

Магнитный круговой дихроизм и поглощение кристалла $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в области f – f переходов

$${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2 \text{ и } {}^5F_3$$

А.В. Малаховский, В.В. Соколов, И.А. Гудим

Институт физики им. Л.В. Киренского, Федеральный исследовательский центр КНЦ СО РАН

Красноярск, 660036, Россия

E-mail: malakha@iph.krasn.ru

Статья поступила в редакцию 13 декабря 2019 г., опубликована онлайн 26 мая 2020 г.

Измерены спектры магнитного кругового дихроизма (МКД) и поглощения мультиферроика $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в области f – f переходов ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2$ и 5F_3 при $T = 90$ К. Спектры поглощения разложены на компоненты лоренцевой формы, и получены интенсивности переходов. С помощью спектров МКД и поглощения определены зеемановские расщепления некоторых переходов. Спектры МКД и зеемановские расщепления теоретически проанализированы в приближении $|J, \pm M_j\rangle$ волновых функций свободного атома с использованием концепции кристаллического квантового числа. Выявлена особенность применения этой концепции к ионам с целым моментом и предложена модификация концепции. Обнаружены аномально интенсивные вибронные повторения электронных переходов из возбужденных подуровней основного мультиплетта.

Ключевые слова: магнитный круговой дихроизм, f – f переходы, редкоземельный ферроборат.

1. Введение

Кристалл $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$, также как и большинство ферроборатов, относится к мультиферроикам [1,2]. Он имеет структуру хангита с тригональной симметрией $P3_121$ (D_3^4), которая переходит в симметрию $R32$ при температуре выше 360 К для монокристаллов, выращенных из раствора в расплаве [3]. Локальная симметрия иона гольмия: D_3 в пространственной группе $R32$ и C_2 в группе $P3_121$. Кристалл $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ становится антиферромагнетиком типа «легкая плоскость» при $T = 38$ К [4]. При понижении температуры до 4,7 К происходит спин-реориентационный переход в легкоосную фазу [4,5].

Спектры поглощения $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в инфракрасной области 500 – 10000 cm^{-1} изучены в [3]. Спектры f – f переходов в области 8500 – 24500 cm^{-1} в широком температурном диапазоне, включающем реориентационный переход, изучены в работе [6], в функции от магнитного поля — в [7].

Магнитный круговой дихроизм (МКД) состоит из парамагнитной и диамагнитной частей. Температурная зависимость парамагнитного МКД f – f переходов от

клоняется от закона Кюри–Вейса [8–10], что обусловлено природой разрешения f – f переходов. Диамагнитный МКД вызван зеемановским расщеплением переходов и позволяет экспериментально определить эти расщепления, когда они непосредственно не видны [11–13]. Работа посвящена изучению диамагнитного эффекта в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$. В интерпретации этого эффекта в ионе гольмия с целым моментом обнаружили некоторые особенности по сравнению с ионами с полужелтым моментом.

2. Методика эксперимента

Монокристалл $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ выращивался из раствора-расплава на основе тримолибдата висмута с нестехиометрическим составом кристаллообразующих оксидов, технология подробно описана в работе [6]. Постоянные решетки $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$: $a = 9,53067(5)$ Å, $c = 7,55527(6)$ Å [5]. Элементарная ячейка содержит три формульные единицы. Ионы гольмия занимают позиции только одного типа, они расположены в центре тригональных призм симметрии C_2 , состоящих из шести ионов кислорода. Октаэдры FeO_6 соединены общими ребрами так, что образуются геликоидальные цепи, которые

проходят параллельно оси C_3 и являются независимыми друг от друга.

Измерения спектров поглощения проводили по двухлучевой методике с использованием автоматизированного спектрофотометра, разработанного на основе дифракционного монохроматора ДФС-8. Оптическая ширина щели (спектральное разрешение) составляла $0,2 \text{ \AA}$. Спектры поглощения измерены при распространении света перпендикулярно к оси C_3 кристалла для электрического вектора \mathbf{E} световой волны, параллельного (π -спектр) и перпендикулярного (σ -спектр) оси C_3 , и при распространении света вдоль оси C_3 (α -спектр). Спектры поглощения, измеренные в σ - и α -поляризациях, совпадают друг с другом в пределах погрешности эксперимента. Это означает, что поглощение имеет электродипольный характер.

Спектры магнитного кругового дихроизма (МКД) получены при распространении света вдоль оси C_3 кристалла. Магнитное поле величиной 5 кЭ также было направлено вдоль оси C_3 . Круговой дихроизм измерялся с использованием модуляции поляризации световой волны с помощью пьезоэлектрического модулятора [10]. МКД был получен как полуразность круговых дихроизмов в противоположных магнитных полях. Естественный круговой дихроизм в этом случае исключен. Чувствительность при измерении кругового дихроизма составляла 10^{-4} , спектральное разрешение было таким, как и для спектров поглощения. Образец помещали в проточный азотный криостат. Точность измерения температуры составляла примерно 1 К . Толщина образцов $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ равнялась $0,19 \text{ мм}$.

3. Результаты

Поляризованные спектры поглощения и МКД полос поглощения $^5I_8 \rightarrow ^5F_3$ и 5F_2 при 90 К представлены на рис. 1 и рис. 2. Спектры поглощения разложены на

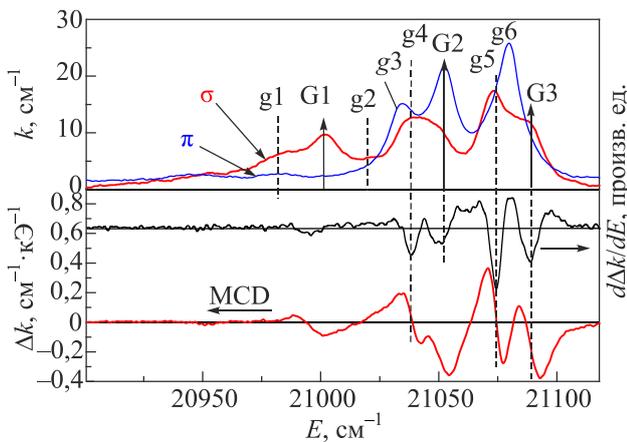


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Поляризованные спектры поглощения (k), магнитного кругового дихроизма (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода $^5I_8 \rightarrow ^5F_2$ (G) при температуре 90 К .

компоненты формы Лоренца, и определены их интенсивности (см. табл. 1). Прописные буквы на рис. 1, рис. 2 и в табл. 1 обозначают переходы из основного состояния, строчные буквы обозначают переходы из верхних подуровней основного мультиплета или вибронные переходы. Ионы гольмия в кристалле $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ расположены в позициях с симметрией C_2 . Однако количество компонент расщепления спектров поглощения и их поляризация в первом приближении хорошо описываются в рамках симметрии D_3 , а иногда и в кубической симметрии [6]. Поэтому переходы как из основного, так и из возбужденных подуровней основного мультиплета идентифицированы на основании поляризации переходов с использованием правил отбора в симметрии D_3 (табл. 2).

МКД дублета в магнитном поле, направленном вдоль распространения света, определяется выражением

$$\Delta k = k_{m+} \phi(\omega, \omega_0 + \Delta\omega_0) - k_{m-} \phi(\omega, \omega_0 - \Delta\omega_0), \quad (1)$$

здесь k_{m+} и k_{m-} — амплитуды (+) и (-) поляризованных по кругу линий поглощения; ϕ являются функциями формы (+) и (-) поляризованных линий. Если зеемановское расщепление $\Delta\omega_0$ намного меньше ширины линии, тогда

$$\Delta k = k_m c \phi(\omega, \omega_0) + k_m \Delta\omega_0 \partial \phi(\omega, \omega_0) / \partial \omega_0, \quad (2)$$

где $k_m = k_{m+} + k_{m-}$ амплитуда линии, не расщепленной магнитным полем и $c = (k_{m+} - k_{m-}) / k_m$. Первое слагаемое в (2) является парамагнитным МКД, а второе — диамагнитным МКД. Тонкая структура спектров МКД (рис. 1 и рис. 2) обусловлена диамагнитным эффектом. Интеграл спектра МКД по мультиpletу дает интегральный парамагнитный МКД мультиплета (интеграл от диамагнитной части, очевидно, равен нулю).

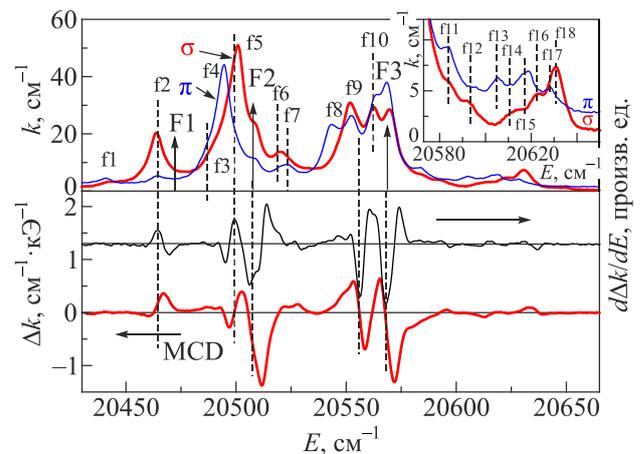


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Поляризованные спектры поглощения (k), магнитного кругового дихроизма (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода $^5I_8 \rightarrow ^5F_3$ (F) при температуре 90 К .

Таблица 1. Энергии уровней и переходов (E), интенсивности переходов в π и σ поляризациях (I_π, I_σ) и измеренные экспериментально изменения фактора Ланде вдоль оси C_3 при переходе (Δg_C). Символы π и σ в соответствующих колонках (I_π, I_σ) означают, что линии с данной поляризацией очень слабые и их интенсивность не определена

Мультиплеты	Уровни, переходы	E , см^{-1}	I_π , см^{-2}	I_σ , см^{-2}	Δg_C
5I_8 (Gr)	Gr1 (E_1)	0			
	Gr2 (A)	8–9			
	Gr3 (A)	14			
	Gr4 (A)	16–17			
	Gr5 (E)	20–21			
	Gr6 (A)	46–48			
	Gr7 (A)	52–58			
	Gr8 (A)	68–70			
5F_3 (F)	F1 (A_2)	20472	0	σ	?
	F2 ($E_2 + A$)	20509	56	50	–45
	F3 ($E_1 + A$)	20570	308	254	–12,3
	f1 (Gr8→F2)	20441	32	46	?
	f2 (Gr6→F2)	20464	36,3	239	+ 4,5
	f3 (Gr5→F2)	20488	120	126	?
	f4 (Gr8→F1 + 90)	20494	426	0	0
	f5 (Gr2→F2)	20500	0	739	+ 1,8
	f6 (Gr6→F3)	20521	26	154	?
	f7 (Gr8→F1 + 120)	20524	38	0	0
	f8 (Gr3→F1 + 85)	20543	197	0	0
	f9 (Gr5→F3)	20550	203	430	?
	f10 (Gr2→F3)	20562	249	213	?
	f11 (Gr3→F2 + 84)	20584	45	46	?
	f12 (F2 + 84)	20593	9	17	(–)
	f13 (Gr6→F3 + 82)	20605	25,3	0	(–)
	f14 (Gr5→F2 + 122)	20610	π	24	(+)
	f15 (Gr4→F2 + 124)	20617	20	0	?
f16 (Gr8→F3 + 120)	20622	0	37	(+)	
f17 (F2 + 119)	20628	17	35	?	
f18 (Gr5→F3 + 82)	20631	0	39	(–)	
5F_2 (G)	G1 (A_1)	21002	0	178	
	G2 (E_2)	21052	346	55	(–)
	G3 (E_1)	21090	19	102	–10,1
	g1 (Gr8→G2)	20983	0	167	
	g2 (Gr8→G3)	21020	0	30	
	g3 (Gr6→G1 + 79)	21034	241	0	0
	g4 (Gr4→G2)	21038	0	207	(–)
	g5 (Gr4→G3)	21073	0	266	–4,1
g6 (Gr6→G1 + 125)	21080	325	0	0	

Примечание: Симметрии состояний или идентификация переходов из верхних состояний основного мультиплета показаны в табл. 1 в скобках.

Таблица 2. Правила отбора для электродипольных переходов в симметрии D_3

	A_1	A_2	E
A_1	–	π	$\sigma(\alpha)$
A_2	π	–	$\sigma(\alpha)$
E	$\sigma(\alpha)$	$\sigma(\alpha)$	$\pi, \sigma(\alpha)$

Диамгнитный МКД отдельных линий не всегда спектрально разрешен. Однако можно определить знаки диамгнитного МКД ($\Delta\omega_0$) с помощью первой производной от МКД. Для МКД, записанного в виде (1), можно показать [8], что знаки экстремумов функции $\partial\Delta k/\partial\omega$ в положениях линий поглощения дают знаки диамгнитного эффекта ($\Delta\omega_0$). Таким образом, находим знаки диамгнитных эффектов переходов из эксперименталь-

ных спектров МКД (рис. 1, рис. 2, табл. 1). Очевидно, что чисто π -поляризованные линии не имеют МКД.

Если спектры переходов хорошо разрешены, можно найти значение зеемановского расщепления $\Delta\omega_0$, используя спектры поглощения и МКД. Согласно работе [8] для линии поглощения лоренцевой формы (как в нашем случае) это:

$$\Delta\omega_0 = 2 \frac{\Delta k_{dm}}{k_m} |\omega_m - \omega_0|. \quad (3)$$

Здесь Δk_{dm} и ω_m — величина и положение экстремумов диамагнитной линии МКД соответственно, k_m — амплитуда поглощения α -линии. Экспериментальные изменения фактора Ланде Δg_C при переходах (табл. 1) найдены по зеемановскому расщеплению переходов в магнитном поле, направленном вдоль оси C_3 кристаллов, из соотношения

$$2\hbar\Delta\omega_0 = \mu_B H \Delta g_C. \quad (4)$$

4. Обсуждение

Основное состояние иона гольмия 5I_8 при переходе к кубической и далее тригональной симметрии трансформируется следующим образом:

$$\begin{aligned} ^5I_8 (J=8) &\rightarrow A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_2 \rightarrow \\ &\rightarrow A_1 + 2E + 2(A_1+E) + 2(A_2+E). \end{aligned} \quad (5)$$

Правила отбора (табл. 2) позволяют анализировать линейную поляризацию переходов, но не круговую поляризацию в магнитном поле. Такая возможность предоставляется концепцией кристаллического квантового числа для электронных состояний в кристаллах с осевой симметрией, предложенной в [14]. В тригональных кристаллах для состояний с целым моментом кристаллическое квантовое число μ имеет значения: $\mu = 0, +1, -1$. Кроме того, электронные состояния в одноосных кристаллах могут быть описаны в первом приближении волновыми функциями $|J, \pm M_J\rangle$ свободного атома. Между значениями μ , M_J и неприводимыми представлениями состояний существует следующее соответствие [14]:

$$M_J = 0 \quad \pm 1 \quad \pm 2 \quad (\pm 3)_{1,2} \quad \pm 4 \quad \pm 5 \quad (\pm 6)_{1,2} \quad \pm 7 \quad \pm 8 \quad (6)$$

$$\mu = 0 \quad \pm 1 \quad \mp 1 \quad 0 \quad \pm 1 \quad \mp 1 \quad 0 \quad \pm 1 \quad \mp 1 \quad (7)$$

$$A_1 \quad E_1 \quad E_2 \quad A_1, A_2 \quad E_1 \quad E_2 \quad A_1, A_2 \quad E_1 \quad E_2 \quad (8)$$

Дублеты E_1 и E_2 отличаются знаками μ . Состояния типа $(\pm M_J)_{1,2}$ имеют вид $|+M_J\rangle \pm |-M_J\rangle$. Проекция M_J определяет расщепление состояния в магнитном поле. Соответственно, фактор Ланде g_{CM} дублета $\pm M_J$ в приближении $|J, \pm M_J\rangle$ волновых функций равен:

$$g_{CM} = 2gM_J, \quad (9)$$

где g — фактор Ланде свободного иона (табл. 3). Тогда можно теоретически оценить изменения фактора Ланде Δg_{CM} при переходах между состояниями, что проделано в кристаллах с полужелтыми моментами редкоземельных ионов [8,12]. Для ряда переходов получено достаточно хорошее соответствие между теорией и экспериментом, но наблюдались переходы, в которых эксперимент и теория различались даже в знаке эффекта.

В [14] приведены правила отбора для числа μ в кристаллах, аналогичные правилам для числа M_J в свободных ионах. В частности, для электродипольных переходов:

$$\Delta\mu = \pm 1 \text{ соответствует } \mp \text{ круговой поляризации и } \sigma\text{-поляризованным волнам,} \quad (10)$$

$$\Delta\mu = 0 \text{ соответствует } \pi\text{-поляризованным волнам.}$$

Для линейно поляризованных волн эти правила отбора совпадают с правилами табл. 2. Правила отбора (10) позволили предсказать величину и знак целого ряда $f-f$ переходов в ионах Er^{3+} с полужелтым моментом [12].

Другая ситуация наблюдается в ионах с целочисленными моментами (см. диаграмму на рис. 3). σ -поляризованные (и, соответственно, поляризованные по кругу) переходы $E-E$ запрещены в соответствии с правилами отбора (10), что противоречит эксперименту и правилам отбора по симметрии (табл. 2). Таким образом, можно сделать вывод, что правила отбора (10) для μ не являются строгими. Правила отбора типа (10) являются строгими только для M_J . Например, переход $M_J = \pm 1 \rightarrow \rightarrow M_J = \pm 4$ запрещен. Однако в кристаллах перемешиваются состояния с разными M_J , но одинаковыми μ .

Таблица 3. Факторы Ланде состояний (g_{CM}) вдоль оси C_3 в приближении функций $|J, \pm M_J\rangle$ свободного атома

Симм.	$A_1(A_2)$	E_1	E_2	A_1, A_2	E_1	E_2	A_1, A_2	E_1	E_2
M_J	0	1	2	$(\pm 3)_{1,2}$	4	5	$(\pm 6)_{1,2}$	7	8
5I_8 (Gr)	0	2,5	5	0	10	12,5	0	17,5	20
5F_3 (F)	0	2,5	5	0					
5F_2 (G)	0	2	4						

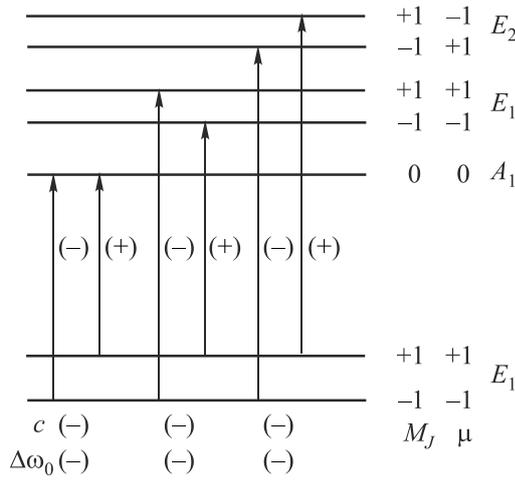


Рис. 3. Диаграмма основных типов переходов и их поляризаций в ионе с целыми моментами при учете модифицированных правил отбора (11).

В частности, если к состоянию $M_J = \pm 4$ будет применено состояние $M_J = \pm 2$, то рассматриваемый переход будет частично разрешен. Таким образом, расщепление состояний и переходов в магнитном поле определяется основной частью волновой функции типа $|J, \pm M_J\rangle$ с $M_J = M_{\text{eff}}$, а поляризация и интенсивность перехода определяются примесями, вызванными кристаллическим полем. Нечетная часть кристаллического поля перемешивает состояния с различной четностью, частично разрешая $f-f$ переходы по четности. Четная часть кристаллического поля перемешивает состояния с различными M_J , обеспечивая разрешение по M_J . Таким образом, можно объяснить случаи, когда экспериментальное значение зеемановского расщепления совпадает с теоретически предсказанным, а знак противоположен.

Исходя из необходимости совпадения правил отбора для электронных переходов между состояниями, характеризующимися кристаллическим квантовым числом μ и неприводимыми представлениями, можно предложить вместо (10) следующие правила отбора для μ , подходящие как для состояний с целыми, так и с полуцелыми моментами:

$$\Delta\mu = \pm 1, \pm 2 \text{ соответствует } \mp \text{ круговой поляризации и } \sigma\text{-поляризованным волнам,} \quad (11)$$

$\Delta\mu = 0$ переход соответствует π -поляризованным волнам или запрещен (табл. 2).

Диаграмма на рис. 3 создана на основе правил отбора (11). Из приведенного выше рассмотрения ясно, что правила отбора (10) и (11) не являются строгими, но позволяют качественно оценить ситуацию. На рис. 3 видно, что значения зеемановского расщепления переходов $E_1 \rightarrow E_1$ и $E_2 \rightarrow E_2$ равны сумме расщеплений основного и возбужденного состояний. Величина зеемановского расщепления переходов $E_1 \leftrightarrow E_2$ представляет

Таблица 4. Знаки зеемановских расщеплений переходов. Первые знаки для переходов $E_1 \leftrightarrow E_2$ относятся к случаю, когда расщепление основного состояния больше, чем расщепление возбужденного состояния. Абсолютная величина расщепления переходов $E_1 \rightarrow E_1$ и $E_2 \rightarrow E_2$ равна сумме расщеплений основного и возбужденного состояний, для переходов $E_1 \leftrightarrow E_2$ эта величина равна их разности

	A	E_1	E_2
$A \rightarrow$	0	(-)	(+)
$E_1 \rightarrow$	(-)	(-)	(-,+)
$E_2 \rightarrow$	(+)	(+,-)	(+)

собой разность расщеплений основного и возбужденного состояний, а его знак зависит от соотношения между величинами зеемановского расщепления основного и возбужденного состояний. На основании диаграмм, которые аналогичны приведенным на рис. 3, получаем значения для знаков зеемановского расщепления всех типов переходов табл. 4. Первые знаки для переходов $E_1 \leftrightarrow E_2$ относятся к случаям, когда расщепление основного состояния больше, чем расщепление возбужденного состояния.

4.1. Переход ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2$ (G-полоса)

Поляризованные спектры поглощения и МКД G-полосы представлены на рис. 1. Возбужденное 5F_2 состояние расщепляется в кубическом и тригональном полях следующим образом:

$${}^5F_2 (J = 2) \rightarrow T_2 + E \rightarrow A_1 + E + E. \quad (12)$$

G1 G2 G3

Соответствие между состояниями в тригональном поле и состояниями в приближении функций $|J, \pm M_J\rangle$ легко увидеть из (6)–(8), ограничившись $M_J = 2$. Расщепление переходов G2 и G3 вследствие понижения симметрии до C_2 с трудом обнаруживается даже при 2 К [15]. Основной мультиплет 5I_8 имеет $g = 1,25$. В соответствии с [4] ион гольмия в кристалле $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет магнитный момент $m = gM_J = 5\mu_B$ при $T = 2$ К. В таком случае $M_J = 4$, и из (6)–(8) следует, что основное состояние имеет симметрию E_1 и $g_{CM} = 2gM_J = 10$. Согласно данным табл. 3 и табл. 4 переходы в E-состояния G2 и G3 (E_1 и E_2) должны иметь отрицательные зеемановские расщепления, что и наблюдается в эксперименте (табл. 1).

Стоит обратить особое внимание на чисто π -поляризованные линии g3 и g6. Согласно правилам отбора (табл. 2) это переходы типа $A_1 \leftrightarrow A_2$, т.е. переходы из какого-то возбужденного состояния. По симметрии это могли быть переходы в состояние G1 (A_1), однако их энергии меньше энергии G1. Остается предположить, что имеют место электронно-колебательные переходы $\text{Grb}(A_1) \rightarrow \text{G1}(A_1) + \text{Vibr}$ с участием колебаний A_2 с энергиями 79 и 125 cm^{-1} (табл. 1). Возбужденные состояния

Заключення

Измерены спектры магнітного кругового дихроїзма (МКД) і поглинання мультиферроїка $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в області $f-f$ переходів $^5I_8 \rightarrow ^5F_2$ і 5F_3 при температурі 90 К. Спектри поглинання розкладені на компоненти лоренцової форми, і отримані інтенсивності переходів. С допомогою спектрів МКД і поглинання визначені зеемановські розщеплення переходів, хорошо разрешенні спектрально. Спектри МКД і зеемановські розщеплення теоретично проаналізовані в приближенні $|J, \pm M_J\rangle$ хвильових функцій вільного атома з використанням концепції кристалічного квантового числа. Обнаружено, що правила відбору для кристалічного квантового числа μ , які хорошо согласувались з правилами відбору по симетрії для іонів з напівцелым моментом, противоречат їм для іонів з целым моментом. Предложена модифікація правил відбору для числа μ , которая устранила это противоречие. С помощью модифицированной концепции теоретически вычислены зеемановские расщепления некоторых переходов, которые удовлетворительно согласуются с экспериментально полученными величинами, что подтверждает правомочность данной концепции. Обнаружены аномально интенсивные вибронные спутники электронных переходов из возбужденных подуровней основного мультиплета, при этом сами электронные переходы не наблюдаются. Это соответствует centrosymmetrichnoy локальной симметрии в исходных состояниях и вибронному разрешению $f-f$ переходов по четности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ грант № 19-02-00034, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта: № 19-42-240003 «Влияние локального окружения на магнитооптические свойства $f-f$ переходов в редкоземельных алюмоборатах и ферроборатах».

1. R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, and C.W. Chu, *Phys. Rev. B* **80**, 104424 (2009).
2. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров, *ФНТ* **36**, 640 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 511 (2010)].
3. D.A. Erofeev, E.P. Chukalina, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, and M.N. Popova, *Opt. Spektrosk.* **120**, 558 (2016).
4. C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, and R. Szymczak, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 365209 (2008).

5. A. Pankrats, G. Petrakovskii, A. Kartashev, E. Eremin, and V. Temerov, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 436001 (2009).
6. A.V. Malakhovskii, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, and I.A. Gudim, *Fiz. Nizk. Temp.* **43**, 764 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 610 (2017)].
7. A.V. Malakhovskii, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, and I.A. Gudim, *Phys. Rev. B* **96**, 224430 (2017).
8. A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, A. Yu. Strokova, and I.A. Gudim, *Phys. Rev. B* **88**, 075103 (2013).
9. A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, V.V. Sokolov, T.V. Kutsak, V.S. Bondarev, and I.A. Gudim, *J. Magn. Magn. Mater.* **384**, 255 (2015).
10. V.V. Sokolov, A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, and I.A. Gudim, *Opt. Mater.* **94**, 35 (2019).
11. A.V. Malakhovskii, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.L. Sukhachev, and I.A. Gudim, *J. Alloys Compd.* **542**, 157 (2012).
12. A.V. Malakhovskii, V.V. Sokolov, and I.A. Gudim, *J. Alloys Compd.* **698**, 364 (2017).
13. A.V. Malakhovskii, V.V. Sokolov, and I.A. Gudim, *J. Magn. Magn. Mater.* **465**, 700 (2018).
14. М.А. Ельяшевич, *Спектры редких земель*. ГИТТЛ, Москва (1953).
15. A.V. Malakhovskii, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, and I.A. Gudim, *J. Magn. Magn. Mater.* **476**, 177 (2019).
16. V.I. Zinenko, M.S. Pavlovskii, A.S. Krylov, I.A. Gudim, and E.V. Eremin, *J. Exp. Theor. Phys.* **117**, 1032 (2013) [*ZhETF* **144**, 1174 (2013)].

Магнітний круговий дихроїзм та поглинання кристала $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в області $f-f$ переходів $^5I_8 \rightarrow ^5F_2$ і 5F_3

О.В. Малаховський, В.В. Соколов, І.А. Гудім

Виміряно спектри магнітного кругового дихроїзму (МКД) та поглинання мультиферроїка $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в області $f-f$ переходів $^5I_8 \rightarrow ^5F_2$ і 5F_3 при $T = 90$ К. Спектри поглинання розкладено на компоненти лоренцової форми, та отримано інтенсивності переходів. За допомогою спектрів МКД та поглинання визначено зееманівські розщеплення деяких переходів. Спектри МКД та зееманівські розщеплення теоретично проаналізовано у наближенні $|J, \pm M_J\rangle$ хвильових функцій вільного атома з використанням концепції кристалічного квантового числа. Показано особливість застосування цієї концепції до іонів з цілим моментом та запропоновано модифікацію концепції. Виявлено аномально інтенсивні вибронні повторення електронних переходів зі збуджених підрівнів основного мультиплету.

Ключові слова: магнітний круговий дихроїзм, $f-f$ переходи, рідкоземельні ферроборати.

Magnetic circular dichroism and absorption
of $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal in the region of $f-f$ transitions
 ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2$ and 5F_3

A.V. Malakhovskii, V.V. Sokolov, and I.A. Gudim

Magnetic circular dichroism (MCD) and absorption spectra of multiferroic $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ were measured in the region of $f-f$ transitions ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2$ and 5F_3 at $T = 90$ K. The absorption spectra were decomposed into the Lorentz shape components and intensities of transitions were obtained. With the help of the MCD and absorption spectra, the Zeeman splitting of some transitions was found.

The MCD spectra and the Zeeman splitting were theoretically analyzed in the approximation of the $|J, \pm M_J\rangle$ wave functions of the free atom, and using the conception of the crystal quantum number. A peculiarity of application of this conception to ions with integer moments was revealed and modification of the conception was suggested. Unusually strong vibronic repetitions of electron transitions from excited sublevels of the ground multiplet were observed.

Keywords: magnetic circular dichroism, $f-f$ transitions, rare earth ferrobates.