

# Спектроскопическое исследование редкоземельно-хромовых боратов $RCr_3(BO_3)_4$ ( $R = Nd, Sm$ )

© К.Н. Болдырев, Е.П. Чукалина, Н.И. Леонюк\*

Институт спектроскопии Российской академии наук,  
142190 Троицк, Московская обл., Россия

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия

E-mail: k.boldyrev@mtu-net.ru

Проведено исследование оптических спектров поглощения монокристаллов хромовых боратов неодима и самария. Обнаружен магнитный фазовый переход в  $NdCr_3(BO_3)_4$  (при температуре  $T_c = 8 \pm 1, K$ ) и  $SmCr_3(BO_3)_4$  (при температуре  $T_c = 5 \pm 1, K$ ). Дана оценка величины эффективного магнитного поля, действующего на ион  $Nd^{3+}$  со стороны упорядоченной магнитной подсистемы хрома.

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 07-02-01185, 05-05-08021) и РАН (по программам фундаментальных исследований).

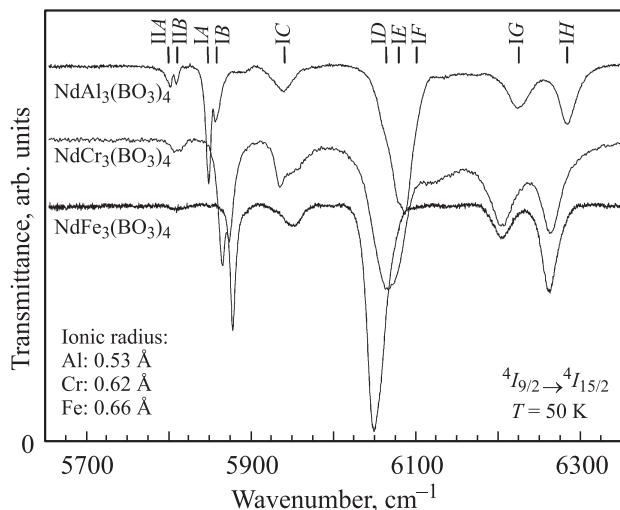
PACS: 75.30.Kz, 78.30.Hv, 71.70.Ch

Редкоземельные (PЗ) бораты с общей формулой  $RM_3(BO_3)_4$  ( $R = Y, La-Lu$ ;  $M = Al, Ga, Fe, Cr, Sc$ ) имеют тригональную структуру типа хангита (пространственная группа  $R32$ ) [1]. Наиболее известными представителями этого семейства являются алюмобораты ( $M = Al$ ). Они сочетают хорошие люминесцентные и ярко выраженные нелинейные оптические свойства, характеризуются отсутствием концентрационного тушения, химической стойкостью, механической прочностью и относятся к материалам нового поколения для лазеров с самоудвоением частоты и самосмещением частот [2–4]. PЗ ферробораты ( $M = Fe$ ) интересны с точки зрения магнетизма, так как, во-первых, содержат две магнитные подсистемы ( $f$  и  $d$ ), а во-вторых, взаимодействуют в системе железа носят квазиодномерный характер. Проведенные ранее исследования ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R = Y, La-Nd, Sm-No$ ) показали, что эти соединения антиферромагнитно упорядочиваются при температурах около 40 K [1,5]. Кроме того, недавно было установлено, что ферробораты относятся к мультиферроикам [6]. В то же время свойства PЗ-боратов с другим магнитным ионом  $M = Cr^{3+}$  изучены мало. Рентгеноструктурные исследования при комнатной температуре на порошковых образцах  $GdCr_3(BO_3)_4$  [7] и на монокристаллах  $RCr_3(BO_3)_4$  ( $R = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho$  и  $Yb$ ) [1] показали, что структура этих соединений описывается пространственной группой  $R32$ . Помимо работ по исследованию структуры кристаллов ранее были проведены измерения спектров поглощения и люминесценции монокристалла  $NdCr_3(BO_3)_4$  при комнатной температуре [8].

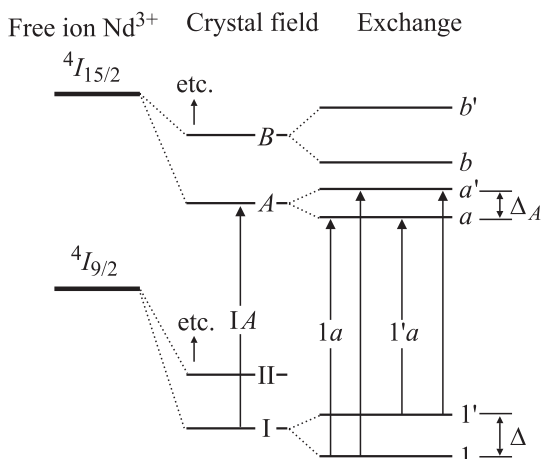
Для получения информации о магнитных свойствах хромовых боратов мы провели низкотемпературное спектроскопическое исследование монокристаллов  $RCr_3(BO_3)_4$  ( $R = Nd, Sm, Ho$ ). Кристаллы угольного цвета с синим отливом получены в результате спонтанной кристаллизации из растворов в расплавах  $K_2SO_4-3MoO_3$  и  $K_2Mo_3O_{10}$  при охлаждении со скоростью 2–3° C/ч в температурном интервале 1150–900° C.

Размер кристаллов достигал 1 mm<sup>3</sup>. Спектры пропускания были зарегистрированы в широком температурном (4.2–300 K) и спектральном (2000–25000 cm<sup>-1</sup>) диапазонах на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR со спектральным разрешением до 0.5 cm<sup>-1</sup>. Низкотемпературные измерения были выполнены с использованием оптического заливного гелиевого криостата производства Киевского СКБ и криостата замкнутого цикла Cryomech 403. Абсолютная погрешность измерения температуры составляла ±0.5 K. Точность стабилизации температуры была ±0.1 K.

В спектрах всех исследуемых образцов в области ниже 2500 cm<sup>-1</sup> и выше 14000 cm<sup>-1</sup> наблюдаются широкие полосы, вызванные поглощением ионами  $Cr^{3+}$ , что обусловило полную непрозрачность наших кристаллов в этих областях. Спектры же PЗ-ионов представляют собой набор сравнительно узких линий. Это связано с тем, что оптические переходы в PЗ-ионах происходят внутри незаполненной  $4f$ -оболочки, экранированной заполненными  $6s$ - и  $5p$ -оболочками. Мы провели сравнение спектров неодимового алюмо-, ферро- и хромового боратов при одной и той же температуре, которая была заведомо выше температуры магнитного упорядочения  $NdFe_3(BO_3)_4$  и  $NdCr_3(BO_3)_4$  (рис. 1). Ион неодима в соединении алюмобората и ферробората находится в позиции с точечной группой симметрии  $D_3$ . Из спектров видно, что расщепление штарковских подуровней уровня  $^4I_{15/2}$  для всех этих соединений одинаково по порядку величины. Наибольшим расщеплением обладает алюминиевый борат, а наименьшим — ферроборат, что согласуется с различием ионных радиусов  $r$  соответствующих  $d$ -ионов (для  $F^{3+}$   $r = 0.66 \text{ \AA}$ , для  $Cr^{3+}$   $r = 0.62 \text{ \AA}$  и для  $Al^{3+}$   $r = 0.53 \text{ \AA}$ ). Также было проведено сравнение спектров гольмиевого ферро- и хромового боратов. Из сравнений было установлено, что спектры PЗ-ионов в  $RCr_3(BO_3)_4$  и  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R = Nd, Ho$ ) различаются незначительно, что свидетельствует о схожих кристаллических полях. На основании этого



**Рис. 1.** Спектры пропускания кристаллов  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в области перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  для иона  $\text{Nd}^{3+}$  при температуре  $T = 50$  К. Идентификация линий проведена в соответствии со схемой, представленной на рис. 2.



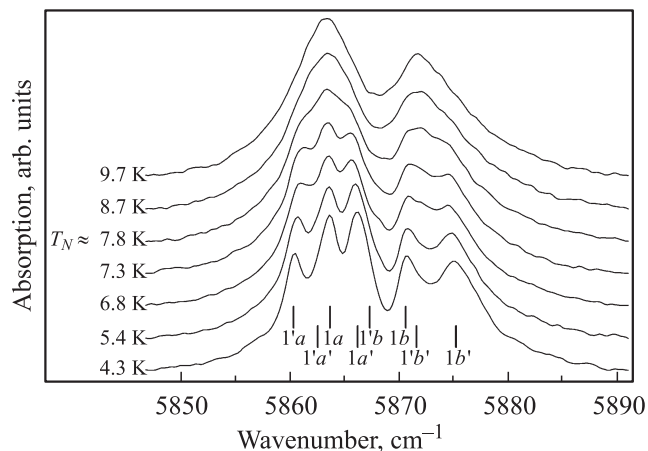
**Рис. 2.** Схема расщепления линий кримерсового иона  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллическом поле и при магнитном упорядочении. Расщепление основного состояния I обозначено как  $\Delta$ , а расщепление возбужденного подуровня A — как  $\Delta_A$ .

можно сделать вывод, что структура монокристаллов хромовых и ферроборатов неодима и гольмия одинакова во всем исследуемом интервале температур. Одинаковое количество расщепленных компонент штарковской структуры для ферро- и хромовых боратов указывает на то, что в наших кристаллах отсутствуют разные центры для редкой земли.

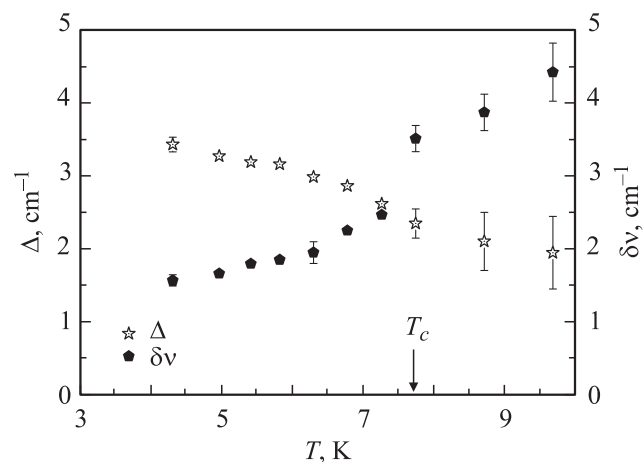
В случае неодимового ферробората при понижении температуры спектральные линии кримерсового иона  $\text{Nd}^{3+}$  расщепляются вследствие магнитного упорядочения (рис. 2). Так, например, уровень I в ионе  $\text{Nd}^{3+}$  расщепляется на два подуровня I и I', а уровень A — на a и a'. При этом спектральная линия IA расщепляется

на четыре компоненты, интенсивность двух из которых уменьшается при понижении температуры. Таким образом, по расщеплению кримерсовых дублетов можно идентифицировать магнитные фазовые переходы.

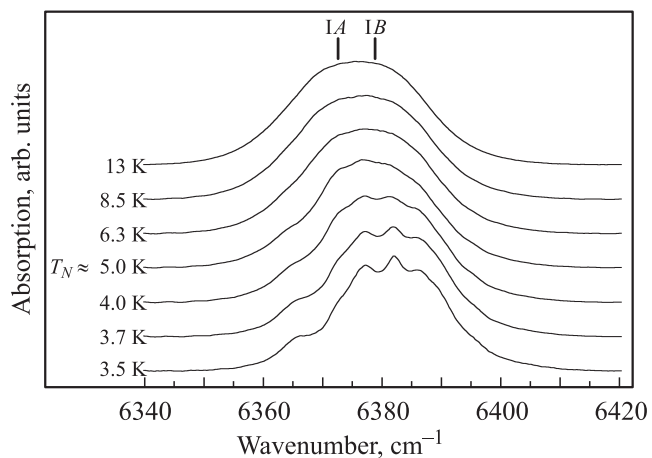
Проведенное нами спектроскопическое исследование хромового бората неодима показало, что в этом кристалле происходит магнитный фазовый переход. В температурном интервале от 8 до 4.2 К линии иона  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  расщепляются (рис. 3) подобно спектральным линиям  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [9,10]. Такое поведение объясняется снятием кримерсового вырождения штарковских уровней иона неодима во внутреннем магнитном поле, наведенном от магнитоупорядоченных ионов хрома. По низкотемпературным спектрам были построены температурные зависимости величины расщепления основного состояния  $\Delta(T)$  и ширины линии  $1a \delta\nu(T)$  (рис. 4). Значения величин  $\Delta$  и  $\delta\nu$  определялись путем деления сложного контура на элементарные составляющие. Температура магнитного упорядочения может быть найдена по точке перегиба графиков  $\Delta(T)$  и  $\delta\nu(T)$  [11]. „Хвост“ расщепления  $\Delta(T)$



**Рис. 3.** Спектры поглощения в области перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  в ионе  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  при различных температурах.



**Рис. 4.** Зависимость расщепления основного состояния  $\Delta(T)$  и ширины линии  $\delta\nu(T)$  от температуры.



**Рис. 5.** Спектры поглощения в области перехода  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$  в ионе  $\text{Sm}^{3+}$  в  $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$  при различных температурах.

демонстрирует наличие ближнего магнитного порядка [11]. Видно, что в отличие от ферробората неодима, для которого температура магнитного упорядочения подсистемы равна  $T_c = 31$  K, а расщепление основного состояния иона  $\text{Nd}^{3+}$  равно  $\Delta = 8.8 \text{ cm}^{-1}$  [9], температура магнитного упорядочения в хромовом борате неодима ниже ( $T_c = 8 \pm 1$  K), а расщепление основного состояния меньше и равно  $\Delta = 3.5 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$  при температуре 4.2 K. Меньшая величина  $\Delta$  соответствует меньшей величине эффективного магнитного поля, действующего на R3-ион, что, по нашему мнению, может быть вызвано меньшим по сравнению с ионом железа магнитным моментом иона хрома и, возможно, меньшим значением интеграла перекрытия волновых функций в подсистеме хрома. Далее мы провели оценку величины эффективного магнитного поля. При расчетах использовали  $g$ -фактор, вычисленный для ферробората неодима [10], что в первом приближении можно сделать, так как внутрикристаллические поля в  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ , как отмечалось выше, близки. Величина эффективного магнитного поля получилась равной 28.6 kOe, что примерно в 2 раза меньше, чем для ферробората неодима [10].

Подобное поведение спектральных линий также наблюдалось в самариевом хромовом борате  $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$  (рис. 5). Спектральные линии крамерсовых дублетов расщеплялись при температуре порядка 5 K, что свидетельствует о магнитном фазовом переходе в этом соединении. Вследствие малости расщепления основного состояния провести идентификацию, аналогичную проведенной в  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , не удалось.

## Список литературы

- [1] N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk. *Progr. Cryst. Growth Charact.* **31**, 179 (1995).
- [2] D. Jaque. *J. Alloys Comp.* **204**, 323 (2001).

- [3] M. Huang, Y. Chen, X. Chen, Y. Huang, Z. Luo. *Opt. Commun.* **208**, 163 (2002).
- [4] X. Chen, Z. Luo, D. Jaque, J.J. Romero, J.G. Sole, Y. Huang, A. Jiang, C. Tu. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 1171 (2001).
- [5] Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alem. *J. Solid State Chem.* **172**, 438 (2003).
- [6] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, С.С. Кротов, А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, Л.Н. Безматерных, Е.А. Попова. *ФНТ* **31**, 1059 (2005).
- [7] A.D. Mills. *Inorgan. Chem.* **1**, 960 (1962).
- [8] H.-D. Hattendorff, G. Huber, H.G. Danielmeyer. *J. Phys. C* **11**, 2399 (1978).
- [9] E.P. Chukalina, D. Yu. Kuritsin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, S.A. Kharlamova, V.L. Temerov. *Phys. Lett. A* **322**, 239 (2004).
- [10] M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, E. Antic-Fidancev, E.A. Popova, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov. *Phys. Rev. B* **75**, 224435 (2007).
- [11] M.N. Popova. *J. Alloys Comp.* **142**, 275 (1998).