

МАГНИТНЫЕ, СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

А. А. Демидов ^{a*}, И. А. Гудим ^b, Е. В. Еремин ^{b,d}, К. Н. Болдырев ^c, А. Н. Павлова ^d

^a Брянский государственный технический университет
241035, Брянск, Россия

^b Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^c Институт спектроскопии Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия

^d Сибирский государственный университет науки и технологий им. М. Ф. Решетнева
660037, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 21 февраля 2024 г.,
после переработки 5 ноября 2024 г.
Принята к публикации 5 ноября 2024 г.

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование термодинамических свойств монокристалла алюмобората $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Теоретическое рассмотрение, основанное на модели кристаллического поля для редкоземельного иона, позволило определить параметры кристаллического поля для иона Er^{3+} в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и в едином подходе проинтерпретировать все измеренные свойства. Описаны температурные (3–300 К) и полевые (до 9 Тл) зависимости намагниченности и температурные (3–100 К) и полевые (до 7 Тл) зависимости магнитоэлектрической поляризации.

DOI: 10.31857/S0044451025030071

1. ВВЕДЕНИЕ

Тригональные редкоземельные оксидобораты $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ (R — редкоземельный ион, M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga) в последние полтора десятилетия активно исследуются благодаря широкой возможности различных комбинаций R и M элементов и, соответственно, большому разнообразию физических свойств [1–8]. Для боратов с двумя магнитными подсистемами (ферробораты $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$) установлена их принадлежность к мультиферроикам [1, 4, 5, 9]. Бораты с одной магнитной подсистемой (алюмобораты $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$) сочетают люминесцентные, нелинейные оптические и яркие магнитоэлектрические свойства [6, 10–13]. Интерес к парамагнитным алюмоборатам усилился с обнаружением в $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ большого магнитоэлектрического эффекта [10], который оказался

сравнимым по величине с наблюдаемыми эффектами в изоструктурных ферроборатах. Затем был обнаружен гигантский магнитоэлектрический эффект в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [11], величина которого в разы превышает известные максимальные значения магнитоэлектрической поляризации в ферроборатах. Магнитоэлектрическая поляризация $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ достигает при $T = 5$ К в поле $B = 9$ Тл значения $\Delta P_{ba}(B_a) \approx -5240$ мкКл/м² [6].

В работах [12, 14] были измерены кривые магнитной восприимчивости $\chi_{a,c}(T)$ и магнитоэлектрической поляризации $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Авторы [15] исследовали низкотемпературную ($T = 2$ –15 К) область магнитной восприимчивости $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ вдоль осей a и c и пришли к выводу о влиянии спин-спиновых взаимодействий при $T < 6$ К на магнитную восприимчивость вдоль оси a . Необходимые для количественного описания термодинамических свойств параметры кристаллического поля (КП) для иона Er^{3+} в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ не известны, но для качественного анализа могут быть использованы определенные при анализе данных только спектро-

* E-mail: demandr@yandex.ru

скопических измерений параметры КП для иона Er^{3+} в $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4 \cdot \text{Er}^{3+}$ [16, 17].

В данной работе представлены результаты исследования магнитных (в широком диапазоне температур и магнитных полей) и спектроскопических характеристик монокристалла $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, что позволило нам определить параметры кристаллического поля для иона Er^{3+} в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и интерпретировать кривые магнитоэлектрической поляризации.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ были выращены из растворов-расплавов на основе тримолибдата висмута и молибдата лития [18] 90% масс. $[\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Li}_2\text{MoO}_4] + 10\%$ масс. $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ по технологии, подробно описанной в работе [19]. Магнитные свойства были исследованы на вибрационном магнитометре PPMS QuantumDesign (центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН) в диапазоне температур 3–300 К и магнитных полях до 9 Тл. Спектры поглощения регистрировались в широком температурном (3.2–300 К) и спектральном (2000–25000 см^{-1}) диапазонах на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR со спектральным разрешением 0.1 см^{-1} . Для получения данных о порядке энергетических уровней основного состояния были исследованы спектры поглощения линейно поляризованного света в геометрии $\mathbf{k} \perp c$, $\mathbf{E} \perp c$ (σ -поляризация) и $\mathbf{k} \perp c$, $\mathbf{E} \parallel c$ (π -поляризация). Кроме того, для уточнения структуры были также получены низкотемпературные спектры люминесценции. Спектры люминесценции также регистрировались с использованием фурье-спектрометра Bruker IFS 125 HR, охлаждение проводилось с помощью криостата замкнутого гелиевого цикла Sumitomo RP-082B2S, люминесценция возбуждалась второй гармоникой YAG:Nd-лазера (длина волны 532 нм, мощность 50 мВт).

3. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

При расчетах использовались результаты исследований изоструктурных алюмоборатов $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ соединений: парамагнитных $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [6, 20] и $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ [7], а также ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [2, 21].

Для расчета магнитных характеристик и эффекта Зеемана использовался гамильтониан $\mathcal{H}$, вклю-

чающий гамильтониан КП $\mathcal{H}_{CF}$ и зеемановский член $\mathcal{H}_Z$:

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

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

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

В этих выражениях B_q^k — параметры КП, $C^{(k)}_q$ — неприводимые тензорные операторы, g_J — фактор Ланде, $\mathbf{J}$ — оператор углового момента редкоземельного иона. Гамильтониан КП (2) для локальной симметрии окружения редкоземельного иона с точечной группой D_3 записан в декартовой системе координат с осью z , направленной вдоль тригональной оси c , и осью x , совпадающей с осью второго порядка a [22, 23]. При описании магнитоэлектрической поляризации в (1) учитывался магнитоупругий гамильтониан R-подсистемы для кристалла тригональной симметрии с учетом операторов четвертого порядка (см. работу [21]).

Намагниченность парамагнитного $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ во внешнем поле B равна

$$\mathbf{M} = g_J \mu_B \langle \mathbf{J} \rangle. \quad (4)$$

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Описание магнитных свойств $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ необходимо начать с определения параметров КП B_q^k , поскольку именно КП, формирующее электронную структуру R-иона, ответственно за анизотропию магнитных свойств. Задача определения параметров КП для иона Er^{3+} в $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4 \cdot \text{Er}^{3+}$ была решена в работах [16, 17] при анализе данных только спектроскопических измерений (в см^{-1}):

$$B_0^2 = 530, B_0^4 = -1297, B_3^4 = -632, B_0^6 = 214, B_3^6 = -97, B_6^6 = -175, \quad (5)$$

$$B_0^2 = 539, B_0^4 = -1340, B_3^4 = 566, B_0^6 = 128, B_3^6 = 23, B_6^6 = 104. \quad (6)$$

Видно, что параметры (5) и (6) достаточно близки между собой и, как показывают расчеты, могут равноценно рассматриваться при описании характеристик $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. В работе [24] авторами была сделана попытка определить параметры КП для иона Er^{3+} в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, используя в качестве критерия

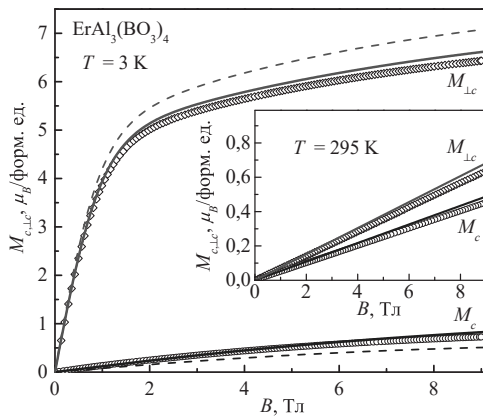


Рис. 1. Кривые намагничивания $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel c$ и $\mathbf{B} \perp c$ при $T = 3$ и 295 К (на вставке). Значки — экспериментальные данные, линии — расчет. Штриховые кривые — расчет с параметрами кристаллического поля из работ [16, 17]

правильности определения параметров только описание кривых восприимчивости $\chi_{c,\perp c}(T)$, измеренных при $T = 14.2\text{--}300$ К с большим шагом по температуре (всего 11 точек). Полученные в [24] параметры КП очень сильно отличаются от параметров из работ [16, 17] и в целом от всех других заслуживающих доверия параметров для алюмоборатов и ферроборатов и не могут рассматриваться при расчетах характеристик алюмобората $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Из представленных на рис. 1 экспериментальных кривых намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 3$ К следует, что с ростом поля кривые $M_{c,\perp c}(B)$ демонстрируют большую анизотропию с легким направлением намагничивания при $\mathbf{B} \perp c$.

Выполненный расчет кривых $M_{c,\perp c}(B)$ с параметрами КП для иона Er^{3+} в $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ из работ [16, 17] показал, что рассчитанные с параметрами (5) и (6) соответствующие кривые близки друг к другу, а при сравнении с экспериментальными кривыми $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ демонстрируют только качественное описание (штриховые кривые на рис. 1). При этом параметры (5), (6) позволяют в целом корректно описать обнаруженную анизотропию и особенности намагничивания. Аналогично, при расчете с параметрами КП из [16, 17] и при описании экспериментальных кривых температурной зависимости намагниченности $M_{c,\perp c}(T)$ $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при $B = 0.1$ Тл достигается только качественное совпадение (см. штриховые кривые на рис. 2). На рис. 1, 2 видно, что анизотропия рассчитанных штриховых кривых при $\mathbf{B} \parallel c$, $\mathbf{B} \perp c$ существенно больше, чем

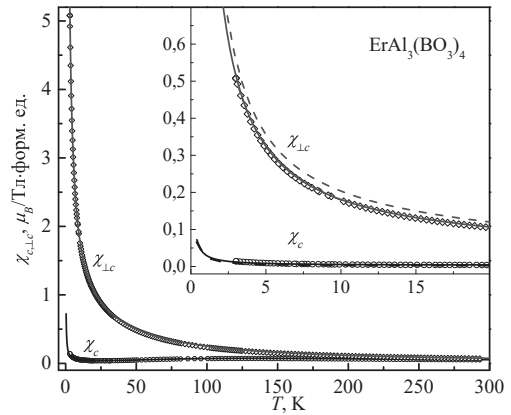


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $M_{c,\perp c}(T)$ $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при $B = 0.1$ Тл. Значки — экспериментальные данные, линии — расчет. На вставке — низкотемпературная область кривых $M_{c,\perp c}(T)$. Штриховые кривые — расчет с параметрами кристаллического поля из работ [16, 17]

в эксперименте. С целью количественного описания магнитных характеристик $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ нами были определены параметры кристаллического поля иона Er^{3+} в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Для получения данных о порядке энергетических уровней основного состояния иона Er^{3+} в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ были исследованы спектры поглощения линейно поляризованного света в геометрии $\mathbf{k} \perp c$, $\mathbf{E} \perp c$ (σ -поляризация) и $\mathbf{k} \perp c$, $\mathbf{E} \parallel c$ (π -поляризация) в широком температурном и спектральном диапазонах. На рис. 3 приведены спектры поглощения линейно поляризованного света в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 3, 40$ и 80 К. При повышении температуры уровни мультиплета начинают заселяться согласно бoльцмановскому распределению, что приводит к наблюдению переходов с верхних уровней. Линии, не отмеченные стрелками на рис. 3, относятся к переходам на следующие за нижним уровнем мультиплета $^4I_{13/2}$, что видно из рассмотрения температурной динамики и положения этих линий.

Проведенный для $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ анализ измерений спектров пропускания и люминесценции позволил идентифицировать следующие значения энергий основного мультиплета иона Er^{3+} (d -дублет): 0^d , 47.8^d , 109.2^d , 159.8^d , 163.5^d , 283.5^d , 303.6^d , 315.2^d см^{-1} . На рис. 4 приведен спектр люминесценции в области перехода с возбужденного мультиплета $^4I_{13/2}$ на основной мультиплет $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} при $T = 10, 20$ и 40 К. Отметим, что

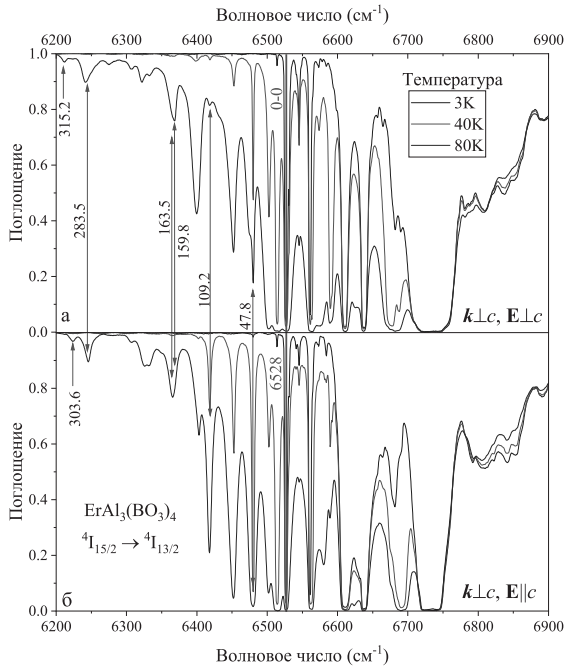


Рис. 3. Спектры поглощения линейно поляризованного света в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в геометрии $k \perp c$, $E \perp c$ (σ -поляризация) (а) и $k \perp c$, $E \parallel c$ (π -поляризация) (б) при $T = 3, 40$ и 80 К (стрелками указаны переходы с уровней основного мультиплета $^4I_{15/2}$ на нижний уровень мультиплета $^4I_{13/2}$)

идентификация линий, которые связаны с переходами на вышележащие уровни возбужденного мультиплета, будет выполнена в отдельной работе.

Для определения параметров КП $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ использовалась информация об определенной структуре основного мультиплета иона Er^{3+} , данные о кривых намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ при $T = 3$ К в полях до 9 Тл и температурных зависимостях намагниченности $M_{c,\perp c}(T)$ от 3 до 300 К при $B = 0.1, 3$ и 9 Тл. В качестве начальных значений параметров КП использовались параметры для $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Ho}$ [6, 20], Tm [25]) и параметры для КП для иона Er^{3+} в $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ [15, 16]. В результате с учетом критериев описания $M_{c,\perp c}(B)$, $M_{c,\perp c}(T)$ и воспроизведения определенной структуры основного мультиплета был выбран набор параметров КП, который позволяет наиболее полно описать всю совокупность экспериментальных данных (B_q^k , в см^{-1}):

$$\begin{aligned} B_0^2 &= 486, B_0^4 = -1235, B_{-3}^4 = 550, \\ B_0^6 &= 367, B_{-3}^6 = 122, B_6^6 = 390. \end{aligned} \quad (7)$$

Поскольку эти параметры были определены при расчетах на базе основного мультиплета, они мо-

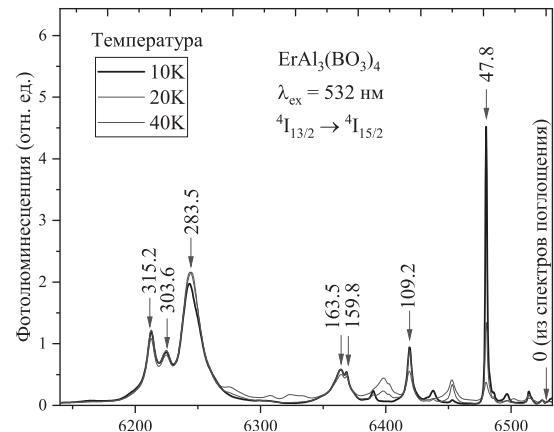


Рис. 4. Спектр фотолуминесценции в области перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 10, 20$ и 40 К

гут рассматриваться только как пригодные для описания низкотемпературных термодинамических свойств.

Набору параметров (7) соответствуют значения энергий 16 нижних штарковских уровней основного мультиплета иона Er^{3+} в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (при $B = 0$) приведенные в таблице. Также в таблице приведены рассчитанные значения компонент g -тензора и волновые функции для соответствующих уровней основного мультиплета.

Получаемые при расчете энергии уровней основного мультиплета близки к экспериментальным значениям, а небольшое отличие, по-видимому, можно обосновать наличием примеси в монокристаллах, поскольку из-за растворителя ионы Er^{3+} замещаются ионами Bi^{3+} , а ионы Al^{3+} ионами Mo^{3+} (процент замещения до 5%, см. работы [26–28]).

Из представленных на рис. 1 кривых намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 3$ и 295 К (на вставке) видно, что рассчитанные кривые намагничивания с параметрами (7) (сплошные кривые) хорошо описывают обнаруженную большую анизотропию экспериментальных кривых при $T = 3$ К, а также экспериментальные кривые при $T = 295$ К. Эффект Зеемана, соответствующий рассчитанным $M_{c,\perp c}(B)$ при $T = 3$ К, показывает большее при $B \perp c$, чем при $B \parallel c$, расщепление нижних энергетических уровней иона Er^{3+} , что и определяет наблюдаемое поведение с полем кривых $M_{c,\perp c}(B)$.

На рис. 2 изображены температурные зависимости намагниченности $M_{c,\perp c}(B)$ при $B = 0.1$ Тл, которые можно трактовать как восприимчивость. Полученные нами экспериментальные зависимости

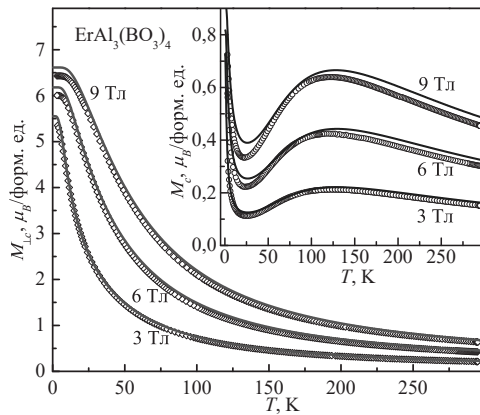


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности $M_{\perp}(T)$ и $M_{\parallel}(T)$ (на вставке) $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при $B=3, 6, 9$ Тл. Значки — экспериментальные данные, линии — расчет

$M_{c,\perp c}(B)$ совпадают с представленными в работах [12, 14] кривыми $\chi_{a,c}(T)$. На рис. 2 видно, что рассчитанные кривые (сплошные) хорошо описывают экспериментальные зависимости.

На представленных на рис. 5 экспериментальных и рассчитанных зависимостях $M_{c,\perp c}(T)$ при $B = 3, 6$ и 9 Тл видно, что удается хорошо описать все особенности экспериментальных кривых во всем исследованном диапазоне температур. Найденные параметры КП позволяют воспроизвести аномалию типа Шоттки вблизи температур $100\text{--}125$ К на экспериментальных кривых M_c при $B = 3, 6$ и 9 Тл (см. вставку на рис. 5), связанную с перераспределением населенностей нижних состояний иона Er^{3+} .

На рис. 6 в удобном для сравнения одинаковом масштабе изображены экспериментальные полевые зависимости продольной $\Delta P_{aa}(B_a)$ (а) и поперечной $\Delta P_{ab}(B_b)$ (б) поляризации $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при разных температурах из работы [14]. Видно, что с ростом поля наблюдается сильный рост зависимостей $\Delta P_a(B_{ab})$, при этом, как и в случае $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [10, 25], анизотропия для $\mathbf{B} \parallel a$ и $\mathbf{B} \parallel b$ в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ практически отсутствует, в отличие от обнаруженной существенной анизотропии кривых $\Delta P_a(B_{a,b})$ в ранее рассмотренных алюмоборатах $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [6, 20] и $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ [7]. Поперечная поляризация при $T = 3$ К в поле $B = 7$ Тл достигает значения $\Delta P_{ab}(B_b) \approx -147$ мкКл/м², которое практически совпадает с величиной продольной поляризации $\Delta P_{aa}(B_a) \approx 144$ мкКл/м².

Ранее в ряде работ было установлено существование устойчивых корреляций магнитоэлектриче-

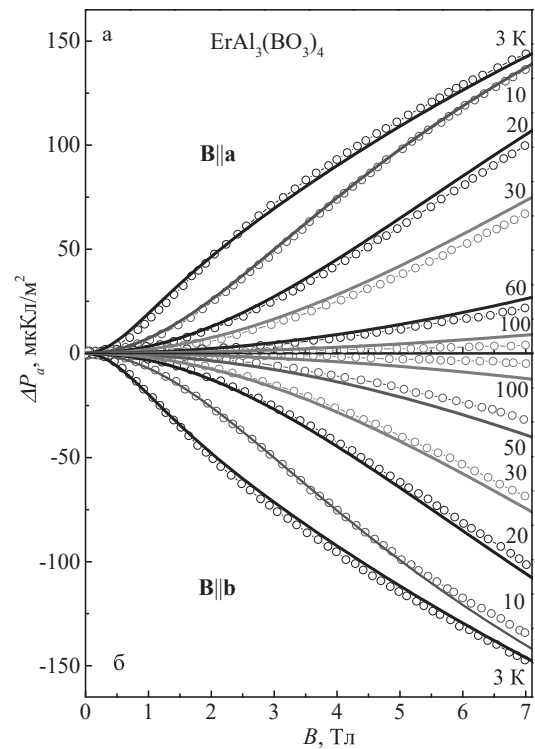


Рис. 6. Экспериментальные (значки) полевые зависимости продольной $\Delta P_{aa}(B_a)$ (а) и поперечной $\Delta P_{ab}(B_b)$ (б) магнитоэлектрической поляризации $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [14] и рассчитанные (линии) полевые зависимости суммарного вклада актуальных мультипольных моментов иона Er^{3+} в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel a$ (а) и $\mathbf{B} \parallel b$ (б) при $T = 3\text{--}100$ К

ских и магнитоупругих свойств боратов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$. Например, в $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [10], $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [11] и ферроборатах [4, 29, 30] обнаружена корреляция между полевыми зависимостями поляризации и магнитострикции. Авторы [31] полагают, что возникающий в $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ магнитоэлектрический эффект определяется магнитострикцией и пьезоэлектричеством. В магнитном поле происходит деформация решетки, которая и обуславливает появление поляризации.

Магнитоупругие явления сильно зависят от R-иона и его электронной структуры (формируемой КП) и обусловлены изменением асферичности $4f$ -оболочки R-иона при изменении внешних параметров (магнитного поля, температуры и т. д.). Мультипольные моменты являются адекватной характеристикой асферичности $4f$ -оболочки R-иона. Рассчитанные полевые и температурные зависимости мультипольных моментов в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [20] и в $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [25] позволили описать обнаруженную в них магнитострикцию. Ранее аналогич-

Таблица. Экспериментальные (E_{exp}) и рассчитанные (E_{theor}) значения энергий (d -дублет), рассчитанные значения компонент g -тензора (g_a и g_c) и волновые функции $|\Psi_i\rangle$ 16 нижних штарковских уровней основного мультиплета иона Er^{3+} в $ErAl_3(BO_3)_4$ при $B = 0$

$E_{exp},$ см $^{-1}$	$E_{theor},$ см $^{-1}$	g_a	g_c	i	$ \Psi_i\rangle$
0^d	0^d	12.1	1.1	1	$-0.139 11/2\rangle + 0.064 7/2\rangle + 0.606 -1/2\rangle + 0.030 -5/2\rangle - 0.145 -13/2\rangle +$ $+0.166i -11/2\rangle + 0.054i -7/2\rangle - 0.725i 1/2\rangle + 0.025i 5/2\rangle + 0.173i 13/2\rangle$
				2	$-0.166 11/2\rangle + 0.054 7/2\rangle + 0.725 -1/2\rangle + 0.025 -5/2\rangle - 0.173 -13/2\rangle +$ $+0.139i -11/2\rangle + 0.064i -7/2\rangle - 0.606i 1/2\rangle + 0.030i 5/2\rangle + 0.145i 13/2\rangle$
47.8^d	52.4^d	0	0.5	3	$-0.228 15/2\rangle - 0.770 3/2\rangle + 0.176 -9/2\rangle + 0.495i -3/2\rangle - 0.280i 9/2\rangle$
				4	$-0.288i -15/2\rangle - 0.770i -3/2\rangle + 0.176i 9/2\rangle - 0.495 3/2\rangle + 0.280 -9/2\rangle$
109.2^d	109.0^d	23.6	0.4	5	$-0.046 11/2\rangle + 0.506 7/2\rangle - 0.009 -1/2\rangle - 0.729 -5/2\rangle - 0.071 -13/2\rangle -$ $-0.223i -11/2\rangle + 0.103i -7/2\rangle + 0.046i 1/2\rangle - 0.148i 5/2\rangle + 0.349i 13/2\rangle$
				6	$-0.223 11/2\rangle + 0.103 7/2\rangle + 0.046 -1/2\rangle + 0.148 -5/2\rangle - 0.349 -13/2\rangle +$ $+0.046i -11/2\rangle + 0.506i -7/2\rangle - 0.009i 1/2\rangle + 0.729i 5/2\rangle + 0.071i 13/2\rangle$
159.8^d	177.3^d	0	16.3	7	$-0.928i -15/2\rangle - 0.208 3/2\rangle - 0.220 -9/2\rangle + 0.205i -3/2\rangle + 0.074i 9/2\rangle$
				8	$-0.928 15/2\rangle - 0.208i -3/2\rangle - 0.220i 9/2\rangle - 0.205 3/2\rangle + 0.074 -9/2\rangle$
163.5^d	195.1^d	4.8	1.9	9	$0.076 11/2\rangle - 0.035 7/2\rangle + 0.230 -1/2\rangle - 0.171 -5/2\rangle + 0.783 -13/2\rangle -$ $-0.031i -11/2\rangle - 0.088i -7/2\rangle - 0.092i 1/2\rangle - 0.428i 5/2\rangle - 0.313i 13/2\rangle$
				10	$-0.031 11/2\rangle - 0.088 7/2\rangle - 0.092 -1/2\rangle - 0.428 -5/2\rangle - 0.313 -13/2\rangle -$ $-0.076i -11/2\rangle + 0.035i -7/2\rangle - 0.230i 1/2\rangle + 0.171i 5/2\rangle - 0.783i 13/2\rangle$
283.5^d	289.4^d	11.5	4.7	11	$-0.635 11/2\rangle - 0.271 7/2\rangle - 0.142 -1/2\rangle + 0.044 -5/2\rangle + 0.110 -13/2\rangle -$ $-0.616i -11/2\rangle + 0.279i -7/2\rangle - 0.138i 1/2\rangle - 0.045i 5/2\rangle + 0.107i 13/2\rangle$
				12	$-0.616 11/2\rangle + 0.279 7/2\rangle - 0.138 -1/2\rangle - 0.045 -5/2\rangle - 0.107 -13/2\rangle +$ $+0.635i -11/2\rangle + 0.271i -7/2\rangle + 0.142i 1/2\rangle + 0.044i 5/2\rangle - 0.110i 13/2\rangle$
303.6^d	349.9^d	23.3	3.5	13	$-0.066 11/2\rangle - 0.738 7/2\rangle - 0.012 -1/2\rangle - 0.470 -5/2\rangle - 0.059 -13/2\rangle +$ $+0.328i -11/2\rangle + 0.149i -7/2\rangle - 0.060i 1/2\rangle - 0.095i 5/2\rangle + 0.290i 13/2\rangle$
				14	$-0.328 11/2\rangle + 0.149 7/2\rangle - 0.060 -1/2\rangle + 0.095 -5/2\rangle - 0.290 -13/2\rangle -$ $-0.066i -11/2\rangle - 0.738i -7/2\rangle - 0.012i 1/2\rangle - 0.470i 5/2\rangle - 0.059i 13/2\rangle$
315.2^d	352.7^d	0	10.3	15	$-0.295 15/2\rangle + 0.047 3/2\rangle - 0.097 -9/2\rangle + 0.273i -3/2\rangle + 0.910i 9/2\rangle$
				16	$-0.295i -15/2\rangle + 0.047i -3/2\rangle - 0.097i 9/2\rangle + 0.273 3/2\rangle + 0.910 -9/2\rangle$

ные расчеты были проведены и для ферроборатов (см., например, [21]). Учитывая установленную корреляцию магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств, мы провели аналогичные сделанным в [20, 25] и [7] расчеты мультипольных моментов для $ErAl_3(BO_3)_4$ (магнитоупругий гамильтониан см. в [21]). Другой авторский коллектив, аналогично рассчитывая полевые и температурные зависимости моментов, описал магнитоэлектрическую поляризацию алюмоборатов $TbAl_3(BO_3)_4$ [32], $HoAl_3(BO_3)_4$ [33], $TmAl_3(BO_3)_4$ [33] и ферроборатов [9, 34].

Были рассчитаны полевые зависимости мультипольных моментов иона Er^{3+} в $ErAl_3(BO_3)_4$ и проведено их сравнение с экспериментальными полевыми зависимостями поляризации $\Delta P(B)$ из работы [14]. На рис. 7 а приведены полевые зависимости рассчи-

танных мультипольных моментов, входящих в формулу (5) в [25], для направления поля в базисной плоскости $\mathbf{B} \parallel a$ при $T = 3$ К в широком диапазоне полей до 20 Тл. При этом под мультипольными моментами подразумевается их изменение в поле

$$\begin{aligned} \langle O_n^m \rangle &= \langle O_n^m \rangle_B - \langle O_n^m \rangle_{B=0}, \\ \langle \Omega_n^m \rangle &= \langle \Omega_n^m \rangle_B - \langle \Omega_n^m \rangle_{B=0}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\langle O_n^m \rangle$ и $\langle \Omega_n^m \rangle$ — эквивалентные операторы, выражения для которых через компоненты оператора углового момента приведены, например, в [21, 35]. Члены шестого порядка в $\mathcal{H}_{ME}$ отсутствуют, поскольку расчеты показали, что вклад мультипольных моментов шестого порядка в магнитоупругие эффекты в РЗ-боратах пренебрежимо мал [21]. Видно, что моменты $\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ (кривая 1) и $-\beta_J \langle O_4^2 \rangle$ (кри-

вая 2) гораздо сильнее, чем другие моменты, растут с ростом поля. Также существенную полевую зависимость демонстрируют еще два момента: $-\beta_J\langle O_4^4 \rangle$ (кривая 3) и $-\beta_J\langle O_4^0 \rangle$ (кривая 4). В целом поведение всех рассчитанных моментов находится в хорошем согласии с экспериментальной полевой зависимостью поляризации для $\mathbf{B} \parallel a$ до 9 Тл при $T = 3$ К (рис. 7 а). Расчет в более широком диапазоне полей, до 20 Тл, показывает, что характер полевой зависимости мультипольных моментов аналогичен во всем представленном диапазоне полей. Стоит отметить, что изменение с полем момента $-\beta_J\langle O_4^0 \rangle$ (кривая 4) в низкополевой части имеет особенность — немонотонное поведение со сменой знака в поле 3.85 Тл. Поскольку экспериментальная кривая $\Delta P_{aa}(B_a)$ при $T = 3$ К, а также и при всех других измеренных температурах, не имеет отмеченной немонотонной особенности, можно предполагать, что вклад момента $-\beta_J\langle O_4^0 \rangle$ в суммарную зависимость всех мультипольных моментов с полем не является главным.

На рис. 7 б приведены температурные зависимости рассчитанных мультипольных моментов, входящих в формулу (5) в [25], для направления поля в базисной плоскости $\mathbf{B} \parallel a$ при $B = 7$ Тл в диапазоне температур до 100 К. Видно, что момент $-\beta_J\langle O_4^0 \rangle$ (кривая 4) сильнее, чем другие моменты, изменяется с ростом температуры до 100 К. При этом существенную полевую зависимость демонстрируют моменты: $\alpha_J\langle O_2^2 \rangle$ (1), $-\beta_J\langle O_4^2 \rangle$ (2) и при $T > 50$ К момент $-\alpha_J\langle O_2^0 \rangle$ (6). Поскольку, как отмечалось выше, немонотонная полевая зависимость момента $-\beta_J\langle O_4^0 \rangle$ (4) не отражается на результирующей экспериментальной кривой $\Delta P_{aa}(B_a)$, то можно ожидать, что и температурная зависимость данного момента не является главной. Отметим, что расчеты показали, что из всех рассчитанных моментов только $\alpha_J\langle O_2^2 \rangle$ (1), $-\beta_J\langle O_4^0 \rangle$ (2), $-\beta_J\langle O_4^4 \rangle$ (3) и очень слабо меняющийся момент $\beta_J\langle \Omega_4^3 \rangle$ (8) имеют противоположные знаки при $\mathbf{B} \parallel a$ и $\mathbf{B} \parallel b$, как и экспериментальные кривые $\Delta P_b(B_{a,b})$. Данная смена знаков является важным аргументом при оценке актуальности вклада мультипольных моментов. Для направления поля $\mathbf{B} \parallel b$ расчет полевой и температурной зависимости моментов показал аналогичные результаты. Таким образом, актуальными моментами следует считать моменты $\alpha_J\langle O_2^2 \rangle$ (кривая 1), $-\beta_J\langle O_4^2 \rangle$ (кривая 2), $-\beta_J\langle O_4^4 \rangle$ (кривая 3) и в меньшей степени $-\alpha_J\langle O_2^0 \rangle$ (кривая 6) и $-\beta_J\langle O_4^0 \rangle$ (кривая 4). В рассмотренных ранее в едином теоретическом подходе алюмоборатах [20, 25] актуальными моментами также были моменты $\alpha_J\langle O_2^2 \rangle$ и $-\beta_J\langle O_4^2 \rangle$.

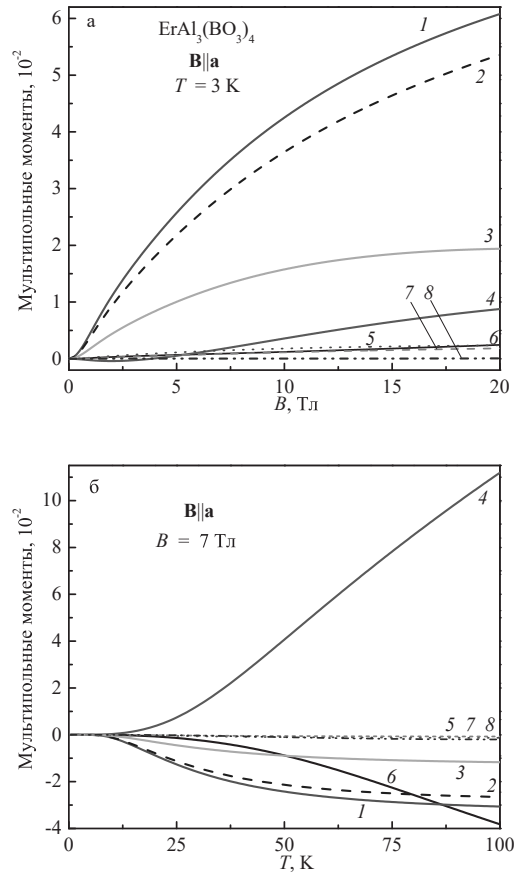


Рис. 7. Рассчитанные мультипольные моменты иона Er^{3+} в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$: полевые зависимости для $\mathbf{B} \parallel a$ при $T = 3$ К (а), температурные зависимости для $\mathbf{B} \parallel a$ при $B = 7$ Тл (б); $\alpha_J\langle O_2^2 \rangle$ (1), $-\beta_J\langle O_4^2 \rangle$ (2), $-\beta_J\langle O_4^4 \rangle$ (3), $-\beta_J\langle O_4^0 \rangle$ (4), $-\alpha_J\langle \Omega_2^2 \rangle$ (5), $-\alpha_J\langle O_2^0 \rangle$ (6), $\beta_J\langle \Omega_4^1 \rangle$ (7) и $\beta_J\langle \Omega_4^3 \rangle$ (8)

На рис. 6 приведены рассчитанные полевые зависимости суммарного вклада актуальных моментов для $\mathbf{B} \parallel a$:

$$e_a \alpha_J \langle O_2^2 \rangle + g_a \beta_J \langle O_4^2 \rangle + h_a \beta_J \langle O_4^4 \rangle + a_a \alpha_J \langle O_2^0 \rangle + b_a \beta_J \langle O_4^0 \rangle,$$

и для $\mathbf{B} \parallel b$:

$$e_b \alpha_J \langle O_2^2 \rangle + g_b \beta_J \langle O_4^2 \rangle + h_b \beta_J \langle O_4^4 \rangle + a_b \alpha_J \langle O_2^0 \rangle + b_b \beta_J \langle O_4^0 \rangle$$

при тех же температурах, что и кривые $\Delta P_a(B_{a,b})$. Коэффициенты e, g, h, a, b в данных выражениях, являющиеся комбинациями соответствующих магнитоупругих коэффициентов и определяемых симметрией упругих податливостей (подробнее см. работы [21] и [25]), были подобраны исходя из наилучшего описания экспериментальных кривых $\Delta P_a(B_{a,b})$.

во всем представленном диапазоне температур и полей. Видно, что рассчитанные зависимости хорошо описывают кривые магнитоэлектрической поляризации. Поскольку величины изменений актуальных моментов очень близки для направлений поля $\mathbf{B} \parallel a$ и $\mathbf{B} \parallel b$, то и коэффициенты $e_{a,b}$, $g_{a,b}$, $h_{a,b}$, $a_{a,b}$, $b_{a,b}$ совпадают (в мКл/м²):

$$e_{a,b} = 1.7 \cdot 10^3, \quad g_{a,b} = -2.45 \cdot 10^3,$$

$$h_{a,b} = -1.2 \cdot 10^3, \quad a_{a,b} = 1 \cdot 10^3, \quad b_{a,b} = -1 \cdot 10^3.$$

Как и в случае $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [25], малая анизотропия для направлений поля $\mathbf{B} \parallel a$ и $\mathbf{B} \parallel b$ наибольших моментов и обуславливает обнаруженное слабоанизотропное поведение кривых $\Delta P_a(B_{a,b})$. Необходимо подчеркнуть, что поскольку коэффициенты e, g, h, a, b и др. перед соответствующими мультипольными моментами неизвестны и в общем случае все моменты 2, 4 и 6 порядков дают вклад в результирующую расчетную зависимость, то полученное описание кривых $\Delta P_a(B_{a,b})$ следует оценивать только как качественное.

Рассчитанные полевые зависимости суммарного вклада актуальных моментов предсказывает аналогичный нелинейный вид неисследованной экспериментально магнитострикции $\Delta a/a$. Отметим, что актуальные моменты $\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$, $-\beta_J \langle O_4^2 \rangle$, $-\beta_J \langle O_4^4 \rangle$ как и $\Delta P_a(B_{a,b})$, имеют противоположные знаки при $\mathbf{B} \parallel a$ и $\mathbf{B} \parallel b$, и соответственно ожидаются противоположные знаки и у магнитострикции $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ для этих двух направлений поля.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследованы магнитные, спектроскопические и магнитоэлектрические свойства алюмобората $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Определенные параметры КП позволили количественно проинтерпретировать все измеренные характеристики $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. В едином подходе описаны температурные и полевые зависимости намагниченности $M_{c,\perp c}(T, B)$ и магнитоэлектрической поляризации $\Delta P_a(B_{ab})$. Расчет мультипольных моментов иона Er^{3+} в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ позволил предсказать вид полевой и температурной зависимости неисследованной экспериментально магнитострикции $\Delta a/a$.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках научной тематики Госзадания ИФ СО РАН. Спектроскопические измерения выполнялись при поддержке Российского научного фонда, грант № 19-72-10132П (К. Н. Б.).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, Л. Н. Безматерных, Е. Н. Попова, Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
2. E. A. Popova, D. V. Volkov, A. N. Vasiliev, A. A. Demidov, N. P. Kolmakova, I. A. Gudim, L. N. Bezmaternykh, N. Tristan, Yu. Skourski, B. Büchner, C. Hess, and R. Klingeler, Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).
3. E. A. Popova, N. I. Leonyuk, M. N. Popova, E. P. Chukalina, K. N. Boldyrev, N. Tristan, R. Klingeler, and B. Büchner, Phys. Rev. B **76**, 054446 (2007).
4. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, А. П. Пятаков, С. С. Кротов, К. И. Камиллов, В. Ю. Иванов, А. А. Мухин, А. К. Звездин, А. М. Кузьменко, Л. Н. Безматерных, И. А. Гудим, В. Л. Темеров, ФНТ **36**, 640 (2010).
5. J. E. Hamann-Borrero, S. Partzsch, S. Valencia, C. Mazzoli, J. Herrero-Martin, R. Feyerherm, E. Dudzik, C. Hess, A. Vasiliev, L. Bezmaternykh, B. Büchner, and J. Geck, Phys. Rev. Lett. **109**, 267202 (2012).
6. А. И. Бегунов, А. А. Демидов, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, Письма в ЖЭТФ **97**, 611 (2013).
7. Н. В. Волков, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, А. И. Бегунов, А. А. Демидов, К. Н. Болдырев, Письма в ЖЭТФ **99**, 72 (2014).
8. К. Н. Болдырев, М. Диаб, И. А. Гудим, М. Н. Попова, ЖЭТФ **164**, 563 (2023).
9. A. I. Popov, D. I. Plokhov, and A. K. Zvezdin, Phys. Rev. B **87**, 024413 (2013).
10. R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **81**, 220402 (2010).
11. K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **83**, 180417(R) (2011).
12. K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim, V. L. Temerov, and C. W. Chu, J. Phys.: Conf. Ser. **400**, 032046 (2012).
13. Н. В. Волков, И. А. Гудим, А. А. Демидов, Е. В. Еремин, Письма в ЖЭТФ **101**, 347 (2015).
14. K.-C. Liang, A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree doctor of philosophy. University of Houston, 2013, 146 p.

15. D. N. Merenkov, V. A. Bedarev, S. N. Poperezhai, Yu. A. Savina, T. Zajarniuk, and A. Szewczyk, *Low Temp. Phys.* **48**, 524 (2022).
16. A. Baraldi, R. Capelletti, N. Magnani, M. Mazzera, E. Beregi, and I. Földvári, *J. Phys.: Condens. Matter.* **17**, 6245 (2005).
17. M. Dammak, *J. Alloys Comp.* **393**, 51 (2005).
18. L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, I. A. Gudim, and N. A. Stolbovaya, *Crystall. Rep.* **50**, 97 (2005).
19. V. L. Temerov, A. E. Sokolov, A. L. Sukhachev, A. F. Bovina, I. S. Édelman, and A. V. Malakhovskii, *Crystall. Rep.* **53**, 1157 (2008).
20. А. И. Бегунов, Д. В. Волков, А. А. Демидов, *ФТТ* **56**, 498 (2014).
21. A. A. Demidov, N. P. Kolmakova, L. V. Takunov, and D. V. Volkov, *Physica B* **398**, 78 (2007).
22. B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare-Earths*. J. Wiley&Sons, N. Y., Interscience (1965).
23. L. K. Aminov, B. Z. Malkin, M. A. Teplov, *Magnetic properties of nonmetallic lanthanide compounds*. In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, ch. 150, ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier, vol. 22 (1996), p. 295.
24. D. Neogy, K. N. Chattopadhyay, P. K. Chakrabarti, H. Sen, and B. M. Wanklyn, *J. Phys. Chem. Sol.* **59**, 783 (1998).
25. А. А. Демидов, Д. В. Волков, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, К. Н. Болдырев, *ЖЭТФ* **146**, 835 (2014).
26. К. Н. Болдырев, М. Н. Попова, Л. Н. Безматерных, М. Bettinelli, *КЭ* **41**, 120 (2011).
27. K. N. Boldyrev, M. N. Popova, M. Bettinelli, V. L. Temerov, I. A. Gudim, L. N. Bezmaternykh, P. Loiseau, G. Aka, and N. I. Leonyuk, *Opt. Mater.* **34**, 1885 (2012).
28. M. N. Popova, B. Z. Malkin, K. N. Boldyrev, T. N. Stanislavchuk, D. A. Erofeev, V. L. Temerov, and I. A. Gudim, *Phys. Rev. B* **94**, 184418 (2016).
29. Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, А. К. Звездин, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, И. А. Гудим, *ЖЭТФ* **138**, 226 (2010).
30. А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, А. К. Звездин, И. А. Гудим, В. Л. Темеров, Л. Н. Безматерных, *ЖЭТФ* **141**, 930 (2012).
31. В. И. Зиненко, М. С. Павловский, А. С. Крылов, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, *ЖЭТФ* **144**, 1174 (2013).
32. A. M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, G. P. Vorob'ev, N. V. Kostyuchenko, A. I. Popov, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim, V. L. Temerov, A. P. Pyatakov, and A. K. Zvezdin, *Phys. Rev. B* **89**, 014418 (2014).
33. N. V. Kostyuchenko, V. Y. Ivanov, A. A. Mukhin, A. I. Popov, and A. K. Zvezdin, *IEEE Trans. Magn.* **50**, 2504504 (2014).
34. Н. В. Костюченко, А. И. Попов, А. К. Звездин, *ФТТ* **54**, 1493 (2012).
35. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов. *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*. Наука, Москва (1985).