

# Спектроскопическое исследование магнитных фазовых переходов в $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

© Е.П. Чукалина, Л.Н. Безматерных\*

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

\* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

E-mail: echukalina@isan.troitsk.ru

С помощью редкоземельного спектроскопического зонда исследованы магнитное упорядочение и спин-переориентация в ферроборатах  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0.01, 0.04, 0.25, 1.0$ ).

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-17346 и ОФН РАН (программа „Оптическая спектроскопия и стандарты частоты“).

Редкоземельные (P3) бораты с общей формулой  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R = \text{Y}, \text{La-Lu}; M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Sc}$ ) благодаря сочетанию физических свойств с механической и химической стойкостью перспективны как материалы для квантовой и оптоэлектроники. Кристаллы  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  используются для лазеров с самоудвоением частоты и смешением частот, а  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  — высокоэффективная концентрированная среда для миниатюрных лазеров средней мощности [1–3]. Замена иона  $\text{Al}^{3+}$  на ион  $\text{Fe}^{3+}$ , который имеет отличный от нуля магнитный момент, создает интересный с точки зрения магнетизма объект, содержащий две магнитные подсистемы: редкоземельную и подсистему железа, причем последняя является квазиодномерной.

Соединения кристаллизуются в тригональной сингонии и относятся к тригональной пространственной группе  $R32(D_{3h}^7)$  [4]. Кристаллы  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  имеют форму шестиугольных призм, их структуру можно представить в виде слоев, перпендикулярных оси  $c$  и состоящих из тригональных призм  $\text{RO}_6$  и меньших по размеру октаэдров  $\text{FeO}_6$ . Многогранники  $\text{RO}_6$  соединены общими вершинами с группами  $\text{BO}_3$  двух типов и октаэдрами  $\text{FeO}_6$  так, что каждый октаэдр  $\text{FeO}_6$  разделяет две грани, по одной из каждого соседнего слоя. Октаэдры  $\text{FeO}_6$  соединены гранями таким образом, что формируют изолированные винтовые цепочки, которые расположены параллельно оси  $c$  и взаимно независимы. Ионы  $\text{R}^{3+}$  занимают одну позицию с тригональной симметрией, точечная группа симметрии  $D_3$ .

Измерения магнитных свойств ферроборатов были проведены в работах [4–6]. На температурной зависимости магнитной восприимчивости в  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  была обнаружена особенность при 32 К [4], а в  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  — при 10 и 40 К [5,6]. По температурной зависимости спектров пропускания было установлено магнитное упорядочение в  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $33 \pm 1$  К [7]. Исследования теплоемкости, спектров комбинационного рассеяния  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и спектров поглощения  $\text{Nd}^{3+}$ -зонда в  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , совместно с измерениями магнитных свойств  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [8] позволили выявить три фазовых перехода в ферроборате гадолиния: структурный переход первого рода при 156 К,

магнитное упорядочение как переход второго рода при 37 К и спин-переориентационный переход первого рода при 9 К [8]. В [6] были измерены температурные зависимости теплоемкости и магнитной восприимчивости для ряда P3-ферроборатов и найдена зависимость температур структурного фазового перехода и магнитного упорядочения в  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  от ионного радиуса  $\text{R}^{3+}$ . В настоящей работе представлены первые результаты спектроскопических исследований магнитных фазовых переходов в смешенной системе  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ .

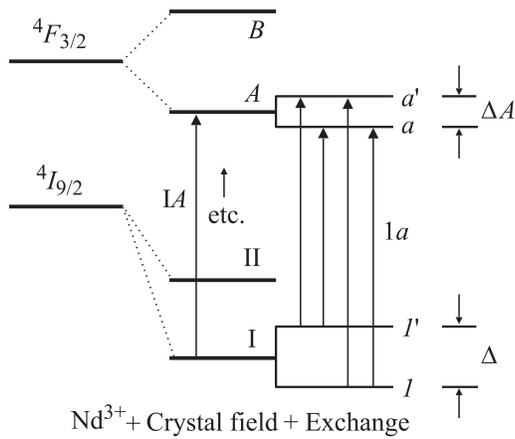
## 1. Эксперимент

Прозрачные темно-зеленые монокристаллы  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0.01, 0.04, 0.25$  и  $1.0$ ) хорошего оптического качества были выращены раствор-расплавным методом [9]. Из выращенных монокристаллов, имеющих форму призм, были вырезаны пластинки  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  толщиной 0.15 mm,  $\text{Nd}_{0.01}\text{Gd}_{0.99}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{Nd}_{0.04}\text{Gd}_{0.96}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  толщиной 0.2 mm,  $\text{Nd}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  толщиной 1 mm. Приготовленные образцы не были ориентированы, и все дальнейшие измерения выполнены в неполяризованном свете.

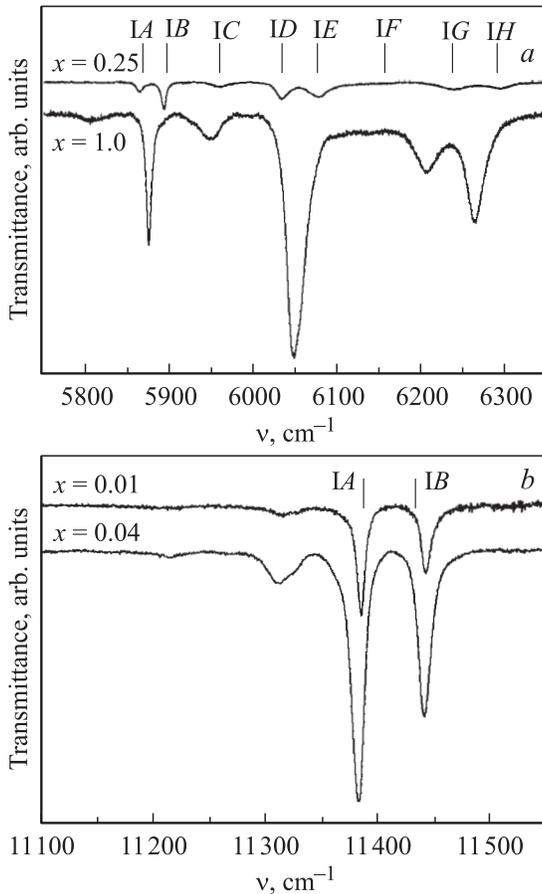
Исследуемый образец закреплялся на специальной вставке в оптическом гелиевом криостате. Термопара располагалась в непосредственной близости от образца. Система регулировки температуры позволяла проводить измерения от 4.2 до 300 К с точностью  $\pm 0.5$  К и стабилизацией  $\pm 0.05$  К. Низкотемпературные спектры пропускания исследуемых монокристаллов боратов были зарегистрированы в спектральной области  $5000\text{--}140\,000\text{ cm}^{-1}$  с разрешением от 1 до  $0.15\text{ cm}^{-1}$  на Фурье-спектрометре высокого разрешения BOMEM DA3.002 с помощью охлаждаемого азотом приемника InSb.

## 2. Результаты и обсуждение

Как отмечалось выше, локальная симметрия P3-центра в ферроборатах описывается точечной группой симметрии  $D_3$ .  $\text{Nd}^{3+}$  имеет нечетное число электронов



**Рис. 1.** Схема расщепления уровней иона  $Nd^{3+}$  в кристаллическом поле симметрии  $D_3$ .



**Рис. 2.** Спектры пропускания  $Nd_xGd_{1-x}Fe_3(BO_3)_4$ . *a* — в области перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  для  $x = 0.25$  и  $1.0$ ; *b* — в области перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  для  $x = 0.01, 0.04$ .  $T = 50$  К. Спектральные линии обозначены в соответствии со схемой на рис. 1.

и является кramerсовым ионом. Кристаллическое поле симметрии  $D_3$  полностью снимает вырождение уровней свободного иона, кроме кramerсова вырождения. Число уровней определяется значением полного момента  $J$ :

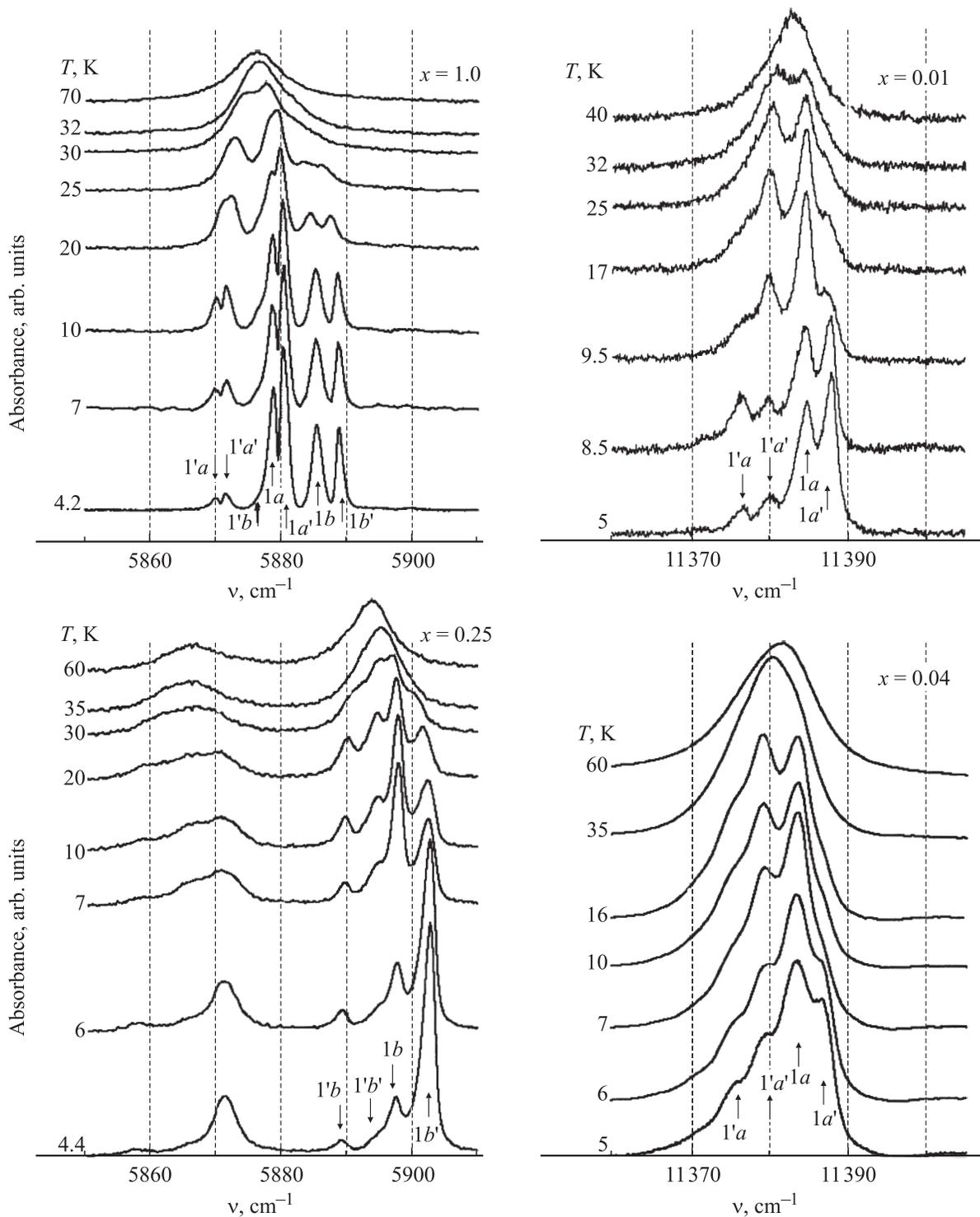
$(2J + 1)$ -кратно вырожденный уровень расщепляется на  $(J + 1/2)$  кramerсовых дублета. Схема расщепления уровней иона  $Nd^{3+}$  в кристаллическом поле показана на рис. 1.

На рис. 2 приведены спектры пропускания  $Nd_xGd_{1-x}Fe_3(BO_3)_4$  при температуре 50 К (в парамагнитной фазе) в области переходов  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (для  $x = 0.25, 1.0$ ) и  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  (для  $x = 0.01, 0.04$ ). Имевшиеся у нас образцы не позволили измерить какую-то одну спектральную область для всех концентраций  $x$ : переход  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  не виден в малоконцентрированных образцах, а переход  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  насыщен в концентрированных.

При магнитном упорядочении на РЗ-ионе возникает некоторое эффективное магнитное поле, которое расщепляет кramerсовы дублеты, что в свою очередь приводит к расщеплению спектральных линий. Таким образом, по спектрам можно изучать магнитные фазовые переходы. В ферроборатах РЗ-ионы изолированы друг от друга, взаимодействия РЗ-ион–РЗ-ион заведомо много слабее, чем взаимодействия РЗ-ион–Fe. Поэтому трансформация спектра РЗ отражает в основном изменения в Fe-магнитной подсистеме. На рис. 3 представлены более подробно низкочастотные линии переходов  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (для  $x = 0.25$  и  $1.0$ ) и  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  (для  $x = 0.01$  и  $0.04$ ) при различных температурах. При  $T > 40$  К в спектрах видна одна широкая линия, которая при понижении температуры расщепляется вследствие снятия кramerсова вырождения штарковских уровней иона  $Nd^{3+}$  при магнитном упорядочении в  $Nd_xGd_{1-x}Fe_3(BO_3)_4$ . Обозначения компонент расщепленных линий приведены в соответствии со схемой на рис. 1. В случае  $NdFe_3(BO_3)_4$  в спектральной области  $5850\text{--}5910\text{ cm}^{-1}$  наблюдается расщепление двух близких спектральных линий IA и IB, что ясно видно из сравнения со спектром соединения с  $x = 0.25$  в той же спектральной области (рис. 2, *a*). Компоненты расщепленных линий, соответствующие переходам с верхнего подуровня кramerсова дублета, расщепленного магнитными взаимодействиями в магнитоупорядоченном состоянии, „вымерзают“ при низких температурах. Для соединений  $Nd_xGd_{1-x}Fe_3(BO_3)_4$  с  $x = 0.01, 0.04$  и  $0.25$  дополнительно наблюдается резкое изменение относительной интенсивности линий в узком температурном интервале ( $< 1$  К). Для ранее исследованного соединения  $GdFe_3(BO_3)_4:Nd$  (1 at.%) такое изменение интенсивностей в РЗ-спектре (при температуре  $T_R = 9$  К) было

Температуры магнитного упорядочения  $T_N$  и спин-переориентационного перехода  $T_R$  в  $Nd_xGd_{1-x}Fe_3(BO_3)_4$  в зависимости от  $x$

$x$	$T_N, \text{K}$	$T_R, \text{K}$
0.01	$37.0 \pm 0.5$ [8]	$9.00 \pm 0.25$
0.04	$37 \pm 1$	$7.0 \pm 0.5$
0.25	$36.5 \pm 1.0$	$6.5 \pm 0.5$
1.0	$33 \pm 1$ [7]	—



**Рис. 3.** Спектры поглощения в области низкочастотных линий переходов  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (для  $x = 0.25$  и  $1.0$ ) и  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  (для  $x = 0.01$  и  $0.04$ ) при разных температурах.

сопоставлено со спин-переориентационным переходом первого рода, при котором магнитные моменты Fe поворачиваются из плоскости  $ab$  ( $T_R < T < T_N$ ) к оси  $c$  ( $T < T_R$ ) [8]. Найденные из температурных зависимостей расщеплений и относительных интенсивностей спектральных линий температуры магнитного упорядо-

чения и спин-переориентационного перехода приведены в таблице. В  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  спин-переориентационный переход не наблюдается вплоть до 3 К. Уменьшение температуры магнитного упорядочения при увеличении концентрации ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  обусловлено тем, что замена  $\text{Gd}^{3+}$  на  $\text{Nd}^{3+}$ , имею-

ший больший ионный радиус, приводит к увеличению межатомных расстояний и постоянных кристаллической решетки. Такое поведение согласуется с тенденцией изменения  $T_N$  по ряду РЗ-элементов в ферроборатах  $RFe_3(BO_3)_4$  [6] и указывает на то, что связи между цепочками железа осуществляются в основном без участия РЗ-ионов (т.е. через  $BO_3$ -группы). Что касается спин-переориентационного перехода, который связан с температурными изменениями анизотропии магнитных взаимодействий [10], то имеющихся данных недостаточно, чтобы объяснить тенденцию уменьшения  $T_R$  при увеличении концентрации неодима.

## Список литературы

- [1] D. Jaque. *J. Alloys Comp.* **323–324**, 204 (2001).
- [2] M. Huang, Y. Chen, X. Chen, Y. Huang, Z. Luo. *Opt. Commun.* **208**, 163 (2002).
- [3] 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).
- [4] J.A. Campá, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ruíz-Valero. *Chem. Mater.* **9**, 9, 237 (1997).
- [5] D. Balaev, L.N. Bezmaternyh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, S.A. Kharlamova. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 532 (2003).
- [6] Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi. *J. Solid State Chem.* **172**, 438 (2003).
- [7] E.P. Chukalina, D.Yu. Kuritsin, M.N. Popova. *Phys. Lett. A* **322**, 239 (2004).
- [8] R.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. Bezmaternyh. *Письма в ЖЭТФ* **79**, 9, 531 (2004).
- [9] L.N. Bezmaternykh, V.G. Mashchenko, N.A. Sokolova, V.L. Temerov. *J. Cryst. Growth* **69**, 407 (1984).
- [10] К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин. *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*. Наука, М. (1979). 320 с.