

Штарковская структура уровней редкоземельного иона в мультиферроике $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ Д.А. Ерофеев^{1,2}, Е.П. Чукалина¹, А.А. Яблуновский^{1,2}¹Институт спектроскопии Российской Академии Наук, Троицк, Москва²Московский Физико-Технический Институт, Долгопрудный

Тригональные бораты $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$), имеющие структуру хантита с пространственной группой симметрии $R32$, отнесены к классу мультиферроиков. Мультиферроики — это соединения, в которых сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка (магнитный, электрический и упругий). Мультиферроики интересны для возможных применений в спинтронике и оптоэлектронике. Интерес с точки зрения магнетизма представляют квазиодномерный характер подсистемы Fe^{3+} и наличие взаимодействующих d и f магнитных подсистем. Изучение магнитоэлектрических (МЭ) свойств монокристаллов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ выявило, что в легкоплоскостных ферроборатах неодима и самария величины магнитоиндуцированной электрической поляризации достигают рекордных для ферроборатов величин: 400 мкКл/м^2 в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [2] и 500 мкКл/м^2 в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [3]. Ожидался значительный МЭ эффект и в легкоплоскостном ферроборате $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, однако значение индуцированной электрической поляризации оказалось в нём очень мало [1]. В работе [4] авторы отметили существенную зависимость МЭ эффектов от электронной структуры РЗ ионов в ферроборатах. Авторы работы [5], исследовав ряд изоструктурных соединений $\text{RAI}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), сделали вывод, что электрическая поляризация уменьшается при возрастании магнитной анизотропии редкоземельного (РЗ) иона. Сильные анизотропные свойства иона Er^{3+} проявляются в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ на температурных зависимостях магнитной восприимчивости ($\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$) и намагниченности [1]. Таким образом, для понимания механизмов МЭ эффектов в РЗ ферроборатах оказывается крайне важным знание электронной структуры уровней и анизотропных свойств РЗ иона. Для $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ полного спектроскопического исследования до сих пор не проводилось.

Монокристаллы $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были выращены раствор-расплавным методом на основе тримолибдата висмута. Выращенные монокристаллы хорошего оптического качества с размерами порядка $3 \times 4 \times 2 \text{ мм}^3$ ориентировались по габитусу и поляризационным методом. Из кристаллов были вырезаны ориентированные пластинки различной толщины. Спектры пропускания были зарегистрированы на фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125HR в спектральной области $5000\text{--}23000 \text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением до 0.1 см^{-1} . Измерения проводились в неполяризованном свете на пластинках с нормалью, параллельной оси c ($\mathbf{k} \parallel c$, \mathbf{E} , $\mathbf{H} \perp c$ — α -поляризация) и в линейно поляризованном свете на образцах, плоскость которых содержала ось c ($\mathbf{k} \perp c$), в двух возможных конфигурациях: $\mathbf{E} \parallel c$ — π -поляризация, и $\mathbf{E} \perp c$ — σ -поляризация. Образец находился в криостате замкнутого цикла Cryomech ST403 при температурах от 4 до 300 К. Температура стабилизировалась с помощью термоконтроллера Scientific Instruments 9700 с точностью $\pm 0.05 \text{ К}$ при температурах ниже 70 К и $\pm 0.1 \text{ К}$ при температурах выше 70 К.

В высокотемпературной фазе $R32$ кристаллическое поле D_3 симметрии расщепляет мультиплеты свободного иона Er^{3+} , имеющего $4f^{11}$ электронную конфигурацию, на $(2J+1)/2$ штарковских подуровней (J соответствует общему угловому моменту). Каждый из штарковских подуровней является крамерсовским дублетом Γ_4 или Γ_{56} . При структурном фазовом переходе $R32 \rightarrow P3_121$ симметрия позиции иона Er^{3+} понижается и волновые функции крамерсовских дублетов описываются неприводимым представлением Γ_{34} точечной группы симметрии C_2 .

На рисунке 1 приведены спектры пропускания в α -поляризации в области перехода со штарковских уровней основного мультиплета $^4I_{15/2}$, обозначенных цифрами (1, 2, 3 и т.п.), на штарковские уровни первого возбужденного мультиплета $^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} , обозначенных большими латинскими буквами (А, В, С и т.п.), при температурах выше и ниже температуры магнитного фазового перехода. Спектральные линии при понижении температуры сужаются. Интенсивность линий, соответствующих переходам из основного состояния, растёт при понижении температуры, а интенсивность линий, которые соответствуют переходам с возбужденных штарковских уровней основного мультиплета $^4I_{15/2}$, уменьшается согласно распределению Больцмана. Эти данные позволили определить энергии уровней основного мультиплета, и впоследствии уточнить их по линиям кооперативного поглощения. Кооперативными спутниками называются спектральные полосы, возникающие в результате взаимодействия одного фотона с двумя ионами, вызывающего два электронных перехода: с основного состояния иона на уровень его основного мультиплета у одного, и на уровень возбужденного мультиплета у второго.

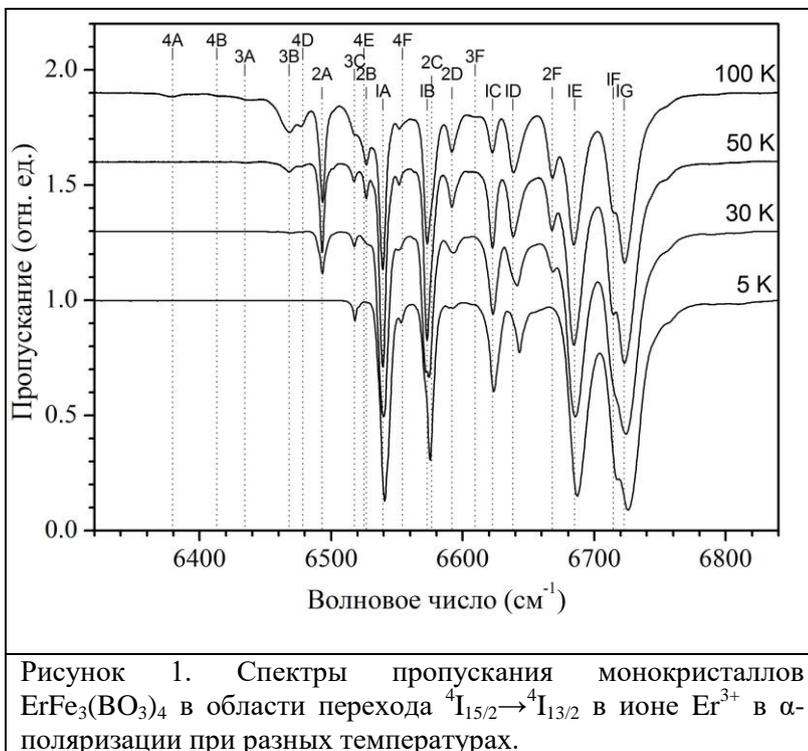


Рисунок 1. Спектры пропускания монокристаллов $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ в ионе Er^{3+} в α -поляризации при разных температурах.

В спектральной области, соответствующей переходу ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ при достаточно низкой температуре наблюдается, как и должно быть, 7 линий (Рис. 1). Следует заметить, что все электро- и магнитодипольные (МД) переходы в кристаллическом поле C_2 симметрии становятся разрешены. Однако, в силу того, что структурные искажения ближайшего окружения Er^{3+} иона при структурном переходе незначительны, сохраняется поляризационная зависимость интенсивности спектральных линий. Совпадение спектров в α - и π -поляризации свидетельствует о том, что переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, разрешенный в свободном ионе как МД, и в кристаллическом поле $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ содержит существенный МД вклад. В области перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ у всех основных спектральных линий

близкие α - и σ -поляризации. Следовательно, соответствующие переходы имеют электродипольную природу. Анализ температурных зависимостей спектров поглощения поляризованного излучения позволил провести точную идентификацию штарковских уровней основного ${}^4I_{15/2}$ и 9 возбужденных мультиплетов ${}^4I_{13/2,11/2,9/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2}$ иона Er^{3+} в парамагнитном состоянии $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Получены следующие значения энергий штарковских подуровней основного мультиплета для иона Er^{3+} в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$: 0, 46, 105, 160, 194, 244, 279, 296 cm^{-1} . Эти данные востребованы для интерпретации магнитных и термодинамических свойств $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Полученные спектроскопические данные необходимы для дальнейшего расчета по теории кристаллического поля и расчета параметров обменных взаимодействий, и последующего объяснения магнитных и МЭ свойств $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 14-12-01033).

Литература

1. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., и др. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов // Физика низких температур. 2010. Т. 36. № 6. С. 640.
2. Звездин А.К., Воробьев Г.П., Кадомцева А.М., и др. Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. № 11. С. 600.
3. Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Кадомцева А.М., и др. Особенности магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств мультиферроика ферробората самария $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // ЖЭТФ. 2010. Т. 138. № 2 (8). С. 226.
4. Кадомцева А.М., Воробьев Г.П., Попов Ю.Ф., и др. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства легкоплоскостных ферроборатов с малым ионным радиусом // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. № 5. С. 930.
5. K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, et al. Magnetoelectricity in the system $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (R= Tb, Ho, Er, Tm) // J.Physics: Conf.Series. 2012. V. 400. P. 032046.
6. D. Fausti, A. Nugroho, P. van Loosdrecht, et al. Raman scattering from phonons and magnons in $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 024403.
7. M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, et al. Different types of magnetic ordering in $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, R=Gd, Tb, Er, and Y, as studied by the method of Er^{3+} spectroscopic probe // JMMM. 2006. V. 300. P. e440.
8. C. Ritter, A. Pankrats, G. Petrakovskii, et al. Magnetic structure in iron borates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = Er, Pr): a neutron diffraction and magnetization study // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 206002.
9. A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, V.V. Sokolov, et al. Magneto-optical activity of f-f transitions in $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals // JMMM. 2015. V. 384. P. 255.