

02

## Оптическая спектроскопия крамерсовских дублетов иона $\text{Er}^{3+}$ в двумерном фрустрированном магнетике $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$

© С.А. Климин<sup>1</sup>, П.С. Бердонос<sup>2</sup>, Е.С. Кузнецова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт спектроскопии РАН,  
108840 Москва, Троицк, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,  
119991 Москва, Россия

e-mail: klimin@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 19.09.2020 г.

В окончательной редакции 21.09.2020 г.

Принята к публикации 05.10.2020 г.

Франциситы  $\text{Cu}_3\text{M}(\text{YO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Bi}$  или редкая земля,  $\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$ ,  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$ ) привлекают пристальное внимание благодаря своим интересным магнитным свойствам, таким как метамагнитные переходы в относительно слабых магнитных полях, магнитные фазовые переходы с переориентацией спинов, а также как модельные системы для исследования двумерного и фрустрированного магнетизма. В данной работе выполнено низкотемпературное оптическое спектроскопическое исследование францисита эрбия  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ . Наблюдаемое расщепление спектральных линий, соответствующих  $f-f$ -переходам в крамерсовском ионе  $\text{Er}^{3+}$ , однозначно свидетельствует о магнитном упорядочении кристалла при температуре  $T_N = 37.5$  К. Определена зависимость расщепления основного дублета иона эрбия от температуры. Рассчитан вклад эрбия в теплоемкость и магнитную восприимчивость  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ .

**Ключевые слова:** эрбиевый францисит, магнитное упорядочение, спектры пропускания, расщепление крамерсовских дублетов.

DOI: 10.21883/OS.2021.01.50439.250-20

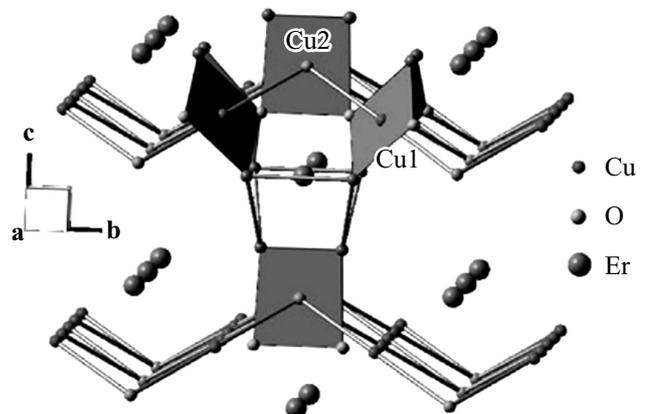
### Введение

Низкоразмерные и фрустрированные магнитные системы представляют большой интерес для физики магнетизма [1]. В них реализуются различные неклассические магнитные состояния, включая спиновые жидкости, скирмионы, вихри и т.д. [2–6]. Франциситы  $\text{Cu}_3\text{M}(\text{YO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Bi}$  или редкая земля,  $\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$ ,  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$ ) были признаны в качестве интересных систем для исследования двумерного и фрустрированного магнетизма. Синтетический аналог минерала францисита  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  (с замещением хлора на бром) с шести-подрешеточной неколлинеарной антиферромагнитной системой и температурой Нееля  $T_N = 27.4$  К признан модельной системой, в которой возможна реализация перехода Таулесса-Костерлица [7]. Позже был обнаружен структурный фазовый переход в самом минерале  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  с антисегнетоэлектрическим искажением решетки. Висмутсодержащие франциситы различного состава по Y и X оказались объектом пристального внимания для исследований их магнитных и сегнетоэлектрических свойств [7–11].

Минерал францисит кристаллизуется в ромбической пространственной группе  $Pm\bar{m}n$  [12–15]. Основная особенность кристаллической структуры — наличие двумерных слоев меди (рис. 1), причем внутри слоя атомы меди образуют гофрированную решетку кагоме с фрустрированными магнитными взаимодействиями. Редкоземельные ионы, замещающие висмут, находятся в восьми-

координированных ионами кислорода полиэдрах, и их кристаллографическая позиция имеют симметрию  $C_{2v}$ . Первым франциситом с замещением висмута на редкоземельный элемент стал  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ , изоструктурный исходному минералу [16]. Позднее на химическом факультете МГУ им. Ломоносова было синтезировано около 25 редкоземельных соединений из семейства францисита [17,18].

Редкоземельные франциситы тщательно исследуют различными методами [19–25]. Они, так же как и вис-



**Рис. 1.** Фрагмент кристаллической структуры эрбиевого францисита  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ . Гофрированные двумерные слои меди параллельны кристаллографической плоскости **ab**. Ионы эрбия расположены между слоями.

мутовые франциситы, при низких температурах упорядочиваются в антиферромагнитную фазу. Температура Нееля в них выше, чем в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  (34–38 К). Магнитные редкоземельные ионы создают дополнительную магнитную подрешетку, которая может активно влиять на реализуемые магнитные структуры. Спектроскопические исследования позволили сделать вывод о том, что в случае сильной одноионной магнитной анизотропии редкоземельного иона могут возникать спин-переориентационные фазовые переходы, наиболее ярко проявляющиеся в случае франциситов самария [21] и иттербия [22].

В настоящей работе методом спектроскопии крамерсовских дублетов иона  $\text{Er}^{3+}$  проведено исследование эрбиевого францисита  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  с целью получить информацию о магнитном упорядочении и магнитных свойствах исследуемого кристалла при низких температурах.

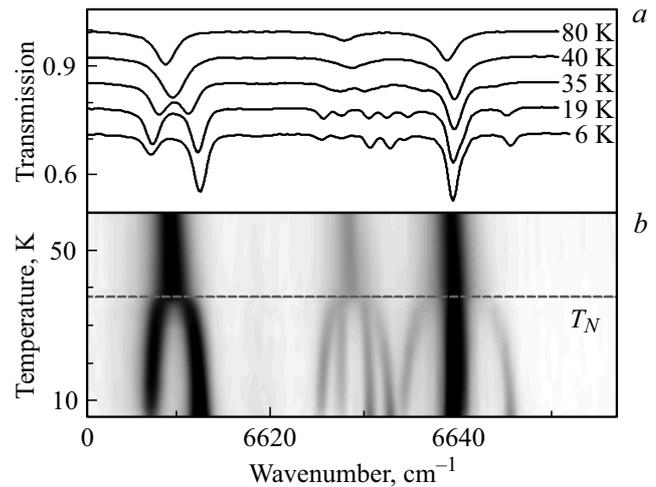
## Методы эксперимента

Поликристаллические образцы  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  были приготовлены методом твердофазного синтеза на химическом факультете МГУ. Результаты рентгеновского исследования показали, что образец имеет структуру  $R\bar{3}m$  и не содержит других фаз. Подробное описание процедуры синтеза можно найти в работе [17]. Для исследований спектров пропускания была использована стандартная методика приготовления таблеток с наполнением бромистым калием. Для приготовления образца был взят поликристаллический порошок  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  в количестве  $\sim 12$  mg, который затем был тщательно перемешан с  $\sim 300$  mg оптически чистого КВг. Далее полученная смесь была измельчена в агатовой ступке, помещена в пресс-форму и спрессована в таблетку диаметром 13 mm при давлении  $\sim 5$  ат.

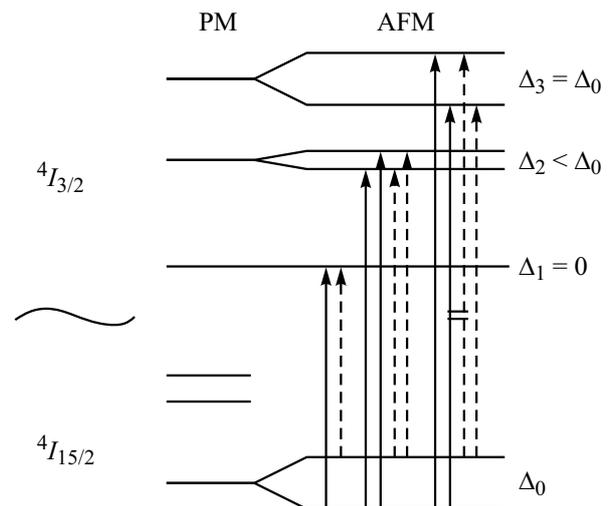
Спектры пропускания были измерены на фурье-спектрометре BRUKER IFS125 с использованием охлаждаемого жидким азотом приемника InSb и светоделиителя  $\text{CaF}_2$ . Для проведения низкотемпературных измерений образец был помещен в индиевый конверт со сквозным отверстием диаметром 5 mm. Индий был механически прижат к хладопроводу оптического гелиевого криостата замкнутого цикла CryoMech ST403. Образец находился в вакууме лучше, чем  $5 \cdot 10^{-4}$  Торр. Откачка проводилась при помощи турбомолекулярного насоса VarianV70 Turbo. Контроль температуры с точностью 0.1 К осуществлялся посредством контроллера Scientific Instruments.

## Результаты исследований

На рис. 2 показаны спектры пропускания  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  в области перехода  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  с основного мультиплета иона  $\text{Er}^{3+}$  на возбужденный при различных температурах. Показаны



**Рис. 2.** Три нижайших по частоте спектральные линии перехода с основного мультиплета  $^4I_{15/2}$  на возбужденный  $^4I_{13/2}$  в ионе  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ . Спектры пропускания при различных температурах (a) и карта интенсивностей (b).



**Рис. 3.** Схема энергетических уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  в парамагнитной (PM) и антиферромагнитной (AFM) фазах. В AFM-фазе крамерсовские дублеты расщепляются. Реализуются разные случаи соотношения расщеплений нижнего и верхнего дублетов, участвующих в переходе.

три нижайшие по частоте спектральные линии перехода. При температуре  $T_N = 37.5$  К происходит резкое расщепление спектральных линий, которое свидетельствует о магнитном упорядочении. Согласно следствию из теоремы Крамерса, только магнитное поле может снять крамерсовское вырождение, в данном случае это внутреннее эффективное магнитное поле (обменное поле).

Приведенная на рис. 2, b карта интенсивностей показывает, что три линии расщепляются на различное число компонент: две, четыре и три. Это связано со специфической схемой расщеплений, а именно с разным соотношением величины расщепления для верхнего и

нижнего уровней, участвующих в данном спектральном переходе (рис. 3). Для перехода, соответствующего спектральной линии  $6610 \text{ cm}^{-1}$ , расщепление верхнего дублета нулевое, поэтому в спектре антиферромагнитной фазы ( $T < T_N$ ) видны только две компоненты. Для перехода, соответствующего линии  $6624 \text{ cm}^{-1}$ , расщепление верхнего дублета меньше, чем нижнего — наблюдаются все четыре компоненты. Наконец, для перехода, соответствующего линии  $6640 \text{ cm}^{-1}$ , расщепления верхнего и нижнего дублетов одинаковые. В результате две компоненты совпадают, и в спектре антиферромагнитной фазы наблюдаются три линии.

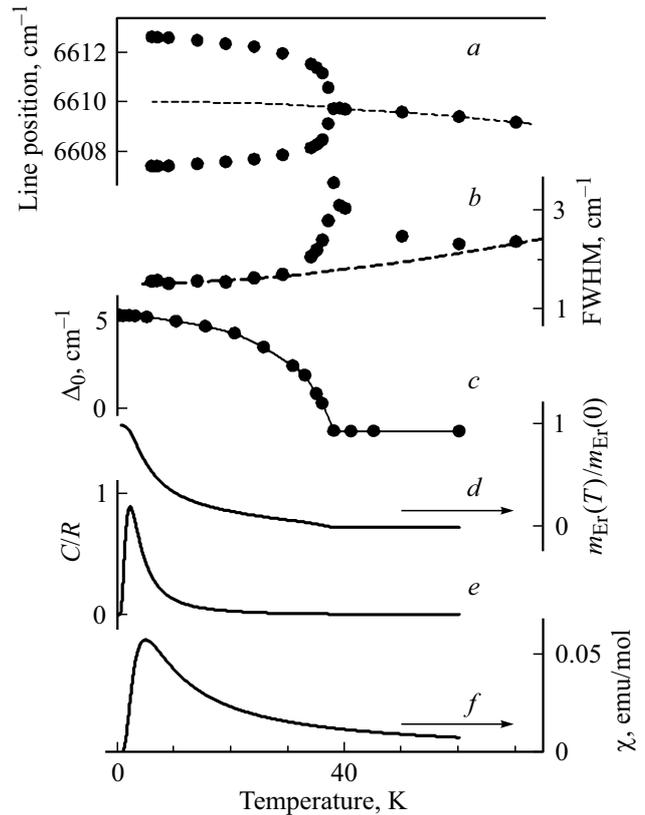
Расщепление крамерсовских дублетов  $\Delta$  описывается следующим соотношением:

$$\Delta = \mu_B \sqrt{\sum_j (g_j B_j)^2}, \quad (1)$$

где  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $g_j$  и  $B_j$  —  $i$ -е компоненты ( $i = x, y, z$ ) магнитных  $g$ -факторов и эффективного магнитного поля, действующего внутри кристалла на редкоземельный ион. Отметим, что, во-первых, соотношение (1) подчеркивает анизотропные магнитные свойства редкоземельного иона: в случае нулевых значений каких-либо компонент магнитного  $g$ -фактора эффективное поле только определенного направления может расщепить данный крамерсовский дублет. В определенных случаях это позволяет использовать редкоземельный ион как спектроскопический зонд для индикации направления внутрикристаллического магнитного поля [26,27]. Во-вторых, мы понимаем, что в результате расщепления основного дублета  $\Delta_0$ , согласно соотношению (1), система получает выигрыш в энергии. Если этот выигрыш достаточно большой, системе будет выгодно получить этот выигрыш, если он связан с поворотом поля  $B$ . В этом состоит природа спин-переориентационных переходов, реализуемых, например, в случае самариевого [21] и иттербиевого [24] франциситов. Подчеркнем, что для исследуемого в данной работе эрбиевого францисита  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  основной дублет редкоземельного иона заметно расщепляется вместе с упорядочением медной подсистемы. Из этого можно сделать вывод, что анизотропия магнитной  $f$ -подсистемы в  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  либо имеет тот же характер, что и анизотропия магнитной подсистемы меди, либо доминирует.

На рис. 4, *a* и *b* показаны температурные зависимости частоты и полуширины спектральной линии  $6610 \text{ cm}^{-1}$  и ее расщепленных компонент. Эти графики позволяют определить температуру магнитного упорядочения ( $T_N = 37.5 \text{ K}$ ) и извлечь зависимость расщепления основного дублета  $\Delta_0$  от температуры (показана на рис. 4, *c*).

Используя подход, развитый нами и изложенный в работах [28,29], с использованием зависимости  $\Delta_0(T)$ , полученной в данной работе, мы смогли также рассчитать температурные зависимости для магнитного



**Рис. 4.** Спектральные зависимости: *a* — частоты максимумов наблюдаемых пиков для линии  $6610 \text{ cm}^{-1}$ , *b* — полуширины пиков той же спектральной линии, *c* — расщепления основного дублета  $\Delta_0$  иона  $\text{Er}^{3+}$ , *d* — нормированного магнитного момента  $m_{\text{Er}}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ , вклада иона  $\text{Er}^{3+}$  в *e* — удельную теплоемкость  $C$  и *f* — магнитную восприимчивость  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ .

момента иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  (рис. 4, *d*) и вклада эрбия (аномалия Шоттки) в теплоемкость  $C(T)$  (рис. 4, *e*) и магнитную восприимчивость (рис. 4, *f*).

## Выводы

Измерены спектры пропускания и их температурные зависимости (вплоть до гелиевых температур) эрбиевого францисита  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  в области спектрального перехода  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  в ионе  $\text{Er}^{3+}$ . Расщепление спектральных линий (при  $T_N = 37.5 \text{ K}$ ) однозначно свидетельствует о появлении эффективного магнитного поля, связанного с антиферромагнитным упорядочением кристалла, которое расщепляет крамерсовские дублеты иона  $\text{Er}^{3+}$ . Одноионная магнитная анизотропия магнитной  $f$ -подсистемы либо совпадает с анизотропией  $d$ -подсистемы, либо доминирует. Найдена зависимость расщепления основного дублета иона эрбия от температуры. Она использована для расчета аномалий Шоттки в теплоемкости и магнитной восприимчивости.

## Финансирование работы

Работа поддержана РФФИ (грант № 19-02-00251).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Vasiliev A., Volkova O., Zvereva E., Markina M.* // NPJ Quantum Materials. 2018. V. 3. P. 18.
- [2] *Yan S.M., Huse D.A., White S.R.* // Science. 2011. V. 332. P. 1173.
- [3] *Wen X.G.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 165113.
- [4] *Muehlbauer S., Binz B., Jonietz F., Pfleiderer C., Rosch C., Neubauer A., Georgii R., Boeni P.* // Science. 2009. V. 323. P. 915–919.
- [5] *Nayak C., Shtengel K.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 064422.
- [6] *Grohol D., Matan K., Cho J.H., Lee S.H., Lynn J.W., Nocera D.G., Lee Y.S.* // Nature Materials. 2005. V. 4. P. 323–328.
- [7] *Pregelj M., Zaharko O., Gunther A., Loidl A., Tsurkan V., Guerrero S.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 144409.
- [8] *Wu H.C., Tseng W.J., Yang P.Y., Chandrasekhar K.D., Berger H., Yang H.D.* // J. Phys. D — Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 265002.
- [9] *Prishchenko D.A., Tsirlin A.A., Tsurkan V., Loidl A., Jesche A., Mazurenko V.G.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 064102.
- [10] *Constable E., Raymond S., Petit S., Ressoushe E., Bourdarot F., Debray J., Josse M., Fabelo O., Berger H., de Brion S., Simonet V.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 014413.
- [11] *Gnezdilov V., Pashkevich Yu., Lemmens P., Kurnosov V., Berdonosov P., Dolgikh V., Kuznetsova E., Pryadun V., Zakharov K., Vasiliev A.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 115144.
- [12] *Pring A., Gatehouse B.M., Birch W.D.* // Amer. Miner. 1990. V. 75. P. 1421.
- [13] *Mandarino J.A.* // Eur. J. Miner. 1994. V. 6. P. 337.
- [14] *Krivovichev S.V., Starova G.L., Filatov S.K.* // Miner. Magazine. 1999. V. 63. P. 263.
- [15] *Nazarchuk E.V., Krivovichev S.V., Pankratova O.Y., Filatov S.K.* // Phys. Chem. Miner. 2000. V. 27. P. 440.
- [16] *Berrigan R., Gatehouse B.M.* // Acta Cryst. C. 1996. V. 52. P. 496.
- [17] *Berdonosov P.S., Dolgikh V.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 1353.
- [18] *Berdonosov P.S., Kuznetsova E.S., Dolgikh V.A.* // Cryst. 2018. V. 8. P. 159.
- [19] *Zakharov K.V., Zvereva E.A., Berdonosov P.S., Kuznetsova E.S., Dolgikh V.A., Clark L., Black C., Lightfoot P., Kockelmann W., Pchelkina Z.V., Streltsov S.V., Volkova O.S., Vasiliev A.N.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 214417.
- [20] *Zakharov K.V., Zvereva E.A., Kuznetsova E.S., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Markina M.M., Olenev A.V., Shakin A.A., Volkova O.S., Vasiliev A.N.* // J. Alloys Compounds. 2016. V. 685. P. 442.
- [21] *Zakharov K.V., Zvereva E.A., Markina M.M., Stratan M.I., Kuznetsova E.S., Dunaev S.F., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Olenev A.V., Klimin S.A., Mazaev L.S., Kashchenko M.A., Ahmed M.A., Banerjee A., Bandyopadhyay S., Iqbal A., Rahaman B., Saha-Dasgupta T., Vasiliev A.N.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 054401.
- [22] *Klimin S.A., Budkin I.V.* // EPJ Web of Conferences. 2017. V. 132. P. 02010.
- [23] *Markina M.M., Zakharov K.V., Zvereva E.A., Denisov R.S., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Kuznetsova E.S., Olenev A.V., Vasiliev A.N.* // Phys. Chem. Minerals. 2017. V. 44 (4). P. 277.
- [24] *Markina M.M., Zakharov K.V., Ovchenkov E.A., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Kuznetsova E.S., Olenev A.V., Klimin S.A., Kashchenko M.A., Budkin I.V., Yatsyk I.V., Demidov A.A., Zvereva E.A., Vasiliev A.N.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 134422.
- [25] *Markina M.M., Zakharov K.V., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Kuznetsova E.S., Klimin S.A., Yumashev O.B., Vasiliev A.N.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 452. P. 165721.
- [26] *Klimin S.A., Galkin A.S., Popova M.N.* // Phys. Lett. A. 2012. V. 376. P. 1861.
- [27] *Popova M.N., Klimin S.A., Troć R., Bukowski Z.* // Solid State Commun. 1997. V. 102. P. 71.
- [28] *Klimin S.A., Galkin A.S., Popova M.N.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 625. P. 193.
- [29] *Popova E.A., Klimin S.A., Popova M.N., Klingeler R., Tristan N., Büchner B., Vasiliev A.N.* // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 331. P. 133.