

02 Штарковские уровни иона Sm^{3+} в низкоразмерном магнетике $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$

© С.А. Климин¹, Е.С. Кузнецова², П.С. Бердоносков²

¹ Институт спектроскопии РАН,
108840 Москва, Троицк, Россия

² Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

e-mail: klimin@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 20.08.2021 г.

В окончательной редакции 20.08.2021 г.

Принята к публикации 03.09.2021 г.

Измерены спектры пропускания двумерного фрустрированного магнетика $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ в области f - f -переходов иона Sm^{3+} в широком диапазоне температур (4–300 К). Определены энергии 40 штарковских уровней иона Sm^{3+} для основного и возбужденных мультиплетов в спектральной области 2000–10 000 cm^{-1} . По спектрам зарегистрировано два магнитных фазовых перехода: при температуре $T_N = 35$ К происходит магнитное упорядочение, а при температуре $T_R = 8.5$ К — спин-переориентационный переход. Основной крэммеровский дублет иона Sm^{3+} расщепляется только при низкотемпературном фазовом переходе. Полученные данные по энергетическим состояниям основного мультиплета ${}^6H_{5/2}$ иона Sm^{3+} использованы для расчета вклада самария в теплоемкость $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$.

Ключевые слова: франциситоподобные фазы с редкоземельными элементами, оптическая спектроскопия, крэммеровские дублеты, магнитные фазовые переходы, спин-переориентация.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51888.37-21

Введение

Магнитные свойства соединения $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ определяются взаимодействием двух магнитных подсистем: двумерной d -подсистемы ионов меди Cu^{2+} и f -подсистемы ионов самария Sm^{3+} . Изучение свойств кристаллов со смешанными f - и d -магнитными подсистемами — это одно из направлений исследований, проводимых в лаборатории фурье-спектроскопии Института спектроскопии РАН под руководством профессора Марины Николаевны Поповой, юбилею которой посвящен данный том журнала „Оптика и спектроскопия“. В работах М.Н. Поповой методом фурье-спектроскопии высокого разрешения в кристаллах, содержащих f - и d -элементы, были обнаружены новые эффекты взаимодействия различных подсистем [1–3], была показана важность исследования спектров f - f -переходов, так как в совокупности с методами расчетов в рамках теории кристаллического поля такие исследования дают важную информацию в том числе о магнитных свойствах кристалла [4,5], была обоснована практическая ценность спектроскопических данных, в частности, для расчета и объяснения аномалий в термодинамических характеристиках [6–8], а также для определения типа магнитной структуры [9,10], сделаны важные выводы об иерархии магнитных взаимодействий в этих системах [11–13], которые используются при анализе данных, полученных в настоящей работе. В частности, важно, что магнитные d - d -взаимодействия являются прева-

лирующими, и в подавляющем большинстве случаев именно они ответственны за магнитное упорядочение. При этом f -подсистема подмагничивается во внутреннем поле, создаваемом упорядоченной d -подсистемой. В свою очередь именно f -подсистема, в большинстве случаев состоящая из сильно анизотропных ионов, может навязывать тот или иной тип магнитной структуры и быть причиной спин-переориентационных переходов.

Соединение $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ является синтезированным в лабораторных условиях структурным аналогом минерала францисита $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ [14]. Этот минерал был обнаружен совсем недавно [15] и назван в честь Глена Франсиса, впервые обратившего внимание на мелкие кристаллы яблочно-зеленого цвета. Кристаллическая структура францисита допускает замену некоторых элементов на химически родственные ($\text{Se} \rightarrow \text{Te}$, $\text{Cl} \rightarrow \text{Br, I}$) [16,17]. В работе [18] впервые была продемонстрирована принципиальная возможность замены висмута на редкоземельный элемент (РЗЭ), а именно на Er^{3+} , причем полученное соединение оказалось изоструктурным исходному франциситу. Впоследствии с использованием методов искусственного синтеза кристаллов были получены аналоги францисита с РЗЭ [14,19], представляющие интерес для изучения систематических особенностей в ряду изоструктурных соединений [20].

Кристаллическая структура минерала $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ была определена в работах [15,21,22]. Было показано, что он кристаллизуется в пространственной группе $Pm\bar{m}n$. Главной отличительной

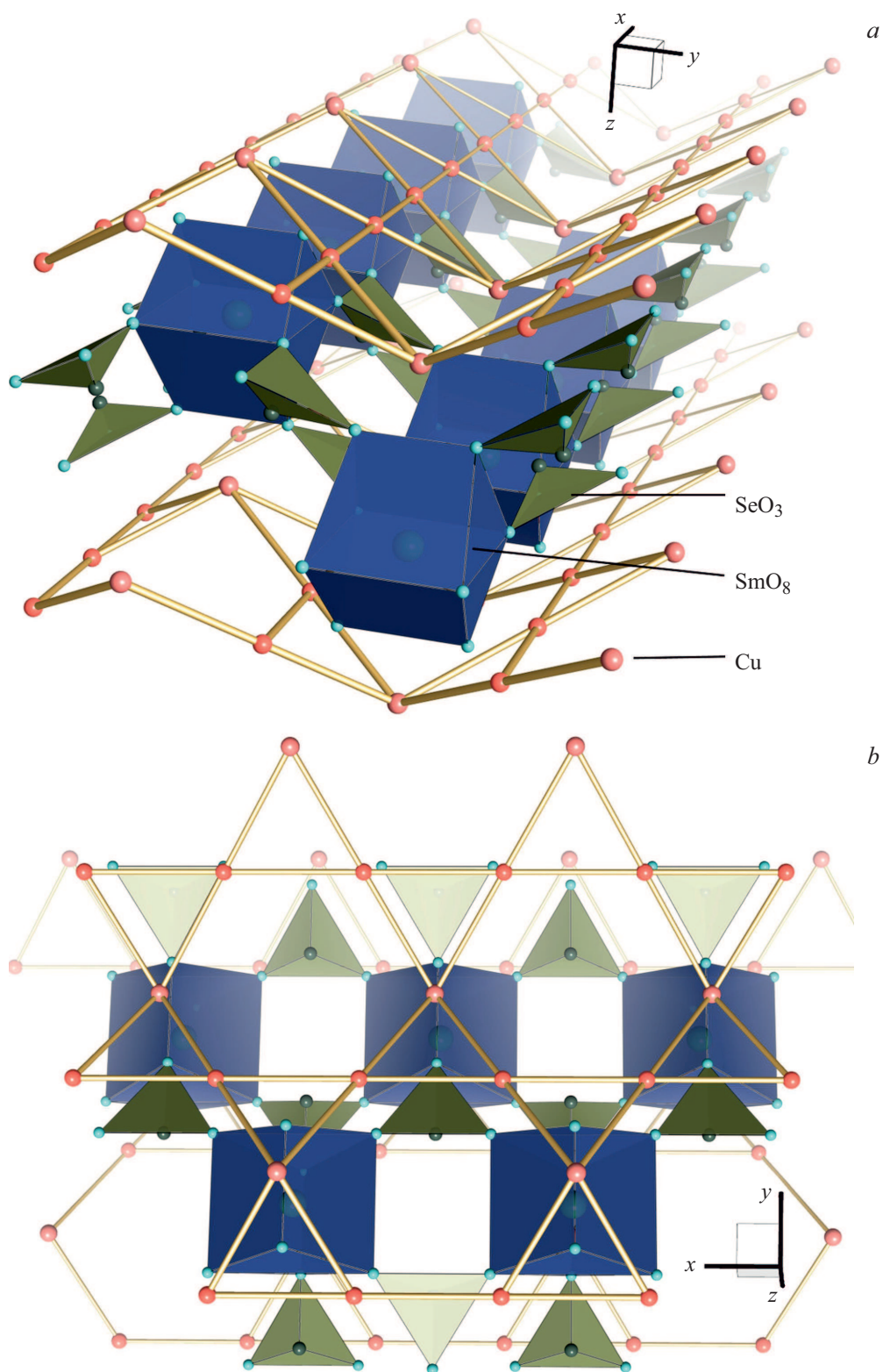


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. Две медные плоскости, соединенные полиэдрами SmO_8 (a). Медная плоскость с решеткой типа Кагомэ (b).

чертой структуры является двумерный характер медной подрешетки (рис. 1). Что касается самария, то он располагается в позиции висмута с симметрией C_{2v} , в которой

кристаллическое поле расщепляет мультиплеты $^{2S+1}L_J$ иона самария Sm^{3+} на $J + 1/2$ крамеровских дублетов. Исследования францисита и его аналогов обнаружили

их интересные магнитные свойства и позволили классифицировать эти соединения как двумерные фрустрированные магнетики. Наиболее подробно изучены магнитные свойства бромового аналога францисита $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2Br$. Согласно работе [23], в этом кристалле обменные магнитные взаимодействия $Cu-Cu$ внутри слоев более чем на два порядка выше, чем межслоевые, что приводит к низкой температуре магнитного упорядочения бромового аналога францисита, $T_N = 27.4$ К. Для аналогов францисита с РЗЭ температуры Неэля чуть выше и находятся в диапазоне 34–38 К [24–33].

Самариевый аналог францисита был ранее исследован в работе [27] с применением магнитных, термодинамических, оптических и теоретических методов. Кроме фазового перехода с антиферромагнитным (АФМ) упорядочением при температуре $T_N = 35$ К, характерного для всего ряда редкоземельных аналогов францисита, в нем был обнаружен еще и спин-переориентационный переход при температуре $T_R = 8.5$ К. Именно оптическая спектроскопия позволила сделать вывод о природе более низкотемпературного перехода. Этот вывод, основанный на работах М.Н. Поповой, следует из специфического температурного поведения расщепления основного крамерсовского дублета иона Sm^{3+} , полученного из данных по оптической спектроскопии $f-f$ -переходов в ионе самария. Несмотря на магнитное упорядочение, которое устанавливается в медной подсистеме ниже температуры $T_N = 35$ К, и появление эффективного магнитного поля, создаваемого упорядоченной медной подсистемой в позиции редкоземельного иона, основной крамерсовский дублет иона Sm^{3+} не расщепляется вплоть до температуры спин-переориентации $T_R = 8.5$ К, ниже которой этот дублет расщепляется. Такое поведение связано со спецификой магнитных анизотропных свойств d - и f -подсистем. Расщепление крамерсовского дублета Δ_0 можно описать квазизеemanовской формулой

$$\Delta_0 = \mu_B \sqrt{\sum_{i=x,y,z} (g_i^{Sm} B_{ef,i}^{Cu})^2}, \quad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора, g_i^{Sm} ($i = x, y, z$) — магнитные g -факторы самария, $B_{ef,i}^{Cu}$ ($i = x, y, z$) — компоненты эффективного (обменного) магнитного поля, создаваемого упорядоченной магнитной подсистемой меди в позиции самария. С учетом соотношения (1) легко объяснить температурное поведение Δ_0 в случае иона самария в $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$. Предположим, что магнитный g -фактор самария, определяемый кристаллическим полем, сильно анизотропен (одна или две его компоненты равны нулю). Тогда отсутствие расщепления Δ_0 в температурном диапазоне $T_N > T > T_R$ связано с тем, что эффективное поле B_{ef}^{Cu} имеет такое направление, что соответствующая компонента магнитного g -фактора самария, а следовательно, и Δ_0 равны нулю. При температуре T_R магнитные моменты меди переориентируются, и эффективное поле поворачивается вдоль координаты, для которой компонента g_i^{Sm} максимальна, в результате

чего возникает расщепление основного дублета самария. Причиной же поворота является энергетический выигрыш кристалла за счет превышения понижения энергии основного состояния РЗ иона над энергией, необходимой для переворота спинов ионов меди. Информация по магнитным свойствам трехзарядного иона самария в $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$ отсутствует в литературе. Магнитный g -фактор самария можно рассчитать в рамках теории кристаллического поля. Для проведения такого расчета необходимы значения энергий штарковских уровней иона самария в $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$, отсутствующие в литературе.

В настоящей работе приведены данные об энергетической структуре штарковских уровней иона Sm^{3+} в структуре $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$ и обсуждаются фазовые переходы в этом соединении.

Эксперимент

Поликристаллические образцы $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$ были получены методом твердофазного синтеза на химическом факультете МГУ имени Ломоносова. Подробно синтез описан в работах [14,19,33]. Результаты рентгеновского исследования показали, что образец имеет структуру с пространственной группой $Pmmn$ и не содержит других фаз. Для исследований спектров пропускания была использована стандартная методика приготовления таблеток с наполнением бромистым калием. Поликристаллический порошок $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$ был тщательно истолчен в агатовой ступе в количестве ~ 12 мг, затем был смешан с ~ 300 мг оптически чистого КВг. Далее полученная смесь была спрессована в таблетку диаметром 13 мм при давлении ~ 6 атм.

Измерения спектров пропускания было проведено на фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125HR. Для охлаждения образца до низких температур был использован оптический гелиевый криостат замкнутого цикла CryoMech ST403 с двухступенчатым охлаждением. Для откачки внутреннего контура криостата до остаточного вакуума лучше $5 \cdot 10^{-4}$ Торр был использован турбомолекулярный насос Varian V70 Turbo. Охлаждение образца осуществляется за счет теплового контакта с держателем, изготовленным из меди. Для улучшения теплопередачи образец обертывался индиевой фольгой. Измерение температуры и управление процессом охлаждения осуществлялось при помощи двух диодных кремниевых датчиков. Управление температурным режимом производилось при помощи двухканального термоконтроллера Scientific Instruments 9700.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектр пропускания образца $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$ в спектральном диапазоне 3500–10 000 cm^{-1} представлен

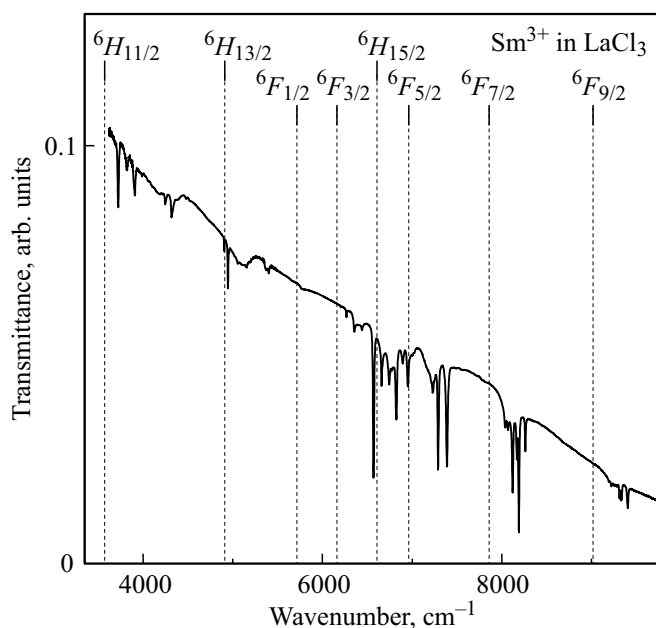


Рис. 2. Общий вид спектра пропускания $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ в спектральном диапазоне $3500\text{--}10\,000\text{ cm}^{-1}$. Температура 150 K . Сверху указаны положения мультиплетов Sm^{3+} в LaCl_3 согласно Dieke [34].

на рис. 2. В спектре видны узкие линии поглощения, сгруппированные в мультиплеты. Они обусловлены $f\text{--}f$ -переходами в ионе Sm^{3+} . Сравнение со схемой Dieke [34] позволяет легко идентифицировать мультиплеты. Кроме того, заметна еще одна особенность спектра: с ростом волнового числа интенсивность прошедшего света постоянно падает. Данный факт обусловлен тем, что в образце имеет место рассеяние света, и оно тем выше, чем больше частота падающего излучения.

Штарковские уровни иона Sm^{3+} в $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$

Для того чтобы определить энергии штарковских уровней иона Sm^{3+} , мы исследовали низкотемпературные спектры пропускания, используя преимущество как сужения спектральных линий, так и того факта, что при низких температурах заселен только основной кramerсовский дублет самария, что уменьшает количество наблюдаемых в спектре линий. На рис. 3 приведены экспериментальные спектры в области мультиплета ${}^6H_{9/2}$. „Сырой“ спектр пропускания, представленный на рис. 3, *a*, содержит не только линии поглощения самария, но также много не относящихся к $f\text{--}f$ -переходам спектральных особенностей, связанных (i) со спектральным трактом, включающим элементы оптики и детектор, (ii) с рассеянием света и качеством как таблетки, так и используемого для прессования бромистого калия, для которого характерна высокая гигроскопичность, и (iii) „лишними“ линиями

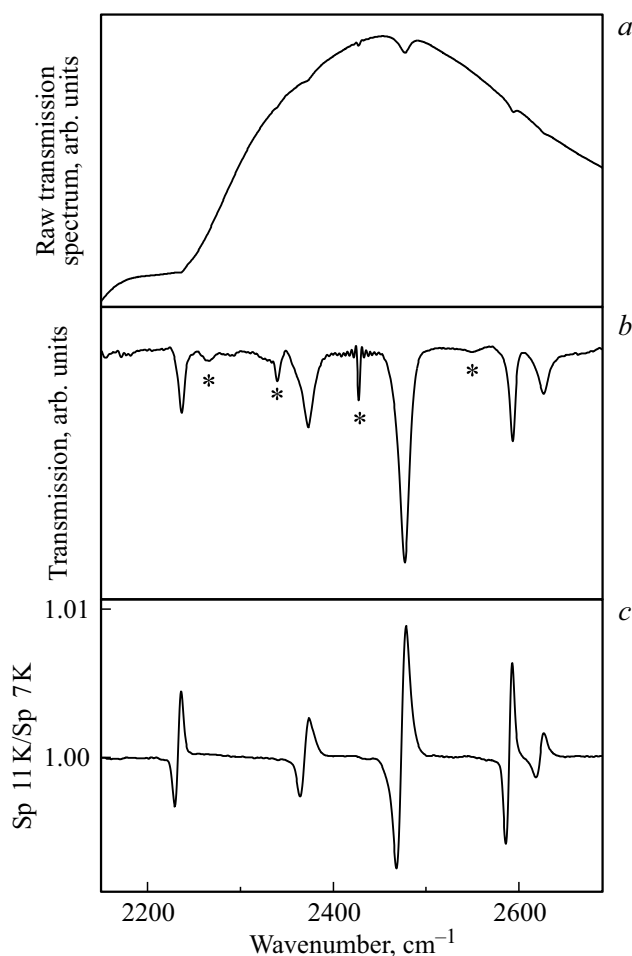


Рис. 3. Спектры в области мультиплета ${}^6H_{9/2}$: „сырой“ спектр пропускания при температуре 7 K (*a*), „нормированный“ спектр пропускания при 7 K (*b*), „дифференцированный“ спектр, полученный делением „сырых“ спектров, измеренных при температурах $11\text{ K}/7\text{ K}$ (*c*). Звездочками обозначены „лишние“ линии разной природы (см. текст).

поглощения, которые могут быть обусловлены остаточными газами в оптическом тракте (в основном парами воды), комбинированными многофононными процессами и возможным наличием малого количества примесных фаз, не зарегистрированных рентгеном. „Нормированный“ спектр (рис. 3, *b*) был получен делением „сырого“ спектра на базовую линию, полученную эмпирическим путем. „Лишние“ линии, о которых говорилось выше, помечены звездочками.

Для того чтобы избавиться от всех нежелательных спектральных полос, не связанных с $f\text{--}f$ -переходами, и определить энергии штарковских уровней, мы использовали специфические особенности поведения спектральных линий при изменении температуры. Как было показано в работе [27], в $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ происходит спин-переориентационный переход при температуре $T_R = 8.5\text{ K}$. В узком интервале температур происходит расщепление основного кramerсовского дублета, и

вследствие этого спектральные линии смещаются в высокочастотную сторону в среднем на половину величины расщепления Δ_0 . Если взять отношение двух „сырых“ спектров пропускания, один из которых измерен при температуре чуть выше T_R , а другой — чуть ниже, то в результирующем спектре останутся только линии $f-f$ -переходов. Причем каждая линия будет участвовать дважды: линия из спектра-делимого будет выглядеть как линия поглощения, а сдвинутая линия из спектра-делителя будет выглядеть как линия излучения.

Пример такого деления показан на рис. 3, *c* для спектра в области мультиплета ${}^6H_{9/2}$. В данном случае спектр, измеренный при температуре 11 К, был поделен на спектр при 7 К. Представленный мультиплет состоит из пяти уровней (крамеровских дублетов, число которых равно $(2J + 1)/2$, где J — полный момент для данного мультиплета). В полученном спектре наблюдается ровно пять резонансов, а все „лишние“ линии оказались скомпенсированными. Минимумы линий „поглощения“ в данном спектре соответствуют энергиям штарковских состояний иона Sm^{3+} для температуры 11 К. На рис. 4 приведены подобные „дифференциальные“ спектры для мультиплетов ${}^6F_{9/2}$, ${}^6F_{7/2}$, ${}^6F_{5/2}$, ${}^6F_{3/2} + {}^6H_{15/2}$, ${}^6H_{13/2}$, ${}^6H_{11/2}$, из которых мы смогли определить энергии штарковских состояний иона Sm^{3+} для указанных мультиплетов. В таблице представлены все найденные энергии.

Энергетическая структура основного мультиплета ${}^6H_{5/2}$ иона Sm^{3+} в $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ — структурном аналоге францисита

Для определения энергетической структуры основного мультиплета ${}^6H_{5/2}$ мы исследовали спектры при повышенной температуре, когда становятся заселенными два возбужденных уровня этого мультиплета, и соответственно в спектре появляются линии, связанные с переходами, берущими начало с этих уровней. Спектры пропускания при различных температурах для трех мультиплетов показаны на рис. 5. Основные линии падают по интенсивности с ростом температуры вследствие уменьшения заселенности основного состояния. В то же время линии, соответствующие переходам с возбужденных уровней основного мультиплета, появляются в спектре и растут по интенсивности. Эти появляющиеся линии сдвинуты в низкочастотную область по отношению к основным линиям в соответствии с энергетическим зазором между основным состоянием и возбужденными. Сдвиги соответствуют энергиям штарковских уровней основного мультиплета (уровни II и III на схеме к рис. 5, *a*) и составляют 115 cm^{-1} для уровня II и 270 cm^{-1} для уровня III. Эти данные также внесены в таблицу.

Полученная энергетическая схема штарковских состояний иона Sm^{3+} важна для дальнейших исследований. Эти данные необходимы для проведения расчета

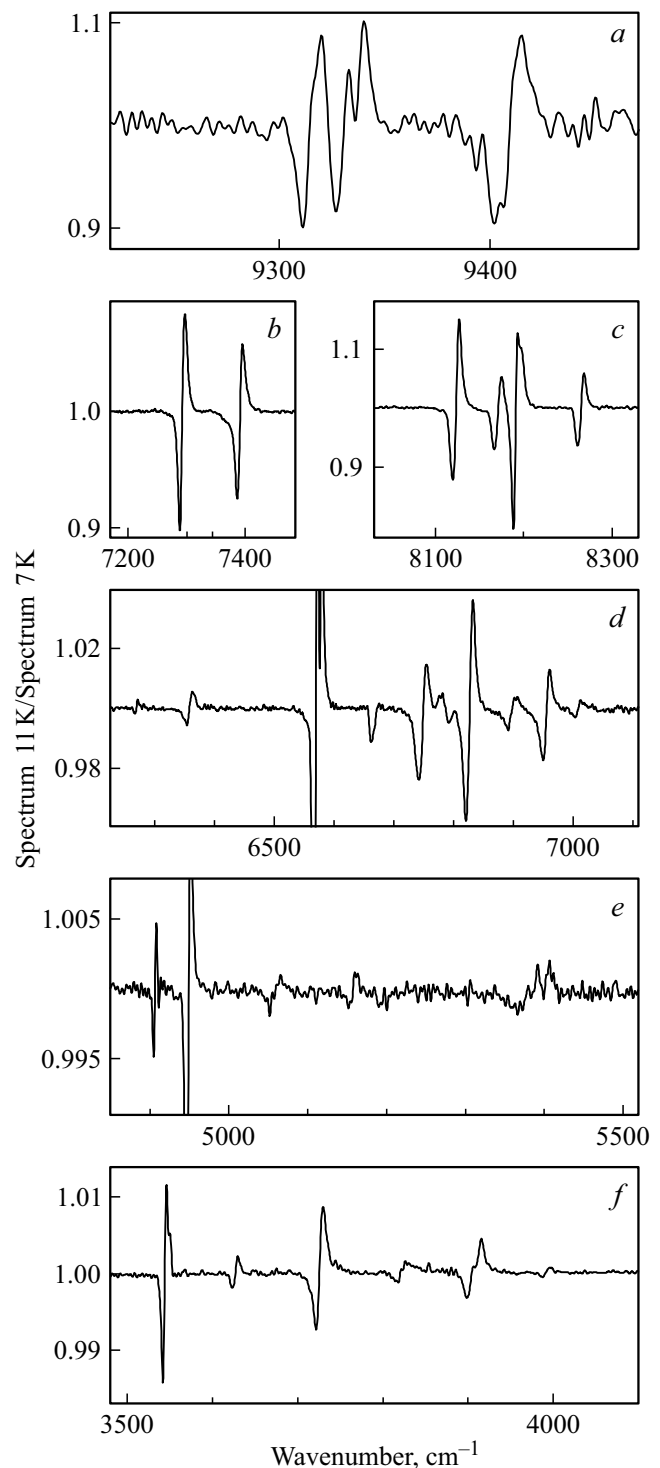


Рис. 4. „Дифференцированные“ спектры для мультиплетов ${}^6F_{9/2}$ (*a*), ${}^6F_{5/2}$ (*b*), ${}^6F_{7/2}$ (*c*), ${}^6F_{3/2} + {}^6H_{15/2}$ (*d*), ${}^6H_{13/2}$ (*e*), ${}^6H_{11/2}$ (*f*) иона Sm^{3+} в $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$.

в рамках теории кристаллического поля. В частности, спектроскопические данные по исследованию $f-f$ -переходов явно указывают на несоответствие магнитной анизотропии f - и d -подсистем и основную роль магнитных свойств иона Sm^{3+} в реализации спин-

Штарковские уровни иона Sm^{3+} в $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ при температуре 11 К

Мультиплет	Количество уровней $(2J + 1)/2$	Энергии штарковских уровней, cm^{-1}
${}^6H_{5/2}$	3	0, 115*, 270*
${}^6H_{9/2}$	5	2229.5, 2364.4, 2468, 2586, 2618.3
${}^6H_{11/2}$	6	3541.7, 3623.3, 3721.6, 3817, 3899, 3987
${}^6H_{13/2}$	7	4904, 4946, 5052, 5153, 5368, 5400
${}^6F_{1/2}$	1	—
${}^6F_{3/2}$	2	6266, 6353.5
${}^6H_{15/2}$	8	6566, 6666, 6742, 6770, 6820, 6892, 6951, 7004
${}^6F_{5/2}$	3	7288, 7386
${}^6F_{7/2}$	4	8119, 8167, 8188, 8261
${}^6F_{9/2}$	5	9311, 9327, 9403

Примечание. * При температуре 150 К.

переориентационного перехода. Расчет даст количественную оценку одноионной анизотропии самария, до настоящего момента еще не исследованную.

Магнитные фазовые переходы в $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$

Спектры поглощения для разных мультиплетов были подробно измерены в широком температурном интервале. Для наглядности представления температурных зависимостей спектров пропускания, показанных на рис. 6 вместе со схемой расщепления крамерсовских дублетов в разных магнитных фазовых состояниях, были построены цветные карты интенсивностей в частотно-температурной шкале для двух выбранных мультиплетов. Рисунок для каждого мультиплета устроен следующим образом: в верхней половине представлены несколько спектральных контуров в этой области, температура образца для каждого из которых помечена своим цветом, а в нижней части представлена цветовая карта в осях температура–волновое число, где цветом обозначается интенсивность (шкала по цветам от черного до оранжевого).

Самая явная особенность в температурном поведении спектральных линий, как можно заметить на рис. 6, наблюдается при температуре ~ 8.5 К: все линии сдвигаются, для некоторых линий заметно расщепление, например, для линии 8231 cm^{-1} на рис. 6, *d, e*, причем высокочастотная компонента линии очень быстро „вымерзает“, т. е. ее интенсивность быстро падает при понижении температуры. Такое поведение однозначно говорит о расщеплении основного крамерсовского дублета при температурах ниже $T_R \approx 8.5$ К, как это показано на схеме рис. 6, *a* для фазы AFM2 ($T < T_R$). Выше температуры T_R не обнаружено признаков расщепления основного крамерсовского дублета иона Sm^{3+} , поскольку

практически все линии (за единственным исключением линии 6566 cm^{-1}) не испытывают расщепления. Возникновение расщепления крамерсовского дублета (в данном случае речь идет об основном дублете) может быть обусловлено только влиянием магнитного поля, в данном случае внутреннего поля. Таким образом, при температуре вблизи 8.5 К имеет место магнитный фазовый переход, что находится в согласии с данными работы [27], согласно которой этот переход является спин-переориентационным.

Другая особенность в спектрах наблюдается при температуре $T_N = 35$ К. В работе [27] было показано, что ниже температуры T_N расщепляется единственная из зарегистрированных линий — линия 6566 cm^{-1} . Это хорошо видно также на представленных в настоящей работе спектрах (вставка к рис. 6, *b*). Расщепление данной линии при температуре выше $T_R \approx 8.5$ К связано с расщеплением верхнего уровня (крамерсовского дублета) спектрального перехода, как показано на правой части схемы уровней для фазы AFM 1 (рис. 6, *a*). Расщепление линии 6566 cm^{-1} однозначно указывает на присутствие магнитно-упорядоченного состояния при температурах выше $T_R \approx 8.5$ К. Однако по расщеплению этой линии трудно установить температуру фазового перехода в силу достаточно большой неоднородной ширины спектральных линий. На картах интенсивностей на рис. 6, *c, e* можно заметить, что вблизи температуры $T_N = 35$ К цвет некоторых линий становится более ярким за счет роста пиковой интенсивности этих линий, что также видно, если сравнить линии поглощения (например, 8119 и 8188 cm^{-1}) в спектрах, измеренных при температурах 44 и 12 К (выше и ниже температуры магнитного упорядочения соответственно). Такой рост пиковой интенсивности связан с уменьшением полуширины спектральных линий. Наиболее ярко сужение спектральных линий при понижении температуры ни-

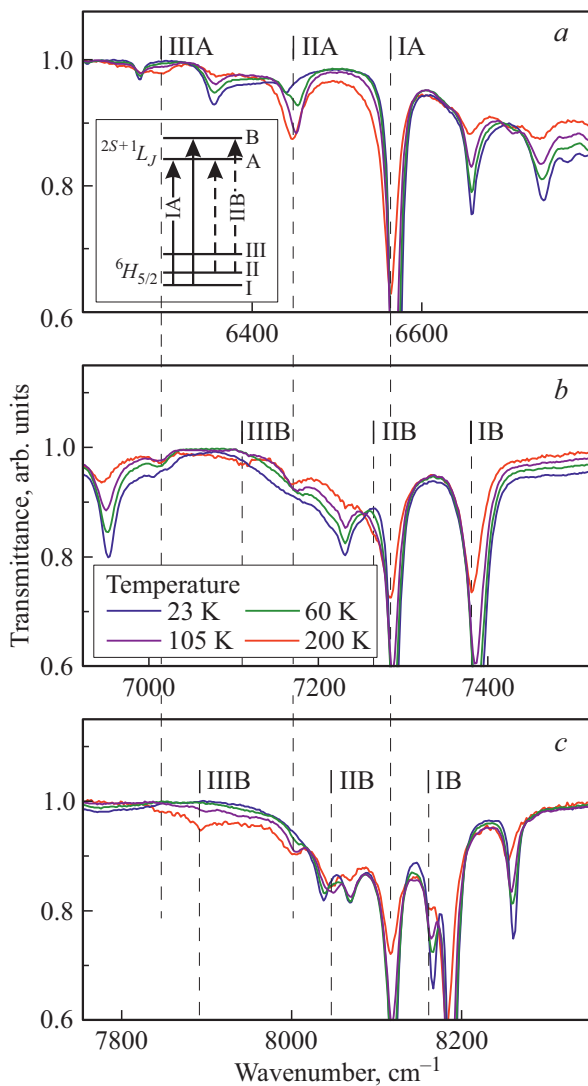


Рис. 5. Спектры поглощения в области мультиплетов ${}^6F_{3/2} + {}^6H_{15/2}$ (a), ${}^6F_{5/2}$ (b) и ${}^6F_{7/2}$ (c) иона Sm^{3+} в $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$ при различных температурах. Вставка (a) поясняет обозначение переходов и соответствующих им спектральных линий. Вставка (b) — легенда температуры.

же 35 К проявляется для линий, у которых отсутствует расщепление верхнего уровня спектрального перехода, как показано на левой части схемы уровней для фазы AFM 1 (рис. 6, a). Для некоторых из этих линий, а именно для линий 2230, 7386 и 8262 cm^{-1} на рис. 7 показаны зависимости полуширины от температуры. При температурах ниже 35 К все три спектральные линии испытывают существенное сужение. Такое сужение естественно связать с уменьшением вклада в уширение, связанного с магнитным беспорядком. Таким образом, по представленным зависимостям мы смогли определить температуру магнитного упорядочения $T_N = 35 \pm 1$ К (в согласии с работой [27], в которой был установлен переход в антиферромагнитное состояние).

Интересно, что полуширины линий растут в окрестности низкотемпературного фазового перехода при температуре $T_R \approx 8.5$ К. Рост полуширины можно объяснить ростом нестабильности магнитной структуры при охлаждении исследуемого соединения и приближении к T_R . Затем система испытывает спин-переориентационный переход, и нестабильность быстро исчезает при дальнейшем охлаждении.

Таким образом, в исследуемом магнетике $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$ особенности низкотемпературного магнетизма возникают из-за конкуренции анизотропий двух магнитных подсистем — медной и самариевой. Магнитное упорядочение, возникающее при температуре $T_N = 35$ К, реализуется за счет самого сильного магнитного $d-d$ -взаимодействия внутри медной подсистемы. Возникшее внутреннее магнитное поле подмагничивает самариевую подсистему. Сильная одноионная анизотропия самария при возрастании внутреннего магнитного поля во время охлаждения образца приводит к нестабильности магнитной структуры и в конце концов к спин-переориентации.

Вклад штарковских уровней иона Sm^{3+} в теплоемкость $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$

С использованием полученных в эксперименте данных по спектру энергетических состояний редкоземельного иона можно рассчитать его вклад в термодинамические характеристики. Такой расчет помогает выявить природу низкотемпературных особенностей в теплоемкости $C(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$ соединений с РЗЭ. В частности, расщепление $\Delta_0(T)$ основного дублета Крамерсовских ионов является причиной аномалий Шоттки. В случае исследуемого соединения $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$ вклад самария, обусловленный зависимостью $\Delta_0(T)$, уже был рассчитан в работе [27]. В настоящей работе, используя дополнительно полученные данные по энергиям двух других возбужденных штарковских уровней основного мультиплета ${}^6H_{5/2}$, мы смогли рассчитать также и вклад этих состояний в теплоемкость. Для этого мы использовали следующее соотношение, полученное в работе [35]:

$$C_{Sm}(T) = R \sum_{\substack{i,j=1 \\ j < i}}^N \left(\frac{E_i - E_j}{kT} \right)^2 n_i n_j, \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная, k — постоянная Больцмана, E_i и E_j — энергии, n_i и n_j — заселенности i -го и j -го состояний, N — полное число состояний, участвующих в расчете. Заселенности подчиняются бальцмановскому распределению:

$$n_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_{j=1, N} e^{-\frac{E_j}{kT}}}, \quad (3)$$

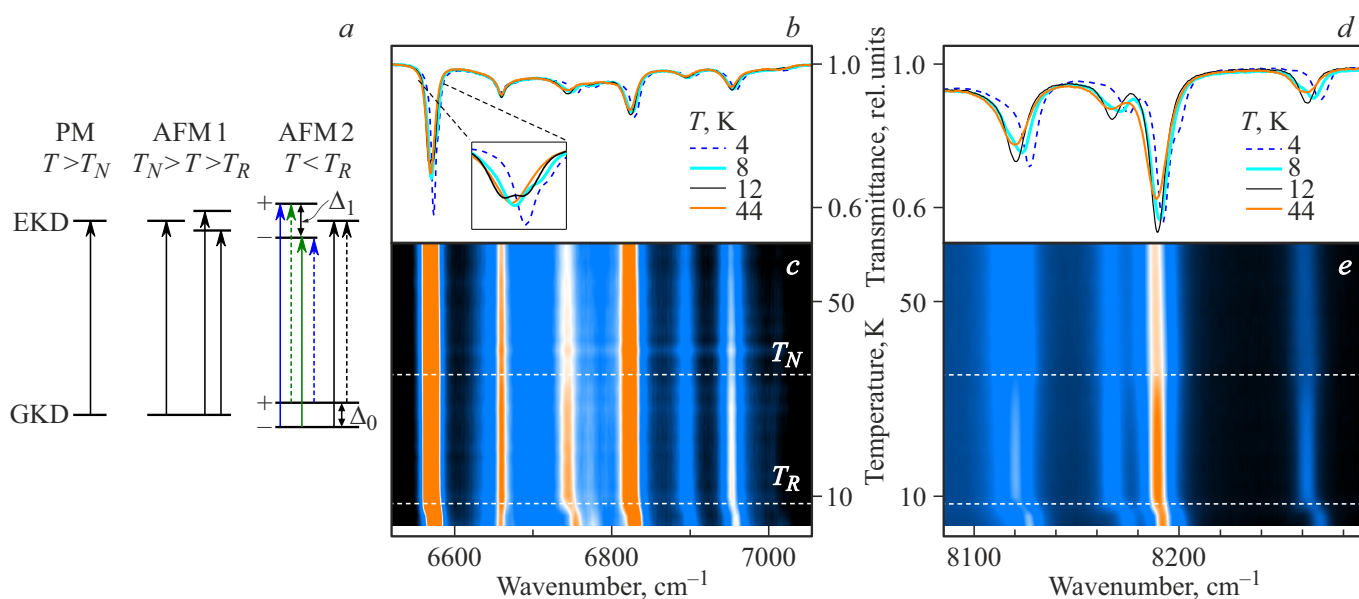


Рис. 6. Схема основного и возбужденного крамерсовских дублетов (GKD и EKD соответственно) в различных магнитных состояниях (парамагнитном PM и антиферромагнитных AFM 1 и AFM 2) (a) и температурные зависимости для межмультиплетных переходов ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (b,c) и ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ (d,e) в ионе Sm^{3+} в $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, представленных в виде спектров пропускания при различных температурах (b,d) и карт интенсивностей в координатах температура-волновое число (c,e).

Для расчета мы использовали набор из шести состояний (три крамерсовских дублета основного мультиплета ${}^6H_{5/2}$ иона Sm^{3+}), а именно $E_1 = 0 \text{ cm}^{-1}$, $E_2 = \Delta_0(T)$, $E_3 = E_4 = 115 \text{ cm}^{-1}$, $E_5 = E_6 = 270 \text{ cm}^{-1}$. Функция $\Delta_0(T)$ была построена из анализа температурного поведения всех спектральных линий. В частности, мы использовали линии, расщепляющиеся на четыре компоненты (см., например, линии 6566 и 8188 cm^{-1} на рис. 6, b и 6, d соответственно). Действительно, на спектрах при температуре 4 K наблюдаются две компоненты, соответствующие переходам, обозначенным сплошными стрелками на левой части схемы уровней для фазы AFM 2 (рис. 6, a). Линии, соответствующие переходам, обозначенным штриховыми стрелками, быстро вымерзают вследствие опустошения заселенности верхней компоненты расщепившегося основного крамерсовского дублета. Поэтому для вычисления величины Δ_0 мы использовали смещения основных компонент, считая расщепление „зеркально симметричным“. Полученная функция $\Delta_0(T)$ представлена на вставке к рис. 8.

В качестве небольшого отступления обратим внимание на тот факт, что две компоненты для обсуждаемых выше линий 6566 и 8188 cm^{-1} имеют разные интенсивности. Вопрос обоснования различия интенсивностей компонент расщепившейся линии был рассмотрен в работе [35]. Кратко, интенсивность конкретных переходов определяется матричными элементами. Оказывается, матричные элементы равны для пары переходов между состояниями „++“ и „--“, а также для пары „+-“ и „-+“ (см. схему рис. 6, a, на которой для наглядности данные пары переходов показаны разными цветами). Для

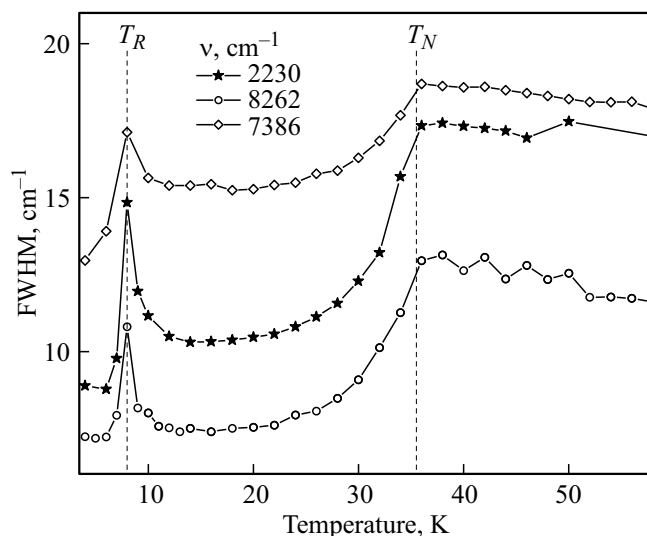


Рис. 7. Зависимость полуширины (FWHM) спектральных линий с энергиями 2230 , 7386 и 8262 cm^{-1} от температуры.

переходов „-+“ и „--“, соответствующих переходам с нижней компоненты расщепившегося основного крамерсовского дублета (невыверзающие линии), соотношение матричных элементов является произвольным, и это объясняет разность интенсивностей, наблюдаемую для компонент расщепившихся линий 6566 и 8188 cm^{-1} . Более того, данное рассуждение помогает объяснить температурное поведение линии 6666 cm^{-1} , которая ведет себя, казалось бы, странным образом: она смещается в сторону низких частот, единственная из всех изме-

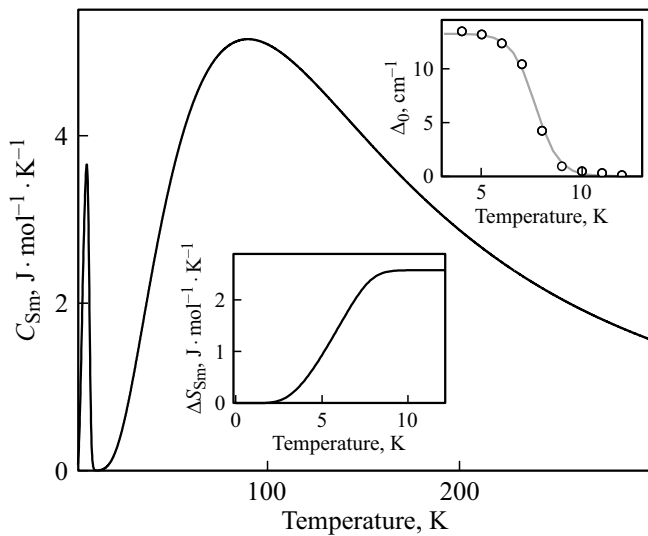


Рис. 8. Рассчитанный вклад самария C_{Sm} в теплоемкость $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. На вставках показаны температурные зависимости расщепления Δ_0 основного крамерсовского дублета иона Sm^{3+} и магнитной энтропии ΔS_{Sm} , связанной с самарием.

ренных линий. В данном случае расщепление верхнего крамерсовского дублета, участвующего в переходе, превышает расщепление основного дублета. Именно такой случай изображен на левой части схемы уровней для фазы AFM 2 (рис. 6, а). Компонента, соответствующая переходу „–““, при этом имеет меньшую частоту, чем нерасщепленная линия. Компонента, соответствующая переходу „+““, по-видимому, имеет очень маленькую интенсивность вследствие малости матричного элемента.

Результат расчета вклада самария в теплоемкость показан на рис. 8. Этот вклад явно делится на две пересекающиеся части. Низкотемпературная часть связана с расщеплением основного крамерсовского дублета, она ограничена по температуре в силу специфики функции $\Delta_0(T)$, которая практически зануляется при температурах выше T_R . Вторая часть вклада связана с возбужденными дублетами 115 и 270 cm^{-1} , и она становится заметной, только когда уровень 115 cm^{-1} начинает заселяться. Мы смогли также оценить вклад самария в магнитную энтропию, выделяющуюся во время спин-переориентационного перехода при температуре T_R (вставка к рис. 8). Вклад самария примерно равен $2.6\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, что составляет практически половину от величины энтропии ($5\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), полученной из экспериментальных данных по исследованию теплоемкости $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ [27].

Выводы

Проведено спектроскопическое исследование $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, самариевого структурного аналога минерала францисита, в широком спектральном

($2000\text{--}10\,000\text{ cm}^{-1}$) и температурном ($4\text{--}300\text{ K}$) диапазонах. Определена схема штарковских уровней иона Sm^{3+} в $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ для основного и нескольких возбужденных мультиплетов. Найдены энергии 40 штарковских уровней. Полученные данные необходимы для проведения расчетов в рамках теории кристаллического поля для нахождения волновых функций, которые позволят, в частности, рассчитать магнитные g -фактора, важные для интерпретации магнитных свойств. Данные по энергиям основного мультиплета важны для интерпретации термодинамических характеристик.

Изучено поведение линий поглощения при разных температурах. Расщепление крамерсовских дублетов однозначно свидетельствует о наличии двух фазовых переходов в соответствии с ранее опубликованной работой [27]. При температуре $T_N = 35\text{ K}$ происходит упорядочение медной магнитной подсистемы. При более низкой температуре $T_R \approx 8.5\text{ K}$ наблюдается еще один фазовый переход.

Температурное поведение расщепления основного крамерсовского дублета самария позволило сделать вывод о природе низкотемпературного перехода: он является спин-переориентационным переходом второго рода. Основной крамерсовский дублет иона Sm^{3+} расщепляется только при температурах ниже $T_R \approx 8.5\text{ K}$. Отсутствие расщепления в АФМ-фазе в температурном диапазоне $T_R < T < T_N$ может быть объяснено только тем фактом, что направление внутреннего магнитного поля, действующего на ион самария со стороны упорядоченной медной подсистемы, совпадает с направлением, вдоль которого магнитный g -фактор основного состояния самария минимален (имеет нулевое значение). В низкотемпературной АФМ-фазе при $T < T_R$ поле поворачивается к направлению, вдоль которого g -фактор максимален, и основной дублет самария расщепляется. В результате энергия основного состояния иона самария понижается, и система получает энергетический выигрыш. Таким образом, существенная анизотропия самария является причиной спин-переориентационного перехода.

Используя спектроскопические данные о температурных зависимостях энергий электронных состояний основного мультиплета самария, мы смогли рассчитать вклад самария в теплоемкость.

Финансирование работы

Работа С.А.К. (спектроскопические исследования) выполнена в ИСАН и поддержана РФФИ в рамках гранта № 19-02-00251, работа Е.С.К. (синтез соединений) выполнена в МГУ им. М.В. Ломоносова и поддержана РФФИ в рамках гранта № 19-33-60093 „Перспектива“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.Н. Попова, К.Н. Болдырев. УФН, **189** (3), 292 (2019). DOI: 10.3367/UFNr.2018.06.038413 [M.N. Popova, K.N. Boldyrev. Phys. Usp., **62** (3), 275 (2019). DOI: 10.3367/UFNe.2018.06.038413]
- [2] M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, L.N. Bezmaternykh. Phys. Rev. Lett., **102** (18), 187403 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.187403>
- [3] S.A. Klimin, A.B. Kuzmenko, M.N. Popova, B.Z. Malkin, I.V. Telegina. Phys. Rev. B, **82** (17), 174425 (2010). DOI: 10.1088/1742-6596/1389/1/012039
- [4] M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, L.N. Bezmaternykh. J. Phys.: Condens. Matter, **24**, 196002 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/196002>
- [5] M.N. Popova, S.A. Klimin, E.P. Chukalina, R.Z. Levitin, B.V. Mill, B.Z. Malkin, E. Antic-Fidancev. J. Alloys Compd., **380** (1–2), 84 (2004). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.032>
- [6] M.M. Markina, B.V. Mill, G. Pristáš, M. Marcin, S.A. Klimin, K.N. Boldyrev, M.N. Popova. J. Alloys Compd. **779**, 380 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.227>
- [7] E.A. Popova, S.A. Klimin, M.N. Popova, R. Klingeler, N. Tristan, B. Büchner, A.N. Vasiliev. J. Magn. Magn. Mat., **331**, 133 (2013). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.11.019>
- [8] M.A. Kashchenko, S.A. Klimin, A.M. Balbashov, M.N. Popova. Phys. Stat. Solidi RRL, **10** (6), 462 (2016). DOI: 10.1002/pssr.201600076
- [9] S.A. Klimin, A.S. Galkin, M.N. Popova. Phys. Lett. A, **376**, 1861 (2012), DOI: 10.1016/j.physleta.2012.03.013
- [10] M.N. Popova, S.A. Klimin, R. Troć, Z. Bukowski. Solid State Commun., **102** (1), 71 (1997). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(96\)00700-4](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(96)00700-4)
- [11] M.N. Popova. J. Alloys Compd. **275–277**, 142 (1998). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00292-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00292-8)
- [12] I.V. Paukov, M.N. Popova, B.V. Mill. Phys. Lett. A, **169** (4), 301 (1992). DOI: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(92\)90463-V](https://doi.org/10.1016/0375-9601(92)90463-V)
- [13] M.N. Popova, J. Magn. Magn. Mat., **321** (7), 716 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.033>
- [14] П.С. Бердонос, В.А. Долгих. ЖНХ, **53** (9), 1451 (2008). [P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh. J. Inorg. Chem., **53** (9), 1353 (2008). DOI: 10.1134/S0036023608090027].
- [15] A. Pring, B.M. Gatehouse, W.D. Birch. Amer. Miner., **75** (11–12), 1421 (1990).
- [16] P. Millet, V. Bastide, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, V. Gapon, Y. Ksari, A. Stepanov. J. Mater. Chem., **11** (4), 1152 (2001). DOI: 10.1039/b007920k
- [17] R. Becker, M. Johnsson. Solid State Sci., **7** (4), 375 (2005). DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2004.10.045
- [18] R. Berrigan, B.M. Gatehouse. Acta Crystallogr. C: Struct. Sci. Comm., **52**, 496 (1996). DOI: 10.1107/S0108270195014120
- [19] P.S. Berdonosov, E.S. Kuznetsova, V.A. Dolgikh. Crystals, **8** (4), 159 (2018). DOI: 10.3390/cryst8040159
- [20] Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев, Е.С. Кузнецова, П.С. Бердонос, С.А. Климин. Опт. и спектр., **130** (1), 49 (2022), принята в печать. [N.N. Novikova, V.A. Yakovlev, E.S. Kuznetsova, P.S. Berdonosov, S.A. Klimin. Opt. Spectr., **130** (1), 49(2022), accepted]
- [21] S.V. Krivovichev, G.L. Starova, S.K. Filatov. Miner. Magazine, **63** (2), 263 (1999). DOI: 10.1180/minmag.1999.063.2.12.
- [22] E.V. Nazarchuk, S.V. Krivovichev, O.Y. Pankratova, S.K. Filatov. Phys. Chem. Miner., **27**, 440 (2000). DOI: 10.1007/s002699900079
- [23] M. Pregelj, O. Zaharko, A. Gunther, A. Loidl, V. Tsurkan, S. Guerrero. Phys. Rev. B, **86** (14), 144409 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.144409
- [24] K.V. Zakharov, E.A. Zvereva, P.S. Berdonosov, E.S. Kuznetsova, V.A. Dolgikh, L. Clark, C. Black, P. Lightfoot, W. Kockelmann, Z.V. Pchelkina, S.V. Streltsov, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev. Phys. Rev. B, **90** (21), 214417 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.214417
- [25] M.M. Markina, K.V. Zakharov, E.A. Zvereva, R.S. Denisov, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, E.S. Kuznetsova, A.V. Olenev, A.N. Vasiliev. Phys. Chem. Minerals, **44** (4), 277 (2017). DOI: 10.1007/s00269-016-0855-0
- [26] K.V. Zakharov, E.A. Zvereva, E.S. Kuznetsova, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, M.M. Markina, A.V. Olenev, A.A. Shakin, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev. J. Alloys Compounds, **685**, 442 (2016). DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.05.213
- [27] K.V. Zakharov, E.A. Zvereva, M.M. Markina, M.I. Stratan, E.S. Kuznetsova, S.F. Dunaev, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, A.V. Olenev, S.A. Klimin, L.S. Mazaev, M.A. Kashchenko, M.A. Ahmed, A. Banerjee, S. Bandyopadhyay, A. Iqbal, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, A.N. Vasiliev. Phys. Rev. B, **94** (5), 054401 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.054401
- [28] M.M. Markina, K.V. Zakharov, E.A. Ovchenkov, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, E.S. Kuznetsova, A.V. Olenev, S.A. Klimin, M.A. Kashchenko, I.V. Budkin, I.V. Yatsyk, A.A. Demidov, E.A. Zvereva, A.N. Vasiliev. Phys. Rev. B, **96** (13), 134422 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.134422
- [29] S.A. Klimin, I.V. Budkin. EPJ Web of Conferences, **132**, 02010 (2017). DOI: 10.1051/epjconf/201713202010
- [30] М.М. Маркина, П.С. Бердонос, В.А. Долгих, К.В. Захаров, Е.С. Кузнецова, А.Н. Васильев. УФН, **191**, 358, (2021). DOI: 10.3367/UFNr.2020.05.038773 [M.M. Markina, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, K.V. Zakharov, E.S. Kuznetsova, A.N. Vasiliev. Phys. Usp., **64**, 344, (2021). DOI: 10.3367/UFNe.2020.05.038773]
- [31] С.А. Климин, П.С. Бердонос, Е.С. Кузнецова. Опт. и спектр., **129** (1), 46 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.01.50439.250-20 [S.A. Klimin, P.S. Berdonosov, E.S. Kuznetsova. Opt. Spectrosc., **129** (1), 47 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X21010094]
- [32] M.M. Markina, K.V. Zakharov, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, E.S. Kuznetsova, S.A. Klimin, O.B. Yumashev, A.N. Vasiliev. J. Magn. Magn. Mat., **492**, 165721 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165721>
- [33] S.A. Klimin, P.S. Berdonosov, E.S. Kuznetsova. Физика низких температур, **47**(12), 1119 (2021). [S.A. Klimin, P.S. Berdonosov, E.S. Kuznetsova., Low Temperature Physics, **47**(12), (2021)]
- [34] G.H. Dieke. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals (Inter Science, New York, 1969).
- [35] S.A. Klimin, A.S. Galkin, M.N. Popova, J. Alloys Compd., **625**, 193 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.129>