

02

**Структурные особенности твердых растворов  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$** © К.Н. Болдырев<sup>1,2</sup>, Н.Н. Кузьмин<sup>1,2,3</sup>, Е.А. Добрецова<sup>4</sup><sup>1</sup> Институт спектроскопии РАН,  
108840 Троицк, Москва, Россия<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),  
141701 Долгопрудный, Россия<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119991 Москва, Россия<sup>4</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
119991 Москва, Россия

e-mail: kn.boldyrev@gmail.com

Поступила в редакцию 22.09.2020 г.

В окончательной редакции 22.09.2020 г.

Принята к публикации 05.10.2020 г.

Проведены оптические исследования кристаллов  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $0, 01 \leq x \leq 1$ . Выявлено значительное концентрационное влияние иона  $\text{Nd}^{3+}$  на кристаллическую структуру данных твердых растворов. По спектрам поглощения ионов неодима в области  $f-f$  перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^{11}F_{3/2}$  обнаружено, что при концентрации  $x > 0.6$  появляются два неэквивалентных центра  $\text{Nd}^{3+}$ , что объясняется образованием двух политипных модификаций с пространственными группами  $R32$  и  $C2/c$ . При концентрации  $x < 0.6$  наблюдается преимущественно только одна модификация с пространственной группой  $R32$ .

**Ключевые слова:** редкоземельные хромовые бораты, кристаллическая структура, политипия, фурье-спектроскопия.

DOI: 10.21883/OS.2021.01.50437.248-20

**Введение**

Среди редкоземельных (РЗ) боратов особый интерес вызывает семейство хантитоподобных соединений. Они имеют общую формулу  $RM_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R = \text{Y}, \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}; M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Sc}$ ) и кристаллизуются в нецентросимметричной пространственной группе (пр. гр.)  $R32 (D_3^7)$  [1]. Данные бораты обладают интересными нелинейно-оптическими, магнитными и магнитоэлектрическими свойствами, перспективны как активные среды для разного типа лазеров. Для них характерна высокая термическая стойкость, химическая стабильность, механическая прочность и высокая теплопроводность. Отдельное подсемейство составляют РЗ бораты с  $4f$ - и  $3d$ -элементами, которые содержат две магнитные подсистемы. Подобные соединения имеют необычные магнитные свойства [2,3]. Проведенные ранее исследования показали, что в кристаллах РЗ ферроборатов  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  наблюдается антиферромагнитное упорядочение подсистемы железа при температурах около 40 К и реализуется большое разнообразие магнитных структур в зависимости от РЗ иона  $R^{3+}$  в  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Было установлено, что ферробораты относятся к мультиферроикам, и в некоторых из них был обнаружен гигантский магнитоэлектрический эффект. Это обстоятельство делает их интересными с точки зрения возможных практических применений. Свойства РЗ хромовых боратов до настоящего времени остаются малоизученными [4–15]. Это связано с небольшими размерами кристаллов, а

также с их двухфазностью (политипией). Исследования в средней ИК области спектра показали, что структура политипов может описываться как в рамках тригональной, так и моноклинной пр. гр.:  $R32 (D_3^7)$  и  $C2/c (C_{2h}^6)$  [4,5]. Их кристаллическая структура состоит из спиральных цепочек октаэдров  $\text{CrO}_6$  вдоль оси  $3_1$ , соединенных общим ребром треугольников  $\text{BO}_3$  и призм  $\text{RO}_6$ , последние соединяют цепочки между собой. Установлено, что соотношение этих модификаций в кристалле зависит от условий синтеза и радиуса РЗ иона [5,7]. В работе [6] было проведено разделение колебательных мод, относящихся к фазам  $R32$  и  $C2/c$ , и предложена методика оценки соотношения этих фаз в кристаллах  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . В работах [4,5,7] исследовались области устойчивости РЗ хромовых боратов. На сегодняшний день проведены исследования магнитных свойств хромовых боратов с  $\text{La}$  [8],  $\text{Nd}$  [9,10],  $\text{Sm}$  [10],  $\text{Eu}$  [11],  $\text{Gd}$  [12–14],  $\text{Tb}$  [7],  $\text{Dy}$  [15], которые показали, что они антиферромагнитно упорядочиваются при температурах 6.5–10 К. На температурной зависимости магнитной восприимчивости этих кристаллов выше температуры магнитного упорядочения имеется широкий максимум. Это указывает на низкоразмерные свойства магнитной системы. Известно, что структура хромового бората гадолиния  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  описывается тригональной пространственной группой  $R32$  [1,4]. Также было установлено, что хромовый борат неодима имеет политипную моноклинную кристаллическую структуру с пр. гр.  $C2/c$  [4]. В связи с этим интересно проследить за изменением структуры в серии

смешанных соединений  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$ . Для этого в настоящей работе при помощи низкотемпературной оптической спектроскопии высокого разрешения был исследован ряд твердых растворов  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$ .

## Эксперимент

### Методика приготовления кристаллических образцов

Исследуемые твердые растворы  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $0.01 \leq x \leq 1$ ) были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве на основе  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--}3\text{MoO}_3$  и  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ . После полной гомогенизации раствор-расплава в течение 5 h систему охлаждали со скоростью  $2\text{--}3^\circ\text{C/h}$  в температурном интервале  $1150\text{--}900^\circ\text{C}$ , далее со скоростью  $5^\circ\text{C/h}$  до  $840^\circ\text{C}$  и со скоростью  $10^\circ\text{C/h}$  до  $300^\circ\text{C}$  [4]. Соотношение шихта-растворитель составляло 50:50. Кристаллы темно-зеленого цвета имели размер до  $1.5\text{ mm}^3$ , были не очень хорошего оптического качества, но с четкой кристаллической огранкой. Для части кристаллов  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  был выполнен рентгеноспектральный микронзондовый анализ (PCMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-5600LV. Данный анализ показал, что концентрации неодима и гадолиния в исследуемых образцах достаточно хорошо согласуются с расчетными концентрациями при росте из раствора в расплаве.

### Оптическая спектроскопия

Регистрация низкотемпературных спектров поглощения в области поглощения ионами  $\text{Nd}^{3+}$  ( $10000\text{--}15000\text{ cm}^{-1}$ ) проводилась на фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125 HR. Для охлаждения использовался оптический криостат замкнутого гелиевого цикла Cryomech ST403. Исследовались как монокристаллические образцы, так и таблетки, полученные путем спрессовки порошков образца и KBr.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен спектр поглощения неодим-хромового бората при температуре 16 К. Кроме спектра поглощения иона  $\text{Nd}^{3+}$ , мы наблюдали R-линии иона  $\text{Cr}^{3+}$ . В регистрируемую спектральную область попадает удобный для исследования электронный переход  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$  в ионе  $\text{Nd}^{3+}$ , содержащий всего две линии в отсутствие магнитного поля (рис. 2). Исследование спектров пропускания серии твердых растворов  $\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  (рис. 3) позволило нам наблюдать качественное изменение спектров при  $x > 0.6$ . Так, в спектре  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}(1\%)$  видны, как это и предсказывает теория, две спектральные линии в переходе, в

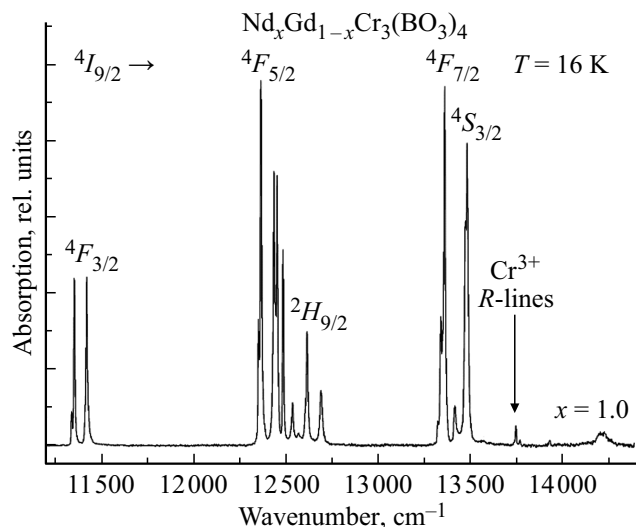


Рис. 1. Спектр поглощения  $\text{Nd}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  при температуре 16 К с вычетом широких полос поглощения хрома.

то время как при концентрации ионов  $\text{Nd}^{3+}$  более 60% в твердом растворе спектральная линия 1А начинает расщепляться на две компоненты (рис. 3). В связи с тем, что температура магнитного упорядочения в неодим-хромовом борате заведомо ниже 16 К [9], данное расщепление не связано с расщеплением крамерсовских дублетов иона  $\text{Nd}^{3+}$  при магнитном упорядочении ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Кроме того, первый возбужденный уровень основного состояния имеет энергию  $57\text{ cm}^{-1}$  [9] и не может проявляться в спектре при исследуемой температуре, а наблюдаемая низкочастотная компонента линии 1А в  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  отстоит от высокочастотной линии на величину  $20\text{ cm}^{-1}$  и не „вымораживается“ при понижении температуры.

Такое поведение спектральных линий означает наличие двух неэквивалентных позиций иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Однако каждая из кристаллических структур с пр. гр. симметрии  $R32$  или  $C2/c$ , в которых могут кристаллизоваться бораты  $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$  [4], содержит только одну позицию для РЗ иона. Как было сказано выше, хромовый борат  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру с пр. гр.  $R32$  [4], в то время как  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  преимущественно имеет моноклинную структуру (пр. гр.  $C2/c$ ) с возможным наличием ромбоэдрической фазы  $R32$  [4]. Соответственно мы предполагаем, что наблюдаемая нами дублетная структура линии 1А иона  $\text{Nd}^{3+}$  связана с наличием в исследуемых соединениях двух структурных фаз одновременно.

Наличие двух кристаллических фаз одновременно в одном поликристаллическом образце первоначально трактовалось так, что часть кристаллов имеет ромбоэдрическую структуру  $R32$ , а часть — моноклинную  $C2/c$ . Поскольку исследования проводились на порошковых образцах, то мы как бы получали усредненное количество одной или другой полиморфной кристаллической фазы. Однако повторение экспериментов на отдельных

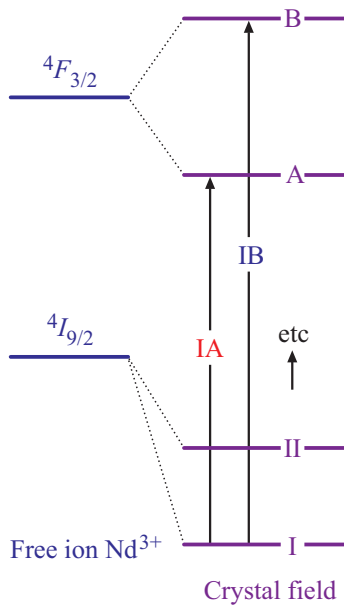


Рис. 2. Схема энергетических уровней  $^4I_{9/2}$  и  $^4F_{3/2}$  иона  $Nd^{3+}$ .

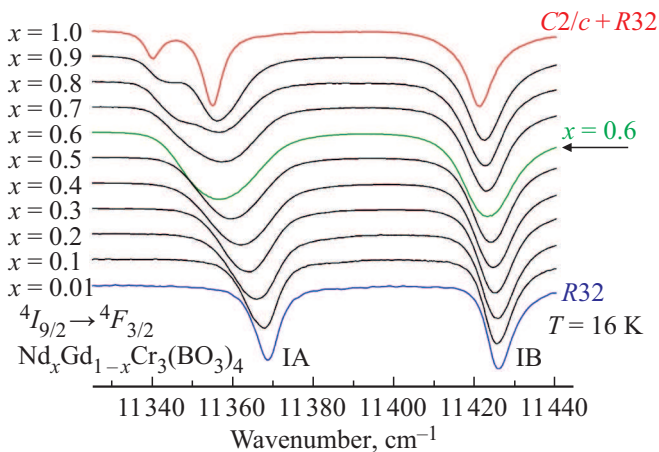


Рис. 3. Спектры пропускания поликристаллических твердых растворов  $Gd_{1-x}Nd_xCr_3(BO_3)_4$  при различных значениях  $x$  в области перехода  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$  в ионе  $Nd^{3+}$  при температуре 16 К.

монокристаллах с четкой огранкой и без видимых дефектов дало аналогичные результаты. Таким образом, мы установили, что в одном монокристалле присутствуют одновременно две фазы.

В попытках объяснить наличие двух модификаций в одном монокристалле мы прибегли к теории OD (впервые предложена Dornberger–Schiff [16,17]). Аббревиатура OD означает ordering-disordering, т.е. упорядочение-разупорядочение. Суть теории заключается в возможности появления структурных модификаций в слоистых материалах путем нарушения чередования или поворота различных слоев кристаллической структуры. Такое нарушение было обнаружено ранее для некоторых алюмоборатов. В частности,  $NdAl_3(BO_3)_4$  в зависимости

от условий роста может иметь структуру с пр. гр.  $R32$  или  $C2/c$  [18], а  $GdAl_3(BO_3)_4$  может кристаллизоваться в еще более низкосимметричной пр. гр.  $C2$  [19,20]. В работах [4,21] было обнаружено, что кристаллы  $R3$  хромовых боратов также могут иметь политипную модификацию  $C2/c$ . Стоит отметить, что для хантитоподобных соединений структура  $R32$  является MDO-структурой (maximum-degree-of-order), т.е. структурой с наивысшей симметрией.

Рассмотрим подробнее структуры боратов с пр. гр.  $R32$  и  $C2/c$  и их отличия. Эти структуры имеют похожие искаженные координационные полиэдры, образованные вокруг атомов  $R$ ,  $Cr$ ,  $B$ , а также другие отдельные фрагменты структуры. Они различаются прежде всего по способу размножения слоев одного типа, содержащих призмы  $RO_6$  и октаэды  $CrO_6$ , соединенные изолированными борными треугольниками. На рис. 4 представлены цепочки ионов  $Cr^{3+}$  в этих структурах, и можно видеть одинаковые слои, состоящие, в том числе, из призм  $RO_6$ . В структуре с пространственной группой  $R32$  одинаковые слои переводятся друг в друга осями 2 по-

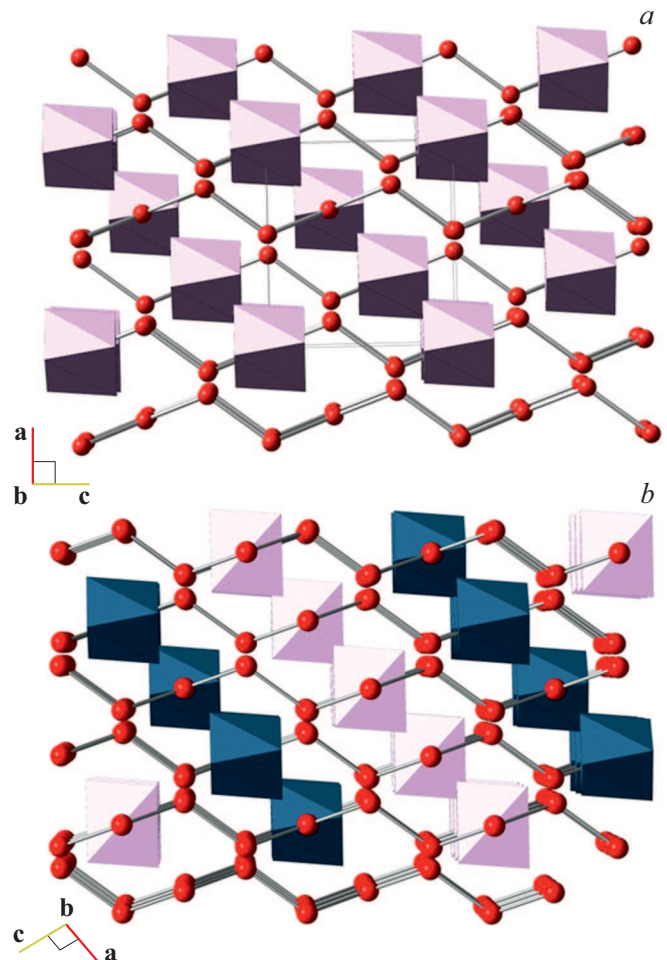


Рис. 4. Цепочки атомов  $Cr^{3+}$  (красные шарики, соединенные палочками) в структуре  $R32$  (a) и  $C2/c$  (b). Отраженные в центре инверсии слои (b), состоящие из призм  $RO_6$ , показаны другим цветом.

рядка, в моноклинной структуре отражаются в центре инверсии. Однако при росте кристаллов возможно нарушение симметрических закономерностей размножения слоев, что в итоге может привести к наличию в одном монокристалле двух различных модификаций [4].

Помимо серии твердых растворов  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  были исследованы кристаллы  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ , выращенные в разное время. Анализ спектров этих кристаллов в области спектрального перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  в ионе  $\text{Nd}^{3+}$  показал, что относительная интенсивность компонент дублетной структуры очень сильно зависит от условий роста кристаллов. Таким образом, указанную спектральную линию иона  $\text{Nd}^{3+}$  можно использовать для анализа фазового состава кристалла. Такой анализ, возможно, поможет в дальнейшем улучшить методику роста кристаллов и получить однофазные кристаллы хромовых боратов.

## Заключение

В работе исследованы твердые растворы  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  методом спектроскопии редкоземельного зонда. Обнаружено два неэквивалентных центра  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $x > 0.6$ . Появление этих центров объясняется одновременным наличием в одном кристалле двух политипных модификаций. На основании работы [4] установлено, что одна линия IA в  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  соответствует ромбоэдрической фазе с пр. гр.  $R32$ , в то время как дублетная структура линии IA в  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  соответствует смеси политипных модификаций с пр. гр.  $R32$  и  $C2/c$ . Низкочастотная компонента линии IA соответствует ромбоэдрической структуре, в то время как высокочастотная компонента — моноклинной. Указано, что исследование спектра поглощения в области перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  в ионе  $\text{Nd}^{3+}$  позволяет провести количественную оценку соотношения фаз в кристалле РЗ хромовых боратов.

## Благодарности

Благодарим Н.И. Леонюка и В.В. Мальцева за предоставленные для исследования образцы, Н.В. Трубкина и А.В. Мохова за использованные в работе данные рентгеноспектрального микронзондового анализа. Особую признательность хотим выразить Е.Ю. Боровиковой, В.С. Куражковской и Е.Л. Белоконовой за ценные замечания по работе.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-12-00413.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Leonyuk N.I., Leonyuk L.I.* // Progr. Cryst. Growth Charact. 1995. V. 31. N 3–4. P. 179. doi 10.1016/0960-8974(96)83730-2
- [2] *Vasiliev A.H., Popova E.A.* // ФНТ. 2006. Т. 32. № 8. С. 968; *Vasiliev A.H., Popova E.A.* Low Temp. Phys. 2006. V. 32. N 8. P. 735. doi 10.1063/1.2219496
- [3] *Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Кротов С.С., Камиллов К.И., Иванов В.Ю., Мухин А.А., Звездин А.К., Кузьменко А.М., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Темеров В.Л.* // ФНТ. 2010. Т. 36. № 6. С. 640; *Kadomtseva A.M., Popov Yu.F., Vorob'ev G.P., Pyatakov A.P., Krotov S.S., Kamilov K.I., Ivanov V.Yu., Mukhin A.A., Zvezdin A.K., Kuz'menko A.M., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A., Temerov V.L.* // Low Temp. Phys. 2010. V. 36. N 6. P. 511. doi 10.1063/1.3457390
- [4] *Куражковская В.С., Добрецова Е.А., Боровикова Е.Ю., Мальцев В.В., Леонюк Н.И.* // Журнал структурной химии. 2011. Т. 52. № 4. С. 721; *Kurazhkovskaya V.S., Dobretsova E.A., Borovikova E.Y., Maltsev V.V., Leonyuk N.I.* // J. Structural Chemistry. 2011. V. 52. N 4. P. 699. doi 10.1134/S0022476611040081
- [5] *Borovikova E.Y., Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Kurazhkovskaya V.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I.* // Vibrational Spectroscopy. 2013. V. 68. P. 82. doi 10.1016/j.vibspec.2013.05.004
- [6] *Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Popova M.N., Chernyshev V.A., Borovikova E.Y., Maltsev V.V., Leonyuk N.I.* // J. Physics: Conference Series. 2016. V. 737. P. 012035. doi 10.1088/1742-6596/737/1/012035
- [7] *Кузьмин Н.Н., Мальцев В.В., Волкова Е.А., Леонюк Н.И., Болдырев К.Н., Блудов А.Н.* // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 873; *Kuzmin N.N., Maltsev V.V., Volkova E.A., Leonyuk N.I., Boldyrev K.N., Bludov A.N.* // Crystals. Inorganic Materials. 2020. V. 56. N 8. P. 828. doi 10.1134/S0020168520080087
- [8] *Блудов А.Н., Савина Ю.А., Пащенко В.А., Гнатченко С.Л., Колодий И.В., Мальцев В.В., Кузьмин Н.Н., Леонюк Н.И.* // ФНТ. 2020. Т. 46. № 6. С. 767; *Bludov A.N., Savina Y.O., Pashchenko V.A., Gnatchenko S.L., Kolodiy I.V., Maltsev V.V., Kuzmin N.N., Leonyuk N.I.* // Low Temp. Phys. 2020. V. 46. N 6. P. 643. doi 10.1063/10.0001250
- [9] *Popova E.A., Leonyuk N.I., Popova M.N., Chukalina E.P., Boldyrev K.N., Tristan N., Klingeler R., Büchner B.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. N 5. P. 054446. doi 10.1103/PhysRevB.76.054446
- [10] *Болдырев К.Н., Чукалина Е.П., Леонюк Н.И.* // ФТТ. 2008. Т. 50. № 9. С. 1617; *Boldyrev K.N., Chukalina E.P., Leonyuk N.I.* // Physics of the Solid State. 2008. V. 50. N 9. P. 1681. doi 10.1134/S1063783408090187
- [11] *Gondek Ł., Szytuła A., Przewoźnik J., Żukrowski J., Prokhorov A., Chernush L., Zubov E., Dyakonov V., Duraj R., Tyvanchuk Yu.* // J. Solid State Chemistry. 2014. V. 210. N 1. P. 30. doi 10.1016/j.jssc.2013.10.029
- [12] *Блудов А.Н., Савина Ю.А., Пащенко В.А., Гнатченко С.Л., Мальцев В.В., Кузьмин Н.Н., Леонюк Н.И.* // ФНТ. 2018. Т. 44. № 5. С. 554; *Bludov A.N., Savina Y.O., Pashchenko V.A., Gnatchenko S.L., Maltsev V.V., Kuzmin N.N., Leonyuk N.I.* // Low Temp. Phys. 2018. V. 44. N 5. P. 423. doi 10.1063/1.5034153

- [13] Блудов А.Н., Савина Ю.А., Кобец М.И., Пащенко В.А., Гнатченко С.Л., Кузьмин Н.Н., Мальцев В.В., Леонюк Н.И. // ФНТ. 2018. Т. 44. № 5. С. 592; *Bludov A.N., Savina Y.O., Kobets M.I., Pashchenko V.A., Gnatchenko S.L., Kuzmin N.N., Mal'tsev V.V., Leonyuk N.I.* // Low Temp. Phys. 2018. V. 44. N 5. P. 453. doi 10.1063/1.5034159
- [14] *Bludov A., Savina Y., Kobets M., Khrustalyov V., Savitsky V., Gnatchenko S., Zajarniuk T., Lynnyk A., Gutowska M.U., Szewczyk A., Kuzmin N., Mal'tsev V., Leonyuk N.* // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2020. V. 512. P. 167010. doi 10.1016/j.jmmm.2020.167010
- [15] Блудов А.Н., Савина Ю.А., Пащенко В.А., Гнатченко С.Л., Zajarniuk T., Lynnyk A., Gutowska M.U., Szewczyk A., Колодий И.В., Мальцев В.В., Кузьмин Н.Н., Леонюк Н.И. // ФНТ. 2020. V. 46. № 7. 829; *Bludov A.N., Savina Y.O., Pashchenko V.A., Gnatchenko S.L., Zajarniuk T., Lynnyk A., Gutowska M.U., Szewczyk A., Kolodiy I.V., Mal'tsev V.V., Kuzmin N.N., Leonyuk N.I.* // Low Temp. Phys. 2020. V. 46. N 7. P. 697. doi 10.1063/10.0001367
- [16] *Dornberger-Schiff K., Durovic S.* // Clays and Clay Minerals. 1975. V. 23. P. 219. doi 10.1346/CCMN.1975.0230310
- [17] *Backhaus K.-O., Durovic S.* // Clays and Clay Minerals. 1984. V. 32. N 3. P. 453. doi 10.1346/CCMN.1984.0320603
- [18] Белоконева Е.Л., Симонов М.А., Пашкова А.В., Тимченко Т.И., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 4. С. 854.
- [19] Белоконева Е.Л., Пашкова А.В., Тимченко Т.И., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 2. С. 361.
- [20] Белоконева Е.Л., Тимченко Т.И. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 6. С. 1118.
- [21] Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю., Леонюк Н.И., Копорулина Е.В., Белоконева Е.Л. // Журнал структурной химии. 2008. Т. 49. № 6. С. 1074; *Kurazhkovskaya V.S., Borovikova E.Yu., Leonyuk N.I., Koporulina E.V., Belokoneva E.L.* // J. Struct. Chem. 2008. V. 49. N 6. P. 1035. doi 10.1007/s10947-008-0175-4