі моди неп'єзоактивні при $\mathbf{q} \parallel \mathbf{z}$.

Тензор модулів пружності тригональної групи D_3 містить шість незалежних компонент: $C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, C_{13}$ та C_{14} . Значення модуля C_{13} не обчислювалося, оскільки виявилось неможливим провести вимірювання необхідних швидкостей звуку в досліджуваних зразках. Їх геометричні розміри

не дозволили зробити робочі поверхні, перпендикулярними до напрямку [101] в кристалі.

Процедура знаходження пружних модулів та п'єзоелектричного модуля для просторової групи симетрії $R32$ була частково описана в [45]. В даній роботі вона представлена більш детально.

Вимірювальний алгоритм визначення модулів пружності та п'єзомодуля виглядає наступним чином:

1) З швидкостей s поздовжнього і поперечного звуку для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{z}$ ($n_3 = 1$) визначають модулі C_{33} та C_{44} (3.4).

З (3.4) витікає остаточний вид формул для розрахунку модулів C_{33} та C_{44} .

Модуль C_{33} знаходять за формулою:

$$C_{33} = \rho \cdot s_{zz}^2, \quad (3.5)$$

де ρ – рентгенівське значення густини, s_{zz} – швидкість поздовжнього звуку для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{z}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{z}$. (Перший індекс відповідає напрямку поширення коливань, а другий індекс – орієнтації зміщення на збуджуючому інтерфейсі.)

Модуль C_{44} знаходять за формулою:

$$C_{44} = \rho \cdot s_{zx}^2, \quad (3.6)$$

де s_{zx} – швидкість поперечного звуку для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{z}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$.

2) Якщо відома величина C_{44} швидкості квазіпоздовжньої й квазіпоперечної мод при $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}$ ($n_2 = 1$), то можливо знайти C_{11} та $|C_{14}|$ (3.4).

Кінцева формула для розрахунку модуля C_{11} виводиться з виразу (3.4) та має вигляд:

$$C_{11} = \rho \cdot (s_{yy}^2 + s_{yz}^2) - C_{44}, \quad (3.7)$$

де s_{yy} – швидкість поздовжнього звуку для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{y}$; s_{yz} – швидкість поперечного звуку для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{z}$.

Остаточна формула для розрахунку модуля $|C_{14}|$ має вигляд:

$$|C_{14}| = C_{44} \cdot \sqrt{\left(1 - \frac{s_{yz}^2}{s_{zy}^2}\right) \left(\frac{s_{yy}^2}{s_{zy}^2} - 1\right)}, \quad (3.8)$$

де s_{yz} – швидкість поперечного звуку для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{z}$; s_{zy} – швидкість поперечного звуку для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{z}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{y}$; s_{yy} – швидкість поздовжнього звуку для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{y}$.

3) Зі швидкості поздовжньої моди для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{x}$ (якщо відомі C_{11} та ϵ_{xx}), знаходять значення п'єзомодуля e_{11} (3.3).

Для знаходження значення п'єзомодуля e_{11} рівняння (3.3) можливо записати у вигляді [56]:

$$\frac{4\pi e_{11}^2}{\epsilon\rho} = s_{L[100]}^2 - s_{QL[010]}^2 + s_{T[001]}^2 - s_{QT[010]}^2, \quad (3.9)$$

де ρ – рентгенівське значення густини, ϵ – діелектрична проникність, s – швидкість; L , QL , T , QT – поздовжня, квазіпоздовжня, поперечна, квазіпоперечна моди відповідно.

З виразу (3.9) формула для розрахунку п'єзомодуля e_{11} має вигляд:

$$e_{11} = \sqrt{\frac{\epsilon\rho}{4\pi} \cdot (s_{xx}^2 - s_{yy}^2 + s_{zy}^2 - s_{yz}^2)}, \quad (3.10)$$

де ϵ – діелектрична проникність, s_{xx} – швидкість поздовжнього звуку для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{x}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$; s_{yy} – швидкість поздовжнього звуку для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{y}$; s_{zy} – швидкість поперечного звуку для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{z}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{y}$; s_{yz} – швидкість поперечного звуку для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{z}$.

4) Величину C_{66} , і відповідно, C_{12} , знаходять зі швидкості поперечної моди при $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}$ та знаючи значення п'єзомодуля e_{11} .

Модуль C_{12} визначають за формулою:

$$C_{12} = C_{11} - 2C_{66}. \quad (3.11)$$

З рівняння (3.3) випливає формула для розрахунку модуля C_{66} :

$$C_{66} = \rho \cdot s_{yx}^2 - \frac{4\pi e_{11}^2}{\varepsilon}, \quad (3.12)$$

де e_{11} – п'єзомодуль, ε – діелектрична проникність, s_{yx} – швидкість поперечного звуку для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$.

Абсолютні значення швидкостей звуку s були виміряні на установці, описаній в розділі 2.1 при температурі рідкого азоту ($T \sim 77$ К) на частотах ~ 55 МГц з використанням “ноніусної” методики вимірювань, яка детально описана у розділі 2.2 даної роботи.

В табл. 3.1 представлені результати вимірювань. Тут L – чисто поздовжня, T – чисто поперечна, QL – квазіпоздовжня, QT – квазіпоперечна моди. Вектори зміщень при $\mathbf{q} \parallel [010]$ в QL - й QT - модах лежать у площині (100), а вектор зміщень у T -моді є ортогональним до цієї площині.

Таблиця 3.1

**Абсолютні значення швидкостей звуку (10^5 см/с),
виміряні при 77 К в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$**

$\mathbf{q} \parallel$	[001]		[100]	[010]		
Мода	L	T	L	QL	QT	T
$\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$	6,36	3,51	8,09	8,08	3,33	4,32
$\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$	6,69	3,65	8,2	8,14	3,4	4,3
$\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$	7,46	4,03	9,70	9,61	3,95	4,88

Похибка вимірювань поздовжніх швидкостей $\pm 0,5\%$. Найбільш ймовірні значення поперечних швидкостей наведені в табл. 3.1, їх похибка вимірювань складає $\pm 1\%$, проте в зв'язку з можливою помилкою у знаходженні повного числа довжин хвиль, які укладаються на довжині зразка, можлива похибка $\sim 5\%$. Основний внесок в похибку дає систематична помилка. Фазо-частотна характеристика (ФЧХ) досліджуваного зразка здійснюється відніманням з ФЧХ сандвічу, що складається зі зразка й двох ліній затримки, ФЧХ лише ліній

затримки. Однак у формуванні різницевої ФЧХ бере участь “зайвий” шар акустичної зв’язуючої рідини ГКЖ, що не компенсується процедурою віднімання. Товщина шару $\sim 1,5\text{-}2$ мкм, але оскільки швидкість звуку в затверділій ГКЖ приблизно в три рази нижче, то це й призводить до можливої систематичної похибки.

Модуль $|C_{14}|$ визначався за формулою (3.8). Тому його точність визначення невисока. Надійне виконання в експериментах необхідної умови $s_{yz}/s_{zy} < 1$ підтверджує заявлену точність вимірювальної процедури.

Результати розрахунків модулів пружності та п’єзомодуля для РЗ боратів $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ представлені в табл. 3.2. Для кристалів $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ результати представлені в порівнянні з теоретичним розрахунком з роботи [53].

Таблиця 3.2

**Модулі пружності (ГПа) та п’єзомодуль (Кл/м²) в
 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$**

Модуль	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{14}	e_{11}
$\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ Наші данні	301,72	190,52	58,03	139	38,05	1,4±0,3
$\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ Наші данні	291,5	202,3	60,2	149,1	43,7	1,48±0,2
$\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ Наші данні	409	248	72	217	31±5	1,56±0,2
$\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ Розрахунок [53]	370	159	68	125	30	0,99
$\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ Розрахунок [53]	395	173	64	131	10	1,75

При розрахунках компонент тензорів модулів пружності та п'єзоелектричних модулів використовувалися відповідні виміряні швидкості звуку, а також рентгенівські значення густини ρ та діелектричної проникності ϵ .

Для $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ $\rho = 4,71 \text{ г/см}^3$ та $\epsilon = 33,7$ [32].

Для $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ $\rho = 4,52 \text{ г/см}^3$ та $\epsilon = 20$ [38].

Для $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ $\rho = 4,46 \text{ г/см}^3$ та $\epsilon = 26$ [60].

Аналізуючи значення компонент тезора пружних модулів, можна зробити висновок, що кристали характеризуються підвищеною жорсткістю по відношенню до деформацій розтягування-стиснення в базисній площині.

Слід відзначити, що отримані нами дані щодо пружних та п'єзоелектричних констант в сполуках, які вивчалися, знаходяться у якісному узгодженні з результатами розрахунків, представлених в [53].

Значення п'єзомодуля e_{11} визначалось за формулою (3.10). Точність п'єзомодуля e_{11} можливо оцінити в $\sim 10\%$ і вона визначалась, здебільшого, співвідношенням швидкостей поздовжніх мод та похибками їх визначення.

Чисельно величини п'єзомодуля e_{11} для сполук, що досліджувалися, не дуже відрізняються від відповідних величин для фероборатів $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\sim 1,4 \pm 0,3 \text{ Кл/м}^2$) та $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\sim 1,4 \pm 0,3 \text{ Кл/м}^2$) [45].

Для надійності зроблена оцінка шуканого п'єзомодуля в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ за допомогою порівняння потенціалів, збуджуваних однією і тією ж деформацією в α -кварці й досліджуваному зразку. З урахуванням геометричних факторів отримано практично ідентичний результат $e_{11} \sim 1,6 \pm 0,2 \text{ Кл/м}^2$. У цих вимірюваннях розкид оцінок пов'язаний з невідтворюваністю характеристик акустичних склеювань.

Варто відзначити, що значення п'єзомодуля в параелектричній фазі фероборатів самарію й неодиму, а також для досліджуваних РЗ боратів на порядок перевищують відповідні значення для α -кварцу ($\sim 5 \cdot 10^4$ безрозмірна величина в системі СГСЕ [61]), що вказує на те, що інтенсивність

п'єзоелектричної взаємодії в РЗ боратах доволі висока. Отже, досліджувані монокристали $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та $HoAl_3(BO_3)_4$ можна рекомендувати для практичного використання.

3.2. Висновки до розділу 3

1. Вперше експериментально з доволі високою точністю (похибка $\sim 1 \div 3 \%$) були виміряні абсолютні швидкості звуку в монокристалічних зразках РЗ фероборатів $TbFe_3(BO_3)_4$ та $HoFe_3(BO_3)_4$, а також у РЗ алюмобораті $HoAl_3(BO_3)_4$.

2. Вперше визначено основні компоненти тензорів модулів пружності для монокристалів $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та $HoAl_3(BO_3)_4$. Виявлено, що вони характеризуються підвищеною жорсткістю по відношенню до деформацій розтягування-стиснення в базисній площині.

3. Вперше отримано значення п'єзоелектричних модулів для монокристалів $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та $HoAl_3(BO_3)_4$, які виявилися доволі великими, отже досліджувані монокристали $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та $HoAl_3(BO_3)_4$ можна рекомендувати для практичного використання.

РОЗДІЛ 4.

ПРУЖНІ ТА МАГНІТОПРУЖНІ ЕФЕКТИ У ФЕРОБОРАТІ ТЕРБІЮ

Наявність зв'язку між електричною, магнітною і пружною підсистемами фероборатів призводить до виникнення мультифероелектричних ефектів, які яскраво проявляються в околицях фазових перетворень, в результаті яких властивості кристала можуть суттєво змінюватися.

Даний розділ присвячено дослідженню пружних та магнітопружних властивостей фероборату тербію при низьких температурах та виявленню особливостей поведінки пружних характеристик кристала поблизу структурного та магнітних фазових переходів.

4.1. Спонтанні фазові перетворення в $TbFe_3(VO_3)_4$

При зниженні температури від 300 К в температурних залежностях швидкостей як поздовжніх, так і поперечних акустичних мод в околиці 200 К спостерігаються особливості типу стрибків, що свідчить про наявність в цій сполучі структурної трансформації. Температури спостереження особливостей залежать від напрямку температурної розгортки і відрізняються приблизно на 1 К. Значення критичної температури $T_s = 201$ К було визначено, як середнє значення між температурами спостереження особливостей при нагріванні та охолодженні.

Приклади температурних залежностей для поздовжніх швидкостей, що відповідають акустичним модам C_{11} і C_{33} , представлені на рис. 4.1 та рис. 4.2.

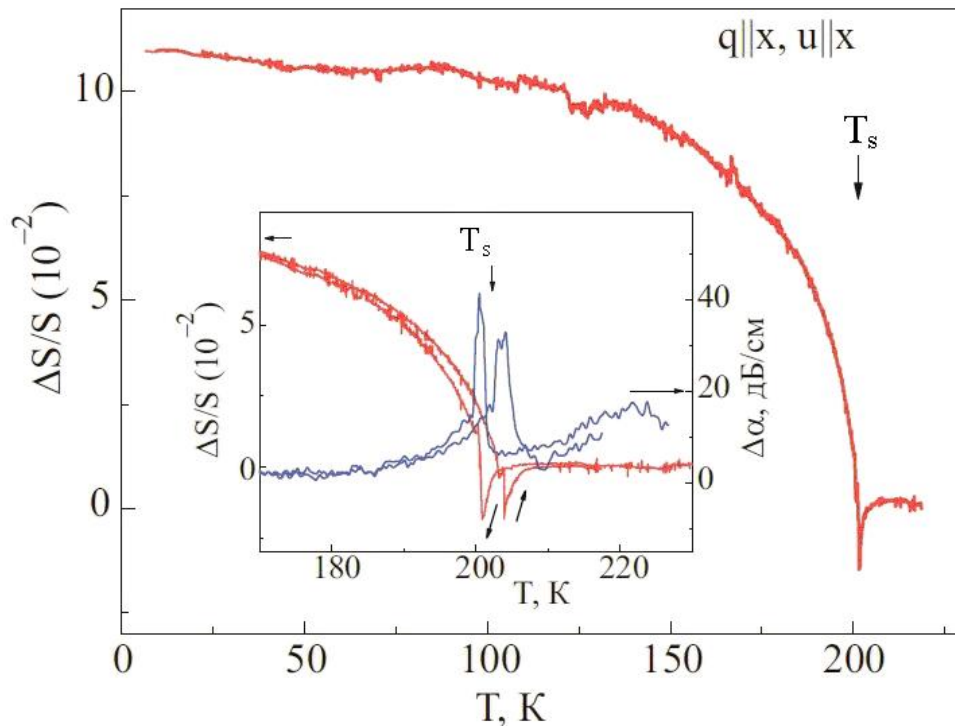


Рис. 4.1. Температурна залежність поведінки швидкості і поглинання поздовжньої акустичної моди C_{11} ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{x}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$).

Стрибкоподібна поведінка як поздовжніх, так і поперечних акустичних мод в околі T_s , а також наявність температурного гістерезису дозволяють класифікувати цю трансформацію як структурний ФП першого роду. Наш висновок добре узгоджується з відомими даними про те, що в цій сполуці дійсно реалізується подібний ФП. Значення критичної температури переходу, отримане в нашому експерименті, дещо відрізняється від літературних даних (192 К, 198 К і 241 К [17], [30]) і, може бути пояснено відмінностями в способах вирощування монокристалів.

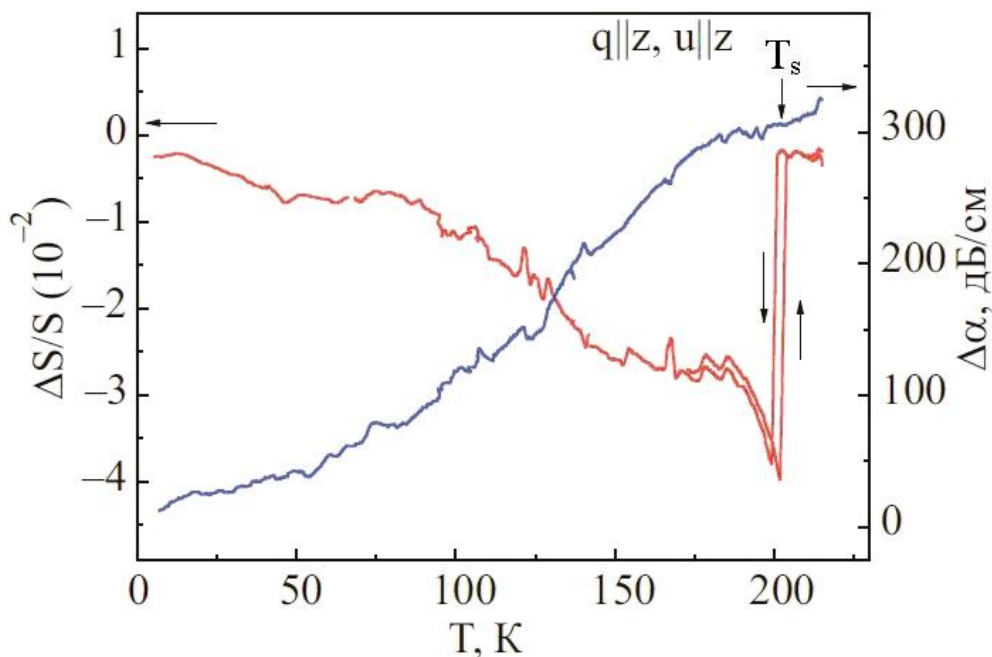


Рис. 4.2. Температурна залежність поведінки швидкості і поглинання поздовжньої акустичної моди C_{33} ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{z}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{z}$).

При подальшому зниженні температури, аж до найнижчої температури експерименту 1,7 К, більшість поздовжніх і поперечних акустичних мод демонструють типову для твердих тіл температурну поведінку без будь-яких аномалій.

Виняток складають температурні залежності швидкостей і поглинання акустичних мод ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{x}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{z}$) і ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{z}$), де \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} – орти в напрямку відповідних осей. Ці моди при температурі $T_N = 40$ К демонструють слабкі особливості, які можна трактувати як злами (або слабкі стрибки, накладені на температурний хід) (див., наприклад, рис. 4.3). Інформація про те, що при цій температурі в сполуці $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ (згідно з даними магнітних вимірювань [31]) відбувається перехід в антиферомагнітний впорядкований стан дозволяє співвіднести спостережувані особливості в швидкості та поглинанні саме з точкою Нееля.

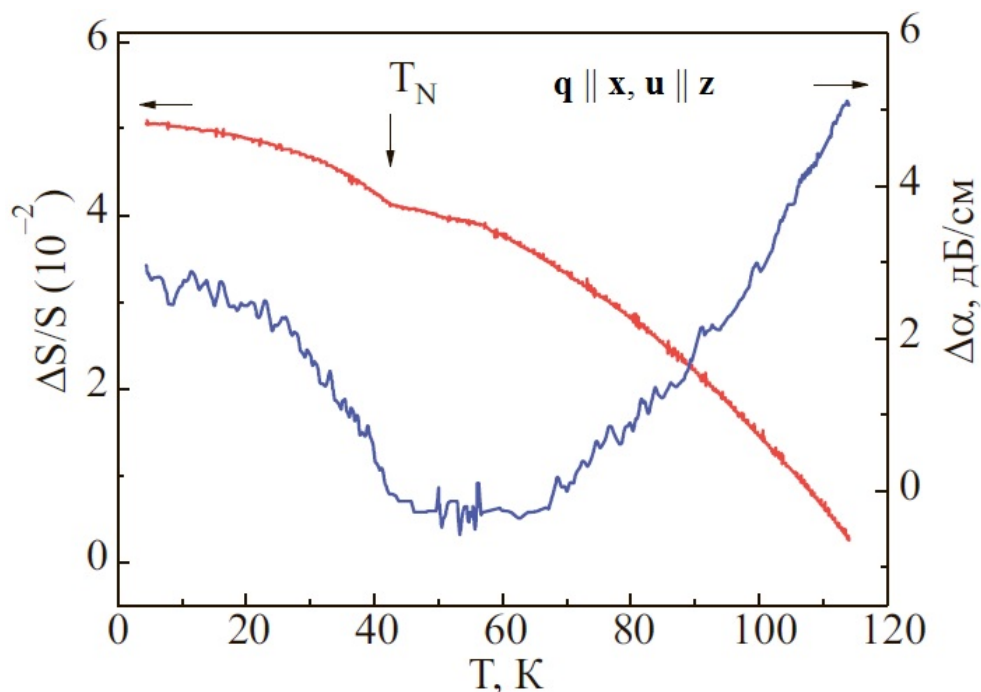


Рис. 4.3. Температурна залежність поведінки швидкості і поглинання поперечної акустичної моди ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{x}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{z}$).

4.2. Магнітоіндукований фазовий перехід в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Магнітопольова поведінка швидкості та поглинання звуку вивчалася при фіксованих значеннях температури в діапазоні напруженостей від 0 до 50 кЕ при наступних напрямках зовнішнього магнітного поля H :

1. $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ – поле прикладалося уздовж осі симетрії третього порядку C_3 . Нагадаємо, що згідно з даними по дифракції нейтронів [31], в феробораті тербію нижче точки магнітного впорядкування формується колінеарна антиферомагнітна структура з анізотропією типу “легка вісь”. Напрямок осі легкого намагнічування співпадає з напрямком осі симетрії третього порядку C_3 .

2. $\mathbf{H} \perp \mathbf{z}$ – поле прикладалося в базисній площині $xу$.

3. Поле відхилялося від осі \mathbf{z} в площинах zx або zy на фіксований кут.

У випадку, коли вектор \mathbf{H} лежить в базисній площині, швидкість і поглинання звуку не відчувають ніяких аномалій аж до максимального в нашому експерименті значення поля $H \sim 50$ кЕ.

У разі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ всі досліджувані поперечні швидкості звуку при певному значенні магнітного поля H_{SF} (значення H_{SF} залежить від температури), зазнають стрибкоподібного зменшення (величина стрибка від 0,2 % до 3 % для різних мод). Стрибок в швидкості звуку супроводжується аномалією в поглинанні.

Приклади магнітопольових залежностей швидкості і поглинання поперечних звукових хвиль представлені на рис. 4.4 – 4.6, рис. 4.8.

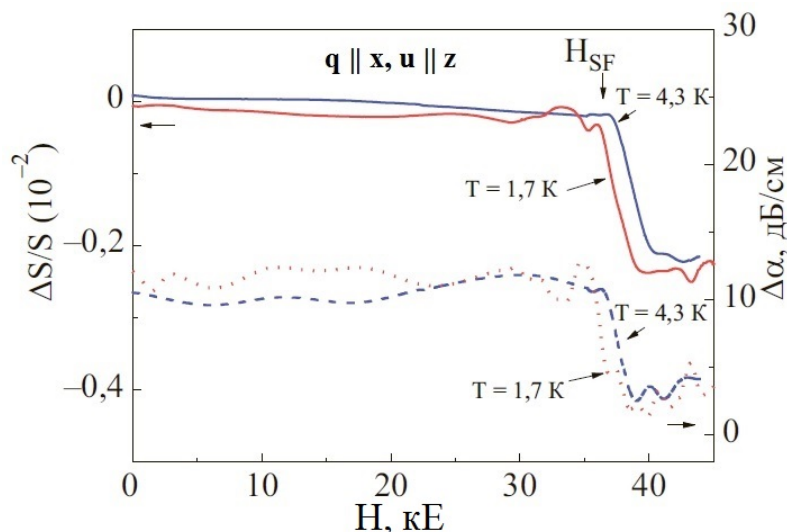


Рис. 4.4. Магнітопольова залежність поведінки швидкості (суцільні криві) і поглинання (пунктир) акустичної моди ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{x}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{z}$) при температурах 1,7 К і 4,3 К, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$.

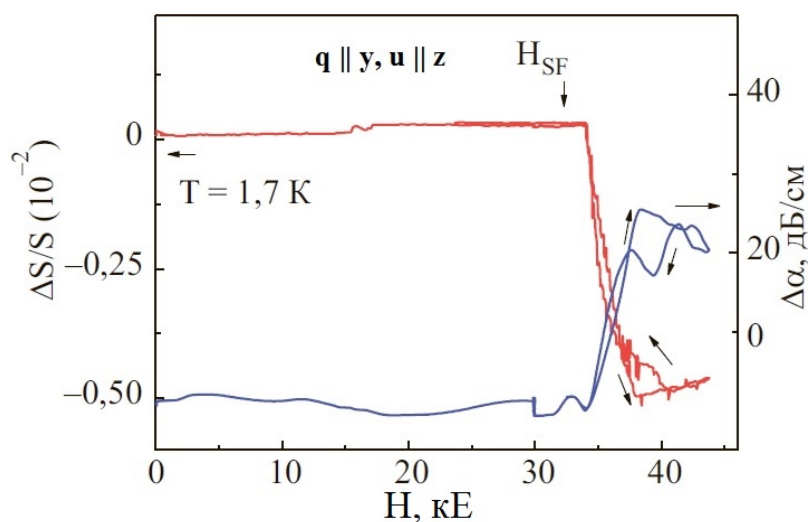


Рис. 4.5. Магнітопольова залежність швидкості і поглинання акустичної моди ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{z}$) при температурі 1,7 К, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$.

Підвищення температури практично не змінює величину стрибка в швидкості й призводить до зміщення особливості в сторону більших полів (рис. 4.4, рис. 4.6).

Аномалії в акустичних характеристиках супроводжують гістерезисні явища в полях, значення яких перевищує критичне поле спін-флоп переходу. Найбільш яскраво гістерезисну поведінку як для швидкості, так і для поглинання, демонструють моди C_{44} та C_{66} (рис. 4.6, рис. 4.8).

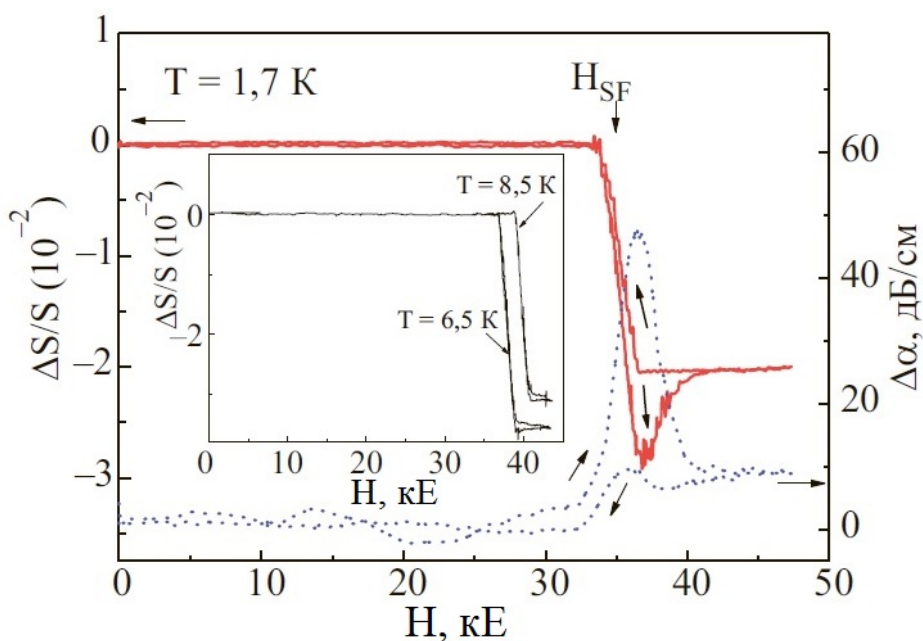


Рис. 4.6. Магнітопольова залежність швидкості (суцільні криві) і поглинання (пунктир) акустичної моди C_{44} ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{z}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$) при температурі 1,7 К, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$. На вставці – магнітопольова залежність швидкості цієї ж звукової моди при температурах 6,5 К і 8,5 К.

Швидкості поздовжніх акустичних мод також демонструють особливості (стрибки менш 0,1 %) в магнітопольових залежностях при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ (Рис. 4.7) при відповідних критичних значеннях магнітного поля та температури. Але, на відміну від поперечних мод, масштаб цих аномалій набагато менший.

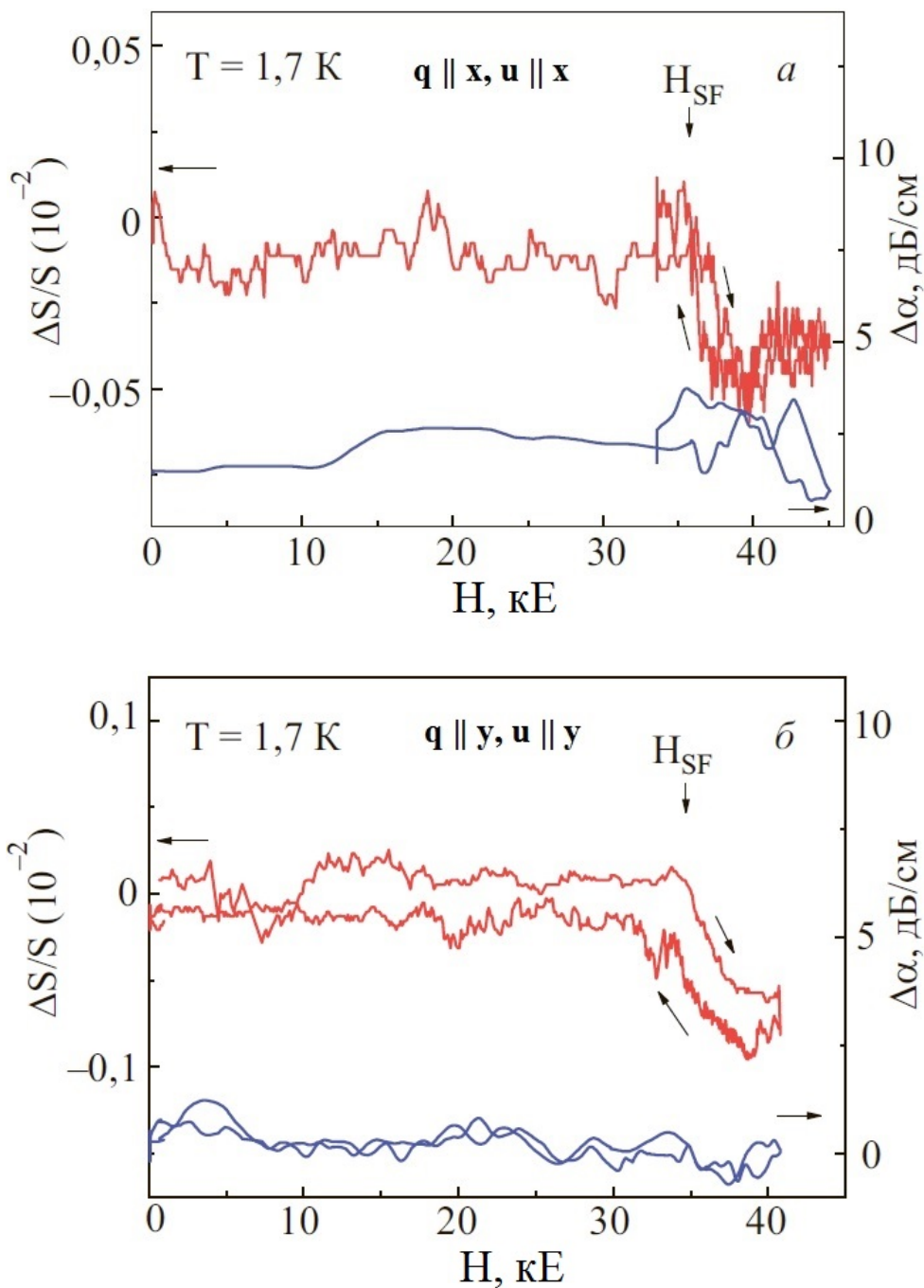


Рис. 4.7. Магнітопольові залежності швидкості і поглинання поздовжніх акустичних мод: а) ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{x}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$) при температурі 1,7 К, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$; б) ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{y}$) при температурі 1,7 К, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$.

Аналізуючи значення критичних полів спостережуваних нами особливостей в поведінці звукових мод і відповідні їм температури, ми з'ясували, що вони добре узгоджуються зі значеннями полів і температур, в

яких, згідно з даними магнітних вимірювань [31], в сполуці $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ реалізується спін-переорієнтаційний ФП типу спін-флоп.

Таким чином, можна зробити висновок, що ФП суто магнітної природи призводить до істотних змін пружних характеристик тербієвого фероборату. Тобто в досліджуваній сполуці існує сильний зв'язок між магнітною та пружною підсистемами, а магнітопружна взаємодія робить суттєвий внесок в енергію кристала.

З метою визначити діапазон кутів між віссю легкого намагнічування та зовнішнім магнітним полем, в якому фазовий спін-флоп перехід відбувається як ФП першого роду, була досліджена магнітопольова поведінка акустичних характеристик кристалу в магнітному полі, відхиленому від напрямку “легкої” осі.

На рис. 4.8 представлені магнітопольові залежності швидкості та поглинання поперечної акустичної моди, які були зареєстровані при фіксованій температурі при різних кутах відхилення напрямку зовнішнього магнітного поля від осі z . Значення кута відхилення змінювалося з кроком 3° в діапазоні $0^\circ - 15^\circ$.

Як видно з рис. 4.8, гістерезис в поведінці швидкості та поглинання звуку зберігається при відхиленні поля від напрямку осі z на кути $\varphi \leq 15^\circ$. З ростом кута стрибкоподібний характер аномалій у швидкості зберігається, зменшується тільки величина стрибка (рис. 4.8 а). При кутах $\varphi > 15^\circ$ гістерезисні явища практично зникають. Що стосується поведінки поглинання звуку, то при збільшенні кута відхилення вигляд особливості істотно змінюється, починаючи з малих значень кута (рис. 4.8 б).

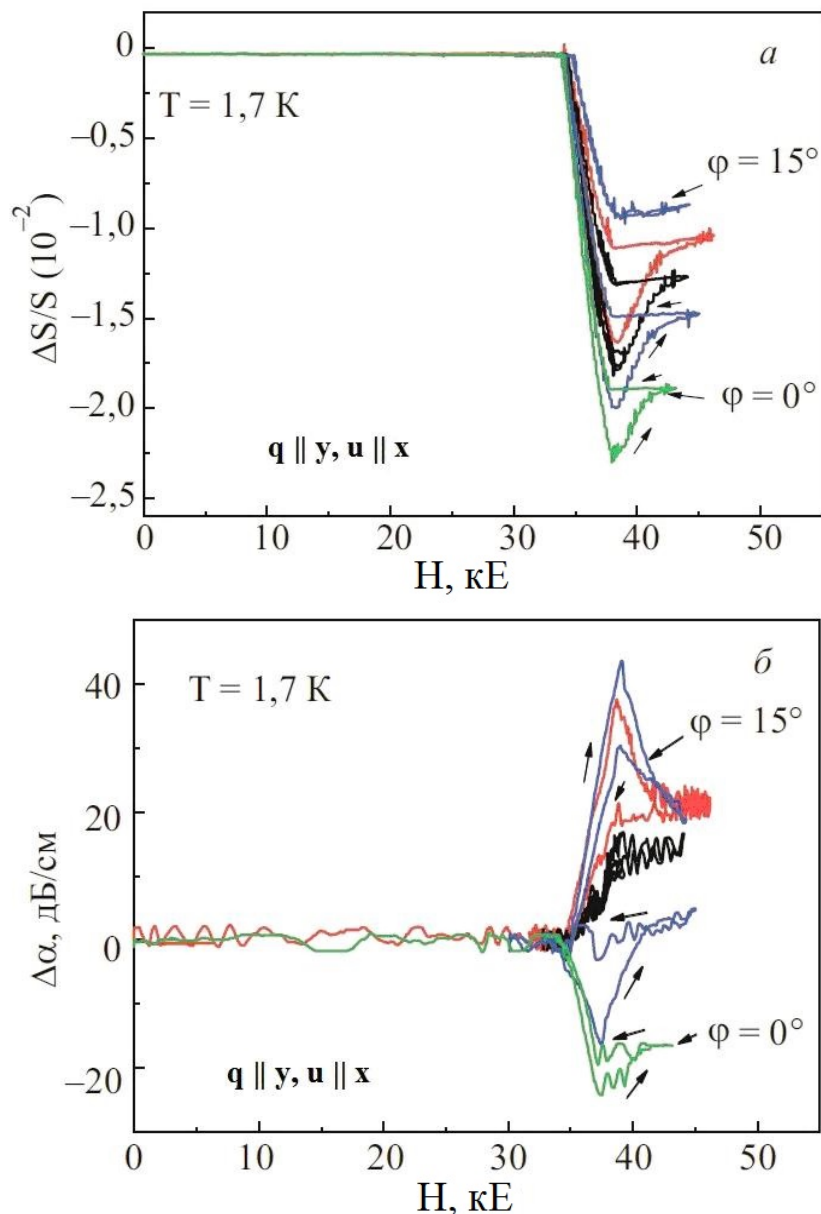


Рис. 4.8. Магнітопольова залежність а) швидкості і б) поглинання акустичної моди C_{66} ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$) при температурі 1,7 К при кутах ϕ відхилення напрямку зовнішнього магнітного поля від осі z , що змінюються з кроком 3° в діапазоні $0^\circ - 15^\circ$.

Таким чином, було визначено критичне значення $\phi_{cr} \approx 15^\circ$ кута фазового спін-флоп переходу. Тобто перекидання підграток одновісного антиферомагнетика (ФП типу спін-флоп) відбувається як ФП першого роду лише в діапазоні кутів відхилення зовнішнього поля від напрямку “легкої” осі $\phi < \phi_{cr}$. При $\phi > \phi_{cr}$ втрачається відмінність між антиферомагнітною та спін-флоп

фазами. Спостереження гістерезису (тобто переходу першого роду) для малих кутів відхилення напрямку магнітного поля від осі z знаходиться у відповідності з результатами теоретичних розглядів роботи [62].

Гістерезисні явища, які спостерігалися в поведінці деяких поперечних швидкостей звуку при $H > H_{SF}$ (рис. 4.6, рис. 4.8), можна пояснити наявністю доменної структури в проміжному стані досліджуваного антиферромагнетика [63]. Магнітооптичні дослідження монокристала фероборату тербію також виявили наявність доменної структури в проміжному стані в області спін-флоп переходу [64].

4.3. Феноменологічна інтерпретація

Виміряні нами зміни швидкостей звуку і поглинання пов'язані з магнітною та пружною підсистемами досліджуваної речовини. У феробораті тербію магнітна підсистема складається з іонів заліза й іонів тербію.

Магнітні взаємодії в досліджуваній речовині можна класифікувати по їх силі в порядку убутання. Головною взаємодією, що визначає наявність магнітного порядку в системі, є обмінна взаємодія іонів заліза між собою. Іони заліза і тербію взаємодіють між собою за допомогою слабшого $f-d$ обміну. Що ж стосується релятивістських взаємодій, то іони заліза в феробораті при низьких температурах знаходяться в синглетному орбітальному стані, тому одноіонна магнітна анізотропія для цих іонів дуже мала. Для іонів тербію, навпаки, сильний спін-орбітальний зв'язок призводить до суттєвої магнітної анізотропії типу “легка вісь”, спрямованої вздовж осі c кристала. Найбільш слабкою магнітною взаємодією в системі є магніто-дипольна взаємодія.

Магнітна підсистема в феробораті може взаємодіяти з пружною підсистемою за допомогою двох основних механізмів. По-перше, зміна положень немагнітного оточення магнітних іонів (лігандів) внаслідок взаємодії зі звуком може привести до зміни електричних полів лігандів, що, внаслідок спін-орбітального зв'язку, може змінити величину одноіонної магнітної

анізотропії іонів тербію. По-друге, взаємодія з пружною деформацією може привести до зміни ступеня перекриття хвильових функцій іонів, які беруть участь в обміні, що веде до зміни ефективних обмінних інтегралів між іонами заліза. Впливом звукових коливань на практично локальну обмінну взаємодію між іонами заліза і тербію, ймовірно, можна знехтувати в основному наближенні.

Проаналізуємо послідовно, як ці можливі механізми реалізуються в феробораті тербію, спираючись на результати наших вимірювань зміни швидкостей звуку і поглинання, як функції температури і зовнішнього магнітного поля.

Перший механізм, тобто вплив магнітопружної взаємодії на одноіонну магнітну анізотропію іонів тербію, був теоретично розглянутий в роботі [65], де досліджувалась можлива магнітострикція в фероборатах. Автори роботи [65] припустили наявність зв'язку між пружною підсистемою фероборатів і магнітною одноіонною анізотропією РЗ іонів. Відповідно до їх обчислень, ми повинні були б спостерігати найбільш сильні температурні зміни в швидкостях поздовжніх звукових мод C_{33} і C_{11} , а поперечні моди повинні змінюватися слабкіше. Однак, сильних змін для поздовжнього звуку, як передбачає теорія [65], експериментально не спостерігалось (рис. 4.1 – 4.2). Крім того, як видно з рис. 4.1 – 4.3, в передбаченому в [65] температурному діапазоні відносні зміни швидкостей поздовжніх і поперечних акустичних мод мають один порядок величини. Можливо автори роботи [65] використовували трохи завищені значення величин магнітопружного зв'язку коливань решітки з магнітною одноіонною анізотропією іонів тербію.

Теорія в [65] передбачає особливості і в магнітопольовій поведінці швидкостей звуку, пов'язані з одноіонною анізотропією рідкісноземельної підсистеми, але перш за все, в поздовжніх швидкостях звуку. Однак, в наших експериментах не спостерігалися істотні аномалії в магнітопольових залежностях поздовжніх швидкостей (рис. 4.7). Найбільш сильні зміни швидкостей звуку із зовнішнім магнітним полем спостерігалися для поперечних

звукових мод (рис. 4.4 – 4.6, рис. 4.8). Таким чином, результати експериментів говорять про те, що, зв'язок з одноіонною магнітною анізотропією рідкісноземельної підсистеми фероборату тербію не є основним механізмом впливу магнітної підсистеми на фононну підсистему цього кристала. Іншим можливим поясненням такої розбіжності теорії з експериментом може бути зв'язок з одноіонною анізотропією не акустичних, а оптичних коливань у досліджуваній системі.

Проаналізуємо тепер, як перенормування обмінних констант внаслідок звукових коливань може вплинути на поведінку швидкостей звуку і поглинання. Теоретично в загальному вигляді ця проблема вивчалася в роботі [66]. Там було показано, що зміна швидкості звукових коливань внаслідок перенормування констант обмінної взаємодії магнітної підсистеми має вигляд:

$$\Delta s = (\Delta s)_1 + (\Delta s)_2,$$

$$(\Delta s)_1 = -\left[\rho V s (g\mu_B)^4 q^2\right]^{-1} \left[2|g_0(\mathbf{q})|^2 (g\mu_B \langle S_0^z \rangle)^2 \chi_0^z + T \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} |g_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})|^2 (\chi_{\mathbf{k}}^{\alpha})^2 \right], \quad (4.1)$$

$$(\Delta s)_2 = -\left[2\rho V s (g\mu_B)^2 q^2 \right]^{-1} \left[h_0^2(\mathbf{q}) (g\mu_B \langle S_0^z \rangle)^2 + T \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} h_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{q}) \chi_{\mathbf{k}}^{\alpha} \right],$$

де коефіцієнти магніто-пружного зв'язку $g_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{q})$ даються формулою:

$$g_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{ji}} (e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{ji}} - 1) \mathbf{u}_{\mathbf{q}} \frac{\partial J_{ij}^{\alpha}}{\partial \mathbf{R}_i}, \quad (4.2)$$

а $h_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ визначається як:

$$h_{\mathbf{k}}^{\alpha} = \sum_j e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{ji}} (e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{ji}} - 1) (e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{ji}} - 1) \mathbf{u}_{\mathbf{q}} \mathbf{u}_{\mathbf{q}-1} \frac{\partial^2 J_{ij}^{\alpha}}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j}. \quad (4.3)$$

В цих формулах: V – об'єм кристалу; g – g -фактор; μ_B – магнетон Бора; J_{ij}^{α} – інтеграли обмінної взаємодії між вузлами i та j ; $\alpha = x, y, z$; \mathbf{R}_i – радіус-вектор вузла i ; \mathbf{R}_{ji} – вектор, що з'єднує вузли j та i ; \mathbf{q} – хвильовий вектор звукової хвилі (q – його модуль); $\mathbf{u}_{\mathbf{q}}$ – вектор поляризації звукової хвилі; $\langle S_0^z \rangle$ – усереднений

момент на один вузол; χ_0^α – однорідна магнітна сприйнятливість; χ_k^α – неоднорідна магнітна сприйнятливість.

З цих формул видно, що зміна величини швидкості звуку пропорційна квадрату намагніченості. Оскільки в критичному полі спін-переорієнтаційного переходу намагніченість системи змінюється стрибком, то, як видно з наших експериментів (див. рис. 4.4 – 4.6, рис. 4.8), і швидкості звукових коливань також зазнають стрибок магнітопольової залежності в цьому критичному полі.

З іншого боку, оскільки при $T = T_N$ намагніченість антиферромагнітної системи прямує до нуля, відповідно до формул (4.1) швидкості звуку виявляють дуже слабку особливість в цій точці, що і спостерігається в експерименті (див. рис. 4.3). З формул (4.2) та (4.3) випливає, що найбільші зміни швидкості звуку повинні були б демонструвати поздовжні звукові коливання. Як видно з рис. 4.7, цього не відбувається. Така поведінка швидкостей звуку свідчить про те, що в феробораті тербію обмінна взаємодія між іонами заліза здійснюється не вздовж ланцюжків, а носить непрямий характер, і змінюється сильніше при взаємодії з поперечними модами звукових коливань.

Розглянемо в якості теоретичного опису спостережуваних нами експериментально особливостей феноменологічну модель двохпідграткового легковісного антиферромагнетика, що взаємодіє з пружною підсистемою.

Вираз для енергії системи має вигляд: $F = F_M + F_{MU} + F_U$, де F_M, F_{MU}, F_U – магнітна, магнітопружна і пружна енергії відповідно.

$$F = A(\mathbf{M}_1\mathbf{M}_2) - \frac{K}{2M_0^2}[(M_1^z)^2 + (M_2^z)^2] - \mathbf{H}(\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2) + \\ + B_1 u_{xy}(M_1^x M_2^y + M_1^y M_2^x) + B_2 u_{xy}(M_1^x M_1^y + M_2^x M_2^y) + 2C_{66} u_{xy}^2, \quad (4.4)$$

де A – обмінна константа антиферромагнітної міжпідграткової взаємодії, K – константа легковісної магнітної анізотропії ($K, A > 0$), B_1 і B_2 – константи магнітопружної взаємодії, u_{xy} – деформація в площині xy .

Нехай магнітне поле \mathbf{H} направлено вздовж осі z , а намагніченість підграток $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2$ складають з цієї віссю кути θ_1 і θ_2 відповідно (рис. 4.9). Позначимо

$AM_0 = H_E, K = M_0 H_A, B_{1,2} = M_0 H_{B_{1,2}}$, де M_0 – величина магнітного моменту підгратки. Знайдемо мінімум енергії F відносно θ_1, θ_2 і u_{xy} , вважаючи при цьому $B_1, B_2 < A, K, H$.

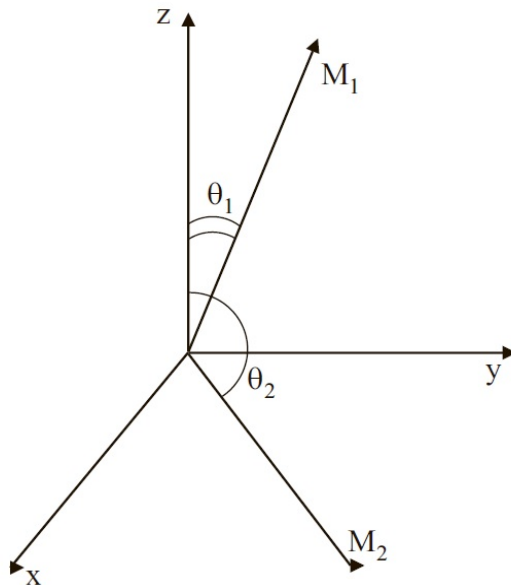


Рис. 4.9. Ілюстрація двопідграткової моделі антиферомагнетика.

Тоді основний стан магнітної підсистеми реалізується в трьох можливих конфігураціях:

- 1) антиферомагнітна фаза (АФ), тут $\theta_2 = \pi - \theta_1$;
- 2) спін-флоп фаза (СФ), тут $\theta_2 = -\theta_1$;
- 3) парафаза, тут $\theta_2 = \theta_1$.

В АФ фазі енергія має вигляд:

$$F = M_0[-H_E \cos 2\theta_1 + H_A \sin^2 \theta_1 + 2(H_{B1} + H_{B2})u_{xy} \sin^2 \theta_1] + 2C_{66}u_{xy}^2. \quad (4.5)$$

В СФ фазі:

$$F = M_0[H_E \cos 2\theta_1 + H_A \sin^2 \theta_1 - 2H \cos \theta_1 + 2(H_{B1} - H_{B2})u_{xy} \sin^2 \theta_1] + 2C_{66}u_{xy}^2. \quad (4.6)$$

Знайдемо перенормування пружного модуля C_{66} внаслідок взаємодії з магнітною підсистемою:

$$C_{66}^* = C_{66} - \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial u_{xy} \partial \theta_1} \right)^2}{\frac{\partial^2 F}{\partial \theta_1^2}} \right]_{\theta_1 = \theta_{1eq}}, \quad (4.7)$$

де для θ_1 береться рівноважне значення у відповідній фазі:

$$\text{В АФ фазі } \theta_1 = 0, \text{ а в СФ фазі } \cos \theta_1 = \frac{H}{(2H_E - H_A)}.$$

В АФ фазі маємо $C_{66}^* = C_{66}$, тобто модуль C_{66} в цій фазі не змінюється.

В СФ фазі отримуємо:

$$C_{66}^* = C_{66} - \frac{8(H_{B1} - H_{B2})^2 H^2}{(2H_E - H_A)^3} \frac{1 - \frac{H^2}{(2H_E - H_A)^2}}{1 - \frac{H^2}{(2H_E + H_A)^2}} \approx C_{66} - \frac{(H_{B1} - H_{B2})^2 H^2}{H_E^3}. \quad (4.8)$$

Таким чином, в СФ фазі пружний модуль C_{66} змінюється стрибком в полі спін-флоп переходу. Критичне поле H_2 , нижче якого АФ фаза є стійкою,

дорівнює $H_2 = \sqrt{(2H_E + H_A)H_A}$, а поле H_1 , вище якого СФ фаза є стійкою,

дорівнює $H_1 = \frac{(2H_E - H_A)\sqrt{H_A}}{(2H_E + H_A)}$, так що ФП 1 роду має місце при

$$H_{SF} = \sqrt{H_1 H_2} = \sqrt{H_A (2H_E - H_A)}.$$

З рис. 4.8 а випливає, що поведінка модуля C_{66} відповідає запропонованій феноменологічній моделі.

Таким чином, запропонована феноменологічна модель двох підґраток іонів заліза, які взаємодіють із пружними коливаннями ґратки, якісно описує магнітопольову поведінку поперечних акустичних мод фероборату тербію при реалізації в ньому спін-реорієнтаційного фазового переходу.

4.4. Висновки до розділу 4

1. Виявлено аномалії пружних характеристик $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, що супроводжують структурний ФП першого роду. Критична температура переходу визначена як 201 К.

2. Виявлено істотні аномалії пружних характеристик фероборату тербію при реалізації в ньому спін-реорієнтаційного переходу, індукованого зовнішнім магнітним полем, спрямованим уздовж осі легкого намагнічування, що свідчить про сильний зв'язок між магнітною та пружною підсистемами кристалу.

3. Гістерезисна поведінка акустичних характеристик, що спостерігалася поблизу індукованого магнітним полем спін-флоп переходу, імовірно викликана взаємодією звуку з доменною структурою, яка існує в проміжному магнітному стані.

4. Визначено діапазон кутів відхилення зовнішнього магнітного поля від напрямку “легкої” осі $\varphi < \varphi_{\text{cr}} \approx 15^\circ$, в якому перекидання підґраток одновісного антиферомагнетика (ФП типу спін-флоп) відбувається як ФП першого роду.

5. Побудовано феноменологічну модель двохпідґраткового антиферомагнетика, що взаємодіє з пружними коливаннями решітки, яка якісно описує магнітопольову поведінку поперечних акустичних мод фероборату тербію при реалізації в ньому спін-реорієнтаційного фазового переходу.

РОЗДІЛ 5.

МАГНІТОПРУЖНІСТЬ, МАГНІТОЄМНІСТЬ ТА МАГНІТОП'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ У $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Відомо [18], що магнітоелектричні ефекти значною мірою проявляються в фероборатах з ЛП типом магнітної анізотропії. Вони обумовлені слабкістю анізотропії у базисній площині, результатом чого виявляється значна величина електричної “сприйнятливості обертання” [43], тобто впливу електричного поля на орієнтацію у базисній площині вектора антиферомагнетизму. Саме тому, у фероборатах $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ і $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ магнітоелектрична поляризація в монодоменізуючому полі досягає значень ~ 500 мкКл/м² (за даними статичних вимірів [43], [67]). З цієї ж причини в них спостерігаються й величезні значення магнітоємності (~ 100 %) [43].

Результатом малої базисної анізотропії також є і значна деформаційна “сприйнятливість обертання”. Як наслідок доволі сильної залежності орієнтаційного стану спінової системи від деформації спостерігається гігантське перенормування ненульових компонент тензора п'єзоелектричних модулів (магнітоп'єзоелектричний ефект) у магнітовпорядкованій фазі [2], [44], і навіть виникають нові тензорні компоненти, які у парафазі відсутні [68].

Зі зростанням магнітного поля всі ефекти, обумовлені “сприйнятливостями обертання”, зменшуються через збільшення жорсткості магнітної підсистеми.

У цьому розділі представлено результати експериментальних досліджень магнітодіелектричного, магнітоп'єзоелектричного та магнітопружних ефектів у феробораті гольмію. Нагадаємо, що в цій сполуці нижче температури Нееля і до температури спонтанного спін-реорієнтаційного ФП формується антиферомагнітна структура з легкоплощинним типом магнітної анізотропії, де логічним було здійснити пошук ефектів, пов'язаних із “сприйнятливостями обертання”.

Крім того, як було показано в [2], [44], дослідження магнітопольових залежностей п'єзоелектричного модуля та діелектричної проникності дозволяє,

при певній геометрії експерименту, визначити параметри, що характеризують інтенсивність магнітопружної та магнітоелектричної взаємодій. Інформація про ці параметри важлива, наприклад, для з'ясування питання про дещо суперечливі дані двох експериментів. В роботі [38], показано, що в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в антиферомагнітній фазі діелектрична проникність зростає майже в два рази. У той самий час наведені в [38] результати вимірювання поляризації виявляють ефект, що не перевищує 100 мкКл/м^2 . Обидва ефекти визначаються параметром магнітоелектричного зв'язку, і тому гігантське значення магнітоємності мало б відповідати більшим значенням поляризації.

5.1. Магнітоємність

Визначимо магнітоємність, як залежність діелектричної проникності кристалу від стану його спінової підсистеми та впливу зовнішнього магнітного поля.

Температурна еволюція діелектричної проникності ε_{xx} в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ при різних значеннях зовнішнього магнітного поля, орієнтованого в базисній площині, представлена на рис. 5.1.

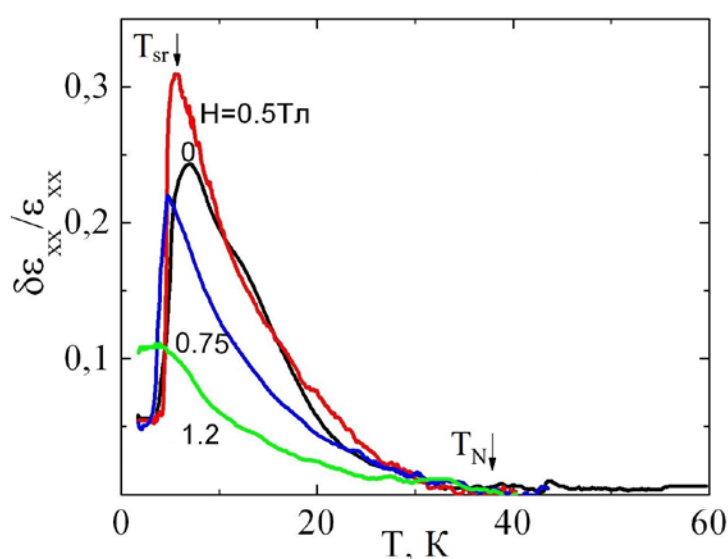


Рис. 5.1. Температурні залежності відносних змін діелектричної проникності при різних значеннях магнітного поля $\mathbf{H} \parallel [110]$.

Якісно ці залежності близькі до результатів, отриманих раніше в роботі [38]. Нижче температури Нееля $T_N \sim 38$ К спін-залежний внесок в діелектричну проникність ϵ наростає зі зростаючою похідною, і в точці спінової переорієнтації від ЛП до ЛВ магнітної конфігурації ($T_{sr} \sim 4,7$ К) ефект стрибкоподібно зникає. Однак за масштабом змін ці результати приблизно в чотири рази менше наведених в [38]. Так, якщо в роботі [38] при $H = 0$ був зафіксований 100 % зріст ϵ , то в наших експериментах збільшення ϵ в аналогічних умовах не перевищувало 25 %.

Усі наведені нижче результати й їх аналіз відносяться до легкоплощинної фази.

Як і раніше в досліджених фероборатах $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [2] та $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [44], вид цих залежностей в значній мірі визначається орієнтацією магнітного поля в площині xy . При $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$ або $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ ефект практично обнуляється по досягненню полем монодоменізуючого значення ($H \sim 0,5$ Тл). У той же час при $\mathbf{H} \parallel [110]$ спад ефекту спостерігається до значно більших полів.

У загальному вигляді основний стан в легкоплощинній фазі в присутності змінних електричного і пружного полів у зовнішньому магнітному полі H описується потенціалом:

$$\tilde{F} = F_0(L^2, L_z) + F_{anis} + F_U + F_E + F_{piezo} + F_{ME} + F_{MU} - \frac{1}{2}(\mathbf{M} + \mathbf{m})\mathbf{H}, \quad (5.1)$$

де доданок F_0 відповідає за встановлення антиферомагнітної легкоплощинної фази, F_{anis} – визначає орієнтацію спінів в xy площині, F_U – пружна енергія, F_E – електрична енергія, F_{piezo} – п'єзоелектрична енергія, F_{ME} – магнітоелектрична енергія, F_{MU} – магнітопружна енергія. Останній доданок – зеєманівська енергія (\mathbf{M} і $\mathbf{m} = \sum_i \mathbf{m}^i$ – магнітні моменти, пов'язані з залізною і РЗ підсистемами).

Далі буде виписуватись тільки та частина термодинамічного потенціалу, яка має відношення до ситуації, що розглядається. Наприклад, в разі магнітоелектричної взаємодії інваріантний відносно операцій симетрії доданок

має вигляд: $F_{ME} \sim E_x(l_x^2 - l_y^2) - 2E_y l_x l_y$. Але оскільки нас цікавить тільки частина потенціалу, пропорційна E_x , то доданок з E_y буде опущено.

Неповний термодинамічний потенціал, що дозволяє проаналізувати поведінку ε_{xx} , представлений в наступному вигляді [2], [44]:

$$\tilde{F} = -\frac{\varepsilon_p E_x^2}{8\pi} + \frac{a_{Fe}}{2} E_x (l_x^2 - l_y^2) + \frac{a_{Ho}}{4} \sum_i E_x (\mu_x^{i2} - \mu_y^{i2}) + F_{MU} - \frac{1}{2} \mathbf{M} \mathbf{H}, \quad (5.2)$$

де перший член – електричний вклад (ε_p – діелектрична проникність парафази).

Два наступних члени – магнітоелектричні вклади від антиферомагнітно впорядкованої залізної підґратки і сумарного вкладу двох РЗ парамагнітних підґраток, що знаходяться в підмагнічуючому полі H_{ex} заліза.

a_{Fe} , a_{Ho} – парціальні коефіцієнти магнітоелектричного зв'язку;

l , μ – направляючі косинуси вектора антиферомагнетизму, пов'язаного тільки з іонами Fe, і магнітного моменту на іоні Ho відповідно.

F_{MU} – внесок в потенціал площинної анізотропії і внутрішніх напружень магнітопружного походження. Останній доданок – зеєманівська енергія (\mathbf{M} – сумарний магнітний момент, наведений зовнішнім полем).

Розкладання в (5.2) проведено по направляючим косинусам вектора антиферомагнетизму (l) і магнітних моментів гольмієвих підґраток (μ^i). Оскільки в магнітній групі симетрії фероборатів є антитрансляція, лінійний МЕ ефект в них заборонений.

Завдяки максимально великому сумарному моменту іона Ho магнітна сприйнятливість $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ визначається в основному РЗ підсистемою. Магнітні вимірювання [37], [38] показали, що до полів ~ 2 Тл магнітний момент $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ змінюється майже лінійно по магнітному полю. З урахуванням аномально малої величини підмагнічуючого поля ($H_{ex} \sim 2,5$ Тл [69]) магнітний момент гольмієвих підґраток може бути представлений у вигляді:

$\mathbf{m}^i = \chi_{Ho} \mathbf{H}_{eff}^i = \chi_{Ho} ((-1)^i \mathbf{H}_{ex} + \mathbf{H})$, де χ_{Ho} – магнітна сприйнятливість РЗМ підґратки, індекс $i = 1, 2$ диференціює іони Ho, що знаходяться в обмінному полі

різних залізних підґраток, поле \mathbf{H}_{ex} збігається за напрямком з вектором антиферомагнетизму. У кутових змінних φ і φ_H , що представляють відхилення від осі x векторів \mathbf{H}_{ex} і \mathbf{H} відповідно, рівняння (5.2) приймає вигляд:

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & -\frac{\varepsilon_p E_x^2}{8\pi} + \frac{a_{\text{Fe}}}{2} E_x \cos 2\varphi + \frac{a_{\text{Ho}}}{2} E_x (\cos 2\varphi + h^2 \cos 2\varphi_H) + \\ & + F_{MU}(\varphi) - \frac{\chi}{2} H^2 \sin^2(\varphi - \varphi_H) \end{aligned}, \quad (5.3)$$

де ε_p – діелектрична проникність парафази, $h = H/H_{\text{ex}}$, φ – кут між вектором антиферомагнетизму і віссю x , φ_H – кут між зовнішнім полем H і віссю x , χ – магнітна сприйнятливості.

Використовуючи співвідношення $D_x = -4\pi \partial \tilde{F} / \partial E_x$ [56], знаходимо поляризацію, обумовлену магнітоелектричною взаємодією:

$$P_x = -0,5(a_{\text{Fe}} + a_{\text{Ho}}) \cos 2\varphi - 0,5a_{\text{Ho}} h^2 \cos 2\varphi_H. \quad (5.4)$$

Ефективна діелектрична проникність визначається зі співвідношення $\varepsilon^{\text{eff}} = \partial D_x / \partial E_x$. Ці обчислення проводяться з урахуванням того, що рівноважне значення φ є неявною функцією зовнішніх змінних полів. Це і є наслідком існування електричної “сприйнятливості обертання”. В результаті маємо:

$$\frac{\varepsilon^{\text{eff}} - \varepsilon_p}{4\pi} = \frac{(\partial^2 \tilde{F} / \partial \varphi \partial E_x)^2}{(\partial^2 \tilde{F} / \partial \varphi^2)} = \frac{a^2 \sin^2 2\varphi}{r^2 - \chi H^2 \cos 2(\varphi - \varphi_H)}, \quad (5.5)$$

де $a = a_{\text{Fe}} + a_{\text{Ho}}$ – параметр магнітоелектричного зв'язку, $r^2 = \partial^2 F_{MU} / \partial \varphi^2$, χ – магнітна сприйнятливості.

Будь-які розумні вимірювання параметрів магнітоелектричної взаємодії можливі тільки в монодомінізованому зразку, тобто в спін-флоп фазі. В цьому випадку $\varphi \approx \varphi_H + \pi/2$, і (5.5) можна записати у вигляді:

$$\frac{\partial \varepsilon}{4\pi} = \frac{\varepsilon^{\text{eff}} - \varepsilon_p}{4\pi} = \frac{a^2 \sin^2 2\varphi_H}{r^2(\varphi_H) + \chi H^2}. \quad (5.6)$$

При $\varphi_H = 0, \pi/2$ чисельник в (5.6) прямує до нуля, що призводить до швидкого спаду реєстрованих при цих напрямках поля відносних змін

діелектричної проникності. Реєстровані зміни $\epsilon_{xx}^{\text{eff}}$ відображують в основному процес монодомінізації і не дозволяють оцінити параметр магнітоелектричного зв'язку a .

В [2] було показано, що оптимальним вибором є $\varphi_H = \pi/4$, оскільки в цьому випадку спад $\epsilon_{xx}^{\text{eff}}$ здійснюється лише за рахунок зростання зееманівської (магнітної) енергії. Ці міркування ілюструє рис. 5.2, на якому представлені магнітопольові залежності відносних змін діелектричної проникності $\delta\epsilon/\epsilon$ при різній орієнтації поля в базисній площині при $T = 6,5$ К.

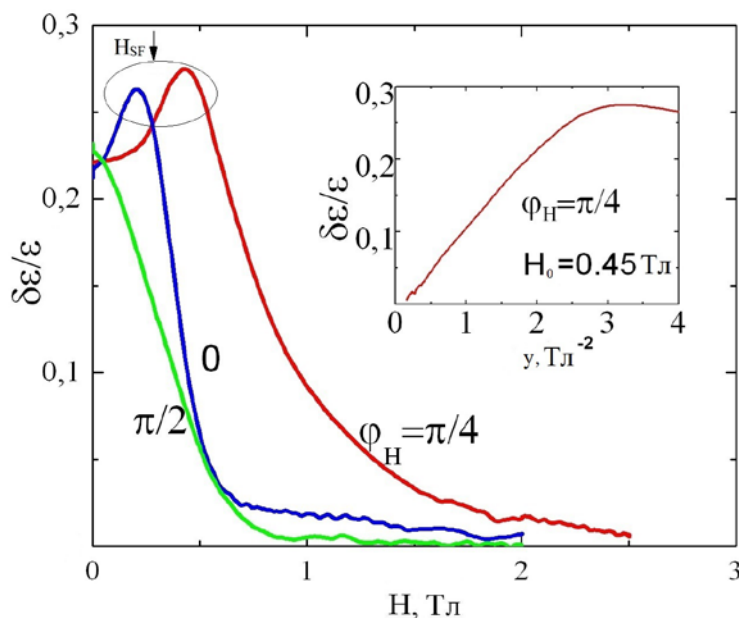


Рис. 5.2. Магнітопольові залежності відносних змін діелектричної проникності при різній орієнтації поля в базисній площині ($T = 6,5$ К). Вставка: відносна зміна діелектричної проникності як функція від лінеаризуючої координати $y(H) = 1/(H_0^2 + H^2)$.

Магнітопольові залежності відносних змін діелектричної проникності $\delta\epsilon/\epsilon$ при різних температурах і $\varphi_H = \pi/4$ наведені на рис. 5.3. У границі великого поля зміна діелектричної проникності $\delta\epsilon/\epsilon$ являє собою лінійну функцію від H^2 , по нахилу якої, знаючи сприйнятливість χ , можна визначити параметр магнітоелектричного зв'язку a . Але оскільки в цій області полів спін-залежний

відгук вже досить малий, то зручніше ввести нову функцію поля $y(H) = 1/(H_0^2 + H^2)$ ($\chi H_0^2 = r^2(\varphi_H)$, де H_0 – підгінний параметр, що описує внесок площинної анізотропії та неоднорідностей) і підібрати параметр H_0 , що дозволяє представити зміни $\delta\varepsilon/\varepsilon$ у вигляді лінійної залежності від $y(H)$ в усьому інтервалі існування монодоменизованої фази [44]. Приклад такої побудови показано на вставці до рис. 5.2.

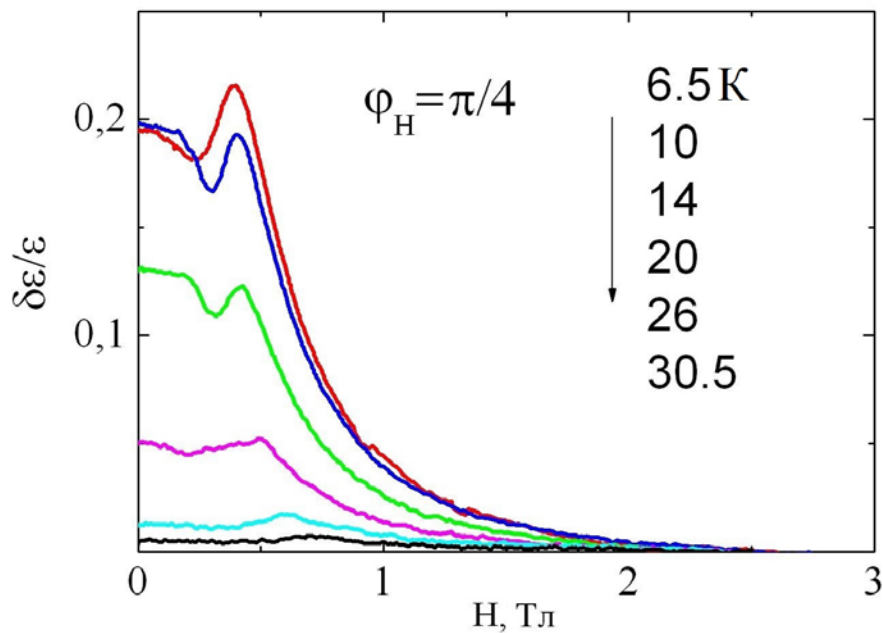


Рис. 5.3. Магнітопольові залежності відносних змін діелектричної проникності при різних температурах. Максимум на кожній кривій відповідає полю спінової переорієнтації.

Використовуючи літературні дані про величини χ і $\varepsilon_p = 20$ [38], можна визначити еволюцію параметра магнітоелектричного зв'язку a з температурою (рис. 5.4).

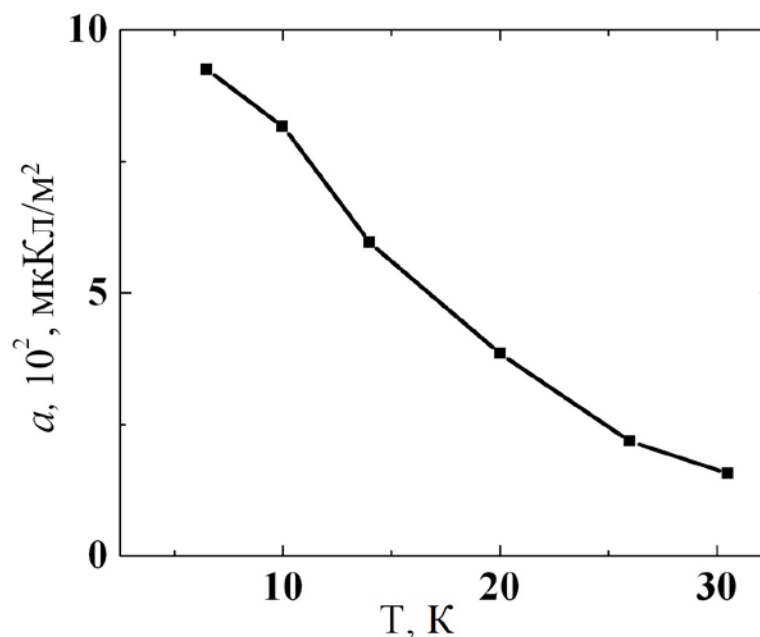


Рис. 5.4. Температурна залежність параметра магнітоелектричного зв'язку.

З цих даних, відповідно до (5.4), очікувана максимальна величина поляризації ($\sim 0,5a$) в монодоменізуючому полі ($T = 6$ К, $H = 0.5$ Тл) складає величину $P_{max} \sim 400-500$ мкКл/м². Вимірювання в фероборатах $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [2] та $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [44] показали, що аналогічна за способом отримання оцінка максимальної поляризації P_{max} занижена приблизно в два рази в порівнянні зі статичними даними, можливо, внаслідок частотної дисперсії. Однак в разі фероборату гольмію $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ статичні вимірювання поляризації дали на порядок меншу величину [38]. Ймовірно, досліджувані зразки в [38] і наші істотно відрізнялись як по доменному складу, так і по величині параметра r^2 . Також варто відзначити, що екстраполяція лінійного ходу $\delta\epsilon/\epsilon_p$ в область малих полів (вставка на рис. 5.2), що відповідало б вимірюванням в початково монодоменізованому зразку, також призводить до практично дворазового зростання діелектричної проникності ϵ .

5.2. Магнітоп'єзоелектричний ефект

Вимірювання електричного потенціалу, що виникає при впливі на зразок високочастотної пружної деформації, дозволяє вивчити еволюцію п'єзомодуля. На рис. 5.5 представлені температурні зміни п'єзомодуля $e_{11}^{\text{eff}} \equiv e_{xxx}^{\text{eff}}$ в антиферомагнітній фазі за відсутності магнітного поля ($H = 0$), а також у полі $H = 4$ Тл.

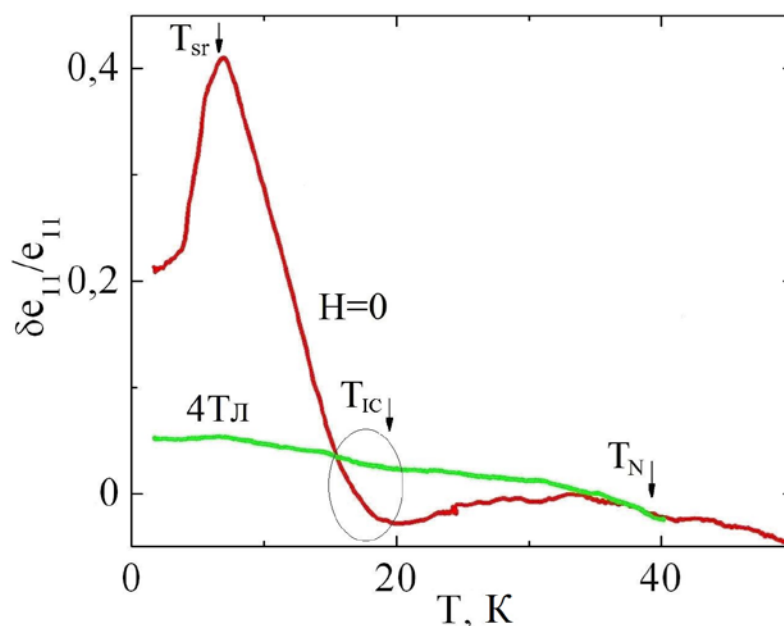


Рис. 5.5. Температурна залежність відносних змін п'єзомодуля ($H = 0$). Залежність при $H = 4$ Тл ($\phi_H = 0$) наведена в якості реперної лінії, відхилення від якої вказують напрям зміни п'єзомодуля в магнітопорядкованій фазі.

Порівняння температурної залежності відносних змін п'єзомодуля $\delta e_{11}/e_{11}$ за відсутності магнітного поля з фоною залежністю, отриманою вимірюванням в сильному полі, вказує на немонотонний характер зміни e_{11}^{eff} з температурою – початкове падіння п'єзомодуля змінюється його швидким зростанням. Подібний ефект раніше спостерігався в феробораті неодиму $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [44]. Магнітопольові залежності відносних змін п'єзомодуля $\delta e_{11}/e_{11}$ при різних температурах показані на рис. 5.6. Зі збільшенням поля ефективний п'єзомодуль

прямує до свого значення в парафазі. Тому в області низьких температур e_{11}^{eff} з ростом H падає і, навпаки, при $T > 20$ К – зростає. На вставці рис. 5.6 в збільшеному масштабі представлені приклади вимірювань при 14 К та 25 К, що підтверджують зміну напрямків відносних змін п'єзомодуля $\delta e_{11}/e_{11}$ зі збільшенням H у високотемпературній області.

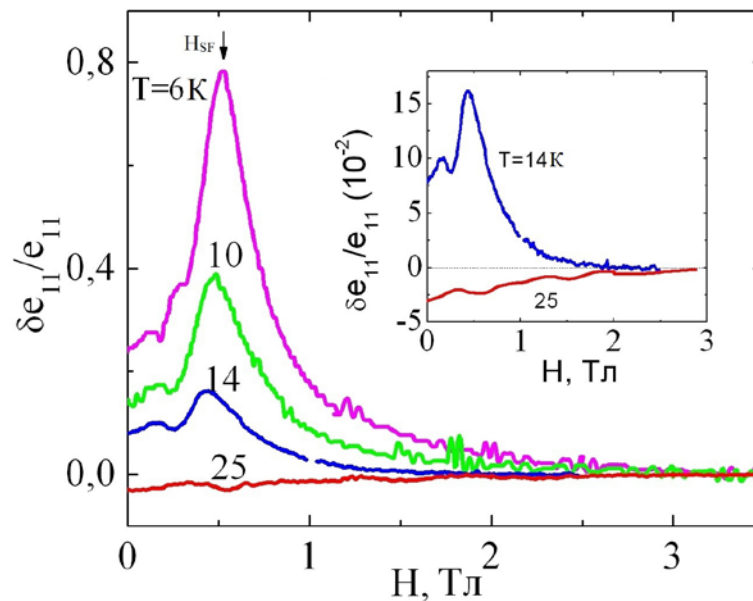


Рис. 5.6. Магнітопольові залежності відносних змін п'єзомодуля при різних температурах. Вставка – розтягнений масштаб для найбільш високих температур.

Для феноменологічного опису магнітоп'єзоелектричного ефекту термодинамічний потенціал (5.3) необхідно доповнити складовими, що описують як сам п'єзоэффект ($e_{11}E_x u_{xx}$, де e_{11} – п'єзомодуль парафазі; u_{xx} – пружна деформація), так і магнітопружну взаємодію.

Магнітопружну взаємодію представлено складовими, аналогічними магнітоелектричним, з заміною E_x на деформацію u_{xx} і коефіцієнтів магнітоелектричного зв'язку a на парціальні магнітопружні коефіцієнти b [2], [44]. Обчислення п'єзомодуля проводиться за схемою:

$e_{11}^{\text{eff}} = \partial \sigma_{xx} / \partial E_x = \partial^2 \tilde{F} / \partial E_x \partial u_{xx}$ (σ_{xx} – актуальна в даному випадку компонента тензора напружень). В результаті отримуємо [2]:

$$\delta e_{11} \equiv e_{11}^{\text{eff}} - e_{11} = \frac{ab \sin^2 2\varphi}{r^2 - \chi H^2 \cos 2(\varphi - \varphi_H)}, \quad (5.7)$$

де $b \equiv b_{\text{Fe}} + b_{\text{Ho}}$ – параметр магнітопружного зв'язку, $r^2 = \partial^2 F_{MU} / \partial \varphi^2$,

$a = a_{\text{Fe}} + a_{\text{Ho}}$ – параметр магнітоелектричного зв'язку.

Використовуючи описану вище процедуру лінеаризації при $\varphi_H = \pi/4$, комбінуючи (5.6) і (5.7), а також значення параметра a (рис. 5.4) і величину п'єзомодуля e_{11} для $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (див. табл. 3.2), отримуємо оцінку параметра b (рис. 5.7). Немонотонна зміна e_{11}^{eff} пов'язана з тим, що коефіцієнт b змінює знак, проходячи через нульове значення при $T \sim 15\text{--}20$ К.

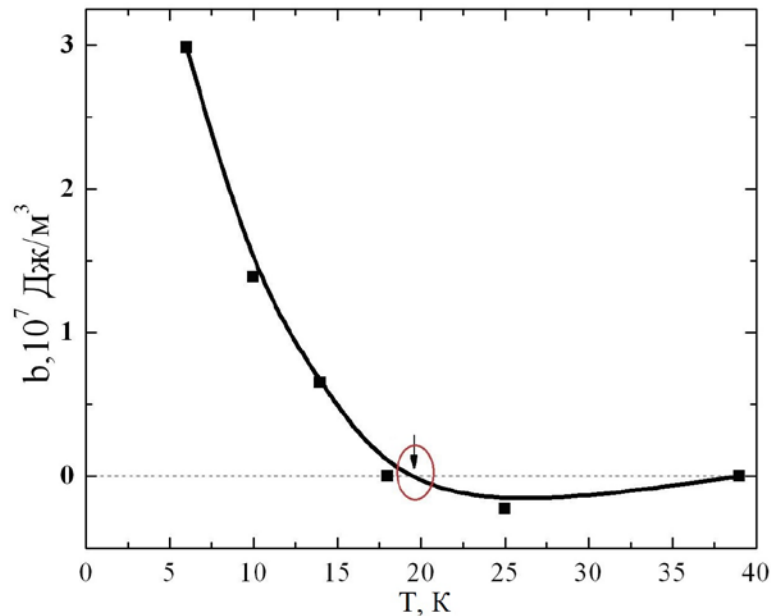


Рис. 5.7. Температурна залежність параметра магнітопружного зв'язку.

Нейтронні експерименти [36] показали, що в феробораті гольмію $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, так само, як і в феробораті неодиму $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, нижче 20 К виникає гелікоїдальна фаза. Із загальних міркувань можна припустити, що для її реалізації анізотропія в базисній площині повинна бути мінімальною. Ймовірно, основний внесок в неї вносять неоднорідності магнітопружного походження, масштаб яких визначається параметром b [43]. Тому обнуління останнього, мабуть, і забезпечує необхідні умови появи гелікоїда.

5.3. Спін-залежні ефекти в швидкості звуку

Характер температурних змін швидкості поздовжнього звуку, що поширюється вздовж осі x , проілюстрований на рис. 5.8. При зниженні температури, починаючи з T_N , швидкість дещо знижується. Швидкий спад починається нижче 20 К, потім при $T_{sr} \sim 4,7$ К спостерігається різке падіння швидкості, що відповідає спонтанному спін-реорієнтаційному переходу від легкоплосинної до легковісної магнітної конфігурації.

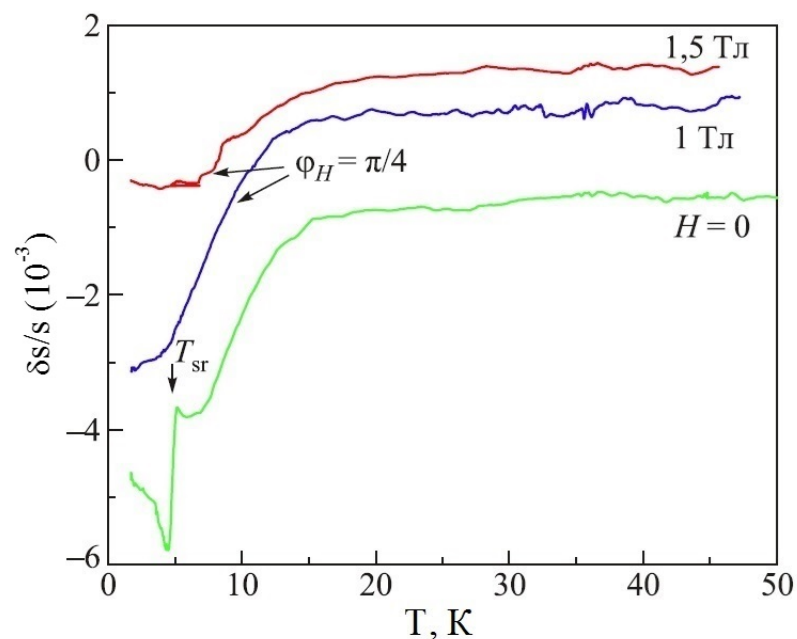


Рис. 5.8. Температурні зміни швидкості поздовжньої акустичної моди ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{x}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$) при різних магнітних полях. У парафазі швидкість звуку не залежить від H , але для зручності розгляду криві зміщені одна відносно одної.

Ефекти, обумовлені “сприйнятливостями обертання”, майже зникають при переході в легковісну фазу – і діелектрична проникність (рис. 5.1), і п’єзомодуль (рис. 5.5) трохи перевищують свої значення в парафазі. В той же час спін-залежний внесок в швидкість звуку в цій фазі навіть зростає (рис. 5.8, стрибок зі зменшенням швидкості при T_{sr} , $H = 0$) і залишається значним, доки система знаходиться в цьому стані ($T \leq 5$ К, $H \leq 1$ Тл). У великих полях реалізується

стимульована полем спінова переорієнтація в легкоплощинний стан, і швидкість звуку наближається до свого значення в парафазі.

На рис. 5.9 наведено приклад магнітопольових залежностей швидкості при різних орієнтаціях поля в базисній площині.

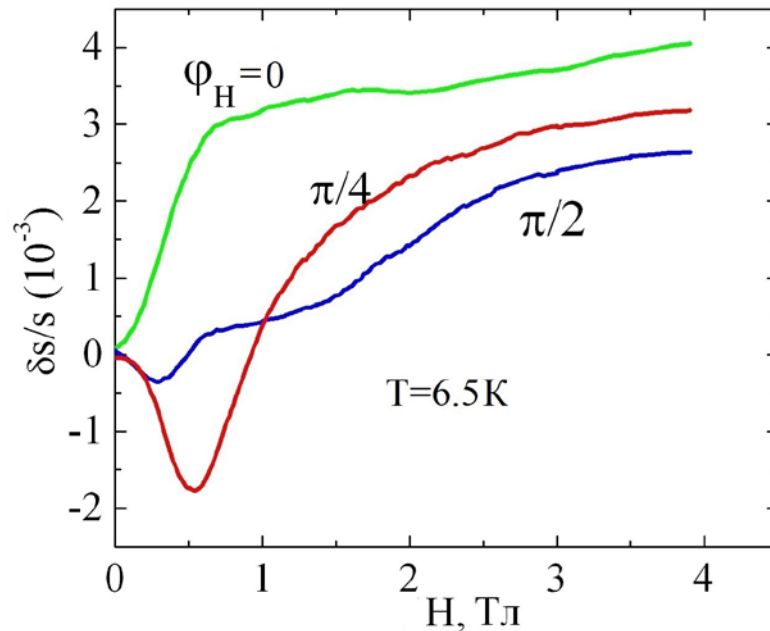


Рис. 5.9. Магнітопольові залежності відносних змін швидкості поздовжньої акустичної моди ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{x}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$) при різній орієнтації H в базисній площині.

При $\varphi_H = \pi/4$ результат лінеаризується тією ж функцією $y(H)$. При напрямку поля вздовж координатних осей зміни складніші. Характерна властивість представлених залежностей – швидкість в границі сильного поля залежить від його орієнтації (рис. 5.9). Раніше подібний ефект спостерігався в феробораті неодиму $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [44] і був пов'язаний із прямим перенормуванням п'єзоелектричної взаємодії в спін-впорядкованій фазі. Симетрично стосовно до конкретної деформації відповідний внесок в термодинамічний потенціал \tilde{F} описується доданком $\tilde{e}_{11} E_x u_{xx} \cos 2\varphi$. Його можна розглядати як результат розкладання параметра магнітоелектричного зв'язку a в ряд по деформації.

Розрахунок спін-залежних ефектів в модулях пружності проводиться на основі наведеного вище термодинамічного потенціалу, доповненого доданком, що відповідає за пружну енергію. Для моди зі зсувом u_i , що розповсюджується в напрямку x_k , необхідно обчислити зворотню силу:

$$f_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial u_{ik} \partial x_k} = \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial u_{ik} \partial E_k} \frac{\partial E_k}{\partial x_k} + \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial^2 u_{ik}^2} \frac{\partial u_{ik}}{\partial x_k}. \quad (5.8)$$

Похідну $\partial E_k / \partial x_k$, що входить в (5.8), визначимо з рівняння електронейтральності $\text{div} \mathbf{D} = 0$:

$$\frac{\partial E_k}{\partial x_k} = - \frac{\partial^2 \tilde{F} / \partial E_k \partial u_{ik}}{\partial^2 \tilde{F} / \partial E_k^2} \frac{\partial u_{ik}}{\partial x_k}. \quad (5.9)$$

Підставивши (5.9) в (5.8), отримуємо:

$$f_i = \left\{ \frac{4\pi(e_{kik}^{\text{eff}})^2}{\varepsilon^{\text{eff}}} + \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial u_{ik}^2} \right\} \frac{\partial u_{ik}}{\partial x_k}. \quad (5.10)$$

В (5.10) вираз в фігурних дужках представляє ефективний модуль пружності C_{ik} . У парафазі при деформації u_{xx} відбувається перенормування швидкості звуку за рахунок п'єзоефекту [56]: $\rho s^2 = C_{11} + 4\pi e_{11}^2 / \varepsilon$. У магнітовпорядкованому стані перенормування швидкості доповнюється внеском від магнітопружної взаємодії. У границі сильного поля всі перенормування, пов'язані з "сприйнятливістю обертання", зануляються, і залишається тільки внесок від \tilde{e}_{11} .

При $\tilde{e}_{11}/e_{11} \ll 1$ швидкості звуку для $\varphi_H = 0, \pi/2$ відрізняються на величину

$$\frac{\delta s}{s} = \frac{8\pi e_{11} \tilde{e}_{11}}{\varepsilon_p \rho s^2}. \quad (5.11)$$

З представлених на рис. 5.9 даних випливає, що при $T = 6,5$ К $\tilde{e}_{11}/e_{11} \approx 1.7\%$, що в два рази перевищує аналогічну оцінку для фероборату неодиму $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [44].

Нейтронний експеримент [37] виявив, що в ЛП фазі при $H = 0$ вектор антиферомагнетизму відхиляється на невеликий кут від базисної площини.

Такий ефект є характерним для тригональних і гексагональних антиферомагнетиків, і пов'язаним з дуже слабкою базисною анізотропією цих об'єктів [70].

За відсутності зовнішніх збурень ситуація описується додаванням до термодинамічного потенціалу доданків, пов'язаних з z -компонентою вектора антиферомагнетизму \mathbf{L} :

$$\tilde{F}(l_z) = \dots \frac{\beta}{2} l_z^2 - \gamma l_z \sin 3\varphi, \quad (5.12)$$

де l_z – направляючий косинус вектора \mathbf{L} по відношенню до осі z .

Перший доданок ($\beta > 0$) утримує магнітну систему від переходу в ЛВ фазу. Другий доданок представляє добавку до енергії при виході спинів з базисної площини. Оскільки в обговорюваних сполуках нижче T_N виникає спонтанна поляризація P , до енергії слід було б додати складові типу $P_z l_z \cos 3\varphi$, однак таке ускладнення принципівих змін не вносить.

Мінімізація (5.12) визначає $l_z = \frac{\gamma}{\beta} \sin 3\varphi \ll 1$. В однорідному стані при $H = 0$ стан з $l_z \neq 0$ реалізується при виконанні деяких обмежень на параметри легкоплощинної анізотропії [70], проте в гелікоїдальній фазі ефект існує завжди. Він зводиться до модуляції \mathbf{L} зі знакозмінним виходом з базисної площини.

У монодоменізуючому магнітному полі кут φ заданий ($\varphi = \varphi_H + \pi/2$), і $l_z \neq 0$ майже завжди, тому питання зводиться тільки до величини ефекту. Переконавшись в можливості виявити ефект дозволяють вимірювання магнітопольових змін швидкості звуку.

Уявімо, що $l_z = 0$, і розглянемо зміну швидкості C_{44} моди, що поширюється вздовж осі z . Для цього до термодинамічного потенціалу необхідно дописати актуальні для обговорюваної геометрії фрагменти інваріантних складових, що відповідають за магнітоелектричну та магнітопружну взаємодії з цією модою: $\tilde{F}_1(l_z) = \dots a_1 E_z \sin 6\varphi + b_1 u_{xz} \sin 2\varphi \dots$. При обчисленнях в (5.10) з'являються множники $\partial^2 \tilde{F}_1 / \partial E \partial \varphi$ та $\partial^2 \tilde{F}_1 / \partial u \partial \varphi$. Вибравши $\varphi_H = \pi/4$, бачимо,

що внесок в швидкість звуку в цій геометрії занулюється, тобто не слід очікувати характерних залежностей, пропорційних H^2 .

Нехай тепер $l_z \neq 0$. Допишемо в термодинамічний потенціал \tilde{F} на додаток до \tilde{F}_1 відповідні доданки: $\tilde{F}_2 = \dots a_2 E_z l_z \cos 3\varphi + b_2 u_{xz} l_z \cos \varphi \dots$. При підстановці рівноважного значення $l_z \sim \sin 3\varphi$, в \tilde{F}_2 з'являється доданок $b_2 \frac{\gamma}{\beta} u_{xz} \sin 4\varphi$. У тій же геометрії ($\varphi_H = \pi/4$) за рахунок цього доданка обчислення (5.10) приводять до ненульового результату. Повертаючись до швидкості C_{44} моди, приходимо до співвідношення:

$$\frac{\delta s}{s} = - \frac{2 \left(b_2 \frac{\gamma}{\beta} \right)^2}{\chi (H_0^2 + H^2) \rho s^2} \quad (5.13)$$

де b_2 – коефіцієнт, що визначає енергію магнітопружного зв'язку C_{44} моди зі спіновою підсистемою.

З (5.13) випливає, що швидкість звуку повинна зростати зі збільшенням поля. Масштаб змін задається комбінацією констант $b_2 \frac{\gamma}{\beta}$. Результати вимірювань для відповідної геометрії в феробораті гольмію $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ представлені на рис. 5.10.

Характерний зріст швидкості в полях, що перевищують магнітне поле спін-флопа H_{SF} , спостерігається як при низькій температурі, так і при високій. Однак в області проміжних температур (10-18 К) ефект є практично відсутнім. Певно параметр $b_2(T)$, так само як і $b(T)$, в цій області температур проходить через нульове значення. Також можлива і немонотонна зміна параметра γ . Як і раніше, в області існування ефекту польові залежності лінеаризуються функцією $y(H)$. Приклад такої побудови наведений на вставці до рис. 5.10. З нахилу прямої визначається параметр $b_2 \gamma / \beta \approx 4,6 \cdot 10^6$ Дж/м³ при $T = 6$ К. Якщо припустити, що коефіцієнти b_2 та b одного порядку ($\sim 3 \cdot 10^7$ Дж/м³,

див. рис. 5.7), то отримуємо при цій температурі оцінку: $\gamma/\beta \sim 0,1-0,2$, тобто вектор антиферомагнетизму відхилений від базисної площини на кут $\sim 5^\circ$.

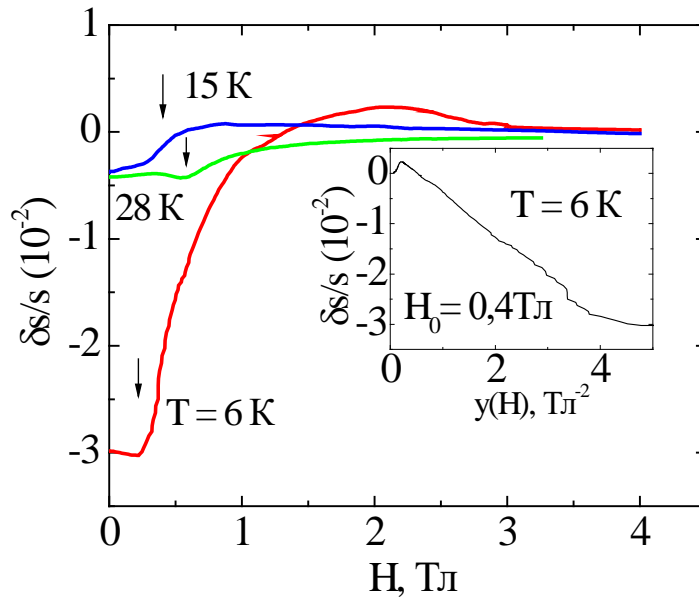


Рис. 5.10. Магнітопольові залежності відносних змін швидкості C_{44} моди в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при різних температурах ($\varphi_H = \pi/4$). Поле спін-флопу для кожної залежності вказано стрілкою. Вставка – відносні зміни швидкості в залежності від лінеаризуючої функції $y(H) = 1/(H_0^2 + H^2)$.

Ймовірно, аналогічні залежності повинні спостерігатися і в інших фероборатах, що упорядковуються в легкоплощинній конфігурації. Для перевірки цього твердження були проведені вимірювання в тій же геометрії швидкості C_{44} моди в феробораті самарію $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис. 5.11).

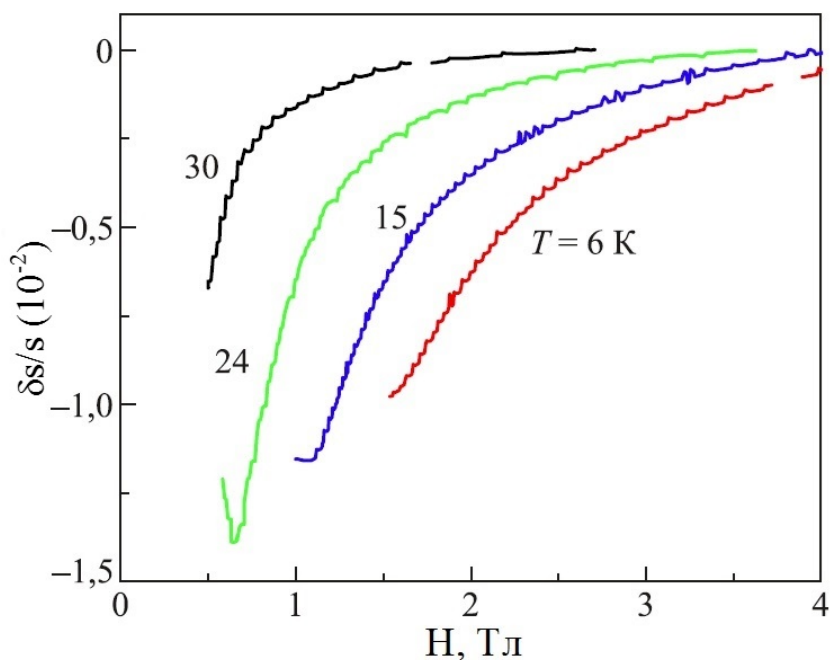


Рис. 5.11. Магнітопольові залежності відносних змін швидкості C_{44} моди в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при різних температурах ($\varphi_H = \pi/4$).

З наведених залежностей можна зробити висновок, що на відміну від $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ параметр $b_2(T)$ змінюється монотонно так само, як і параметр $b(T)$ [2]. При $T = 6$ К комбінація $b_2 \gamma/\beta \approx 2 \cdot 10^6$ Дж/м³. З тим же припущенням про порядок величини $b_2 \sim b_1$ ($\sim 1,8 \cdot 10^7$ Дж/м³ [2]) знаходимо $\gamma/\beta \sim 0,1$.

5.4. Висновки до розділу 5

1. Виявлено магнітоп'єзоелектричний ефект в монокристалі $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$.
2. Досліджено спін-залежні вклади в діелектричну проникність, п'єзовідгук та швидкість звуку в антиферомагнітному стані.
3. Визначено параметри (константи) магнітоелектричного та магнітопружного зв'язків у легкоплосинній магнітовпорядкованій фазі.

4. Показано, що константа магнітопружної взаємодії при $T \sim 15-20$ К змінює знак, приводячи, ймовірно, до появи гелікоїдального типу магнітного впорядкування.

5. Проведено експерименти, що підтверджують вихід вектора антиферомагнетизму з базисної площини на кут $\sim 5^\circ$ в кристалах, що знаходяться в спін-флоп стані.

6. Запропонована феноменологічна інтерпретація спостережуваних ефектів.

РОЗДІЛ 6.

ПРУЖНІ, МАГНІТОПРУЖНІ, МАГНІТОП'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ ТА МАГНІТОДІЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$

У цьому розділі наведено результати експериментальних досліджень пружних, магнітопружних, магнітоп'єзоелектричних та магнітодіелектричних характеристик алюмоборату гольмію.

Останнім часом алюмоборат гольмію $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ привернув увагу науковців завдяки своїм унікальним магнітоелектричним характеристикам. Згідно з літературними даними [52], спричинена магнітним полем електрична поляризація для деяких геометричних конфігурацій при низьких температурах ($T \sim 5$ К) в полі ~ 9 Тл досягає рекордних значень ~ 5240 мкКл/м². Аж до субкельвінових температур алюмоборат гольмію є парамагнетиком, будь-яких ознак магнітного впорядкування в ньому не спостерігається, і тому магнітоелектричний відгук (електрична поляризація) з'являється тільки в зовнішньому полі. Проте, дослідження монокристалів $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ становить значний інтерес, оскільки дозволяє глибше зрозуміти фізичні механізми появи електричної поляризації під дією магнітного поля.

У алюмобораті гольмію детально вивчено температурну і магнітопольову поведінку електричної поляризації, яка з'являється при прикладенні магнітного поля в базисній площині [52], [49], [50], [60], [53]. Якісно результати, представлені в цих роботах, досить близькі. Однак спостерігається істотний розкид кількісних даних. Поляризації, які виміряно в ідентичних умовах і на зразках спільного походження, відрізняються в декілька разів. Автори [60] вважають причиною такої поведінки різне співвідношення енантіоморфних фаз. В наших експериментах було виявлено, що на одному і тому ж зразку результати, отримані в різних вимірювальних циклах, можуть істотно різнитися. Це спостереження нижче проілюстровано результатами однотипних експериментів, виконаних як з тримісячним інтервалом (рис. 6.1, рис. 6.3 – 6.5), так і в один і той же день, але розділених циклами нагрів-охолодження (рис. 6.7).

У роботах [49], [60] вивченням магнітострикційних ефектів отримано дані про інтенсивність магнітопружної взаємодії. Порядок величини магнітострикційних деформацій виявився на рівні, що наближається до гігантського ($\sim 10^{-4}$ при 6 Тл).

Магнітодіелектричний ефект вивчався в [50], [60]. При гелієвих температурах спостерігалась залежна від поля зміна діелектричної проникності в базисній площині масштабу декількох відсотків.

Параметри кристалічного поля, енергетична структура основного терму 5I_8 ($S=2, L=6, J=8, g_J=5/4$) іона Ho^{3+} і розрахунки на їх основі магнітної сприйнятливості і магнітострикції обговорювалися в роботах [52], [71], [72]. Трохи інше положення рівнів енергії основного терму при збереженні тієї ж систематики було отримано при вивченні оптичних спектрів розбавленого гольмієм алюмоборату ітрію [73].

В даному розділі значну увагу приділено дослідженню температурних і магнітопольових залежностей діелектричної проникності, п'єзоелектричних модулів й швидкості звуку та аналізу анізотропії поведінки цих характеристик по відношенню до напрямку магнітного поля.

6.1. Магнітоємність та магнітоп'єзоелектричний ефект

Під термінами магнітоємність і магнітоп'єзоелектричний ефект розуміють скорельовані з еволюцією стану магнітної підсистеми зміни діелектричної проникності ε і п'єзомодуля e . Наприклад, в ізоструктурних досліджуваній сполуці фероборатах, ефективні значення ε і e помітно зростають при антиферомагнітному впорядкуванні [2], [3], [44].

Накладення зовнішнього магнітного поля також призводить до змін діелектричного і п'єзоелектричного відгуків. Причиною існування таких кореляцій є "сприйнятливність обертання". Якщо іон, що несе магнітний момент, не знаходиться в S -стані, то електронна хмара, що створює орбітальний момент

являє собою досить жорстке асферичне утворення типу “веретено”, орієнтація якого визначається кристалічним полем. При не дуже великій анізотропії кристалічного поля “веретено” повертається під дією зовнішніх полів (електричного, пружного і магнітного), деформує при цьому ґратку. В результаті виникає поляризація, змінюються діелектрична проникність, п’єзомодуль і жорсткість ґратки. Крім того, зміна симетрії, що супроводжує магнітне впорядкування, призводить до появи нових, раніше заборонених, компонент тензора п’єзомодулів [68], і навіть призводить до появи п’єзоефекту в кристалографічно центросиметричній структурі [74].

При всіх досліджених температурах алюмоборат гольмію є парамагнетиком, однак взаємодія РЗ іона з кристалічним полем в низькотемпературній границі призводить до формування анізотропного парамагнітного стану. Згідно з магнітними вимірюваннями [49], [52], сприйнятливість, являючись практично ізотропною при високих температурах, в гелієвій області набуває ізінгоподібного характеру. Іншими словами, в розподілі магнітних моментів з’являється мотив нематичності, який може бути охарактеризований директором, орієнтованим уздовж тригональної осі.

Результати вимірювань відносних температурних і магнітопольових змін діелектричної проникності та п’єзомодуля при орієнтації електричного поля або поздовжньої деформації вздовж головних напрямків в базисній площині алюмоборату гольмію $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ наведені нижче. Апаратура, що використовувалась при проведенні експериментів описана в розділі 2.1 даної роботи. Техніка вимірювань детально викладена в розділі 2.3. При прийнятому способі вимірювань п’єзоелектричний модуль оцінюється з величини електричного потенціалу, що збуджується пружною деформацією в інтерфейсному шарі.

На рис. 6.1 представлені результати вимірювань еволюції діелектричної проникності за відсутності магнітного поля. Спостерігається суттєва анізотропія поведінки діелектричної проникності ϵ : компоненти ϵ_{xx} та ϵ_{yy} демонструють зростання при зниженні температури (залежність ϵ_{yy} на рисунку не показана). У

той же час компонента ϵ_{zz} в межах точності вимірювань від температури не залежить. Цей ефект якісно має просте пояснення – вимірювальне поле, паралельне директору, не змінює симетрії задачі й електронна хмара, незалежно від ступеня її анізотропії, зберігає свою орієнтацію. А в поперечному полі, відхиляючому директор, з’являється “сприйнятливість обертання”, що зростає зі зниженням температури та відповідним розвитком асферичності.

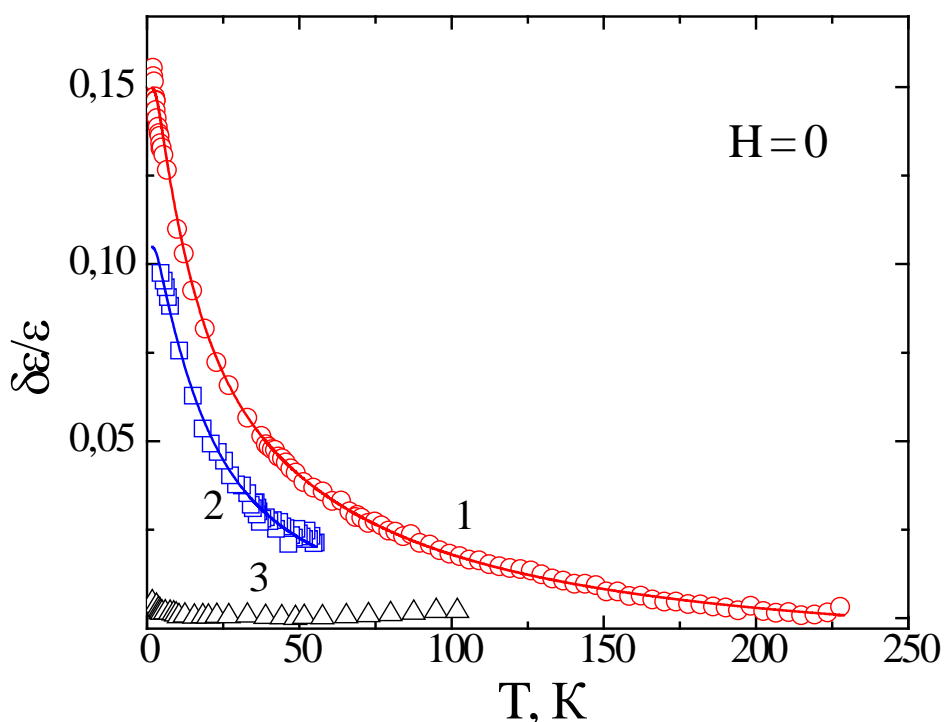


Рис. 6.1. Відносні температурні зміни діелектричної проникності за відсутності магнітного поля. Символи – експеримент: 1 – ϵ_{xx} (вимірювання 17.10.2019), 2 – ϵ_{xx} (вимірювання 05.04.2019), 3 – ϵ_{zz} . Суцільні лінії – розрахункові криві, отримані з використанням виразу (6.3) з параметрами: $a_1 = 0,3$, $a_5 = -0,2523$, $a_7 = -0,1699$ (крива 1) та $a_1 = 0,209$, $a_5 = -0,245$ (крива 2).

Також було виявлено варіативність масштабу температурних змін поперечних компонент проникності, отриманих на одному і тому ж зразку в різних циклах вимірювань, яка проілюстрована на рис. 6.1 на прикладі параметра ϵ_{xx} (криві 1 і 2). Ніяких дій зі зразком (наприклад, теплової обробки) між цими експериментами не проводилось. Ми припускаємо, що варіативність пов’язана з невідтворюваністю розподілу впливаючих на “сприйнятливість обертання”

дефектів термопружного походження, що виникають при охолодженні зразка. Поведінка ϵ_{yy} кількісно та якісно подібна ϵ_{xx} . Внаслідок спостережуваної варіативності робити висновки про будь-які прояви анізотропії діелектричної проникності в базисній площині в даних експериментах не представляється можливим.

Відносні зміни п'єзомодулів представлено на рис. 6.2. Разом з компонентою e_{11} також наведено компоненту e_{22} . П'єзовідгук на деформацію u_{yy} в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ приблизно на порядок менше відгуку на деформацію u_{xx} (на рис. 6.2 наведені відносні зміни). Проте, п'єзовідгук надійно спостерігається, хоча в кристалі з просторовою симетрією $R32$ існування відмінної від нуля компоненти e_{22} несумісне з C_2 симетрією. Раніше подібний ефект спостерігали в парафазі фероборату самарію $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [68], де його пов'язували з поверхневим п'єзоелементом, причиною існування якого є зняття симетрійних обмежень (вісь C_2) в поверхневому інтерфейсному шарі [68].

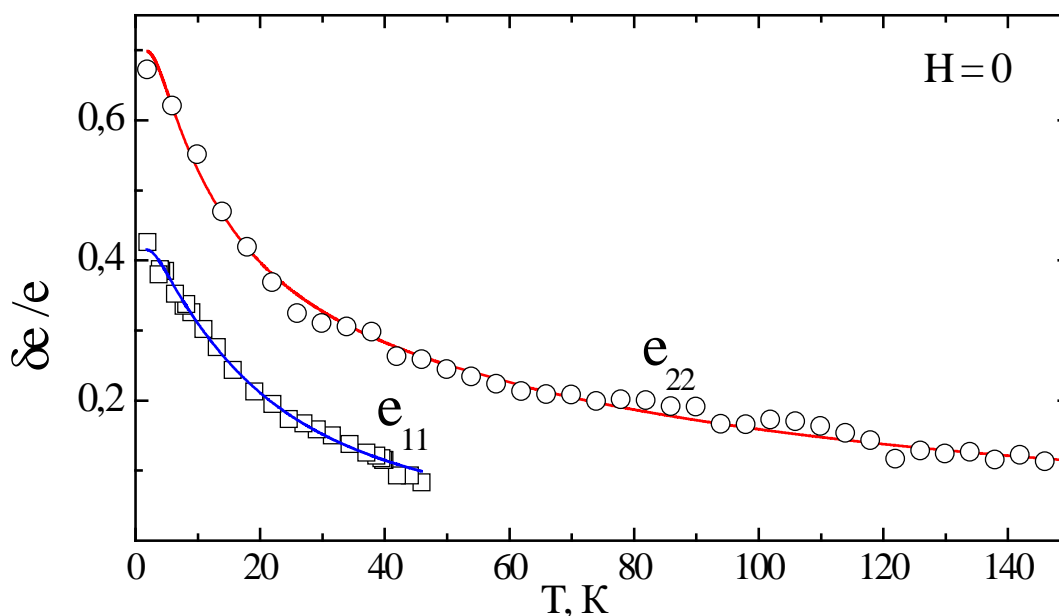


Рис. 6.2. Відносні температурні зміни п'єзомодулів за відсутності магнітного поля. Символи – експеримент. Суцільні лінії – розрахункові криві, отримані з використанням виразу (6.3) з параметрами:

e_{22} : $b_1 = 1,4$, $b_5 = -0,528$, $b_7 = -0,848$ та для e_{11} : $b_1 = 0,825$, $b_5 = -0,918$.

Також поява відгуку могла бути пов'язана зі структурною перебудовою інтерфейсного шару внаслідок впливу напружень, що виникають при затвердінні акустичного зв'язуючого (~ 120 K). Цей ефект, що раніше спостерігався нами в LiCoPO_4 [75], виникає стрибкоподібним чином і носить гістерезисний характер. Для перевірки можливості втручання такого ефекту вимірювання e_{22} були поширені на більш високі температури (внесок акустичної склейки в зміни амплітуди, що реєструється, віднято на рис. 6.2). Відсутність будь-яких особливостей типу стрибків у області розм'якшення акустичного зв'язуючого дозволяє виключити таке припущення.

Актуальні для нашого розгляду вклади магнітоелектричної і магнітопружної взаємодій у вільну енергію F_{MEU} для полів, орієнтованих в базисній площині вздовж головних кристалографічних напрямків, можна представити у вигляді [65]:

$$F_{MEU} = E_x(A_{21}\langle\Omega_2^1\rangle + A_{22}\langle O_2^2\rangle) + E_y(A_{21}\langle O_2^1\rangle - A_{22}\langle\Omega_2^2\rangle) + (u_{xx} - u_{yy})(B_{21}\langle\Omega_2^1\rangle + B_{22}\langle O_2^2\rangle) + \sum_{n=4,6}\langle\Delta_n\rangle, \quad (6.1)$$

де A_{im}, B_{im} – феноменологічні коефіцієнти магнітоелектричної та магнітопружної взаємодій, $\langle\Omega_2^m, O_2^m\rangle$ – теплові середні від еквівалентних тензорних операторів, що обчислюються на енергетичному спектрі і хвильових функціях основного мультиплету 5I_8 іона гольмію Ho^{3+} . Останній доданок в (6.1) символізує вклади мультипольних моментів більш високих порядків, що супроводжуються своїми феноменологічними коефіцієнтами. Конкретні вирази для перших мультипольних моментів стосовно до тригонального кристалу можна знайти в [65].

Ефективні діелектрична проникність і п'єзомодуль визначаються співвідношеннями [56]:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ii}^{\text{eff}}(T) &= \varepsilon_{ii}^0 - 4\pi \frac{\partial^2 F_{MEU}}{\partial E_i^2}, \\ e_{ii}^{\text{eff}}(T) &= e_{ii}^0 + \frac{\partial^2 F_{MEU}}{\partial E_i \partial u_{ii}},\end{aligned}\tag{6.2}$$

де індексом 0 позначені відповідні параметри без урахування магнітних вкладів. Оскільки в виразі (6.1), що описує вклади магнітоелектричної і магнітопружної взаємодій в вільну енергію F_{MEU} , присутні досить багато коефіцієнтів, які підбираються порівнянням з експериментом, то можливо не обчислювати матричні елементи еквівалентних операторів і відразу перейти в рамках теорії збурень до феноменологічного представлення відносних змін обговорюваних характеристик:

$$\begin{aligned}\frac{\delta\varepsilon_{xx}(T)}{\varepsilon_{xx}^0} &= \frac{\sum_i a_i \exp(-E_i/T)}{Z}, \\ \frac{\delta e_{11}(T)}{e_{11}^0} &= \frac{\sum_i b_i \exp(-E_i/T)}{Z},\end{aligned}\tag{6.3}$$

де E_i – енергетичні рівні основного мультиплету 5I_8 іона гольмію Ho^{3+} ,

$Z = \sum_i \exp(-E_i/T)$ – статистична сума, a_i, b_i – феноменологічні параметри, що представляють “прискорення”, з яким i -ий рівень рухається по енергетичній шкалі під дією зовнішніх полів. У разі дублета мова йде про поведінку його центра тяжіння.

У тригональному кристалічному полі енергетичний спектр основного мультиплету 5I_8 іона гольмію Ho^{3+} представлений 11 рівнями, 6 з яких двократно вироджені. В табл. 6.1 представлені нижні енергетичні рівні, що мають відношення до даної задачі, знайдені шляхом апроксимації температурної залежності магнітної сприйнятливості алюмоборату гольмію $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [72]. Також в табл. 6.1 наведені значення енергій рівнів E_i , отримані при аналізі оптичних спектрів розбавленого гольмієм алюмоборату ітрію [73].

Таблиця 6.1

**Структура найнижчих енергій рівнів основного терму 5I_8
іона Ho^{3+} в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$**

i	1, 2	3, 4	5	6	7	8, 9
$E_i, \text{K} [72]$	0	12	36	47	162	226
$E_i, \text{K} [73]$	0	18	20	50	180	200

Для опису температурних змін нижче 40 К достатньо обмежитись першими 6 рівнями з [72]. При проведенні розрахунків рівні 5 і 6 виявилось зручно врахувати, як квазідублет, віддалений від початку відліку на 41 К. Підбір феноменологічних коефіцієнтів здійснювався наступним чином. Для найнижчого дублету $i = 1, 2$ відповідні коефіцієнти визначались величинами вимірюваних відгуків в границі низьких температур. Оскільки дублет враховувався двічі, відповідний коефіцієнт у виразі (6.3) в два рази перевищував реєстрований відгук. Єдиним вільним параметром було положення описуваної залежності по відношенню до незбуреного рівня, оскільки точно воно невідомо через обмеженість температурного діапазону вимірювань.

Цікавим результатом апроксимаційної процедури виявилось те, що для залежностей, представлених на рис. 6.1 і рис. 6.2 внесок дублету з $i = 3, 4$ в чисельнику виразів (6.3) дуже малий. Ним завжди можна було знехтувати, залишаючи, однак, його внесок в статистичну суму. Оскільки ця особливість має місце практично для всіх вивчених залежностей, то її існування навряд чи випадково і означає, ймовірно, що електричне поле або поздовжня деформація, діючі в базисній площині, не впливають на положення центра ваги цього дублету.

Отже, для опису температурної поведінки досліджуваних залежностей нижче 40 К в чисельнику виразів (6.3) досить було обмежитися постійним доданком ($i = 1, 2$) і експоненціальним внеском від квазідублету ($i = 5, 6$). Для температурного інтервалу до 200 К додається внесок від найближчого синглету

($i = 7$). При обчисленні статистичної суми використовувався повний набір рівнів, представлених в табл. 6.1. Всі обчислення проводилися з урахуванням ступеня виродження рівнів, тобто кожен дублет враховувався двічі. Ілюстрація “якості” апроксимації продемонстрована на наведених рисунках (рис. 6.1 і рис. 6.2). Значимі відхилення з’являються тільки нижче 5 К, і пов’язані вони, мабуть, з розщепленням основного дублету внаслідок надтонкої взаємодії і ефекту Яна-Теллера [73].

Також проводилась апроксимаційна процедура з використанням системи рівнів [73] (нижній рядок табл. 6.1). Якість апроксимації при трохи інших коефіцієнтах виявилась майже такою же, однак при цьому вклад виявився досить малим не тільки для дублетів з $i = 3, 4$, але і синглету з $i = 5$, проте це бачиться фізично малообгрунтованим. Мабуть, стосовно до алюмоборату гольмію $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ спектр, наведений в [72], найбільш близький до реального.

Обговоримо можливу причину варіативності відносних температурних змін діелектричної проникності та п’єзомодулів. Доповнимо вираз (6.1) доданком, пов’язаним з компонентою гамільтоніана кристалічного поля $F_{CF} \sim \alpha \langle O_2^0 \rangle$ ($\alpha < 0$). При гелієвих температурах система знаходиться в основному стані, і оператори у виразі (6.1) можна замінити середніми значеннями. Перепишемо (6.1) в кутових координатах, що визначають орієнтацію результуючого моменту. Оскільки гамільтоніан кристалічного поля F_{CF} змінюється квадратично поблизу рівноважного полярного кута $\theta = 0, \pi$ (з огляду на виродженість нашої нематоподобної фази по відношенню до напрямку директора ці стани еквівалентні), а мультипольні моменти першого порядку лінійні, то при накладенні зовнішнього поперечного поля завжди можливо встановлення стану зі зниженою енергією при певних значеннях кутових змінних, тобто останні є функціями зовнішнього поля. Провівши обчислення (6.2), і вважаючи, в остаточних виразах значення полярного кута рівним рівноважному, бачимо, що зміни обговорюваних параметрів визначаються, переважно, тільки складовими в (6.1) з $m = 1$. Отримуємо співвідношення для змін ϵ і e :

$$\frac{\delta \varepsilon_{xx}}{\varepsilon_{xx}^0} = \frac{16\pi A_{21}^2 \sin^2 \varphi}{\varepsilon_{xx}^0 \partial^2 F / \partial \theta^2},$$

$$\frac{\delta e_{11}}{e_{11}^0} = \frac{4A_{21}B_{21} \sin^2 \varphi}{e_{11}^0 \partial^2 F / \partial \theta^2}$$
(6.4)

де φ – азимутальний кут, відлічуваний від осі $x \parallel C_2$. Фактично при середньому значенні $\theta = 0, \pi$ координата φ визначає траєкторію коливань пов'язаного з іоном магнітного моменту при накладенні поперечного знакозмінного поля. В однорідному стані, при вимірюваннях в полі $\mathbf{E} \parallel x$ або пружній деформації u_{xx} з умов стаціонарності випливає, що ця траєкторія лежить в площині yz ($\varphi = \pi/2$ або $3\pi/2$), і відгук (6.4) максимальний. Однак поява в зразку випадкових деформацій типу u_{iz} , викликаних термопружними напруженнями, приведуть, внаслідок магнітопружної взаємодії, до локальних зміщень директора від осі C_3 . Зміниться також і траєкторія його руху під дією зовнішньої сили, тобто з'явиться варіативність відгуку (6.4), що, мабуть, і спостерігається в експериментах.

Розглянемо також пьезовідгук на деформацію u_{yy} . Провівши обчислення, аналогічні (6.4), отримуємо співвідношення:

$$e_{22} = 4A_{21}B_{21} \frac{\sin 2\varphi}{\partial^2 F / \partial \theta^2}$$
(6.5)

В однорідному стані при дії деформації u_{yy} параметр φ приймає таке ж значення, що і при деформації u_{xx} , і відгук (6.5) обнуляється. Отже, існування пьезовідгуку e_{22} пов'язано або з поверхневим п'єзоефектом, або з порушенням C_2 симетрії в об'ємі поблизу дефектів. Проте температурна залежність відгуку добре апроксимується співвідношеннями типу (6.3) при малому вкладі дублету з $i = 3, 4$ (рис. 6.2).

На рис. 6.3 представлені результати вимірювань магнітодіелектричного відгуку при трьох обраних напрямках поля в базисній площині $\varphi = 0, \pi/4, \pi/2$, отримані в двох експериментах (05.03.2019 і 03.12.2018). Між цими експериментами зразок витримувався при кімнатній температурі. Магнітопольові залежності демонструють значну варіабельність.

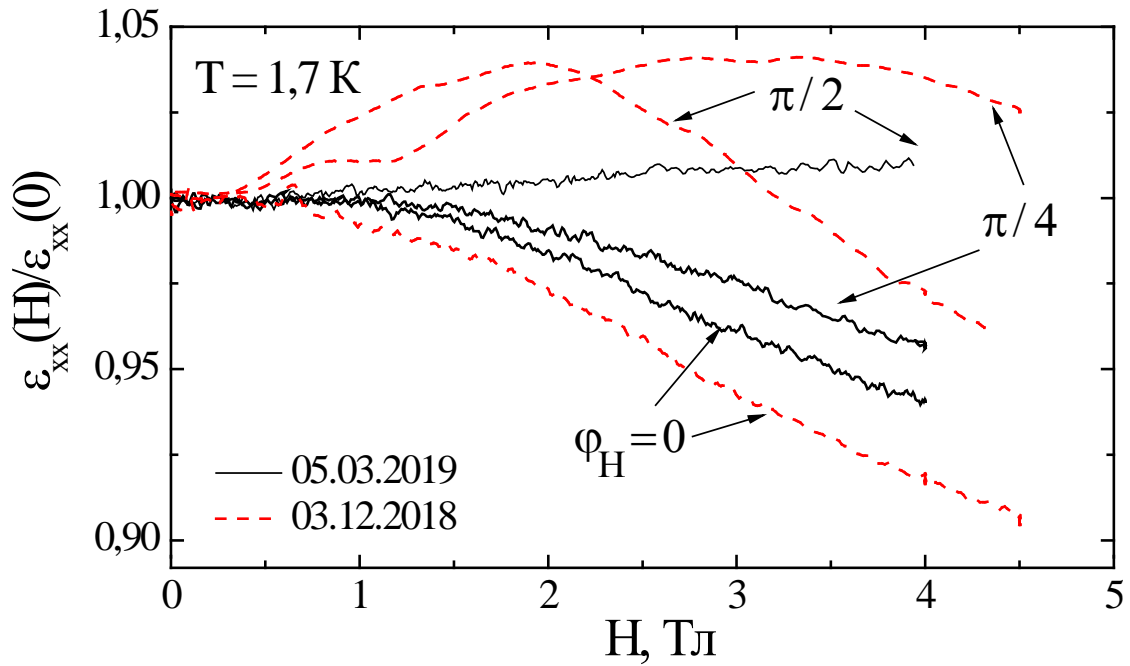


Рис. 6.3. Магнітопольові залежності ϵ_{xx} при різних напрямках магнітного поля H в базисній площині $\varphi = 0, \pi/4, \pi/2$. Суцільні лінії – вимірювання 05.03.2019, пунктир – вимірювання 03.12.2018.

На рис. 6.4 наведені орієнтаційні залежності діелектричного відгуку в фіксованому полі, отримані в тих же циклах охолодження.

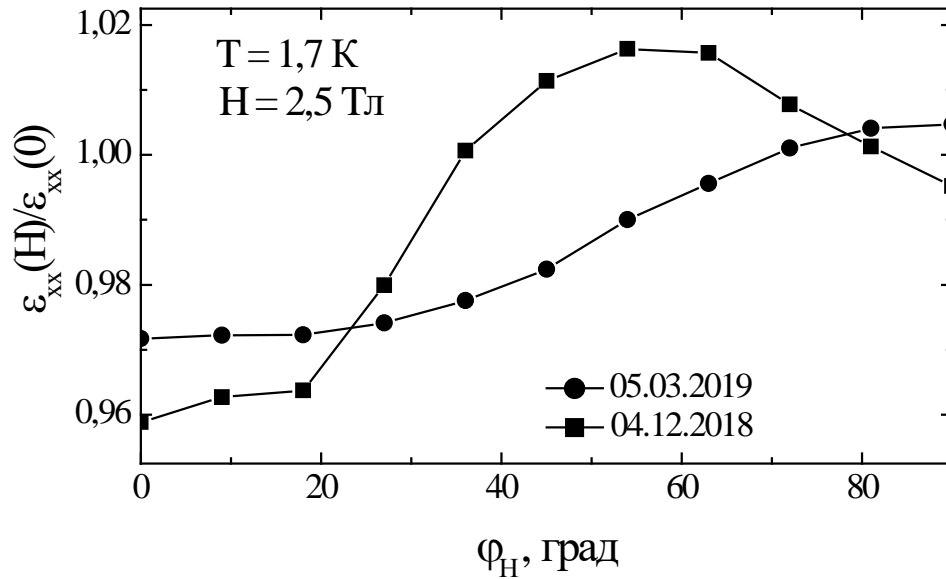


Рис. 6.4. Залежність ϵ_{xx} від орієнтації магнітного поля H в базисній площині. Кола – вимірювання 05.03.2019, квадрати – вимірювання 04.12.2018.

Результати вимірювань магнітопольових залежностей п'єзовідгука при різних напрямках магнітного поля H в базисній площині $\phi = 0, \pi/4, \pi/2$, отримані в двох експериментах (29.03.2019 і 10.12.2018) представлені на рис. 6.5.

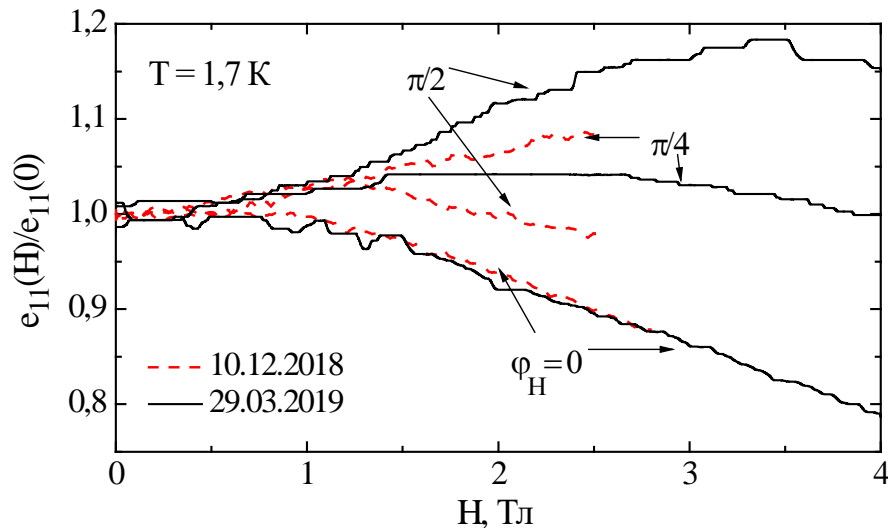


Рис. 6.5. Магнітопольові залежності п'єзомодуля e_{11} при різних напрямках магнітного поля H в базисній площині $\phi = 0, \pi/4, \pi/2$. Суцільні лінії – вимірювання 29.03.2019, пунктир – вимірювання 10.12.2018.

В усіх магнітопольових залежностях як магнітодіелектричного відгуку, так і п'єзомодуля була відсутня відтворюваність результатів експериментів, виконаних в різні дні, особливо значна різниця спостерігалася при відхиленні магнітного поля від осі C_2 .

Інтерпретація подібних залежностей базується на виразах (6.1), (6.2). При цьому в термодинамічному потенціалі методами теорії збурень слід виділити доданки, пов'язані з зеєманівськими варіаціями спектра магнітного іона. У границі низьких температур ($T \ll E_{2,3}$) з урахуванням симетрійних обмежень вклад магнітоелектричної взаємодії в термодинамічний потенціал для електричного поля, спрямованого вздовж осі $x \parallel C_2$, набуває вигляду [76]:

$$F_{ME} = E_x (a_{\parallel} (m_x h_x - m_y h_y) + a_{\perp} m_z h_y) \quad (6.6)$$

де $m_i h_i$ – направляючі косинуси пов'язаного з іоном магнітного моменту і зовнішнього магнітного поля відповідно, a_{\parallel}, a_{\perp} – розмірні феноменологічні коефіцієнти, що характеризують “сприйнятливості обертання” в базисній площині і перпендикулярно до неї.

Передбачається, що зовнішнє магнітне поле лежить в базисній площині під кутом φ_H до осі x і його достатньо для подолання кристалографічної анізотропії, тобто директор нематоподібної фази орієнтований приблизно паралельно полю.

Переходячи до кутових змінних, отримуємо:

$$F_{ME} = E_x (a_{\parallel} \cos(\varphi + \varphi_H) \sin \theta + a_{\perp} \sin \varphi_H \cos \theta) \quad (6.7)$$

Обчислюючи в (6.2) відповідні похідні з урахуванням залежності θ і φ від зовнішнього електричного поля і вважаючи в остаточних виразах $\varphi = \varphi_H$ і $\theta = \pi/2$, можна переконатися, що в цьому випадку важливо враховувати в (6.1) доданки з $m = 1$ і $m = 2$.

В результаті для зміни ϵ отримуємо:

$$\delta\varepsilon_{xx}(H) = \varepsilon_{xx}(H) - \varepsilon_{xx}(0) = \frac{4\pi a_{\parallel}^2 \sin^2 2\varphi_H}{\partial^2 F / \partial \varphi^2} + \frac{4\pi a_{\perp}^2 \sin^2 \varphi_H}{\partial^2 F / \partial \theta^2} \quad (6.8)$$

Зміна п'єзомодуля описується аналогічним (6.8) виразом із заміною $4\pi a_i^2$ на $a_i b_i$. Варто відзначити, що при фіксованій величині магнітного поля вираз (6.8) представляє залежність, асиметричну відносно повороту H від осі x до осі y . У раніше досліджених легкоплощинних фероборатах [2], [44], до яких співвідношення (6.8) в рівній мірі може бути застосовано, спостерігалась практично симетрична зміна діелектричної проникності та п'єзомодуля при повороті H від осі x до осі y . Це було пов'язано з підвищеною жорсткістю по відношенню до виходу магнітних векторів з базисної площини і практичною відсутністю вкладу останнього в (6.8) доданка в вимірювані характеристики. Ситуація в алюмобораті гольмію $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ зовсім інша – орієнтаційні залежності помітно асиметричні (рис. 6.3 – 6.5). Ймовірно, така поведінка викликана підвищеною величиною “сприйнятливості обертання” щодо виходу магнітних векторів з базисної площини. Варіативність же результатів пов'язана з тим, що ця сприйнятливість значною мірою залежить від ступеня дефектності кристала, яка визначається внеском погано контрольованих термопружних напружень.

6.2. Швидкість звуку

Модулі пружності C_{ik} і відповідні їм швидкості пружних хвиль перенормуються “сприйнятливістю обертання”. Визначаються модулі пружності як друга похідна від термодинамічного потенціалу по відповідній деформації. Крім пружної енергії в розгляд має бути включена п'єзоелектрична взаємодія. Врахування п'єзоелектричної взаємодії при дотриманні вимоги електронейтральності призводить до посилення жорсткості ґратки $\delta C = 4\pi e^2 / \varepsilon$ [56]. При включенні в розгляд магнітопружної і

магнітоелектричної взаємодії вид цього співвідношення зберігається, проте під п'єзомодулем і діелектричною проникністю слід розуміти розглянуті вище ефективні значення ϵ та e (6.2), (6.3) [2]. Перенормування “сприйнятливості обертання” можливе, коли зовнішнє поле (в даному випадку пружна деформація) може змінити орієнтацію директора.

Виділяючи в швидкості моди з u_{ik} типом деформації внесок, що виникає в результаті розвитку нематоподібної парамагнітної фази, отримуємо вираз:

$$\frac{\delta s}{s} = \frac{1}{2\rho s^2} \left(\frac{4\pi(e^{\text{eff}})^2}{\epsilon^{\text{eff}}} - \frac{4\pi(e^0)^2}{\epsilon^0} + \frac{\partial^2 F_{MU}}{\partial u_{ik}^2} \right) \quad (6.9)$$

Переходячи, до низькотемпературної границі й кутовим координатам, у випадку поздовжнього звуку ($i = k$) вираз (6.9) дає нульове рішення в основному стані ($\theta \approx 0, \pi$) тільки для $i = x, y$. Останній доданок в (6.9) набуває вигляду:

$$\frac{\partial^2 F_{MU}}{\partial u_{ii}^2} = - \frac{4B_{21}^2 \sin^2 \varphi}{\partial^2 F / \partial \theta^2} \quad (6.10)$$

Сенс кутової координати φ при близькому до середнього значення полярного кута такий же, як раніше. Внесок (6.10) в перенормування швидкості завжди негативний. Два останні доданки визначаються п'єзоелектричною взаємодією, і їх інтерференція позитивна, хоча загальний результат (6.9) завжди негативний. П'єзоелектричний внесок має помітну величину, порівняну по модулю з магнітопружним внеском, і в значній мірі компенсує його, лише при деформації u_{xx} . Оскільки e_{22}^{eff} , принаймні, на порядок менше e_{11}^{eff} , то слід очікувати, що зміна швидкості моди u_{yy} має бути помітно більшою.

Температурні залежності швидкості поздовжнього звуку при напрямках хвильового вектора вздовж головних кристалографічних напрямків представлені на рис. 6.6.

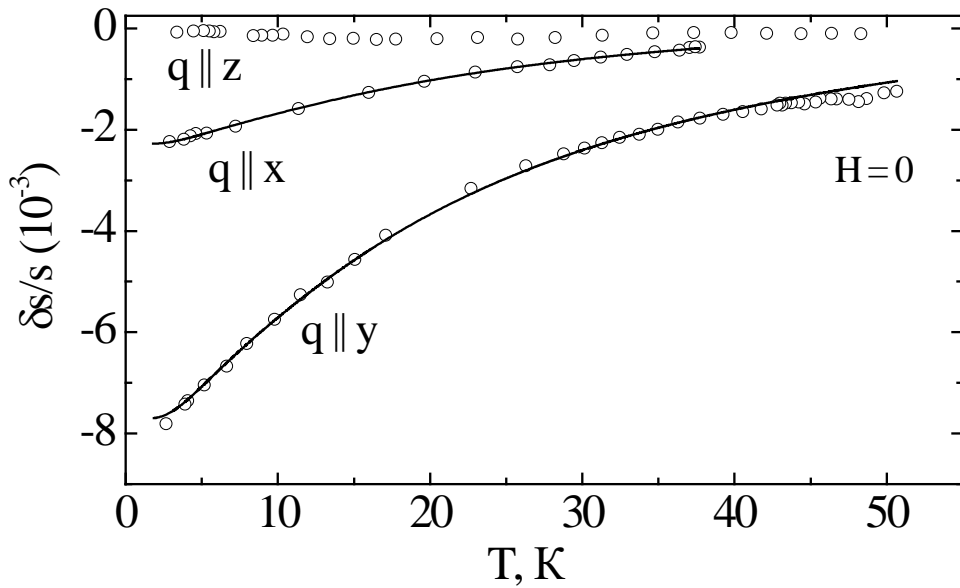


Рис. 6.6. Відносні температурні зміни швидкості поздовжнього звуку за відсутності магнітного поля. Символи – експеримент. Суцільні лінії – розрахункові криві, отримані з використанням виразу подібного (6.3), з феноменологічними коефіцієнтами c_i : для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{x}$, $c_1 = -0,0046$, $c_5 = 0,0088$; для $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}$, $c_1 = -0,0154$, $c_5 = 0,024$.

Мода u_{zz} ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{z}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{z}$) не відчуває значного пом'якшення. Незважаючи на те, що в результатах цих експериментів проявляється варіативність, в середньому масштаб змін при деформації u_{xx} ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{x}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$) менше в два-три рази, ніж при деформації u_{yy} ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{y}$).

На рис. 6.6. разом з експериментальними даними представлені й апроксимаційні криві. Температурна еволюція відносних температурних змін швидкості поздовжнього звуку може бути зведена до виразів, подібних (6.3), але зі своїми феноменологічними коефіцієнтами c_i . Фактично розрахункові криві

отримані з виразу:
$$\frac{\delta s(T)}{s} = \frac{\sum_i c_i \exp(-E_i/T)}{Z},$$
 де $Z = \sum_i \exp(-E_i/T)$ – статистична

сума, E_i – енергетичні рівні основного мультиплету 5I_8 іона гольмію Ho^{3+} ,

c_i – феноменологічний параметр, що представляє “прискорення”, з яким i -ий рівень рухається по енергетичній шкалі під дією зовнішніх полів.

Основний результат цих обчислень узгоджується із зазначеною раніше особливістю – дублет з $i = 3, 4$ бере участь у формуванні температурних залежностей тільки через статистичну суму.

Для поперечної звукової хвилі, що розповсюджується вздовж осі z , на відміну від поздовжньої, “сприйнятливості обертання” відмінна від нуля і робить внесок у формування її швидкості. На рис. 6.7 показано зміну швидкості C_{44} моди в конфігурації u_{zy} ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{z}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{y}$). Представлені дані декількох послідовних вимірювань, виконаних в один і той же день. Між цими вимірами зразок відігривався до кімнатної температури. Тривалість процедур відігрівання та подальшого охолодження займала близько години кожна.

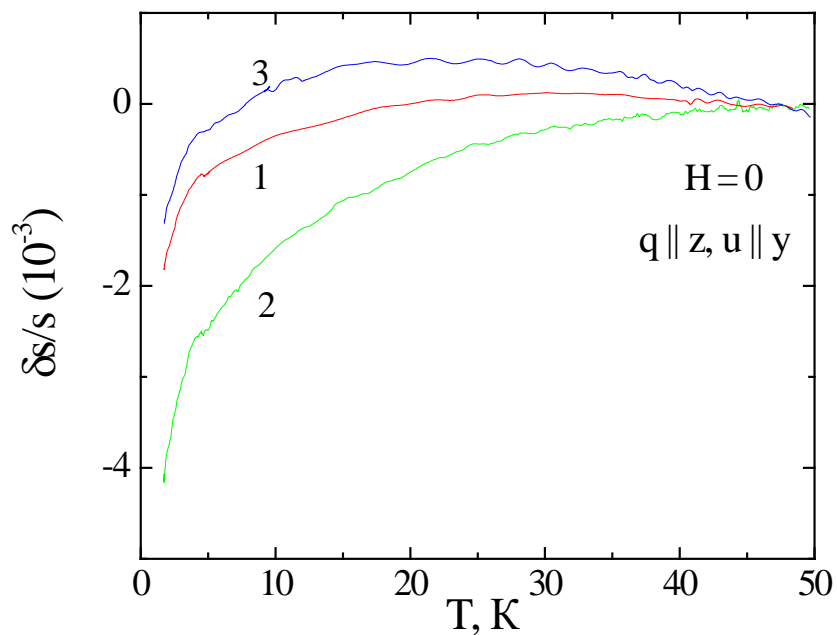


Рис. 6.7. Варіативність відносних змін швидкості C_{44} моди за відсутності магнітного поля. Цифри біля кривих (1, 2, 3) – черговість проведення вимірювань, виконаних в один день. Зразок № 1.

Отримані залежності свідчать, ймовірно, про те, що спостережувана в описуваних експериментах невідтворюваність результатів не пов’язана з якими-

небудь повільними процесами типу дифузійних, що виявляються при збільшенні часового інтервалу між вимірами.

Порівнявши представлені на рис. 6.6 і рис. 6.7 залежності, можна помітити їх явну відмінність – швидкість C_{44} моди при $T < 5$ К спадає помітно швидше, зі зростаючою крутизною по мірі зниження температури. Поведінку швидкості в цьому температурному інтервалі, навіть приблизно, не вдається описати з залученням спектрів, наведених в табл. 6.1. Можна припустити, що в цьому випадку позначається еволюція заселеностей більш дрібномасштабної енергетичної структури, викликаній розщепленням основного дублету ян-теллерівським і надтонким взаємодіями. Непрямим підтвердженням такого припущення є поведінка швидкості $u_{zy}(\mathbf{q} \parallel \mathbf{z}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{y})$ моди в магнітному полі $\mathbf{H} \parallel C_3$ (де C_3 – вісь симетрії тригонального кристала) (рис. 6.8).

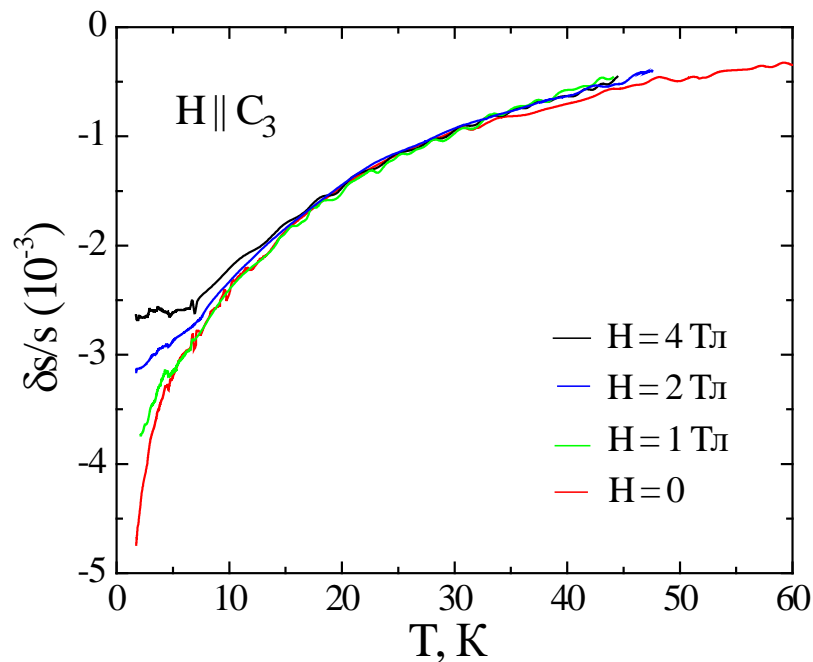


Рис. 6.8. Температурні залежності відносних змін швидкості C_{44} моди в різних магнітних полях. Зразок № 1.

При значеннях 2 - 4 Тл (рис. 6.8) магнітне поле не тільки не змінює середню орієнтацію директора, але і не ускладнює модуляцію його положення

зовнішньою деформацією, так що в високотемпературному інтервалі швидкість звуку від H практично не залежить. Однак в гелієвій області температур викликана магнітним полем трансформація спектра достатня для того, щоб РЗ іон опинився в основному, найнижчому по енергії, стані, в якому вже мало що змінюється, і температурна еволюція швидкості стає більш пологою.

Масштаб зменшення швидкості C_{44} моди досить малий, але збільшення крутизни її зміни при зниженні температури дозволяє припустити, що система “готується” до якоїсь фазової перебудови. Для перевірки цього припущення вимірювання швидкості C_{44} моди були поширені на більш низькотемпературний інтервал (1,6 К – 0,3 К). Досліджувався інший зразок (№ 2). Використовувалась апаратура з трохи іншим алгоритмом вимірювань [77], яка працює на більш високих частотах (~ 100 МГц). Варто підкреслити, що в описуваних експериментах не очікувалося будь-якої помітної частотної залежності. Однак, у зв'язку зі значною варіативністю результатів, безпосередня “зшивка” даних, отриманих на різних зразках, або в різних вимірювальних циклах, досить проблематична.

На рис. 6.9 представлені магнітопольові залежності швидкості C_{44} моди, зняті на зразках № 1 і № 2 при практично співпадаючих температурах. За масштабом результати сильно відрізняються. Однак виявилось, що функціонально польові залежності з точністю до масштабного множника по осі ординат ($\sim 0,272$) практично співпадають, що і проілюстровано на рис. 6.9.

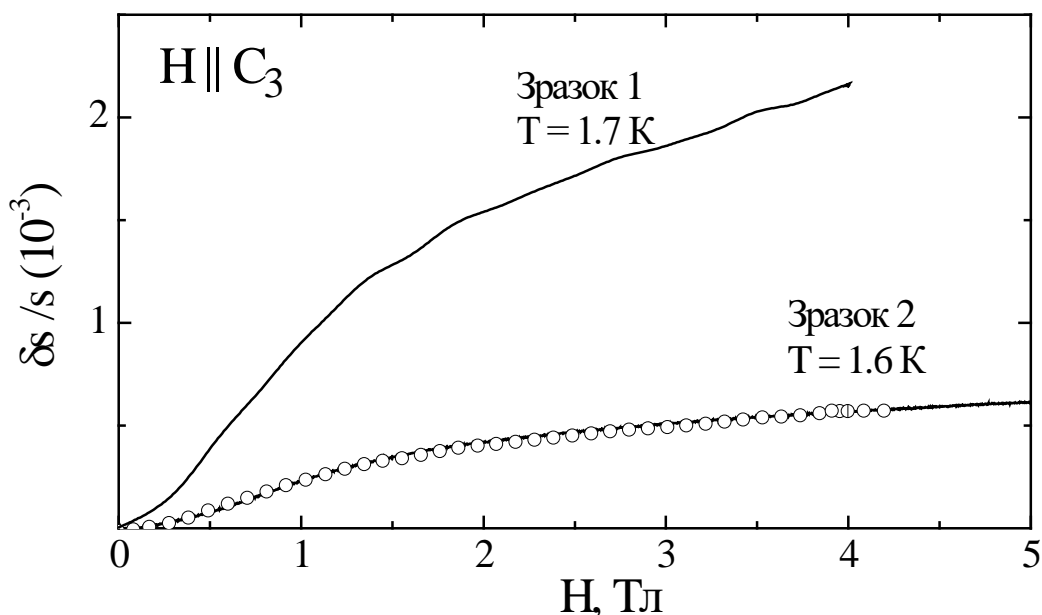


Рис. 6.9. Магнітопольові залежності швидкості C_{44} моди. Суцільні лінії – експериментальні залежності для різних зразків. Символи – залежність для зразка № 1, помножена на масштабний множник 0,272.

Ми припустили, що той же самий масштабний множник, отриманий в конкретних вимірювальних циклах при фіксованій температурі, дозволить “зшити” і температурні варіації швидкості, виміряні в цих же циклах. На рис. 6.10 наведений низькотемпературний фрагмент результатів, представлених на рис. 6.8 для зразка № 1, скоригованих множенням на визначений вище масштабний множник і дані, отримані на зразку № 2. Результати обох експериментів виглядають як єдине ціле, в тому числі практично збігаються і нахили температурних залежностей при $H = 0$. Останнє досить суттєво, оскільки процедура оцінки масштабного множника з рис. 6.9 ніяк не припускає узгодження відмінних від нуля температурних похідних, що реєструються в цих експериментах. Отже, можна зробити висновок, що кількісною мірою варіативності служить не залежний від температури масштабний множник. Відповідно до виразів (6.4) та (6.10) він може бути ототожнений з параметром $\sin^2\phi$, який варіюється від експерименту до експерименту.

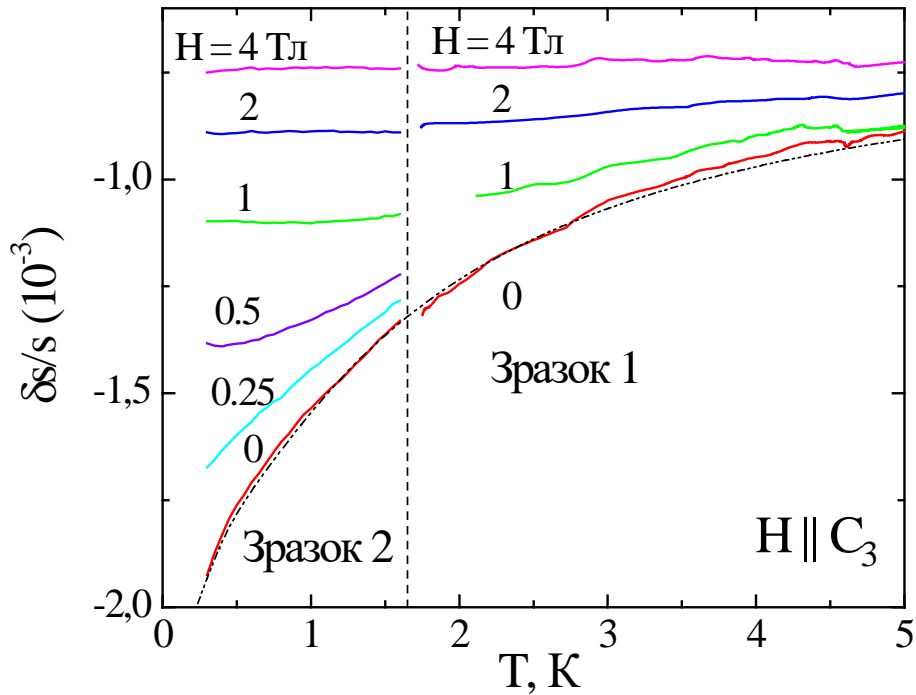


Рис. 6.10. Порівняння змін швидкості C_{44} моди в гелієвій області температур. Ліворуч від вертикальної штрихової лінії – результати для зразка № 2. Праворуч – результати для зразка № 1, помножені на масштабний множник 0,272. Пунктир – апроксимація.

Аналіз оптичних спектрів іонів Ho^{3+} з високою роздільною здатністю [73] показує, що в результаті надтонкої взаємодії кожен рівень основного дублету розпадається на вісім майже еквідистантних компонент з відстанню між сусідніми $\Delta \approx 0,2 - 0,3$ К. Можна припустити, що температурна залежність швидкості звуку нижче 5 К при $H = 0$ на рис. 6.10 апроксимується виразом (6.3) з використанням усіх восьми підрівнів, розділених інтервалами Δ :

$$\frac{\delta s}{s} \sim \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^7 a_n \exp(-n\Delta/T) \quad (6.11)$$

У зв'язку з великою кількістю феноменологічних коефіцієнтів їх вдається підібрати лише при досить хорошій якості апроксимації експериментальної залежності для досить малих величин Δ . Приклад такої побудови для $\Delta = 0,3$ К

також наведено на рис. 6.10. Для задовільного опису щодо помітних температурних змін при температурах вище 1 – 2 К доводиться вибирати великі, але практично компенсуючі один одного значення параметрів a_6 і a_7 . Наприклад, для наведеної на рис. 6.10 апроксимаційної залежності ці величини на порядок перевищують a_0 і a_1 . Фізичний сенс коефіцієнтів у чисельниках (6.3), (6.11) зводиться до “прискорення”, з яким відповідний рівень рухається по енергетичній шкалі під дією зовнішньої сили. Мабуть, немає причин, які могли б привести до істотно різних характеристик руху сусідніх рівнів надтонкої структури невзаємодіючих іонів при деформаційному збуренні. Можливо, на поведінку швидкості C_{44} моди впливає або прояв слабкої обмінної взаємодії між РЗ іонами, або колективізація ян-теллерівських спотворень. Обидва ці ефекти не враховуються в виразі (6.11).

6.3. Висновки до розділу 6

1. Виявлено, що перенормування п’єзоелектричного відгуку та діелектричної проникності викликаються розвитком у зразку анізотропної нематоподібної парамагнітної фази і, як наслідок, зростанням відповідних “сприйнятливостей обертання”.

2. Показано, що температурні залежності п’єзоелектричного модуля, діелектричної проникності та швидкості звуку при $T > 5$ К добре описуються з використанням відомого спектру основного мультиплету іонів гольмію Ho^{3+} , який формується взаємодією з кристалічним полем.

3. Виявлена значна варіативність (невідтворюваність) результатів, що виникає, імовірно, внаслідок залежності траєкторії руху директора нематоподібної фази при впливі зовнішніх полів від випадкових дефектів термопружного походження.

4. Виявлено, що розвиток одновісної анізотропії супроводжується пом’якшенням всіх модулів пружності, для яких характерні деформації

приводять до кутових переміщень директора. На прикладі модуля C_{44} вивчений процес пом'якшення в субкельвіновій області температур.

5. Показано, що схильні до варіативності температурні зміни швидкості звуку, отримані на різних зразках, можуть бути “зшиті” з використанням незалежного від температури масштабного множника, який, імовірно, визначається траєкторією руху директора.

ВИСНОВКИ

Основні результати, отримані в даній роботі, можна сформулювати наступним чином:

1. Вперше експериментально з високою точністю (похибка $\sim 1\div 3\%$) отримані значення швидкостей звуку в монокристалах фероборатів $TbFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ та алюмоборату $HoAl_3(BO_3)_4$. Розраховано основні компоненти тензорів модулів пружності та п'єзоелектричних тензорів досліджуваних сполук.

2. Вперше в монокристалі $TbFe_3(BO_3)_4$ експериментально виявлено значні аномалії пружних характеристик, обумовлені реалізацією в сполучі магнітоіндукованого фазового переходу та взаємодією пружних хвиль з доменною структурою, що формується у проміжному магнітному стані поблизу цього фазового переходу.

3. В монокристалі $TbFe_3(BO_3)_4$ визначено діапазон кутів відхилення між віссю легкого намагнічування та зовнішнім магнітним полем $\varphi < \varphi_{cr} \approx 15^\circ$, в якому перекидання підґраток одновісного антиферомагнетика (ФП типу спін-флоп) відбувається як ФП першого роду.

4. Вперше в експериментах з акустоелектричної трансформації виявлено магнітоп'єзоелектричний ефект в монокристалі $HoFe_3(BO_3)_4$.

5. Досліджено спін-залежні вклади в діелектричну проникність, п'єзовідгук та швидкість звуку в антиферомагнітному стані в монокристалі $HoFe_3(BO_3)_4$.

6. Вперше визначено параметри магнітоелектричного та магнітопружного зв'язків у мультифероїку $HoFe_3(BO_3)_4$. Виявлено, що параметр магнітопружної взаємодії змінює знак в $HoFe_3(BO_3)_4$ при $T \sim 15-20$ К, приводячи, вірогідно, до появи гелікоїдального типу магнітного впорядкування.

7. Вперше при дослідженні монокристалу $HoAl_3(BO_3)_4$ виявлено гігантське перенормування п'єзоелектричного ефекту в парамагнетиках, викликане обертанням директора розвинутої у зразку анізотропної нематоподібної парамагнітної фази.

8. Показано, що вище 5 К температурні залежності п'єзоелектричного модуля, діелектричної проникності та швидкості звуку добре описуються з використанням відомого спектру основного мультиплету іонів гольмію Ho^{3+} , який формується взаємодією з кристалічним полем в монокристалі $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$.

9. В низькотемпературному діапазоні виявлено пом'якшення модулів пружності, що є наслідком впливу деформації на орієнтаційний стан директора нематоподібної парамагнітної фази.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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.
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, І.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. Филь, Т.Н. Гайдамак, Г.А. Звягина, И.А. Гудим, И.В. Билыч, К.Р. Жеков, и М.П. Колодяжная, "Магнитопьезоэлектрический эффект и модули

- упругости в самариевом ферроборате” 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.
15. А.П. Пятаков и А.К. Звездин, “Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики”, *УФН*, т. 182, № 6, с. 593–620, Июнь 2012.
 16. Н. Schmid, “Multiferroic magnetoelectrics”, *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 317-338, Aug. 1994.
 17. A.N. Vasiliev and E.A. Popova, “Rare-earth ferrobates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *Low Temp. Phys.*, vol. 32, no. 8, pp. 735-747, Oct. 2006.
 18. А.М. Kadomtseva et al., “Magnetoelectric and magnetoelastic properties of rare-earth ferrobates”, *Low Temp. Phys.*, vol. 36, no. 6, pp. 511-521, Jul. 2010.
 19. Г.А. Смоленский и И.Е. Чупис, “Сегнетомагнетики”, *УФН*, т. 137, № 3, с. 415-448, Июль 1982.
 20. P. Curie, “Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d’un champ électrique et d’un champ magnétique”, *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 3, no. 1, pp. 393-415, 1894.
 21. Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*. Москва: Физматгиз, 1959.
 22. I.E. Dzyaloshinskii, “On the magneto-electrical effect in antiferromagnets”, *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 10, no. 3, pp. 628-629, Mar. 1960.
 23. D.N. Astrov, “The magnetoelectric effect in antiferromagnetic”, *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. 708-709, Sept. 1960.
 24. А.М. Прохоров, Гл. ред., *Физический энциклопедический словарь*. Москва: Сов. энциклопедия, 1983.
 25. G.T Rado and V.J Folen, “Observation of the Magnetically Induced Magnetoelectric Effect and Evidence for Antiferromagnetic Domains”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, no. 8, pp. 310-311, Oct. 1961.
 26. D. Khomskii “Classifying multiferroics: Mechanisms and effects”, *Physics*, vol. 2, no. 20, Mar. 2009.

27. K.-C. Liang et al., “Magnetolectricity in the system $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = Tb, Ho, Er, Tm)”, *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 400, no. 3, pp. 032046-1-032046-5, Dec. 2012.
28. W.A. Dollase and R.J. Reeder, “Crystal structure refinement of huntite, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ with X-ray powder data”, *American Mineralogist*, vol. 71, no. 2, pp. 163-166, Feb. 1986.
29. J.A. Campá, C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, and C. Ruíz-Valero, “Crystal Structure, Magnetic Order, and Vibrational Behavior in Iron Rare-Earth Borates”, *Chem. Mater.*, vol. 9, no. 1, pp. 237-240, Jan. 1997.
30. D. Fausti, A.A. Nugroho, P.H. van Loosdrecht, S.A. Klimin, M.N. Popova, and L.N. Bezmaternykh, “Raman scattering from phonons and magnons in $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 2, pp. 024403-1-024403-12, Jul. 2006.
31. C. Ritter et al., “Magnetic structure, magnetic interactions and metamagnetism in terbium iron borate $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$: a neutron diffraction and magnetization study”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 19, pp. 196227-1-196227-17, Apr. 2007.
32. U. Adem et al., “Magnetodielectric and magnetoelastic coupling in $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 6, pp. 064406-1-064406-5, Aug. 2010.
33. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, and A. Alemi, “Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Ln = Y, La–Nd, Sm–Ho)”, *J. Solid State Chem.*, vol. 172, no. 2, pp. 438-445, May 2003.
34. D.A. Erofeev, E.P. Chukalina, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, and M.N. Popova, “High-resolution spectroscopy of $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal: a study of phase transitions”, *Optics and Spectroscopy*, vol. 120, no. 4, pp. 558-565, Apr. 2016.
35. M. Janoschek et al., “Single magnetic chirality in the magnetoelectric $\text{NdFe}_3(^{11}\text{B}\text{O}_3)_4$ ”, *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 9, pp. 094429-1-094429-13, Mar. 2010.
36. D.K. Shukla et al., “Ho and Fe magnetic ordering in multiferroic $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 22, pp. 224421-1-224421-5, Dec. 2012.
37. C. Ritter et al., “Magnetic structure in iron borates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = Y, Ho): a neutron diffraction and magnetization study”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 36, pp. 365209-1-365209-9, Aug. 2008.

38. R.P. Chaudhury et al., “Magnetoelectric effect and spontaneous polarization in $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 10, pp. 104424-1-104424-11, Sept. 2009.
39. A. Pankrats, G. Petrakovskii, A. Kartashev, E. Eremin, and V. Temerov, “Low-temperature magnetic phase diagram of $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ holmium ferrobaborate: a magnetic and heat capacity study”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 43, pp. 436001-1-436001-5, Oct. 2009.
40. A.M. Kadomtseva et al., “Magnetoelectric and magnetoelastic properties of easy-plane ferrobaborates with a small ionic radius”, *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 114, no. 5, pp. 810-817, Jun. 2012.
41. G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych, A.A. Zvyagin, I.A. Gudim, and V.L. Temerov, “Magnetic phase transitions in the $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroic”, *Low Temp. Phys.*, vol. 37, no. 12, pp. 1010-1020, Dec. 2011.
42. G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych, A.A. Zvyagin, I.A. Gudim, V.L. Temerov, and E.V. Eremin, “Magnetoelastic studies of $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ in the external magnetic field: Magnetic phase transitions”, *Low Temp. Phys.*, vol. 39, no. 11, pp. 936-947, Nov. 2013.
43. A.A. Mukhin et al., “Colossal magnetodielectric effect in $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroic”, *JETP Lett.*, vol. 93, no. 5, pp. 275-281, May 2011.
44. I.V. Bilych, K.R. Zhekov, T.N. Gaydamak, I.A. Gudim, G.A. Zvyagina, and V.D. Fil, “Magnetodielectrical and magnetopiezoelectrical effects in $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *Low Temp. Phys.*, vol. 42, no. 12, pp. 1112-1119, Dec. 2016.
45. T.N. Gaydamak, I.A. Gudim, G.A. Zvyagina, I.V. Bilych, N.G. Burma, K.R. Zhekov, and V.D. Fil, “Elastic and piezoelectric moduli of Nd and Sm ferrobaborates”, *Low Temp. Phys.*, vol. 41, no. 8, pp. 614-618, Aug. 2015.
46. N.I. Leonyuk et al., “Crystal growth and laser properties of new $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = Yb, Er) crystals”, *Opt. Mater.*, vol. 30, no. 1, pp. 161-163, Sept. 2007.
47. D. Jaque, “Self-frequency-sum mixing in Nd doped nonlinear crystals for laser generation in the three fundamental colours”, *J. Alloys Compd.*, vol. 323-324, pp. 204-209, Jul. 2001.

48. A. Brenier, C. Tu, Z. Zhu, and B. Wu, “Red–green–blue generation from a lone dual-wavelength $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}^{3+}$ laser”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 12, pp. 2034-2036, Jan. 2004.
49. K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, and C.W. Chu, “Giant magnetoelectric effect in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 18, pp. 180417-1-180417-4, May 2011.
50. A.L. Freydmann, A.D. Balaev, A.A. Dubrovskiy, E.V. Eremin, V.L. Temerov, and I.A. Gudim, “Direct and inverse magnetoelectric effects in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal”, *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, pp. 174103-1-174103-8, May 2014.
51. V.A. Bedarev et al., “Low-temperature magnetic phase transition in aluminum borate $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *Low Temp. Phys.*, vol. 41, no. 7, pp. 534-536, Jul. 2015.
52. A.I. Begunov, A.A. Demidov, I.A. Gudim, and E.V. Eremin, “Features of the magnetic and magnetoelectric properties of $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *JETP Lett.*, vol. 97, no. 9, pp. 528-534, Jul. 2013.
53. V.I. Zinenko, M.S. Pavlovskii, A.S. Krylov, I.A. Gudim, and E.V. Eremin, “Vibrational spectra and elastic, piezoelectric, and magnetoelectric properties of $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals”, *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 117, no. 6, pp. 1032-1041, Dec. 2013.
54. Е.А. Масалитин и др., “Модули упругости борокарбидов. Новый подход к технике акустических измерений”, *ФНТ*, т. 29, № 1, с. 93-98, Янв. 2003.
55. В.Д. Филь, П.А. Безуглый, Е.А. Масалитин, и В.И. Денисенко, “Установка для изучения изменений поглощения и скорости ультразвука”, *ПТЭ*, т. 5, № 3, с. 210-213, 1973.
56. Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*. Изд. 2-е., Москва: Наука, 1982.
57. L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, and N.A. Stolbovaya, “Crystallization of trigonal $(\text{Tb,Er})(\text{Fe,Ga})_3(\text{BO}_3)_4$ phases with hantite structure in bismuth trimolybdate-based fluxes”, *Crystallogr. Rep.*, vol. 50, no. 1, pp. S97-S99, Dec. 2005.

58. N.I. Leonyuk and L.I. Leonyuk, "Growth and characterization of $RM_3(BO_3)_4$ crystals", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 31, no. 3-4, pp. 179-278, Apr. 1995.
59. Ф.И. Федоров, *Теория упругих волн в кристаллах*. Москва: Наука, 1965.
60. А.Л. Фрейдман, А.А. Дубровский, В.Л. Темеров, и И.А. Гудим, "Сравнительное исследование магнитоэлектрического эффекта в монокристаллах $HoAl_3(BO_3)_4$ и $HoGa_3(BO_3)_4$ ", *ФТТ*, т. 60, № 3, с. 505-509, Март 2018.
61. М.П. Шаскольская, Гл. ред., *Акустические кристаллы*. Москва: Наука, 1982.
62. М.И. Каганов и Г.К. Чепурных, "Особенности намагниченности одноосного антиферромагнетика вблизи поля опрокидывания подрешеток", *ФТТ*, т. 11, № 4, с. 911-917, 1969.
63. В.В. Еременко и В.А. Сиренко, *Магнитоупругие свойства антиферромагнетиков и сверхпроводников*. Киев, Украина: Наукова думка, 2004.
64. S.L. Gnatchenko et al., "Spectroscopic and magneto-optical investigations of spin-reorientation phase transition in $TbFe_3(BO_3)_4$ ", *Low Temp. Phys.*, vol. 37, no. 8, pp. 693-698, Aug. 2011.
65. A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, L.V. Takunov, and D.V. Volkov, "Magnetoelastic effects in the trigonal 4f-3d crystals: $RFe_3(BO_3)_4$ ", *Physica B: Condensed Matter*, vol. 398, no. 1, pp. 78-84, Aug. 2007.
66. M. Tachiki and S. Maekawa, "Effect of magnetic field on sound propagation near magnetic phase transition temperatures", *Progress of Theoretical Physics*, vol. 51, no. 1, pp. 1-25, Jan. 1974.
67. A.K. Zvezdin et al., "Magneto-electric and magneto-elastic interactions in $NdFe_3(BO_3)_4$ multiferroics", *JETP Lett.*, vol. 83, no. 11, pp. 509-514, Aug. 2006.
68. M.P. Kolodyazhnaya, G.A. Zvyagina, I.A. Gudim, I.V. Bilych, N.G. Burma, K.R. Zhekov, and V.D. Fil, "Piezoelectric response in $SmFe_3(BO_3)_4$, a non-piezoactive configuration. The surface piezoelectric effect", *Low Temp. Phys.*, vol. 43, no. 8, pp. 924-929, Sept. 2017.

69. А.А. Демидов и Д.В. Волков, “Магнитные свойства $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *ФТТ*, т. 53, № 5, с. 926-935, Май 2011.
70. Е.А. Туров, А.В. Колчанов, В.В. Меньшенин, И.Ф. Мирсаев, и В.В. Николаев, *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*. Москва: Физматлит, 2001.
71. N.V. Kostyuchenko, V.Y. Ivanov, A.A. Mukhin, A.I. Popov, and A.K. Zvezdin, “Features of magnetic and magnetoelectric properties in rare-earth aluminum borates $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *IEEE Trans. Magn*, vol. 50, no. 11, pp. 1-4, Nov. 2014.
72. А.И. Бегунов, Д.В. Волков, и А.А. Демидов, “Магнитострикция и тепловое расширение $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, *ФТТ*, т. 56, № 3, с. 498-503, Март 2014.
73. A. Baraldi, R. Capelletti, M. Mazzer, N. Magnani, I. Földvári, and E. Beregi, “Hyperfine interactions in YAB:Ho^{3+} : A high-resolution spectroscopy investigation”, *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 16, pp. 165130-1-165130-10, Oct. 2007.
74. V.D. Fil, M.P. Kolodyazhnaya, G.A. Zvyagina, I.V. Bilych, and K.R. Zhekov, “Piezomagnetoelectric effect in LiCoPO_4 ”, *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 18, pp. 180407-1-180407-4, Nov. 2017.
75. M.P. Kolodyazhnaya, G.A. Zvyagina, I.V. Bilych, K.R. Zhekov, N.F. Kharchenko, and V.D. Fil, “Is LiCoPO_4 a pyroelectric?”, *Low Temp. Phys.*, vol. 43, no. 10, pp. 1240-1242, Oct. 2017.
76. А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, и А.И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Москва: Наука, 1985.
77. S. Zherlitsyn, S. Yasin, J. Wosnitza, A. Zvyagin, A. Andreev, and V. Tsurkan, “Spin-lattice effects in selected antiferromagnetic materials (Review Article)”, *Low Temp. Phys.*, vol. 40, no. 2, pp. 123-133, Nov. 2014.

ДОДАТОК А
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 ferroborate”, *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. Билыч**, К.Р. Жеков, и М.П. Колодяжная, “Магнитопьезоэлектрический эффект и модули упругости в самариевом ферроборате” 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.

ДОДАТОК Б
ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

- Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених “Фізика Низьких Температур” (КМВ–ФНТ–2008) (20-23 травня 2008, Харків, Україна), постерна доповідь;
- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2010” (19-21 травня 2010, Львів, Україна), усна доповідь;
- XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (1-4 грудня 2015, Харків, Україна), постерна доповідь;
- VIII International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICPYS–LTP–2017) (May 29 – June 2, 2017, Kharkiv, Ukraine), постерна доповідь;
- IX International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICPYS–LTP–2018) (June 4-8, 2018, Kharkiv, Ukraine), усна доповідь;
- Anniversary X International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICPYS–LTP–2019) (June 3-7, 2019, Kharkiv, Ukraine), постерна доповідь;
- International Scientific and Practical Conference «MFPA-2019» (September 24-27, 2019, Vitebsk, Belarus), постерна доповідь;
- XIV Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», (3-5 грудня 2019 р, Харків, Україна), усна доповідь;
- International Advanced Study Conference on Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020 (CM & LTP 2020) (June 8-14, 2020, Kharkiv, Ukraine), постерна доповідь;
- International Conference “Modern Problems of Solid State and Statistical Physics” (September 14-15, 2020, Kyiv, Ukraine), постерна доповідь.