

На правах рукописи

Станиславчук Тарас Николаевич

СПЕКТРОСКОПИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОБОРАТОВ
 $RFe_3(BO_3)_4$

01.04.05 – оптика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Троицк - 2008

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институт спектроскопии РАН (ИСАН)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Попова Марина Николаевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Думеш Борис Самуилович
кандидат физико-математических наук
Мухин Александр Алексеевич

Ведущая организация: Физический факультет Московского
Государственного Университета

Защита состоится 25 декабря 2008 г. в 14 час. 00 мин. на заседании
диссертационного совета Д 002.014.01. в Учреждении Российской
академии наук Институт спектроскопии РАН
по адресу: 142190, Московская обл., г. Троицк, ул. Физическая, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСАН

Автореферат разослан « » ноября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук



Большов М. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Редкоземельные (РЗ) ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$ – члены семейства боратов с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$ ($R=Y$ или $La-Lu$, $M=Al, Ga, Sc, Cr, Fe$). Кристаллическая структура этих соединений изоморфна структуре природного минерала хантита и описывается пространственной группой симметрии $R32$, не содержащей операции инверсии. Наиболее хорошо изученными представителями данного семейства являются алюминиевые бораты. Они обладают хорошими люминесцентными и нелинейными оптическими свойствами, а также хорошей механической прочностью и химической стойкостью, что делает эти соединения интересными для практических применений. Алюмобораты - это уникальные полифункциональные материалы для нелинейной оптики и лазерной техники. В частности, кристаллы $Nd_x(Y,Gd)_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ и $Yb:YAl_3(BO_3)_4$ используются в качестве нелинейной среды в лазерах с самоудвоением и смешением частот, и в мимилазерах. Хотя РЗ ферробораты были синтезированы ещё в 60^е годы прошлого века, лишь недавно был достигнут существенный прогресс в технике роста этих кристаллов. Были получены большие совершенные монокристаллы, обладающие такими же замечательными физическими характеристиками, как и кристаллы родственных им алюмоборатов. Это стимулировало интенсивные исследования РЗ ферроборатов различными методами. Всё возрастающий интерес исследователей к этим соединениям связан, прежде всего, с богатыми магнитными свойствами РЗ ферроборатов, которые обусловлены наличием двух взаимодействующих магнитных подсистем (РЗ и железа). Кроме того, как было недавно установлено, РЗ ферробораты принадлежат к новому классу мультиферроиков.^{1-3*} Это делает соединения $RFe_3(BO_3)_4$ интересными не только для исследований, но и для возможных применений.

Магнитные и магнитоэлектрические свойства РЗ ферроборатов очень различны для разных РЗ ионов. Для понимания причины этих различий первостепенное значение имеет знание штарковской структуры уровней и волновых функций РЗ ионов в РЗ ферроборатах. Эти данные могут быть получены методами оптической

* Верхними индексами обозначены ссылки на цитируемую литературу, а арабскими цифрами в квадратных скобках – на публикации автора.

спектроскопии, в сочетании с расчетами по теории кристаллического поля (КП). С другой стороны, оптическая спектроскопия непосредственно дает информацию о магнитных свойствах. Так, по расщеплению спектральных линий, соответствующих переходам между кримерсовыми дублетами, однозначно фиксируется магнитное упорядочение и, как будет показано в диссертации, определяется тип магнитной структуры.

Из вышесказанного следуют **цели данной работы:**

1. Выявление магнитных фазовых переходов и определение типов магнитных структур ферроборатов.

2. Определение штарковской структуры уровней РЗ ионов и представлений, по которым преобразуются соответствующие волновые функции.

Метод исследования. Спектры исследуемых соединений в широком интервале температур регистрировались в поляризованном свете с помощью фурье-спектрометров высокого разрешения BOMEM DA3.002 и Bruker 125HR. Далее проводилась компьютерная обработка и анализ полученных данных.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые обнаружено магнитное упорядочение в ферроборате эрбия, происходящее при температуре 39 ± 1 К как фазовый переход второго рода.

2. Спектроскопическим методом зарегистрировано магнитное упорядочение в монокристаллических образцах ферроборатов празеодима, тербия, европия, диспрозия и гольмия при температурах 31, 41, 35, 39 и 39 К, соответственно.

3. Зарегистрирован фазовый переход первого рода в ферроборате европия при температуре 58 К. Этот переход обусловлен переходом структуры ферробората из высокосимметричной R32 структуры в более низкосимметричную $R\bar{3}121$ структуру при понижении температуры.

4. По спектрам иона Tb^{3+} в $TbFe_3(BO_3)_4$ было выявлено, что его основное состояние представляет собой квазидублет (то есть два близких штарковских уровня), который расщепляется в эффективном магнитном поле, возникающем при магнитном упорядочении.

5. В спектрах ионов Pr^{3+} в $PrFe_3(BO_3)_4$ было обнаружено появление линий, связанных с запрещенными $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_2$ переходами, и показано, что оно обусловлено примешиванием к уровню Γ_2 волновых

функций соседних уровней Γ_1 внутренним магнитным полем, возникающим при магнитном упорядочении.

6. Из сравнения характера расщепления спектральных линий иона Er^{3+} в ферроборатах $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ и Er) и в ферроборате гадолиния, магнитная структура которого известна, сделан вывод об ориентации магнитных моментов железа в магнитоупорядоченном состоянии: для ферроборатов эрбия, иттрия и гольмия реализуется легкоплоскостная структура, а для ферроборатов тербия, диспрозия и празеодима – легкоосная.

7. Из анализа широкодиапазонных спектров поглощения исследуемых ферроборатов в поляризованном излучении определены положения штарковских уровней ионов неодима, празеодима, тербия и эрбия, а для ионов неодима и празеодима определены еще и представления, по которым преобразуются волновые функции этих уровней.

8. На основе полученных данных о системе штарковских уровней РЗ ионов Б.З.Малкиным, нашим соавтором, был выполнен расчет по теории КП. Из расчета были получены, в частности, параметры КП, а также волновые функции и g-фактора для уровней РЗ ионов. Результаты расчета указывают на первостепенную роль магнитной анизотропии РЗ ионов в установлении того или иного типа магнитной структуры.

Положения, выносимые на защиту:

1. Спектроскопическим методом зарегистрировано магнитное упорядочение в монокристаллах ферроборатов иттрия, неодима, празеодима, тербия, эрбия, европия, диспрозия и гольмия при температурах 38, 33, 31, 41, 39, 35, 39 и 39 К, соответственно. Путем сравнения спектров зондового иона эрбия в ферроборате гадолиния, магнитная структура которого известна, и в других исследуемых ферроборатах был сделан вывод о характере их магнитных структур: в ферроборатах эрбия, иттрия и гольмия реализуется легкоплоскостная структура, а в ферроборатах тербия, диспрозия и празеодима – легкоосная.

2. Из анализа широкодиапазонных спектров поглощения исследуемых ферроборатов в поляризованном излучении определены положения штарковских уровней ионов неодима, празеодима, тербия и эрбия в диапазоне энергий от 1500 см^{-1} до 23000 см^{-1} , а для ионов неодима и празеодима определены еще и симметрии этих уровней.

Эти данные составили основу для расчетов по теории КП. Из расчетов были получены, в частности, параметры КП, а также волновые функции и g -фактора РЗ ионов. Результаты расчетов указывают на первостепенную роль магнитной анизотропии РЗ ионов в установлении того или иного типа магнитной структуры.

Практическое значение полученных результатов.

Знание штарковской системы уровней и волновых функций РЗ ионов, а также параметров КП может быть использовано при теоретическом анализе свойств ферроборатов, в частности при объяснении природы наблюдаемого в ферроборатах мантиоэлектрического эффекта.

Апробация результатов диссертации. Результаты исследования, представленные в диссертации докладывались на научных конференциях МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» (Москва 2004-2007 г.), Moscow International Conference on Magnetism 2005, Международной Конференции Молодых ученых и специалистов “Оптика - 2005” (Санкт Петербург), XX международной юбилейной школе-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва 2006), 6th International Conference on f-elements (Wroclaw, Poland 2006), Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар 2006, 2007 г.), XIII Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions (Irkutsk 2007). Работы по теме диссертации были отмечены I премией на конкурсе молодых ученых ИСАН (Троицк 2005 г.) и II премией на конкурсе памяти академика А.П. Александрова в ГНЦ РФ ТРИНИТИ (Троицк 2008 г.)

Публикации. Основные результаты диссертации представлены в 6 статьях, 5 из которых входят в Перечень ВАК, а также в тезисах трудов 11 научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 116 страниц, включая 68 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 83 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования ферроборатов, его практическая ценность, сформулированы основные цели и задачи исследования, его основные результаты, а также положения выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы. В п.1.1 приведено подробное рассмотрение кристаллической структуры ферроборатов, их физико-химические свойства и область применений. Далее, в п.1.2. представлена общая характеристика кристаллов с РЗ ионами и особенности их спектров. Приведены правила отбора для электро- и магнито-дипольных переходов в РЗ ионах в позициях с точечной группой симметрии D_3 и C_2 . Показано, что РЗ ионы с нечетным числом электронов, или так называемые крамерсовы ионы, являются хорошими индикаторами магнитных фазовых переходов. Поскольку спектры РЗ ионов очень обширны и простираются от дальней ИК до УФ области, т.е. на несколько десятков тысяч волновых чисел, а полуширина спектральных линий может быть много меньше 1 см^{-1} , то, учитывая преимущества Фурье-спектрометров перед обычными сканирующими спектрометрами в регистрации спектров с большим числом спектральных элементов, становится понятно, почему именно метод Фурье-спектроскопии был выбран в качестве рабочего при исследовании РЗ ферроборатов. Подробное описание метода Фурье-спектроскопии, его особенностей и преимуществ, приведено в п.1.3. данной главы.

Во второй главе представлено описание экспериментального оборудования, с помощью которого проводились измерения. Так, спектры исследуемых соединений регистрировались с помощью Фурье-спектрометров высокого разрешения BOMEM DA3.002 и Bruker 125 HR, предельное разрешение которых достигает 0.0026 и 0.001 см^{-1} , соответственно. В качестве приемников излучения в ИК области спектра использовались МСТ и InSb, охлаждаемые жидким азотом, а в видимой и ближней УФ областях – Si фотоприемник. При проведении низкотемпературных измерений образец помещался либо в заливной гелиевый криостат производства киевского СКТЬ, где на специальном держателе находился в парах гелия, либо в криостат замкнутого цикла CryoMech ST 403. Рабочий диапазон температур составлял от 300 К до 2.8 К в случае заливного гелиевого криостата и от 300 К до 3.5 К в случае криостата замкнутого цикла. Для

определения температуры использовалась термопара $\text{Cu}:\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ один спай которой помещался возле образца, а второй – в калориметре со смесью вода-лёд. Контроль температуры осуществлялся либо путем изменения потока паров гелия в шахту для образца, в случае заливного гелиевого криостата, либо с помощью терморезистора, помещённого на охлаждающем «пальце» возле образца, в случае криостата замкнутого цикла. При измерениях в поляризованном свете использовались два типа поляризаторов: решеточный BaF_2 для области от 1800 см^{-1} до 4500 см^{-1} и призма Глана-Тейлора для области от 4500 см^{-1} до 23000 см^{-1} .

Третья глава посвящена исследованию ферроборатов методом эрбиевого спектроскопического зонда [1-3,5,6]. Для проведения такого исследования в Институте физики им.Киренского были выращены кристаллы ферроборатов с внедренными в качестве зонда ионами Er^{3+} в количестве 0.3-1 ат. %, которые замещали основной РЗ ион в кристалле. Ион эрбия имеет нечётное число электронов, т.е. является крамеровым ионом. Кристаллическое поле ферроборатов, имея тригональную симметрию, снимает все вырождения уровней свободного иона эрбия, кроме крамерового. Таким образом, уровень с угловым моментом J расщепляется, в общем случае, на $(2J+1)/2$ крамеровых подуровней, которые в отсутствие магнитного поля остаются двукратно вырожденными (см.



Рис. 1. Штарковские и обменные расщепления уровней на примере мультиплетов $4I_{15/2}$ и $4I_{13/2}$ иона Er^{3+} .

рис. 1). Магнитное поле снимает это вырождение, и линия, соответствующая переходу между крамеровыми дублетами, расщепляется, в общем случае на четыре компоненты. Такое поведение наблюдалось нами, в частности, для линий перехода $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ в ионе эрбия во всех исследуемых ферроборатах. В качестве примера, на рис. 2 представлена линия IB в ферроборате тербия (обозначения спектральных линий приведены в соответствии со схемой рис. 1).

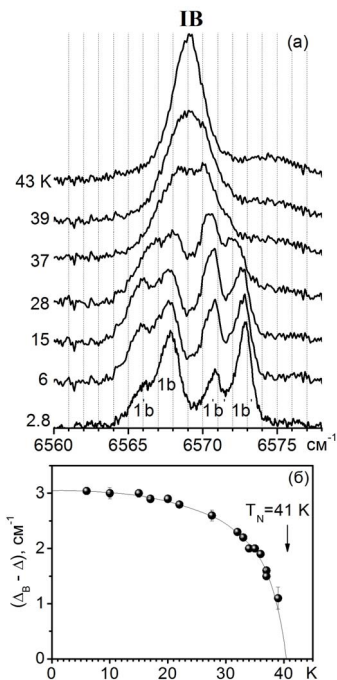


Рис. 2. Линия поглощения ИВ иона Er^{3+} в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) и температурная зависимость расщепления между ее компонентами $1'b'$ и $1b$ (б).

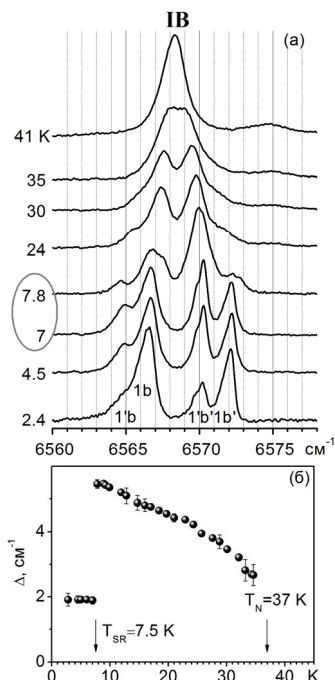


Рис. 3. Линия поглощения ИВ иона Er^{3+} в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) и температурная зависимость расщепления основного состояния иона Er^{3+} (б).

Начиная с $T=40$ К, линия ИВ расщепляется на четыре компоненты, интенсивность двух из которых уменьшается с понижением температуры. Такое поведение указывает на появление магнитного поля при магнитном упорядочении в кристалле. В этом случае уменьшение интенсивности двух из расщепленных компонент рассматриваемой линии связано с уменьшением заселенности верхнего подуровня расщепленного крамерсового дублета I, в соответствии с распределением Больцмана. Расстояние между «уходящими» компонентами расщепленной линии ИВ соответствует величине расщепления верхнего (В) дублета перехода (см. рис. 2). Температура магнитного упорядочения определялась путем аппроксимации температурной зависимости расщепления линии до пересечения с осью температур, как это показано на рис. 2(б) для

ферробората тербия, где $T_N=41$ К. Соответствующие значения для других ферроборатов приведены в Таблице 1 [1-3,5].

Отдельного внимания заслуживает ферроборат гадолиния, в спектре которого при $T < T_N=37$ К, была замечена ещё одна особенность [1-3,6]. Так, начиная с 37 К, линия IV зондового иона эрбия расщепляется на 4 компоненты, однако в области ~ 7.5 К происходит резкое изменение спектра, а именно - расстояний между расщепившимися компонентами и их относительных интенсивностей (см. рис. 3). Комплексное исследование данного соединения,⁴ которое было выполнено ещё до настоящей работы, показало, что в этой области температур ферроборат гадолиния претерпевает спин-переориентационный фазовый переход подсистемы железа из легкоплоскостной магнитной структуры, когда магнитные моменты железа μ_{Fe} ориентированы в плоскости ab перпендикулярно оси кристалла c , в легкоосное состояние, когда $\mu_{Fe} \parallel c$. На рис. 3(б) показано, что вычисленная из спектров величина расщепления основного состояния иона эрбия сильно зависит от магнитной структуры ферробората, резко уменьшаясь от 5.5 до 2 см^{-1} при переходе подсистемы железа из легкоплоскостного в легкоосное состояние. Следует отметить, что в соединениях, содержащих f - и d -магнитные подсистемы, расщепление крамерсовых дублетов f -иона (R^{3+}) в магнитоупорядоченном состоянии определяется, в основном, обменным взаимодействием с ближайшими d -ионами (Fe^{3+}), а f - f взаимодействия намного слабее.⁵ В силу особенностей кристаллической структуры ферроборатов, где призмы RO_6 изолированы друг от друга, не имея общих ионов кислорода, f - f взаимодействия особенно слабы. Поэтому, следует ожидать, что расщепления крамерсовых дублетов зондового иона эрбия окажутся близкими в ферроборатах с одинаковой магнитной структурой подсистемы железа. В этом свете особый интерес представляет величина расщепления Δ основного состояния иона эрбия, которая сильно зависит от ориентации магнитных моментов железа (см. рис. 3(б)). Значения Δ в исследуемых соединениях определялись по расстоянию между расщепленными компонентами рассматриваемой линии IV иона эрбия и даны в Таблице 1. Для ферроборатов гольмия, иттрия и эрбия $\Delta=5.7, 6.2$ и 7.3 см^{-1} , соответственно, что близко к величине $\Delta=5.5 \text{ см}^{-1}$ для ферробората гадолиния при $T > T_{SR}=7.5$ К, когда магнитная структура в подсистеме железа легкоплоскостная, а

для ферроборатов празеодима, тербия и диспрозия $\Delta=1.5, 1.9$ и 2.5 см^{-1} , соответственно, что, напротив, близко к величине $\Delta=1.9 \text{ см}^{-1}$ для ферробората гадолиния при $T < T_{SR}$, когда магнитная структура в подсистеме железа легкоосная. Из этого был сделан вывод о типах магнитной структуры в подсистеме железа: в ферроборатах гольмия, иттрия и эрбия реализуется легкоплоскостная магнитная структура, а в ферроборатах празеодима, тербия и диспрозия – легкоосная [1-3,5,6].

Таблица 1. Величины расщепления основного Δ и возбужденного Δ_B состояний иона Er^{3+} в $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 5 К (для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ Δ и Δ_B даны при $10 \text{ К} > T_{SR}$ и $5 \text{ К} < T_{SR}$). Приведены значения температур магнитного упорядочения (T_N) и спин-переориентационного перехода (T_{SR}).

R^{3+}	$\Delta, \text{см}^{-1}$		$\Delta_B, \text{см}^{-1}$		$T_N, \text{К}$	$T_{SR}, \text{К}$
	10К	5К	10К	5К		
Pr		1.5			31 ± 1	— (до 4.2 К)
Gd	5.5	1.9	2.2	5.4	37 ± 1	7.5 ± 0.25
Tb		1.9		5.0	41 ± 1	— (до 2.8К)
Dy		2.5		4.6	39 ± 1	— (до 4.5К)
Ho		5.7		2.2	39 ± 1	— (до 4.5К)
Y		6.2		2.7	38 ± 1	— (до 4.5К)
Er		7.3		3.2	39 ± 1	— (до 2.4К)

Рассмотрим возможные причины реализации того или иного типа магнитной структуры. Поскольку ион Fe^{3+} в основном состоянии имеет нулевой орбитальный момент и в первом приближении не подвергается воздействию кристаллического поля, то магнитная подсистема железа является слабоанизотропной. Поэтому естественно предположить о том, что магнитная структура ферроборатов будет определяться анизотропией РЗ-подсистемы. Данные о магнитной анизотропии РЗ ионов могут быть получены из расчетов по теории КП, которые основываются на знании штарковской структуры уровней РЗ ионов. В свою очередь, штарковская структура уровней РЗ ионов может быть получена из анализа широкодиапазонных спектров РЗ ионов в РЗ ферроборатах, чему и посвящена следующая глава.

В четвертой главе представлено исследование широкодиапазонных спектров поглощения РЗ ионов в ферроборатах неодима, празеодима, европия, тербия и эрбия. Спектры регистрировались в области от 1800 до 23000 см^{-1} при температурах от 300 до 4 К в α ($\mathbf{k} \parallel c$, $\mathbf{E}, \mathbf{H} \perp c$), σ ($\mathbf{k} \perp c$, $\mathbf{E} \perp c$) и π ($\mathbf{k} \perp c$, $\mathbf{E} \parallel c$) поляризованном излучении. По положению спектральных линий определялись энергии уровней РЗ ионов, а в случае ионов неодима и празеодима анализ поляризованных спектров поглощения позволил определить ещё и симметрии этих уровней. Рассмотрим принцип, по которому это делалось, на примере анализа спектров поглощения ферробората празеодима в области перехода ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ в ионе Pr^{3+} (см. рис. 4). Уровни энергии иона празеодима, находящегося в позиции с

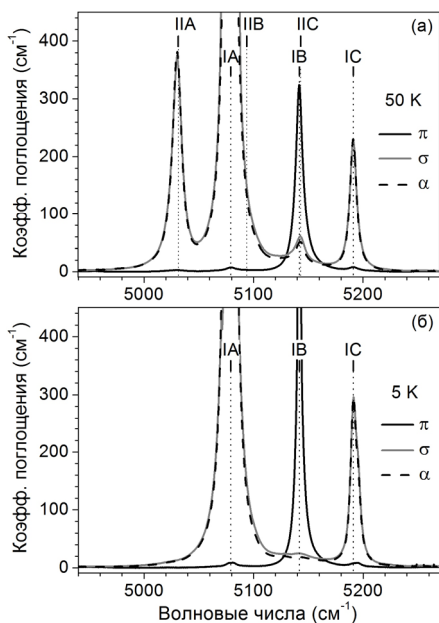


Рис. 4. Спектры поглощения в области перехода на уровни мультиплет ${}^3\text{F}_2$ иона Pr^{3+} при $T=50$ К (а) и 5 К (б). Интенсивность спектральных линий ПА и ПС уменьшается при понижении температуры.

точечной группой симметрии D_3 , расщепляются на синглеты Γ_1 и Γ_2 и дублеты Γ_3 . В частности, мультиплет ${}^3\text{F}_2$ расщепляется на один синглет Γ_1 и два дублета Γ_3 . Правила отбора для электро- и магнитодипольных переходов между этими уровнями представлены в Таблице 2. При температуре 5 К, когда заселён только нижний уровень мультиплет ${}^3\text{H}_4$ (основное состояние иона Pr^{3+}), в рассматриваемой области спектра наблюдаются три линии, две из которых видны в α и σ поляризованном излучении и одна – в π поляризованном излучении (см. рис. 4(б)). Поскольку спектры в α и σ поляризациях совпадают, то согласно правилам отбора Таблицы 2 все переходы имеют ЭД природу. При этом линии,

наблюдаемые в α и σ поляризациях, соответствуют переходам $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_3$, а положения этих линий – энергиям уровней Γ_3 мультиплета 3F_2 . В свою очередь, линия наблюдаемая в π поляризации, соответствует переходу $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1$, а ее положение – энергии уровня Γ_1 . Основное состояние при этом имеет симметрию Γ_2 . Аналогичным образом можно определить штарковскую структуру других возбужденных мультиплетов иона Pr^{3+} . При повышении температуры в α и σ поляризованных спектрах появляются линии ПА и ПС, которые отстоят на 48 см^{-1} в низкочастотную область от линий IA и IC (см. рис.4(a)). Следовательно, эти линии соответствуют переходам с первого возбужденного уровня мультиплета 3H_4 , энергия которого равна 48 см^{-1} . Отсутствие линии ПВ как в α (σ), так и в π поляризованных спектрах говорит о том, что уровень П имеет симметрию Γ_1 . При дальнейшем повышении температуры в спектрах поглощения начинают появляться линии, соответствующие переходам с вышележащих уровней основного мультиплета, для которых также были определены их энергии и типы симметрии.

Таблица 2. Правила отбора для электро- и магнито- дипольных переходов в некрамерсовом R^{3+} ионе в позиции с D_3 симметрией.

D_3	ЭД			МД		
	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_1	Γ_2	Γ_3
Γ_1	—	d_z π	d_x, d_y α, σ	—	μ_z σ	μ_x, μ_y α, π
Γ_2	d_z π	—	d_x, d_y α, σ	μ_z σ	—	μ_x, μ_y α, π
Γ_3	d_x, d_y α, σ	d_x, d_y α, σ	d_x, d_y, d_z α, σ, π	μ_x, μ_y α, π	μ_x, μ_y α, π	μ_x, μ_y, μ_z α, σ, π

Подобно тому, как это было продемонстрировано для ферробората празеодима, анализ правил отбора и поляризованных спектров поглощения позволил определить штарковскую структуру уровней РЗ ионов в ферроборатах неодима, тербия и эрбия. Следует отметить, что ферробораты эрбия и тербия претерпевают структурный фазовый переход при температурах 340 К и 198 К, соответственно.⁶

Низкотемпературная структурная фаза описывается группой симметрии $R\bar{3}121$, в которой РЗ ионы занимают по-прежнему одну кристаллографическую позицию, симметрия которой понижается с D_3 до C_2 . При этом имеется три различных ориентации оси симметрии РЗ центра (по трем осям C_2 кристалла), что делает поляризационные измерения не информативными. Поэтому для ферроборатов эрбия и тербия были определены лишь положения уровней РЗ ионов.

Используя полученные из эксперимента данные о штарковской структуре уровней РЗ ионов в ферроборатах, наш соавтор Б. З. Малкин из Казанского государственного университета выполнил расчёт по теории КП, с использованием модели обменных зарядов. В результате расчетов были получены параметры КП, а также волновые функции и g -фактора уровней РЗ ионов. Надежность полученного набора параметров КП для $NdFe_3(BO_3)_4$ была проверена путем моделирования данных о температурной зависимости магнитной восприимчивости, взятых из литературы [4]. При этом, чтобы хотя бы частично учесть квазиодномерность магнитных взаимодействий в подсистеме железа, вначале было получено точное выражение для магнитной восприимчивости димера, состоящего из двух ближайших ионов железа в цепочке Fe-O-Fe, и лишь затем применялось приближение среднего поля и учитывалось взаимодействие с подсистемой неодима. Результаты моделирования при обменных интегралах $J_{nn} = -6.23$ К (внутрицепочечные взаимодействия), $J_{nnn} = -1.92$ К (межцепочечные взаимодействия) и $J_{FeNd} = 0.48$ К (взаимодействия между подсистемами Fe и Nd) превосходно согласуются с экспериментальными данными в парамагнитной фазе и хорошо описывают все характерные особенности в магнитоупорядоченной фазе $NdFe_3(BO_3)_4$. Вычисленные g -фактора основного состояния иона Nd^{3+} в $NdFe_3(BO_3)_4$ а также основных состояний ионов Pr^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} в $PrFe_3(BO_3)_4$, $TbFe_3(BO_3)_4$ и $ErFe_3(BO_3)_4$, соответственно, представлены в Таблице 3. Так, для ионов неодима и эрбия g -фактора в плоскости ab кристалла больше g -факторов вдоль оси кристалла c , а для ионов тербия – наоборот. Ион Pr^{3+} в основном состоянии не имеет магнитного момента, однако в магнитном поле он приобретает наведенный магнитный момент (т. н. ван-Флековская восприимчивость), который отличен от нуля только вдоль оси c (см. Таблицу 3). Таким образом анизотропия РЗ подсистемы в случае ферроборатов неодима и эрбия

способствует установлению легкоплоскостного состояния магнитной подсистемы железа, а в случае ферробората тербия – легкоосного. На установление именно такого типа магнитных структур в ферроборатах эрбия, тербия и празеодима указывают результаты исследования методом эрбиевого спектроскопического зонда [1-3,6] и данные из литературы^{3,7}, а в ферроборате неодима – результаты исследований по рассеянию нейтронов на моноизотопном по бору кристалле $\text{NdFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$.⁸

Таблица 3. g-фактора основных состояний РЗ ионов в ферроборатах и значение (в магнетонах Бора) недиагонального матричного элемента оператора магнитного момента иона Pr^{3+} в $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$, полученные из расчетов по теории КП, а также данные о магнитных структурах ферроборатов, полученные методом эрбиевого спектроскопического зонда и из литературы.

R	g_x	g_y	g_z	Магнитная структура
Nd	2.39	2.39	1.38	$\mu_{\text{Fe}} \perp c$
Pr	$m_x(\text{I,II})=0$	$m_y(\text{I,II})=0$	$m_z(\text{I,II})=2.234$	$\mu_{\text{Fe}} \parallel c$
Tb	0	0	17.7	$\mu_{\text{Fe}} \parallel c$
Er	8.68	10.14	1.33	$\mu_{\text{Fe}} \perp c$

В п.4.2. рассматривается один интересный эффект, который был обнаружен в спектре поглощения ферробората празеодима в области перехода с нижнего мультиплета $^3\text{H}_4$ иона Pr^{3+} на мультиплет $^3\text{F}_3 = \Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3$ (см. рис. 5). При температурах $T > T_N$ в спектре наблюдаются переходы с основного состояния Γ_2^I на уровни Γ_1 и Γ_3 мультиплета $^3\text{F}_3$, а также переходы с возбужденного уровня Γ_1^{II} на уровни Γ_2 (линии ИВ и ИД) и Γ_3 . Переходы $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_2$ не наблюдаются в полном соответствии с правилами отбора Таблицы 2. Однако при температурах $T < T_N$ в π поляризованном излучении появляются две спектральные линии ИВ и ИД, интенсивность которых растет при дальнейшем понижении температуры. Линии ИВ и ИД смещены на 48 см^{-1} в высокочастотную область от линий ИВ и ИД, а значит, они соответствуют запрещенным переходам $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_2$. В п.4.2 анализируются

возможные причины снятия запрета на переходы $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_2$ и делается вывод, что запрет снимается из-за примешивания к волновым функциям $|\Gamma_2\rangle$ волновых функций соседних Γ_1 уровней эффективным магнитным полем, возникающем при магнитном упорядочении в кристалле. Приведена оценка величины эффективного магнитного поля, смешивающего уровни Γ_2 и Γ_1 , $H_{эфф}=117$ кЭ, которая близка к значению обменного поля $H_{ex}=115$ кЭ, полученного в экспериментах по магнитной восприимчивости $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$.³

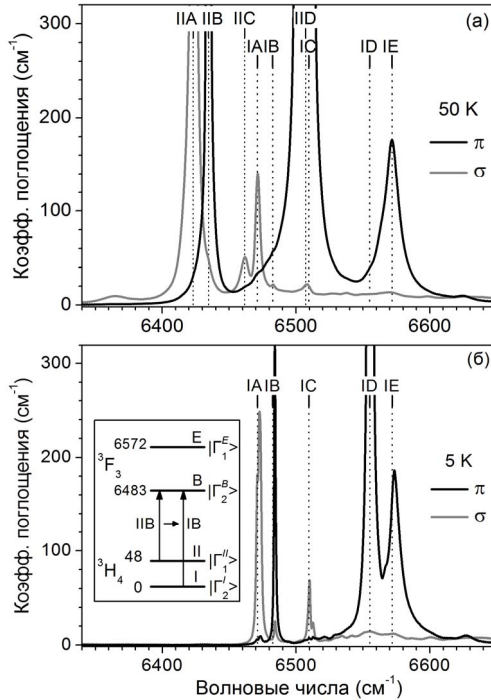


Рис. 5. Спектры поглощения в области перехода на уровни мультиплет 3F_3 иона Pr^{3+} при $T=50$ К (а) и 5 К (б). Ниже температуры $T_N=31$ К в π -поляризованном спектре появляются новые линии IB и ID. На вставке представлена схема уровней иона Pr^{3+} и переходов между ними в $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Запрещенный переход IB заимствует интенсивность у разрешенного перехода IB путем смешивания волновых функций уровней I и II эффективным магнитным полем при $T < T_N$.

Заключение содержит выводы по работе.

ВЫВОДЫ

1. Зарегистрированы широкодиапазонные спектры пропускания монокристаллов ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Pr, Nd, Eu-Er$) чистых и/или активированных 0.3-1 ат. % Er^{3+} в области температур 2.4-300 К со спектральным разрешением до 0.2 см^{-1} с помощью фурье-спектрометров высокого разрешения BOMEM DA3.002 и Bruker 125HR.

2. Спектроскопическим методом зарегистрировано магнитное упорядочение в монокристаллах ферроборатов иттрия, неодима, празеодима, тербия, эрбия, европия, диспрозия и гольмия при температурах 38, 33, 31, 41, 39, 35, 39 и 39 К, соответственно.

3. Методом эрбиевого спектроскопического зонда проведено исследование ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R=Y, Gd-Er$) с 1 ат. % Er^{3+} . Прежде всего из спектров определены положения штарковских уровней основного состояния $^4I_{15/2}$ и мультиплета $^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} в исследуемых соединениях. Полученные данные свидетельствуют о близких значениях уровней энергии иона Er^{3+} в этих соединениях, а также о линейной зависимости положения E_0 центра тяжести мультиплета $^4I_{13/2}$ зондового иона Er^{3+} от ионного радиуса R^{3+} иона (так называемый нефелоксетический сдвиг).

4. Из сравнения характера расщепления спектральных линий пропускания зондового иона Er^{3+} в соединениях $RFe_3(BO_3)_4$ ($R=Y, Pr, Tb, Dy, Ho$ и Er) и $GdFe_3(BO_3)_4$, магнитная структура которого известна, сделан вывод об ориентации магнитных моментов железа в магнитоупорядоченном состоянии: для ферроборатов иттрия, гольмия и эрбия — $\mu_{Fe} \perp c$, а для ферроборатов празеодима, тербия и диспрозия — $\mu_{Fe} \parallel c$.

5. По спектрам иона Tb^{3+} в $TbFe_3(BO_3)_4$ было выявлено, что его основное состояние представляет собой квазидублет (то есть два близких штарковских уровня), который расщепляется в эффективном магнитном поле, возникающем при магнитном упорядочении. Наличие квазидублета в основном состоянии свидетельствует о сильной магнитной анизотропии иона Tb^{3+} ($g_z \neq 0$, $g_{x,y} \ll g_z$), которая способствует установлению легкоосной структуры $TbFe_3(BO_3)_4$.

6. По спектрам иона Eu^{3+} в $EuFe_3(BO_3)_4$ был зарегистрирован фазовый переход первого рода, имеющий характерный гистерезис: T_c при нагревании равна 59.8 К, а при охлаждении 58.8 К. Этот переход обусловлен переходом структуры ферробората из

высокосимметричной R32 структуры в более низкосимметричную R₃21 структуру при понижении температуры.

7. В спектрах ионов Pr³⁺ в PrFe₃(BO₃)₄ обнаружено появление линий, связанных с запрещенными Г₂→Г₂ переходами. Показано, что снятие запрета обусловлено примешиванием к уровню Г₂ волновых функций соседних уровней Г₁ внутренним магнитным полем, возникающем при магнитном упорядочении.

8. Из анализа широкодиапазонных спектров поглощения исследуемых ферроборатов в поляризованном излучении определены положения штарковских уровней ионов неодима, празеодима, тербия и эрбия, а для ионов неодима и празеодима определены еще и представления этих уровней.

9. На основе полученных данных о системе штарковских уровней R3 ионов Б.З.Малкиным, нашим соавтором, был выполнен расчет по теории КП. Из расчета были получены, в частности, параметры КП, а также волновые функции и g-фактора уровней R3 ионов. Результаты расчета указывают на первостепенную роль магнитной анизотропии R3 ионов в установлении того или иного типа магнитной структуры.

ПУБЛИКАЦИИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ:

1. M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, L.N. Bezmaternykh, Different types of magnetic ordering in RFe₃(BO₃)₄, R=Gd, Tb, Er, and Y, as studied by the method of Er³⁺ spectroscopic probe // J. Magnetism & Magnetic Materials **300** (2006) e440-e443.

2. М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Т.Н. Станиславчук, Л.Н. Безматерных, Спектроскопическое исследование магнитных фазовых переходов и магнитных структур в редкоземельных ферроборатах RFe₃(BO₃)₄ (R=Y, Er, Tb, Gd) // Известия РАН, серия Физическая **70**, № 11 (2006) 1652-1658.

3. Т.Н. Станиславчук, Е.П. Чукалина, Л.Н. Безматерных, Исследование магнитных фазовых переходов и магнитных структур в ряде редкоземельных ферроборатов методом эрбиевого спектроскопического зонда // Оптический журнал **74**, № 2 (2007) 78-83.

4. M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, E. Antic-Fidancev, L.N. Bezmaternykh, Crystal-field effects in the new

multiferroic $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Phys. Rev. B **75**, № 22 (2007) 224435-1 – 224435-12.

5. T.N. Stanislavchuk, E.P. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, Investigation of the iron borates $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ by the method of Er^{3+} spectroscopic probe // Physics Letters A **368** (2007) 408-411.

6. Е.П. Чукалина, Т.Н. Станиславчук, М.Н. Попова, Л.Н. Безматерных, Магнитные свойства редкоземельных ферроборатов: спектроскопическое исследование методом редкоземельного зонда // Известия РАН, серия Физическая **71** № 11 (2007) 1563-1565.

7. Т.Н. Станиславчук, Е.П. Чукалина, Исследование магнитного фазового перехода в ряде ферроборатов методом эрбиевого спектроскопического зонда // Труды XLVII Научной Конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук», Москва - Долгопрудный, 26-27 ноября 2004, с.12-13.

8. M.N. Popova, P.H.M. van Loosdrecht, S.A. Klimin, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, D. Fausti, L.N. Bezmaternykh, Magnetic And Structural Properties Of Multiferroic Rare-Earth Iron Borates: Optical Studies // Moscow International Conference on Magnetism, Book of Abstracts, p. 575, June 25-30, Moscow, 2005.

9. Т.Н. Станиславчук, Е.П. Чукалина, Исследование магнитных фазовых переходов и магнитных структур в ряде редкоземельных ферроборатов методом эрбиевого спектроскопического зонда // Труды IV Международной Конференции Молодых ученых и специалистов “Оптика -2005”, Санкт-Петербург, 17-21 октября 2005, с.258-259.

10. Т.Н. Станиславчук, Е.П. Чукалина, Спектроскопия ферробората тербия // Труды XLVIII Научной Конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук», Москва - Долгопрудный, 25-26 ноября 2005, с.25-27.

11. Е. П. Чукалина, М. Н. Попова, Т. Н. Станиславчук, Б. З. Малкин, Л. Н. Безматерных, Магнитные свойства редкоземельных ферроборатов: спектроскопическое исследование методом редкоземельного зонда // XX международная юбилейная школа-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники», 12 июня – 16 июня 2006 г. Москва, Сборник трудов, с. 594 – 596.

12. E. Chukalina, M. Popova, T. Stanislavchuk, B. Malkin, L. Bezmaternykh, Magnetic properties of rare-earth iron borates: optical

investigation // 6th International Conference on f-elements (ICFE 6), 4-9 September 2006, Wroclaw, Poland, Book of Abstracts, EP 3.

13. Т. Stanislavchuk, Е. Chukalina, М. Popova, В. Malkin, L. Bezmaternykh, Spectroscopic study of terbium iron borate // 6th International Conference on f-elements (ICFE 6), 4-9 September 2006, Wroclaw, Poland, Book of Abstracts, EP 22.

14. Т.Н. Станиславчук, Е.П. Чукалина, М.Н. Попова, Л.Н. Безматерных, Спектроскопическое исследование магнитных фазовых переходов и магнитных структур в ряде ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Nd, Tb-Er$) // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 1-7 октября 2006, с.62-63.

15. Т. Н. Станиславчук, Е. П. Чукалина, Спектроскопическое исследование магнитных фазовых переходов и определение магнитных структур в ряде ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R=Dy, Ho$ и Nd) // Труды XLIX Научной Конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук», Москва - Долгопрудный, 24-25 ноября 2006.

16. Т. N. Stanislavchuk, Е. P. Chukalina, М. N. Popova and L.N. Bezmaternykh, Magnetic properties of rare-earth and yttrium iron borates, as studied by the method of Er^{3+} spectroscopic probe // Book of Abstracts XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by the rare-earth and transition metal ions, Irkutsk 2007, p. 131.

17. Т. Н. Станиславчук, Кристаллическое поле и магнитные свойства $NdFe_3(BO_3)_4$ // Труды 50-ой научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук», часть III «Проблемы современной физики», Москва-Долгопрудный 2007, с. 142.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

¹А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, Е.А. Попова, О магнитоэлектрических эффектах в ферроборате гадолиния $GdFe_3(BO_3)_4$ // Письма в ЖЭТФ **81** (2005) 272.

²А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова, Магнитоэлектрические и магнитоупругие

- взаимодействия в мультиферроиках $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Письма в ЖЭТФ **83** (2006) 509.
- ³А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, Влияние синглетного основного состояния иона Pr^{3+} на магнитные и магнитоэлектрические свойства мультиферроика $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Письма в ЖЭТФ **87**, вып.1 (2008) 45-50.
- ⁴R.Z. Levitin, E.A. Popova, R.M. Chtsherbov, A.N. Vasiliev, M.N. Popova, E.P. Chukalina, S.A. Klimin, P.H.M. van Loosdrecht, D. Fausti, L.N. Bezmaternykh, Cascade of phase transitions in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Письма в ЖЭТФ **79**, вып. 9-10 (2004) 531-534.
- ⁵M.N. Popova, S.A. Klimin, E.P. Chukalina, E.A. Romanov, B.Z. Malkin, E. Antic-Fidancev, B.V. Mill, and G. Dhalenne, High-resolution optical spectroscopy investigation of $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ and $\text{Nd}_{0.1}\text{Y}_{1.9}\text{BaNiO}_5$ and crystal-field parameters for rare-earth linear-chain nickelates // Phys. Rev. B **71** (2005) 024414.
- ⁶D. Fausti, A. Nugroho, P. van Loosdrecht, S.A. Klimin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh., Raman scattering from phonons and magnons in $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Phys. Rev. B **74** (2006) 024403.
- ⁷А.Н. Васильев, Е.А. Попова, Редкоземельные ферробораты $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Физика низких температур **32**, № 8-9 (2006) с. 968-984.
- ⁸P. Fisher, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov, L. Keller, M. Janoschek, B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, L. Bezmaternikh, V. Temerov, D. Velikanov, Simultaneous antiferromagnetic Fe^{3+} and Nd^{3+} ordering in $\text{NdFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$ // J. Phys.:Condens. Matter **18** (2006) 7975.