

**СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

УДК 534.34

**СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ КРИСТАЛЛА $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$:
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ**

© 2016 г. Д. А. Ерофеев^{*,**}, Е. П. Чукалина^{*}, Л. Н. Безматерных^{***},
И. А. Гудим^{***}, М. Н. Попова^{*}

^{*}Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

^{**}Московский физико-технический институт (Государственный университет),
141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

^{***}Институт физики им. Л.В.Киренского Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

E-mail: popova@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 07.09.2015 г.

Методом оптической фурье-спектроскопии зарегистрированы спектры пропускания монокристаллов мультиферроика $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в диапазоне температур 1.7–423 К, в поляризованном свете, в спектральной области 500–10000 см^{-1} , с разрешением до 0.1 см^{-1} . По появлению новой фононной моды 976 см^{-1} зарегистрирован структурный фазовый переход I рода, близкий к переходу II рода, при $T_c = 360$ К. Обсуждены причины существенных различий в значениях T_c для разных образцов ферробората гольмия. По температурным изменениям в спектрах f – f -переходов в ионе Ho^{3+} исследованы два магнитных фазовых перехода: магнитное упорядочение в легкоплоскостную структуру как фазовый переход II рода при $T_N = 39$ К и спин-переориентация от плоскости ab к оси c как фазовый переход I рода при $T_{SR} = 4.7 \pm 0.2$ К. Показано, что примесь эрбия в количестве 1 ат. % понижает температуру спин-переориентационного перехода до $T_{SR} = 4.0$ К.

DOI: 10.7868/S003040341604005X

ВВЕДЕНИЕ

Комплексное исследование магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств ферробората гольмия $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [1] позволило отнести это соединение к мультиферроикам, так же как и многие другие представители семейства редкоземельных (РЗ) ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ ($R = \text{Y, La, Pr-Er}$). Мультиферроиками называют вещества, в которых сосуществуют, по меньшей мере, два параметра порядка из нескольких – электрического, магнитного, упругого и др. Взаимодействие между различными подсистемами дает возможность управлять, например, магнитными свойствами мультиферроиков с помощью электрического поля, и наоборот, это представляет интерес для применений. РЗ ферробораты демонстрируют большое разнообразие магнитных, магнитоэлектрических, магнитодиэлектрических, структурных свойств в зависимости от элемента R в формуле $R\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$. Очевидно, что для объяснения этих свойств важно знать электронную структуру РЗ иона в кристаллическом поле ферробората и прежде всего структуру основного состояния. В наших предыдущих работах по спектроскопическим данным были построены схемы штарковских уровней РЗ ионов и с их по-

мощью найдены физически обоснованные наборы параметров кристаллического поля для ферроборатов неодима [2], празеодима [3], самария [4], тербия [5], что дало полную информацию о РЗ подсистеме и уже было использовано в работах [6, 7] для построения квантовой теории магнитоэлектрических явлений. Первые три из названных соединений не имеют структурного фазового перехода, что облегчает интерпретацию оптических спектров. Ферроборат тербия претерпевает структурный фазовый переход, но его спектр достаточно простой. Ферроборат гольмия, которому посвящена настоящая работа, характеризуется тремя фазовыми переходами и очень богатым и сложным спектром. Поэтому представляется целесообразным поэтапное изучение его спектроскопических свойств. В настоящей работе впервые представлены спектры высокого разрешения в области f – f -переходов в монокристалле $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ и изучено их изменение при фазовых переходах. Вместе с исследованием инфракрасного (ИК) колебательного спектра поглощения это дало возможность провести исчерпывающее спектроскопическое исследование фазовых переходов в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ФЕРРОБОРАТА ГОЛЬМИЯ

R3 ферробораты кристаллизуются в тригональной сингонии (пространственная группа симметрии $R32$), их свойства в значительной степени определяются R3 ионом. Характерной особенностью кристаллической структуры соединений $RFe_3(BO_3)_4$ являются взаимно независимые винтовые цепочки соединенных гранями октаэдров FeO_6 , ориентированные вдоль оси c . Ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$, у которых радиус иона R^{3+} меньше радиуса Sm^{3+} , испытывают структурный фазовый переход при температурах T_c от 88 ($R = Eu$) до ~445 К ($R = Y$) [8]. Рентгеноструктурный анализ низкотемпературной фазы $GdFe_3(BO_3)_4$ показал, что она характеризуется тригональной пространственной группой $P3_121$ [9]. Для атомов железа появляются две неэквивалентные позиции: Fe(2) с точечной группой симметрии C_2 (как и при $T > T_c$) и Fe(1) с симметрией C_1 , а симметрия позиции ионов гольмия понижается с D_3 до C_2 [9]. Последующее сравнительное исследование спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в монокристаллах $RFe_3(BO_3)_4$, $R = Gd, Tb, Er, Y$, позволило утверждать, что все эти соединения претерпевают структурный фазовый переход $R32 \rightarrow P3_121$ [10]. Исследование спектров КРС в монокристаллах $HoFe_3(BO_3)_4$ [11, 12] показало, что и в этом соединении имеет место структурный фазовый переход $R32 \rightarrow P3_121$. Его температура $T_c \approx 366$ К была определена по температурной зависимости частоты квазямягкой моды, появляющейся, как и в других ферроборатах со структурным фазовым переходом [10, 13], ниже T_c . Это значение T_c существенно отличается от значения $T_c = 427$ К, полученного в работе [8] по измерениям теплоемкости порошковых образцов ферробората гольмия, полученных методом твердофазного синтеза. Авторы работы [11] указывают, что причина такого расхождения неясна. В работе [14] по исследованию ИК спектров поглощения растолченных в порошок монокристаллов $HoFe_3(BO_3)_4$, запрессованных вместе с КВг в таблетки, сообщается о появлении ниже ~355 К новой фононной моды на частоте 976 см^{-1} , однако значение температуры T_c не названо. Одна из задач настоящей работы – определить температуру структурного фазового перехода в монокристалле $HoFe_3(BO_3)_4$ другим спектроскопическим методом.

В области температур от 22 (для $R = La$) до 40 К (для $R = Er$) происходит трехмерное антиферромагнитное упорядочение Fe-подсистемы ферроборатов [8, 15]. При этом R3 подсистема оказывается подмагниченной вследствие f - d -взаимодействия. В зависимости от одноионной анизотропии

R^{3+} иона магнитные моменты железа либо ориентируются вдоль кристаллографической оси c , либо лежат в плоскости ab кристалла [16]. Ферроборат гольмия антиферромагнитно упорядочивается в легкоплоскостную магнитную структуру при $T_N \approx 39$ К [15, 17, 18]. По данным работ [15, 18], при дальнейшем понижении температуры до ~5 К магнитные моменты железа переориентируются из плоскости ab к оси c – имеет место спин-переориентационный фазовый переход первого рода. Отметим, что спин-переориентационный переход наблюдался еще в одном соединении из семейства R3 ферроборатов, а именно в $GdFe_3(BO_3)_4$ при $T_{SR} = 9$ К [13, 19].

Исследование магнитоэлектрических свойств ферробората гольмия [1, 20] показало, что электрическая поляризация достигает значительных величин: 200 ($H \parallel a$) – 300 ($H \parallel b$) мкКл/м² в магнитных полях более 100 кЭ [1], что, однако, заметно меньше, чем в ферроборатах неодима (400 мкКл/м² [21]) и самария (500 мкКл/м² [22]). Это указывает на зависимость магнитоэлектрических эффектов от электронной структуры R3 иона [1]. Интересно, что в изоструктурном ферроборату гольмия алюмоборате гольмия $HoAl_3(BO_3)_4$, в котором нет магнитного порядка, по крайней мере, вплоть до температуры 1.7 К, наблюдается рекордная для мультиферроиков электрическая поляризация ~3600 мкКл/м² при температуре 5 К в поле 70 кЭ [23].

Ферроборат гольмия наряду с ферроборатом самария демонстрирует на порядок большую по сравнению с другими ферроборатами спонтанную поляризацию: 60–90 мкКл/м² в зависимости от направления в кристалле [20, 24]. В отличие от $SmFe_3(BO_3)_4$, где спонтанная поляризация регистрируется уже при температуре магнитного фазового перехода, в $HoFe_3(BO_3)_4$ она появляется при существенно меньшей температуре $T \approx 25$ К [20, 24].

В ферроборате гольмия наблюдался гигантский спонтанный магнитоэлектрический эффект в области температур $T_{SR} < T < T_N$ [20]. В то время как для $GdFe_3(BO_3)_4$ максимальное изменение диэлектрической проницаемости ϵ_a ниже T_N составляет ~0.7% (по отношению к значению при T_N) [10, 25], а для $TbFe_3(BO_3)_4$ ~2.5% [26], для $HoFe_3(BO_3)_4$ эта величина равна почти 100% [20]. Таким образом, спин-решеточное взаимодействие в ферроборате гольмия на два порядка сильнее, чем в ферроборатах гадолиния и тербия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Монокристаллы $HoFe_3(BO_3)_4$ и $HoFe_3(BO_3)_4 : Er$ (1 ат. %) были выращены из раствора-расплава по методике, описанной в работе [27]. Выращенные

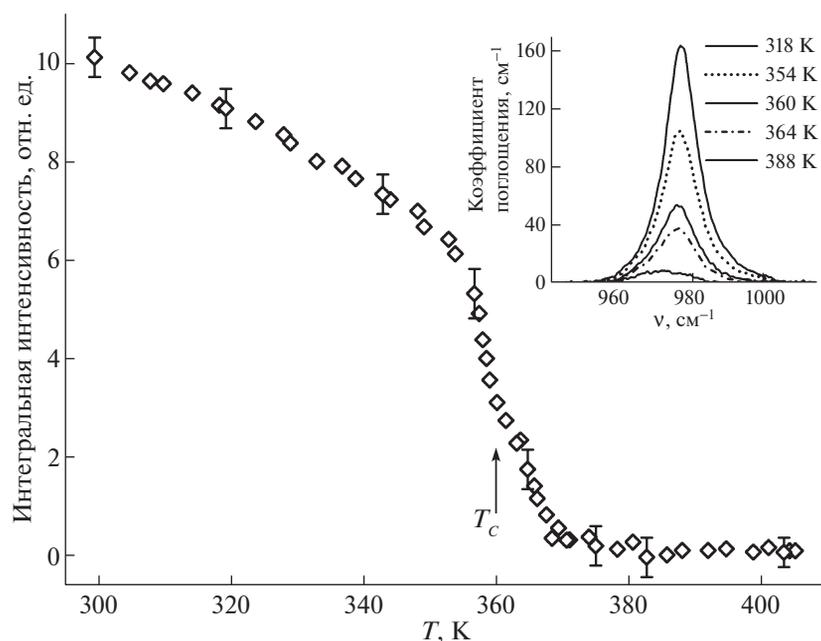


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности фона 976 см^{-1} , появляющегося ниже температуры структурного фазового перехода T_c . На вставке приведен этот фон в спектрах поглощения в π -поляризации при разных температурах.

монокристаллы с размерами порядка $3 \times 3 \times 1$ мм имели хорошее оптическое качество, характерную для ферроборатов зеленую окраску и естественную огранку. Из кристаллов были вырезаны ориентированные пластинки, которые шлифовались до толщины 0.1 мм и полировались. Ориентация образцов проводилась по габитусу и поляризационным методом. Спектры пропускания ориентированных монокристаллов $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были зарегистрированы на фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125HR в спектральной области 500–10000 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 или в оптическом заливном гелиевом криостате с откачкой паров гелия при температурах вплоть до 1.7 К. Для измерений в области температур 300–423 К использовалась специальная нагревательная приставка 2216e фирмы Bruker. Температура стабилизировалась с помощью термоконтроллера Scientific Instruments 9700 с точностью ± 0.05 К при температурах ниже 70 К и ± 0.1 К при температурах выше 70 К. Нагревание образца выше комнатной температуры осуществлялось в непре-

рывном режиме. Спектры пропускания монокристалла $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$: Er (1 ат. %) в области перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ в ионах Er^{3+} зарегистрированы при температурах от 1.7 до 5 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Структурный фазовый переход

Индикатором структурных изменений в кристаллах является прежде всего температурное поведение фононных мод. Согласно теоретико-групповому анализу, выполненному в работе [10], новая фононная мода 976 см^{-1} , появляющаяся ниже T_c в ИК спектрах [14], – это мода E , соответствующая внутренним колебаниям ν_4 BO_3 -групп. Как следует из рентгеноструктурных данных [9], именно в треугольниках BO_3 наблюдаются наибольшие смещения атомов при структурном фазовом переходе. На рис. 1 показана температурная зависимость интенсивности этой моды. Из этой зависимости следует значение $T_c = 360$ К для температуры структурного фазового перехода в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Разница в значениях T_c для порошковых образцов, полученных методом твердофазного синтеза, и монокристаллов, выращенных раствором-расплавным методом, обусловлена, по-видимому, тем, что в процессе роста в кристалл входят элементы из флюса $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ – висмут и молибден [28]. Большой радиус иона висмута увеличивает постоянную решетки и, поскольку, как

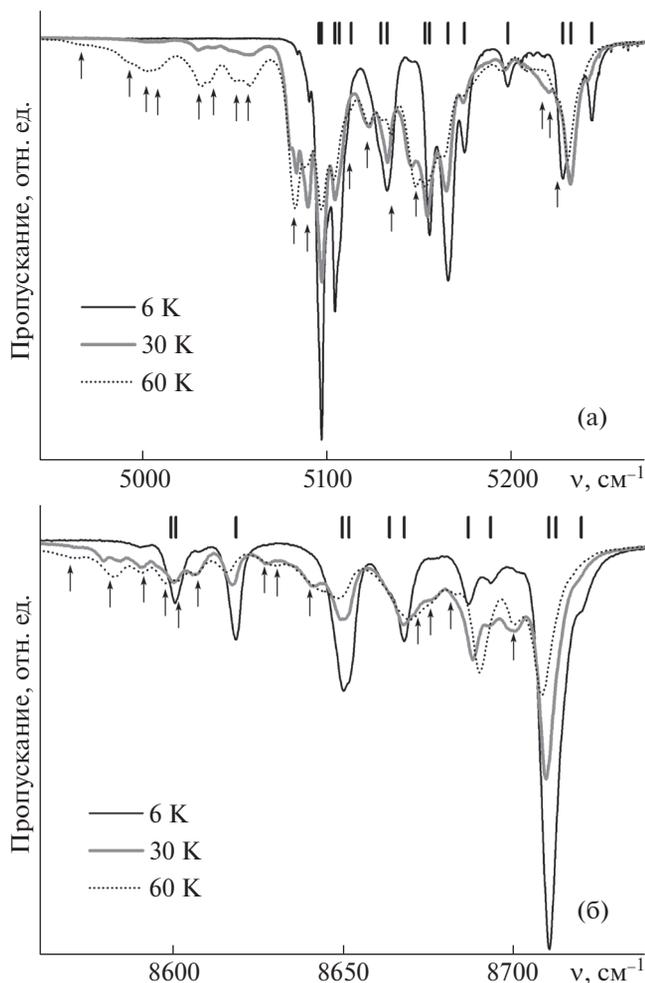


Рис. 2. Спектры пропускания кристалла $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в α -поляризации при разных температурах в области переходов: (а) ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$, (б) ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$. ν – волновое число. Вертикальными отрезками указано положение спектральных линий, соответствующих переходам с основного уровня иона Ho^{3+} , при температуре $T_N > 6 \text{ K} > T_{SR}$. Стрелки указывают на линии, относящиеся к переходам с возбужденных штарковских уровней основного мультиплета 5I_8 .

было экспериментально установлено, температура перехода обратно пропорциональна этой величине [8], T_c понижается. Этот эффект должен быть особенно заметен для РЗ ферроборатов с малым ионным радиусом, к которым относится $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Характер температурной зависимости рис. 1 свидетельствует о том, что структурный переход в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ – это фазовый переход первого рода, близкий к переходу второго рода [10]. Гистерезис на температурной зависимости интенсивности фона на 976 cm^{-1} при нагревании и охлаждении образца обнаружить не удалось. Это, скорее всего, говорит о его малой величине, по крайней

мере, меньше 0.2 K . Для сравнения величина гистерезиса составляет 0.35 K для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и 0.2 K для $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [10]. Следует также отметить, что в ферроборате гольмия структурный переход растянут на $\sim 10 \text{ K}$ в отличие от ферроборатов гадолиния и тербия, где эта величина составляет $< 0.02 \text{ K}$ для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\sim 0.2 \text{ K}$ для $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$. По-видимому, такие различия связаны с неоднородным вхождением примесей из флюса в кристалл.

Структурный фазовый переход сказывается и на электронном спектре f - f -переходов в ионе Ho^{3+} из-за изменения кристаллического поля (КП), приводящего к сдвигу и/или расщеплению штарковских уровней. В области температур $T > T_c$ симметрия позиции иона Ho^{3+} описывается точечной группой D_3 , КП такой симметрии расщепляет $(2J + 1)$ -кратно вырожденные уровни ${}^{2S+1}L_J$ свободного иона с четным числом электронов (Ho^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+}) на синглеты Γ_1 и Γ_2 и дублеты Γ_3 . При $T < T_c$ симметрия позиции иона Ho^{3+} понижается до C_2 , при этом дублеты расщепляются. Соответствующее расщепление спектральных линий при $T_c = 59 \text{ K}$ было зарегистрировано в оптических спектрах кристалла $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [29]. Структурный фазовый переход в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T_c = 192 \text{ K}$ был зафиксирован по сдвигу спектральной линии f - f -перехода [5]. Поскольку для $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ температура T_c выше комнатной, спектральные линии сильно уширены, соседние линии в чрезвычайно богатом спектре накладываются друг на друга. Поэтому, хотя и наблюдаются скачкообразные изменения положений и интенсивностей линий в оптическом спектре при нагревании кристалла $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ выше комнатной температуры, провести однозначную интерпретацию этих изменений затруднительно. Тем не менее оптические спектры высокого разрешения дают информацию о низкотемпературных магнитных фазовых переходах.

2. Спектры высокого разрешения в области f - f -переходов в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Рисунок 2 демонстрирует спектр пропускания монокристалла $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в α -поляризации при различных температурах $T < T_c$ (т.е. в структурной фазе $P3_121$) в областях переходов ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_{7,6}$ в ионе Ho^{3+} . Спектральные линии при понижении температуры сужаются. Интенсивность линий, соответствующих переходам из основного состояния, растет при понижении температуры, а интенсивность линий, которые начинаются с возбужденных штарковских уровней основного мультиплета 5I_8 , уменьшается (на рис. 2 эти линии обозначены стрелками). Выше температуры

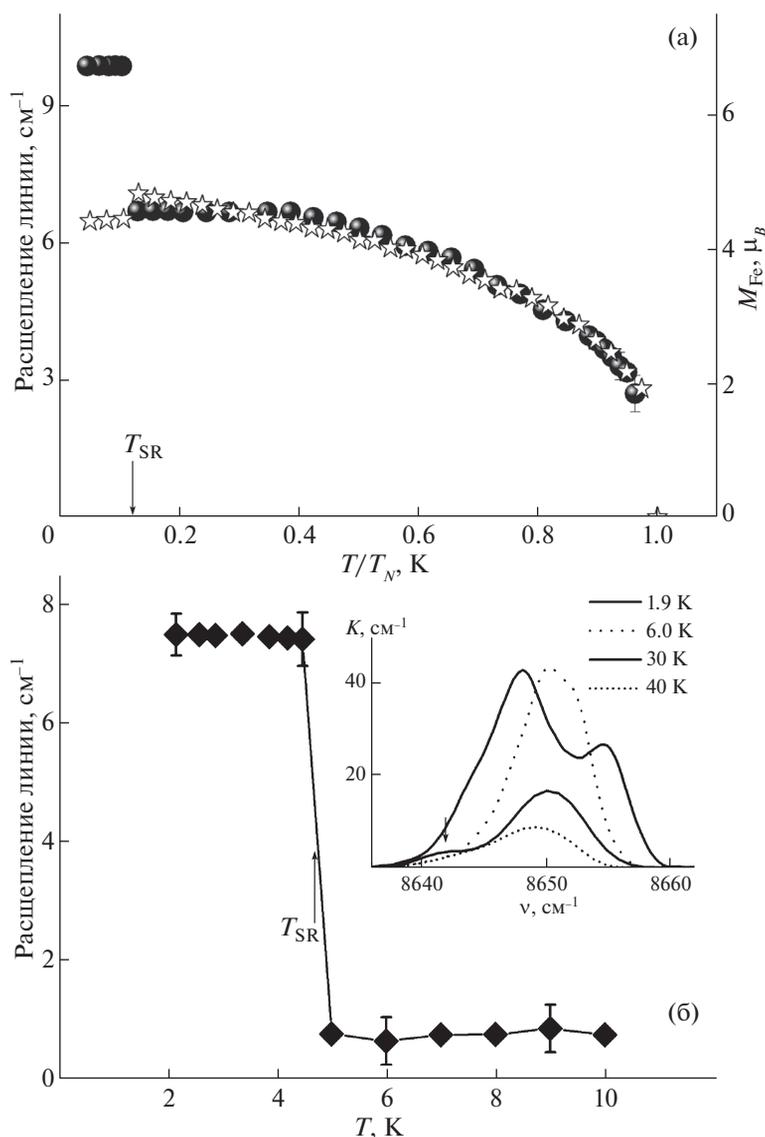


Рис. 3. Температурные зависимости расщепления квазидублетов в спектре $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. (а) Расщепление линии 8689 см^{-1} (шарики). Для сравнения приведена температурная зависимость магнитных моментов ионов Fe^{3+} согласно нейтронным данным [18] (звездочки). По оси абсцисс дана нормированная температура T/T_N ($T_N = 38 \text{ К}$ [18]; $T_N = 39 \text{ К}$ по нашим данным). (б) Расщепление квазидублета $\sim 8649 \text{ см}^{-1}$ в области температур вблизи спин-переориентационного перехода. На вставке показана эта линия при разных температурах. K – коэффициент поглощения. Короткая стрелка указывает на линию, соответствующую переходу с первого возбужденного штарковского уровня основного мультиплета 5I_8 .

T_c структурного фазового перехода в структурной фазе $R32$ интересующие нас уровни Ho^{3+} следующим образом расщеплены в КП симметрии D_3 : $^5I_8 = 3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 6\Gamma_3$; $^5I_7 = 2\Gamma_1 + 3\Gamma_2 + 5\Gamma_3$; $^5I_6 = 3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 4\Gamma_3$. В низкотемпературной фазе $R321$ вырождение снимается полностью, и уровень с данным значением J расщепляется на $2J + 1$ штарковских подуровня. Таким образом, в спектре перехода $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ при достаточно низкой температуре должны присутствовать 15 линий, а в

спектре перехода $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$ – 13 линий. Как видно из рис. 2, линий гораздо меньше. Можно предположить, что, во-первых, дублеты Γ_3 высокотемпературной фазы не сильно расщепляются в низкотемпературной и, во-вторых, случайно имеются близко расположенные уровни различной симметрии. Действительно, видно, что при низкой температуре (6 К) некоторые линии имеют структуру. Руководствуясь этими соображениями и учитывая также спектры в π - и σ -поляризациях

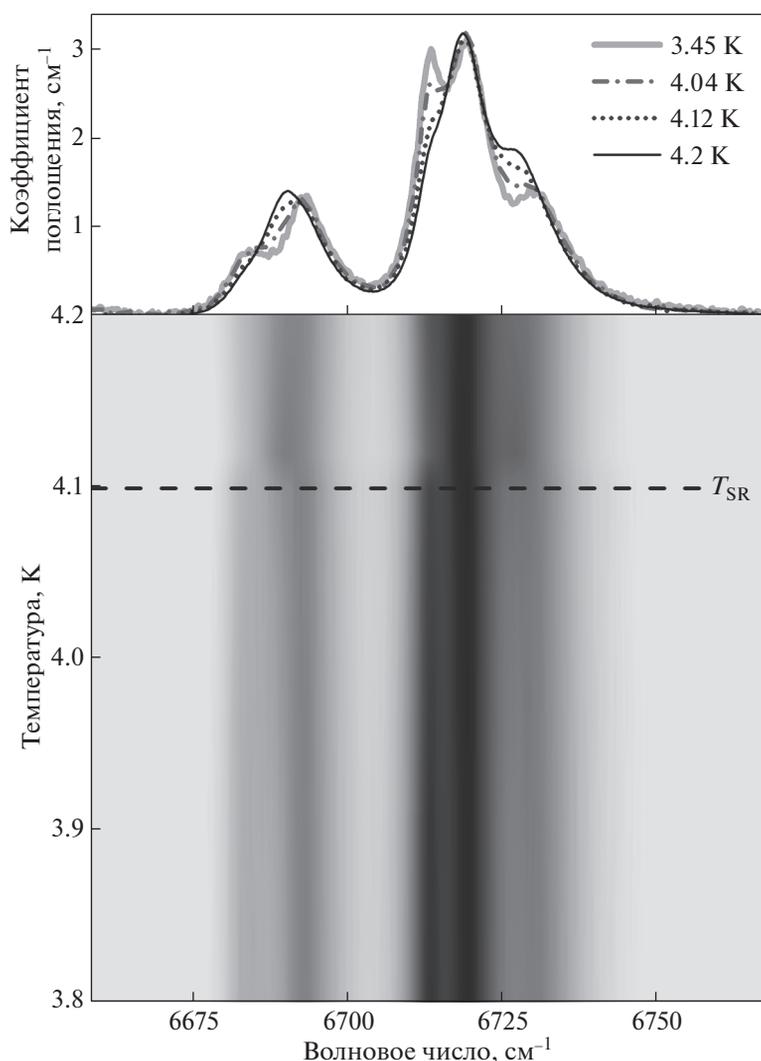


Рис. 4. Спектры поглощения кристалла $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1 ат. %) в области перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ в ионах Er^{3+} при нескольких температурах вблизи T_{SR} и в виде карты интенсивностей в координатах волновое число – температура.

(которые отличаются в соответствии с правилами отбора [5]), мы определили положения уровней в штарковских мультиплетах 5I_7 и 5I_6 при $T = 6$ К. Они показаны вертикальными отрезками на рис. 2.

3. Магнитное упорядочение и спин-переориентационный переход

При $T_N = 39$ К происходит антиферромагнитное упорядочение в подсистеме железа в легкоплоскостную магнитную структуру [17, 18], при этом спектральные линии зондового иона эрбия в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ расщепляются вследствие снятия крамерсовского вырождения [17]. В случае некрамерсовского иона гольмия в позиции с симметрией C_2 (структурная фаза $P3_121$, $T < T_C$) внутреннее магнитное поле, появляющееся при магнит-

ном упорядочении в кристалле, расщепляет случайные квазидублеты и сдвигает синглетные уровни (рис. 2). Примером расщепления квазидублета, состоящего из двух близких синглетных уровней Γ_1 и Γ_2 , может служить температурное поведение линии 8696.7 cm^{-1} (положение указано при $T = 60$ К, когда расщепление дублета еще не разрешается, см. рис. 2б), приведенное на рис. 3а. Расстояние между компонентами квазидублета, как видно из рис. 3а, примерно пропорционально магнитному моменту ионов железа M_{Fe} [18]. Упорядоченная магнитная подсистема железа создает эффективное магнитное поле, пропорциональное M_{Fe} , действующее на ионы Ho^{3+} и вызывающее зеемановское расщепление квазидублета. Подобного рода расщепление основного квазидублета иона Tb^{3+} в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ наблюдалось на-

Температуры магнитного упорядочения T_N и спин-переориентационного перехода T_{SR} и величины обменного расщепления основного состояния (Δ_0) зондового иона Er^{3+} в $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Er}$ (1 ат. %) и в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Er}$ (1 ат. %)

Ферроборат	T , К		Δ_0 , см^{-1}	
	T_N	T_{SR}	$T > T_{SR}$	$T < T_{SR}$
$\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Er}$ (1 ат. %)	37 [16]	7.5 [16]	5.5 [16]	1.9 [16]
$\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Er}$ (1 ат. %)	39 [17]	4.0	5.9 [17]	2.5

ми ранее [5, 16]. Тот факт, что не все линии в спектре пропускания $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ расщепляются при $T < T_N$, свидетельствует о том, что основное состояние иона Ho^{3+} в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ является синглетным.

Дальнейшее понижение температуры кристалла $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ от T_N до T_{SR} приводит к дополнительному фазовому переходу первого рода, при котором магнитные моменты ионов железа переориентируются из ab -плоскости к оси c [18]. В спектрах кристалла $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в узкой области температур наблюдается скачкообразное изменение характеристик спектральных линий, в частности резкое изменение величины расщеплений квазидублетов (рис. 3). Отсюда с хорошей точностью определяется температура спин-переориентационного перехода: $T_{SR} = 4.7 \pm 0.2$ К, что согласуется с данными работы [18].

Ранее в работе [17] мы исследовали магнитную структуру ферробората гольмия методом эрбиевого спектроскопического зонда, по расщеплению крамерсовских дублетов иона Er^{3+} , введенного в кристалл $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в концентрации 1 ат. %. Проведя измерения спектров кристалла $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Er}$ (1 ат. %) при температурах 4.2–300 К, мы нашли, что при температуре 39 К происходит упорядочение в легкоплоскостную магнитную структуру, однако не зарегистрировали спин-переориентационный переход. Чтобы выяснить причину этого, в настоящей работе мы провели исследование спектров кристалла $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Er}$ (1 ат. %) при температурах ниже 4.2 К. На рис. 4 показаны линии в спектре поглощения в высокочастотной области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ в ионах Er^{3+} при температурах ниже 4.2 К. Видно, что в узком температурном интервале от 4.2 до 3.45 К происходит резкое изменение формы линий, причем в диапазоне температур $4.0 < T < 4.2$ К наблюдается суперпозиция спектров “высокотемпературной” и “низкотемпературной” магнитных фаз (рис. 4). Сосуществование двух фаз характерно для спин-переориентационных

переходов первого рода [30]. Анализ спектра эрбия [16, 17] в ферроборате $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Er}$ (1 ат. %) позволил найти расщепления основного состояния иона Ho^{3+} в высокотемпературной и низкотемпературной магнитных фазах, они приведены в таблице. Сравнение с соответствующими значениями для ферробората гадолиния [16, 17] показывает, что ниже температуры $T_{SR} = 4.0$ К реализуется легкоосная структура. Таким образом, в кристалле $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ с добавкой эрбия в количестве 1 ат. % температура спин-переориентационного перехода понижается до $T_{SR} = 4.0$ К (вместо 4.7 К в чистом кристалле). Для сравнения, температура спин-переориентационного перехода в $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ понижается от $T_{SR} = 9$ К в чистом кристалле [13, 19] до $T_{SR} = 7.5$ К в $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Er}$ (1 ат. %) [17]. Причиной этого является анизотропия иона эрбия. Как видно из таблицы, энергия основного состояния Er^{3+} в легкоплоскостной фазе ферроборатов ниже, чем в легкоосной.

ВЫВОДЫ

В работе впервые зарегистрированы спектры высокого разрешения (до 0.1 см^{-1}) монокристаллов мультиферроика $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в области $f-f$ -переходов в ионе Ho^{3+} в широком диапазоне температур (1.7–423 К). По расщеплению квазидублетов в спектрах гольмия зарегистрированы два магнитных фазовых перехода: магнитное упорядочение в легкоплоскостную структуру как фазовый переход II рода при $T_N = 39$ К и спин-переориентационный от плоскости ab к оси c как фазовый переход I рода при $T_{SR} = 4.7 \pm 0.2$ К. Показано, что примесь эрбия в количестве 1 ат. % понижает температуру спин-переориентационного перехода до $T_{SR} = 4.0$ К, поскольку одноионная анизотропия иона Er^{3+} способствует магнитному упорядочению в плоскости ab .

По изменению спектра в области внутренних колебаний $\nu_4 \text{VO}_3$ -групп зарегистрирован структурный фазовый переход I рода, близкий к переходу II рода, при $T_c = 360$ К. Заметим, что рентгеноструктурные данные [9] указывают на наибольшие смещения атомов при структурном фазовом переходе именно в группах VO_3 . В работах, выполненных на разных образцах ферробората гольмия, сообщались существенно различающиеся значения для T_c : для порошковых образцов, полученных методом твердофазного синтеза, зарегистрирована температура $T_c = 427$ К, в то время как для монокристаллов, выращенных раствор-расплавным методом, $T_c = 360$ – 366 К. Естественным объяснением этого, на наш взгляд, является вхождение примесей из флюса в кристалл при его росте, зависящее от технологии. В настоящей работе описан механизм изменения T_c .

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 14-12-01033.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кадомяцева А.М., Воробьев Г.П., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Звездин А.К., Гудим И.А., Темеров В.Л., Безматерных Л.Н.* // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. № 5. С. 930.
2. *Popova M.N., Chukalina E.P., Stanislavchuk T.N., Malkin B.Z., Zakirov A.R., Antic-Fidancev E., Popova E.A., Bezmaternykh L.N., Temerov V.L.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 18. P. 180417.
3. *Popova M.N., Stanislavchuk T.N., Malkin B.Z., Bezmaternykh L.N.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 19. P. 195101.
4. *Попова М.Н., Чукалина Е.П., Малкин Б.З., Ерофеев Д.А., Безматерных Л.Н., Гудим И.А.* // ЖЭТФ. 2014. Т. 145. № 1. С. 128.
5. *Popova M.N., Stanislavchuk T.N., Malkin B.Z., Bezmaternykh L.N.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. № 19. P. 196002.
6. *Popov A.I., Plokhov D.I., Zvezdin A.K.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. № 2. P. 024413.
7. *Костюченко Н.В., Попов А.И., Звездин А.К.* // ФТТ. 2012. Т. 54. № 8. С. 1493.
8. *Hinatsu Y., Doi Y., Ito K., Wakeshima M., Alemi A.* // J. Solid State Chem. 2003. V. 172. № 2. P. 438.
9. *Klimin S.A., Fausti D., Meetsma A., Bezmaternykh L.N., van Loosdrecht P.H.M., Palstra T.T.M.* // Acta Cryst. B. 2005. V. 61. № 5. P. 481.
10. *Fausti D., Nugroho A., van Loosdrecht P., Klimin S.A., Popova M.N., Bezmaternykh L.N.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 2. P. 024403.
11. *Зиненко В.И., Павловский М.С., Крылов А.С., Гудим И.А., Еремин Е.В.* // ЖЭТФ. 2013. Т. 144. № 6(12). С. 1174.
12. *Krylov A.S., Sofronova S.N., Gudim I.A., Vtyurin A.N.* // Solid State Commun. 2013. V. 174. P. 26.
13. *Levitin R.Z., Popova E.A., Chisherbov R.M., Vasiliev A.N., Popova M.N., Chukalina E.P., Klimin S.A., van Loosdrecht P.H.M., Fausti D., Bezmaternykh L.N.* // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. № 9. С. 531.
14. *Sofronova S.N., Gerasimova Yu.V., Vtyurin A.N., Gudim I.A., Shestakov N.P., Ivanenko A.A.* // Vibrational Spectroscopy. 2014. V. 72. P. 20.
15. *Pankrats A., Petrakovskii G., Kartashev A., Eremin E., Temerov V.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. № 43. P. 436001.
16. *Popova M.N., Chukalina E.P., Stanislavchuk T.N., Bezmaternykh L.N.* // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2006. V. 300. № 1. P. 440.
17. *Stanislavchuk T.N., Chukalina E.P., Popova M.N., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A.* // Phys. Lett. A. 2007. V. 368. № 5. P. 408.
18. *Ritter C., Vorotynov A., Pankrats A., Petrakovskii G., Temerov V., Gudim I., Szymczak R.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. № 36. P. 365209.
19. *Balaeu A.D., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A., Temerov V.L., Ovchinnikov S.G., Kharlamova S.A.* // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2003. V. 258–259. P. 532.
20. *Chaudhury R.P., Yen F., Lorenz B., Sun Y.Y., Bezmaternykh L.N., Temerov V.L., Chu C.W.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 10. P. 104424.
21. *Звездин А.К., Воробьев Г.П., Кадомяцева А.М., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Безматерных Л.Н., Кувардин А.В., Попова Е.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. № 11. С. 600.
22. *Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Кадомяцева А.М., Воробьев Г.П., Звездин А.К., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Гудим И.А.* // ЖЭТФ. 2010. Т. 138. № 2 (8). С. 226.
23. *Liang K.C., Chaudhury R.P., Lorenz B., Sun Y.Y., Bezmaternykh L.N., Temerov V.L., Chu C.W.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. № 18. P. 180417.
24. *Кадомяцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Кротов С.С., Камилов К.И., Иванов В.Ю., Мухин А.А., Звездин А.К., Кузьменко А.М., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Темеров В.Л.* // Физика низких температур. 2010. Т. 36. № 6. С. 640.
25. *Yen F., Lorenz B., Sun Y.Y., Chu C.W., Bezmaternykh L.N., Vasiliev A.N.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 5. P. 054435.
26. *Adem U., Wang L., Fausti D., Schottenhamel W., van Loosdrecht P.H.M., Vasiliev A., Bezmaternykh L.N., Buchner B., Hess C., Klingeler R.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. № 6. P. 064406.
27. *Bezmaternykh L.N., Temerov V.L., Gudim I.A., Stolbovaya N.A.* // Crystall. Rep. 2005. V. 50. Suppl. 1. P. 97.
28. *Popova M.N., Boldyrev K.N., Petit P.O., Viana B., Bezmaternykh L.N.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. № 45. P. 455210.
29. *Popova M.N.* // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2009. V. 321. № 7. P. 716.
30. *Белов К.П., Звездин А.К., Кадомяцева А.М., Левитин Р.З.* Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979. 317 с.