

Спектроскопические исследования хромового бората самария $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$

Е. А. Добрецова,* К. Н. Болдырев†
 Институт спектроскопии РАН.
 Россия, 142190, Москва,
 Троицк, ул. Физическая, д. 5.

В широком диапазоне температур проведено исследование оптических спектров, тепловых и магнитных свойств соединения $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$. Установлено, что $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ испытывает каскад фазовых переходов: при температурах $T_1 = 8,0 \pm 0,5$ К, $T_2 = 6,7 \pm 0,5$ К и $T_3 = 4,3 \pm 0,2$ К. Первые два перехода являются переходами второго рода и соответствуют, предположительно, вначале антиферромагнитному упорядочению подсистемы Cr^{3+} , а затем переходу кристалла в сегнетоэлектрическое состояние. Фазовый переход первого рода при температуре $4,2 \pm 0,2$ К соответствует, вероятнее всего, спин-переориентации магнитных моментов хрома.

PACS: 75.85.+t.

УДК: 537.9.

Ключевые слова: мультиферроики, фазовые переходы, редкоземельные бораты, штарковская структура, теплоемкость.

Редкоземельные (РЗ) бораты с общей формулой $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y, La-Lu}$; $M = \text{Al, Ga, Fe, Cr, Sc}$), имеют тригональную структуру типа хантита (пространственная группа $R\bar{3}2$ [1], а также моноклинные модификации $C2_1$ [2] и $C2$ [3]). Наиболее известными представителями этого семейства являются алюмобораты ($M = \text{Al}$). Они сочетают хорошие люминесцентные и ярко выраженные нелинейные оптические свойства, характеризуются малым концентрационным тушением, химической стойкостью, механической прочностью и относятся к материалам нового поколения для лазеров с самоудвоением частоты и самосмещением частот [4].

РЗ ферробораты $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, лишь сравнительно недавно полученные в виде больших монокристаллов хорошего оптического качества, обладают богатыми магнитными свойствами, что обусловлено наличием двух взаимодействующих магнитных подсистем (РЗ и железа). Кроме того, как было недавно установлено, РЗ ферробораты принадлежат к новому классу мультиферроиков [5–8]. В связи со сказанным, представляет интерес исследование боратов с другим магнитным ионом — хромом. В настоящий момент свойства РЗ хромовых боратов изучены мало. Рентгеноструктурные исследования и исследования в средней ИК области спектра показали, что структура этих соединений может описываться как тригональной пространственной группой $R\bar{3}2$, так и её моноклинной политипной модификацией $C2_1$ [9, 10].

Кристаллы самариевого хромового бората были получены методом спонтанной кристаллизации из растворов-расплавов на основе тримолибдата калия $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. Кристаллы тёмно-зелёного цвета, с чёткой огранкой, имели размер до 1 мм^3 . Регистрация спектров пропускания в широком спектральном и темпе-

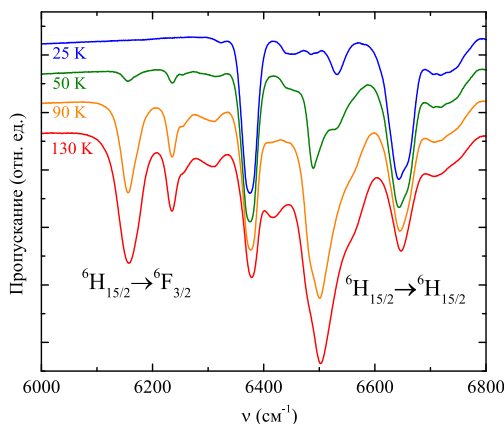


Рис. 1: Спектры пропускания соединения $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ в области переходов ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{1/2} + {}^6\text{F}_{3/2} + {}^6\text{H}_{15/2}$ при разных температурах

ратурном диапазоне проводилась на ориентированных монокристаллических образцах с использованием фурье-спектрометра Bruker IFS 125 HR. Исследуемые образцы охлаждались вплоть до температуры 3,5 К в оптическом криостате замкнутого гелиевого цикла Cryomech ST 403.

На рис. 1 изображены низкотемпературные спектры пропускания кристалла $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ в спектральной области $6000\text{--}6800 \text{ см}^{-1}$. Полная идентификация штарковской структуры иона Sm^{3+} в указанной области осложнена большим количеством близкорасположенных и широких линий поглощения иона Sm^{3+} (см. рис. 1). Кроме неоднородного уширения, значительный вклад в ширину линий должен давать однородное уширение из-за фоновой релаксации между близко расположенными электронными уровнями самария. По спектрам удалось установить, что первый возбуждённый штарковский уровень основного со-

*E-mail: elena-dobrecova@yandex.ru

†E-mail: kn.boldyrev@gmail.com

стояния ${}^6\text{H}_{15/2}$ имеет энергию 139 см^{-1} , второй — 215 см^{-1} .

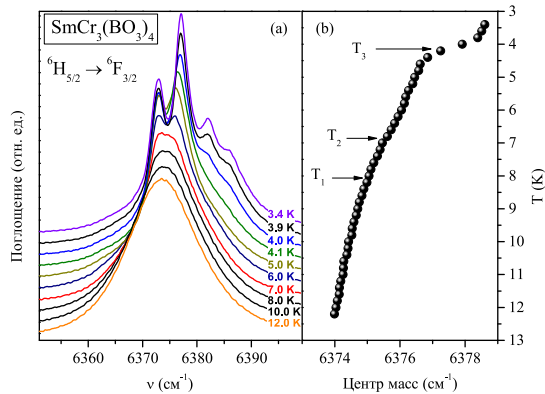


Рис. 2: Линия 1А в низкотемпературных спектрах поглощения монокристалла $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ при различных температурах

Ниже температуры $7,0\text{ К}$ наблюдается расщепления спектральных линий. На рис. 2 представлены низкотемпературные спектры поглощения, соответствующие переходу из основного состояния иона Sm^{3+} на нижний штарковский уровень мультиплета ${}^6\text{F}_{3/2} + {}^6\text{H}_{15/2}$. В отсутствие магнитного упорядочения в этой области при низких температурах имеется одна спектральная линия (как и в ферроборате самария $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [11], где общий вид спектра практически тождественен таковому для $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$). В магнитном поле такая линия должна расщепиться максимум на четыре компоненты, две из которых «вымерзают» при понижении температуры из-за опустошения верхней компоненты кramerсовского дублета.

Процесс уменьшения заселенности уровней при понижении температуры, описываемый распределением Больцмана, достаточно плавный. Однако с понижением температуры в районе температуры $4,4\text{--}4,0\text{ К}$ в спектрах поглощения наблюдается скачкообразное изменение характера расщепления многих спектральных линий, а также их сужение (см., например, спектры при температурах $4,1$ и $4,2$ на рис. 4).

Наличие скачкообразного изменения спектра в кри-

сталле $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$, характерных для фазового перехода первого рода, обусловлено, вероятно, спин-переориентацией магнитных моментов ионов Cr^{3+} (как это наблюдалось для подсистемы Fe^{3+} , например, в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [12] или $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [13]) или связано с магнитным упорядочением подсистемы ионов Sm^{3+} , а возможно, и с тем, и с другим одновременно.

Исследование температурной зависимости теплоемкости кристаллов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ позволило уточнить температуры и других фазовых переходов. При температуре ниже 10 К в теплоемкости наблюдается целая серия пиков (см. рис. 3). Пик при $4,3\text{ К}$ характерен для

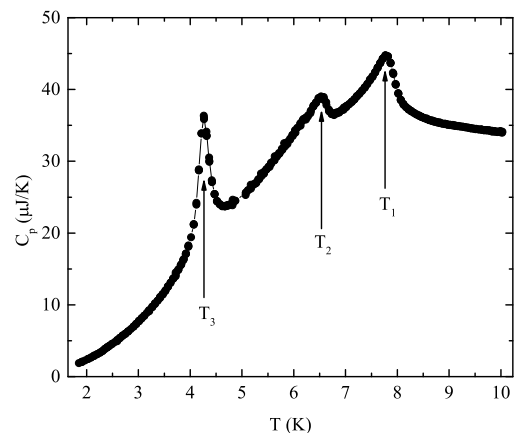


Рис. 3: Температурная зависимость теплоемкости $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$

фазового перехода первого рода. Особенности, наблюдаемые на температурной зависимости теплоемкости при $7,8\text{ К}$, а затем $6,7\text{ К}$ имеют характер фазовых переходов второго рода, которые соответствуют, предположительно, вначале антиферромагнитному упорядочению подсистемы Cr^{3+} , а затем переходу кристалла в сегнетоэлектрическое состояние.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых кандидатов (МК – 1700.2013.2).

- [1] *Leonyuk N.I., Leonyuk L.I.* Progr. Cryst. Growth Charact. **31**. P. 179. (1995).
- [2] *Belokoneva E.L., Simonov M.A., Pashkova A.V., Timchenko T.I., Belov N.V.* Soviet Physics Doklady. **25**. P. 948. (1980).
- [3] *Белоконева Е.Л., Пашкова А.В., Тимченко Т.П., Белов Н.В.* Докл. Акад. наук СССР. **261**, №2. С. 361. (1981).
- [4] *Jaque D.* J. of Alloys and Compounds. **323–324**. P. 312. (2001).
- [5] *Звездин А.К., Кротов С.С., Кадомцева А.М., Воробьев*

- Г.П., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Безматерных Л.Н., Попова Е.А.* Письма в ЖЭТФ. **81**. С. 272. (2005).
- [6] *Звездин А.К., Кротов С.С., Кадомцева А.М., Воробьев Г.П., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Безматерных Л.Н., Кувардин А.В., Попова Е.А.* Письма в ЖЭТФ. **83**. С. 509. (2006).
- [7] *Кадомцева А.М., Попова Ю.Ф., Воробьева Г.П., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Кузьменко А.М., Безматерных Л.Н.* Письма в ЖЭТФ. **87**. С. 45. (2008).
- [8] *Мухин А.А., Иванов В.Ю., Гудим И.А.* Письма

- в ЖЭТФ. **93**, № 5. С. 305. (2011).
- [9] Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю., Леонюк Н.И., Копорулина Е.В., Белоконева Е.Л. Журн. структ. хим. **49**, № 6. С. 1075. (2008).
- [10] Куражковская В.С., Добрецова Е.А., Боровикова Е.Ю., Мальцев В.В., Леонюк Н.И. Журн. структ. хим. **52**, № 4. С. 721. (2011).
- [11] Chukalina E.P., Popova M.N., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A. Phys. Lett. A. **374**, No 15–16. P. 1790. (2010).
- [12] Levitin R.Z., Popova E.A., Chtsherbov R.M., Vasiliev A.N., Fausti D., Bezmaternykh L.N. Письма в ЖЭТФ. **79**, No 9–10. С. 531. (2004).
- [13] Ritter C., Vorotynov A., Pankrats A., Petrakovskii G., Temerov V., Gudim I., Szymczak R. J. Phys.: Condens. Matter. **20**. P. 365209. (2008).

Spectroscopic studies of samarium chromium borate $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$

E. A. Dobretsova^a, K. N. Boldyrev^b

Institute for spectroscopy RAS. Moscow, Troitsk 142190, Russia
E-mail: ^aelena-dobrecova@yandex.ru, ^bkn.boldyrev@gmail.com

The optical spectra, thermal and magnetic properties of the compound $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ were investigated in a wide temperature range. A series of phase transitions at temperatures of $T_1 = 8,0 \pm 0,5$ K, $T_2 = 6,7 \pm 0,5$ K and $T_3 = 4,3 \pm 0,2$ K. were found. First two transitions at the temperatures T_1 and T_2 are second order phase transitions and, most likely, correspond to antiferromagnetic ordering of subsystem Cr^{3+} and, then, crystal transition to the ferroelectric state. First-order phase transition at a temperature of $4,2 \pm 0,2$ K most likely corresponds to the spin- reorientation of the chromium magnetic moments.

PACS:75.85.+t.

Keywords: multiferroics, phase transition, rare-earth borates, stark structure, thermal capacity.

Сведения об авторах

1. Добрецова Елена Анатольевна — инженер, аспирант; тел.: (495) 734-02-35, e-mail: elena-dobrecova@yandex.ru.
2. Болдырев Кирилл Николаевич — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; тел.: (495) 734-02-35, e-mail: kn.boldyrev@gmail.com.