

09,11

Сравнение спектров поглощения ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

© А.Л. Сухачев¹, А.В. Малаховский¹, С.С. Nelson², И.А. Гудим¹, В.Л. Темеров¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² National Synchrotron Light Source II, Brookhaven National Laboratory, Upton, N. Y. 11973, United States of America

E-mail: sunya@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 2 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 2 сентября 2020 г.

Принята к публикации 2 сентября 2020 г.

Проведено сравнение поляризованных спектров оптического поглощения в области ряда $f-f$ переходов ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 90 К. Выявлены особенности спектров, связанные с различием локального окружения ионов Nd^{3+} в указанных кристаллах. В области перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ ионов Nd^{3+} в кристалле $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ обнаружено появление некоторых линий поглощения при структурном переходе $R32 \rightarrow P3_121$ в районе ~ 200 К вследствие изменения локальной симметрии. Их интенсивность увеличивается плавно при понижении температуры от точки перехода. Измерена температурная зависимость параметров решетки кристалла $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Обнаружено, что при температуре перехода происходит скачкообразное изменение параметра a решетки, что свидетельствует о фазовом переходе первого рода. Параметр решетки c изменяется плавно.

Ключевые слова: неодим, ферробораты со структурой хантита, $f-f$ электронные переходы, структурный переход.

DOI: 10.21883/FTT.2021.01.50408.182

1. Введение

Ферробораты $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} — \text{Y}$ или редкоземельный (PЗ) элемент) имеют хантитоподобную структуру. PЗ ферробораты привлекают большое внимание исследователей, потому что довольно часто такие кристаллы являются мультиферроиками [1–3]. Исследуемые в настоящей работе кристаллы $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ относятся к материалам данного типа, о чем свидетельствуют исследования их магнитных, магнитоупругих и магнитоэлектрических свойств [3–5]. Сочетание физических характеристик и химической стабильности боратов со структурой хантита позволяет использовать их в качестве элементов оптических и оптоэлектронных устройств [6–8], в частности, для сложения и умножения частот лазерного излучения [9,10].

Оптические свойства PЗ ионов, а именно $f-f$ переходов, определяются симметрией локального окружения иона. При высоких температурах PЗ ферробораты кристаллизуются в тригональную структуру с пространственной симметрией $R32$ [10–14]. Элементарная ячейка содержит три формульных единицы. PЗ ионы расположены в центрах тригональных призм RO_6 с локальной симметрией D_3 . Ионы Fe^{3+} занимают позиции с симметрией C_3 в кислородных октаэдрах. Эти октаэдры формируют геликоидальные цепочки вдоль кристаллографической оси C_3 . С понижением темпера-

туры некоторые PЗ ферробораты с малыми ионными радиусами PЗ иона претерпевают структурный переход в фазу с пространственной симметрией $P3_121$ [10–12]. Это приводит к понижению локальной симметрии PЗ иона до C_2 и появлению двух неэквивалентных позиций ионов Fe^{3+} . В работе [15] исследовались спектры рамановского рассеяния в кристалле $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в диапазоне температур 10–400 К и было показано, что при температуре 203 К происходит структурный переход $R32 \rightarrow P3_121$ типа смещения.

В работе [16] исследовались спектры оптического поглощения и получена электронная структура ионов Nd^{3+} в кристалле $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температуре 50 К. В работе [17] определена электронная структура ионов Nd^{3+} в кристалле $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температуре 40 К на основании исследования поляризованных спектров оптического поглощения и магнитного кругового дихроизма. Согласно [16,17] пространственная симметрия $R32$ кристаллов $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ сохраняется до гелиевых температур. Спектры оптического поглощения при комнатной температуре и параметры Джадда–Офельта получены в кристалле $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [18] и в кристаллах $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [19].

В настоящей работе проводится сравнительное исследование спектров поглощения ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с целью выяснения влияния

локальной симметрии иона Nd^{3+} и более слабых искажений решетки, связанных с замещением иона Nd^{3+} другими редкоземельными ионами.

2. Образцы и эксперименты

Исследуемые кристаллы выращены по раствор-расплавной технологии. Монокристаллы $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ выращены из раствора-расплава на основе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ по методике, описанной в [18,20]. Кристаллы $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ выращены из раствор-расплава на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [19,21]. Стехиометрический состав изготовленных кристаллов определялся по соотношению закладываемых оксидов редкоземельных элементов при синтезе. Образцы для измерений были изготовлены в виде пластинок толщиной ~ 0.2 mm, с лежащей в плоскости образца кристаллографической осью C_3 .

Спектры поглощения получены на автоматизированном двулучевом спектрофотометре на основе монохроматора МДР-2. Оптическая ширина щели при измерении спектров составляла 0.2 nm в области 500–600 nm и 0.4 nm в области 600–1000 nm. Образцы охлаждались в азотном газовом проточном криостате. Температура поддерживалась с точностью ~ 1 К. Спектры поглощения были измерены при распространении линейно поляризованного света нормально оси C_3 кристаллов для направления вектора \mathbf{E} световой волны параллельного (π -поляризация) и перпендикулярного (σ -поляризация) оси C_3 кристаллов.

Измерения рассеяния рентгеновских лучей проводились с использованием четырехкружного дифрактометра в геометрии вертикального рассеяния на исследовательской станции X21 на синхротронном источнике Brookhaven National Laboratory's National Synchrotron Light Source. Параметры решетки определялись путем измерения брэгговских пиков (600) и (006) в функции от температуры при энергии фотона 10 keV и с помощью кристалла анализатора LiF (200).

3. Результаты и обсуждение

Спектры оптического поглощения кристаллов $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ измерены при $T = 90$ К в π - и σ -поляризациях. На рис. 1 представлены спектры поглощения кристалла $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. В спектрах наблюдаются широкие полосы, связанные с $d-d$ переходами в ионах Fe^{3+} , и узкие линии $f-f$ переходов в ионах Nd^{3+} и Ho^{3+} . Из полных спектров были вычтены $d-d$ полосы поглощения ионов Fe^{3+} . Коэффициенты поглощения были приведены к молярной концентрации ионов Nd^{3+} . Концентрация ионов Nd^{3+} в кристалле $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ составляет 8.34 mol/l. В кристаллах $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ $C_{\text{Nd}} = 4.17$ и 2.085 mol/l соответственно [19].

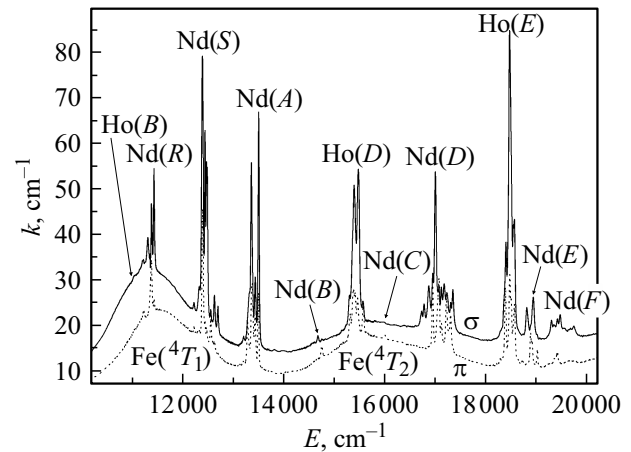


Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристалла $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 90$ К в π - и σ -поляризациях.

Пространственная симметрия кристаллов $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температуре 90 К — $R32$. Локальная симметрия ионов Nd^{3+} — D_3 . Для ионов с полуцелым моментом в симметрии D_3 существуют состояния двух типов $E_{1/2}$ и $E_{3/2}$. Состояния свободного атома с полуцелым полным моментом J расщепляются в кубическом кристаллическом поле, а затем в поле симметрии D_3 следующим образом:

$$J = 3/2 \rightarrow G_{3/2} \rightarrow E_{1/2} + E_{3/2}, \quad (1)$$

$$J = 5/2 \rightarrow E_{3/2} + G_{3/2} \rightarrow E_{1/2} + (E_{1/2} + E_{3/2}), \quad (2)$$

$$J = 7/2 \rightarrow E_{1/2} + E_{3/2} + G_{3/2} \\ \rightarrow E_{1/2} + E_{1/2} + (E_{1/2} + E_{3/2}), \quad (3)$$

$$J = 9/2 \rightarrow E_{1/2} + 2G_{3/2} \rightarrow E_{1/2} + 2(E_{1/2} + E_{3/2}). \quad (4)$$

При D_3 симметрии локального окружения редкоземельного иона электродипольные переходы между состояниями происходят согласно правилам отбора, представленным в табл. 1. Согласно [16,17] все исследуемые переходы являются электродипольными. При изменении симметрии локального окружения от D_3 к C_2 различие между состояниями $E_{1/2}$ и $E_{3/2}$ исчезает и переходы становятся разрешенными во всех поляризациях (π и σ). Это наблюдается в исследуемом кристалле $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, так как его пространственная симметрия при температуре ниже 203 К — $P3_121$ [15], а локальная симметрия окружения $R3$ ионов C_2 . Количество линий (1–4) при таком понижении локальной

Таблица 1. Правила отбора для электродипольных переходов в D_3 симметрии.

	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$
$E_{1/2}$	$\pi, \sigma(a)$	$\sigma(a)$
$E_{3/2}$	$\sigma(a)$	π

симметрии не изменяется, так как в симметрии D_3 состояния иона Nd^{3+} уже расщеплены кристаллическим полем до дублетов. Интерпретация полос поглощения и идентификация линий $f-f$ переходов ионов Nd^{3+} в кристаллах $NdFe_3(BO_3)_4$ и $Nd_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ произведена на основании сравнения со спектрами кристалла $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ [17].

В табл. 2 приведены полученные из экспериментальных данных величины расщеплений ΔE электронных мультиплетов ионов Nd^{3+} в кристаллическом поле. Различие расщеплений уровней в исследованных кристаллах свидетельствует о различии четной составляющей кристаллического поля в области иона Nd^{3+} в этих кристаллах. В частности, в большинстве возбужденных мультиплетов расщепление ΔE увеличивается в последовательности $Nd_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$, $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$, $NdFe_3(BO_3)_4$. При сравнении спектров поглощения (рис. 2–6) наблюдается относительное уширение линий поглощения в кристаллах $Nd_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ и $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$, по сравнению с кристаллом $NdFe_3(BO_3)_4$, что, по-видимому, обусловлено неоднородностью локального окружения ионов Nd^{3+} .

Интегральные интенсивности $f-f$ переходов ионов Nd^{3+} в исследованных кристаллах при температуре 90 К представлены в табл. 3. Они получены путем интегрирования π - и σ -поляризованных полос поглощения (рис. 2–6) и последующего усреднения интенсивностей в соответствии с соотношением для одноосных анизотропных кристаллов, в виде: $(2I_\sigma + I_\pi)/3$. При 90 К в кристалле $Nd_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ локальная симметрия ионов Nd^{3+} — C_2 , а интегральная интенсивность суммы всех переходов заметно больше, чем в остальных исследованных кристаллах, локальная симметрия в которых D_3 (табл. 3). Большая интенсивность переходов соответствует большей величине нечетной компоненты кристаллического поля, благодаря которой происходит разрешение $f-f$ переходов.

Переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ (R-полоса). На рис. 2 представлены спектры поглощения исследуемых кристаллов в области перехода R (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$) ионов Nd^{3+} при $T = 90$ К. Линии R1 и R2 идентифицированы как переходы из нижней компоненты расщепления основного состояния ($Gr1$) и положения уровней R1 и R2 представлены в табл. 2. Линия $Gr3-R1$ соответствует переходу из подуровня $Gr3$ основного состояния на уровень R1, а $Gr2-R1$ — переход из $Gr2$ на R1. На этом основании получаем положение компонент расщепления основного состояния $Gr2$ и $Gr3$ ионов Nd^{3+} в исследуемых кристаллах (табл. 2). Представленные в табл. 2 энергии компонент расщепления основного состояния ${}^4I_{9/2}$ определены путем усреднения значений, полученных из положений соответствующих переходов, указанных в табл. 2. Симметрии компонент расщепления основного состояния $Gr1$, $Gr2$, $Gr3$ определены в работе [17] и указаны в табл. 2. Переход R2 запрещен в π -поляризации по правилам отбора в локальной симметрии D_3 (табл. 1),

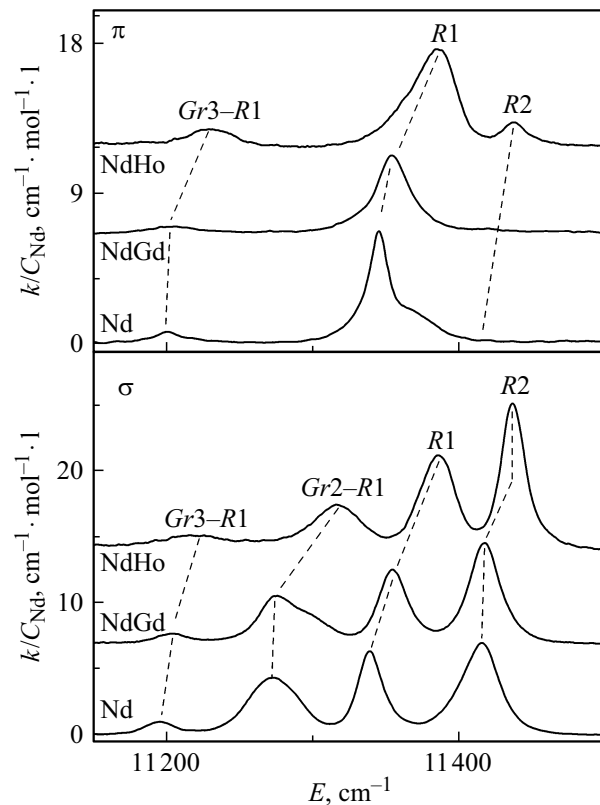


Рис. 2. Спектры поглощения в π - и σ -поляризациях перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ (R) ионов Nd^{3+} в кристаллах $Nd_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ (NdHo), $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ (NdGd) и $NdFe_3(BO_3)_4$ (Nd) при $T = 90$ К.

а в кристалле $Nd_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ линия R2 присутствует в π -поляризованном спектре поглощения (рис. 2). Это является следствием C_2 локальной симметрии ионов Nd^{3+} в этом кристалле при 90 К. Относительный сдвиг одноименных линий поглощения по энергии в исследуемых кристаллах (рис. 2) означает различие в величинах четных компонент кристаллического поля в области ионов Nd^{3+} .

Переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ (S-полоса). Спектры поглощения в области перехода S (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$) показаны на рис. 3. Линия S6, которая наблюдалась в [17] при 6 К, не обнаруживается при температуре 90 К ни в одном из исследуемых кристаллов. Положение компонент расщепления состояний ${}^4F_{5/2}$ и ${}^2H_{9/2}$ представлены в табл. 2. Полоса S3, запрещенная по правилам отбора в D_3 симметрии в π -поляризации, наблюдается в спектре поглощения кристалла $Nd_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ (рис. 3), где неодим находится в позиции C_2 . Подобным образом ведет себя линия $Gr3-S3$. Из этого следует, что состояние $Gr3$ имеет симметрию $E_{1/2}$ (табл. 1 и 2).

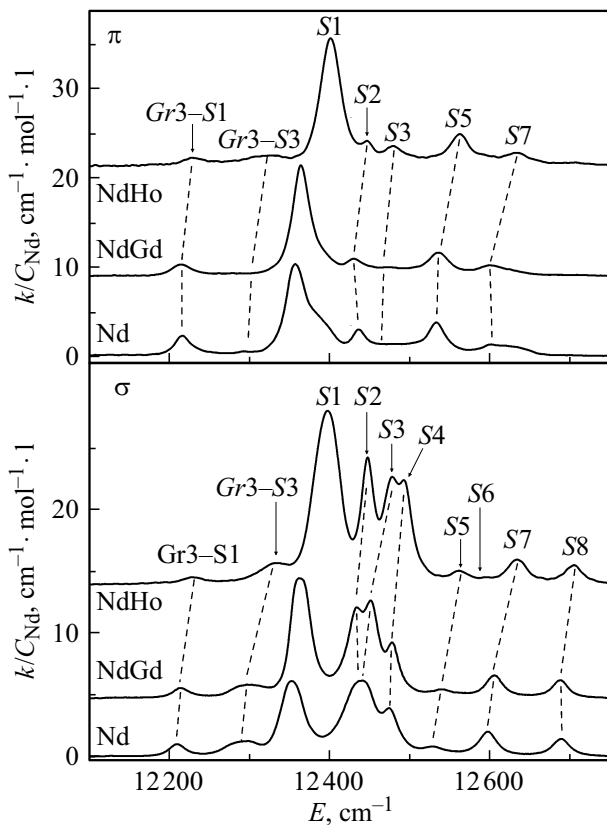
Переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$ (A-полоса). На рис. 4 представлены спектры поглощения в области перехода A (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$). Пары линий (A1, A2), (A3, A4) и (A5, A6) практически неразличимы в кристаллах $NdFe_3(BO_3)_4$ и $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$.

Таблица 2. Положения энергетических уровней ионов Nd^{3+} в кристаллах $Ho_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$, $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ при $T = 90$ К.

Состояние	Переход (Уровень)	$Ho_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ E, cm^{-1}	$Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ E, cm^{-1}	$NdFe_3(BO_3)_4$ E, cm^{-1}	Состояние в D_3 симм. [17]
$^4I_{9/2}$	<i>Gr1</i>	0	0	0	$E_{1/2}$
	<i>Gr2</i>	75	79	71	$E_{3/2}$
	<i>Gr3</i>	161	148	143	$E_{1/2}$
	<i>Gr4</i>	216	219	219	$E_{1/2}$
	<i>Gr5</i>	345	327	321	$E_{3/2}$
$^4F_{3/2}$	<i>Gr3-R1</i>	11227	11205	11196	
	<i>Gr2-R1</i>	11318	11276	11272	
	<i>R1</i>	11386	11355	11342	$E_{1/2}$
	<i>R2</i>	11437	11418	11416	$E_{3/2}$
	ΔE_R	51	63	74	
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	<i>Gr3-S1</i>	12228	12215	12212	
	<i>S1</i>	12399	12363	12354	$E_{1/2}$
	<i>S2</i>	12447	12431	12436	$E_{1/2}$
	<i>S3</i>	12477	12451	~ 12450	$E_{3/2}$
	<i>S4</i>	12493	12477	12474	$E_{1/2}$
	<i>S5</i>	12562	12537	12531	$E_{1/2}$
	<i>S6</i>	—	—	—	$E_{3/2}$
	<i>S7</i>	12633	12604	12597	$E_{1/2}$
	<i>S8</i>	12704	12687	12688	$E_{3/2}$
	ΔE_S	305	324	334	
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	<i>Gr3-A1</i>	13211	13190	13182	
	<i>A1</i>	13365	13335	13324	$E_{1/2}$
	<i>A2</i>	13385	13350	13340	$E_{3/2}$
	<i>A3</i>	~ 13436	~ 13403	~ 13408	$E_{1/2}$
	<i>A4</i>	~ 13442	~ 13412	~ 13414	$E_{1/2}$
	<i>A5</i>	~ 13503	13472	13470	$E_{1/2}$
	<i>A6</i>	~ 13510	~ 13481	~ 13475	$E_{3/2}$
ΔE_A	145	146	151		
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	<i>Gr4-D1</i>	16740	16711	16704	
	<i>Gr5-D3</i>	16785	16780	16784	
	<i>Gr2-D1</i>	16878	16850	16849	
	<i>D1</i>	16956	16930	16923	$E_{1/2}$
	<i>Gr2-D2</i>	17009	16992	16996	
	<i>Gr2-D3</i>	17051	17028	17030	
	<i>D2</i>	17082	17070	17065	$E_{1/2}$
	<i>D3</i>	17130	17107	17105	$E_{3/2}$
	<i>D4</i>	17227	17208	17205	$E_{1/2}$
	<i>D5</i>	17274	17250	17252	$E_{1/2}$
<i>D6</i>	17313	17297	17297	$E_{1/2}$	
<i>D7</i>	17356	17335	17332	$E_{3/2}$	
ΔE_D	400	405	409		
$^4G_{9/2}$	<i>Gr3-E1</i>	18733	18724	18726	
	<i>Gr2-E1</i>	18819	18792	18796	
	<i>E1</i>	18894	18873	18867	$E_{1/2}$
	<i>E2</i>	18924	18908	18904	$E_{1/2}$
	<i>E3</i>	~ 18951	18954	~ 18952	$E_{3/2}$
	<i>E4</i>	19026	19011	19010	$E_{1/2}$
	<i>E5</i>	19077	19065	19065	$E_{3/2}$
ΔE_E	183	192	198		

Таблица 3. Интегральные интенсивности $f-f$ переходов $((2I_\sigma + I_\pi)/3)$ в ионах Nd^{3+} в кристаллах $Ho_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$, $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ при 90 K

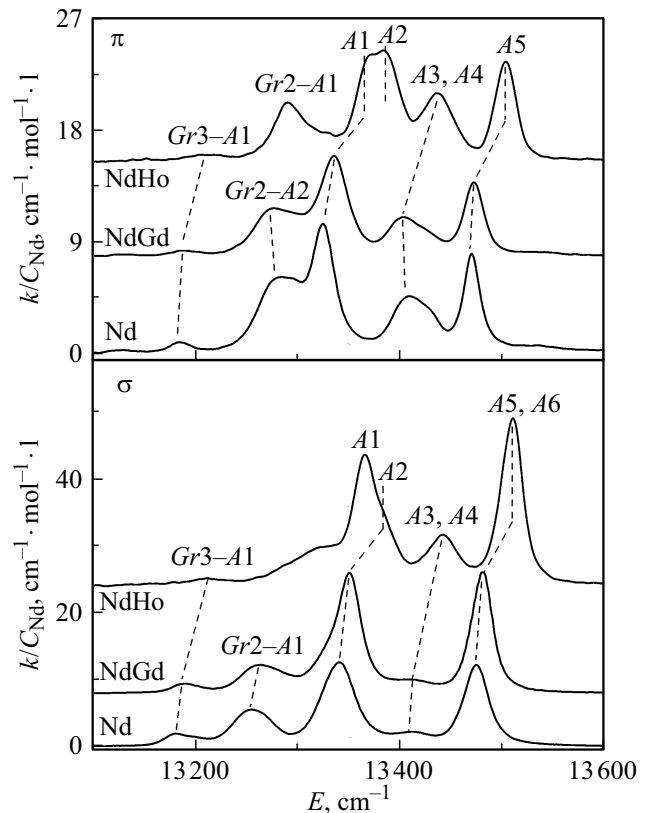
Переход	$^4I_{9/2} \downarrow$	E, cm^{-1}	$(2I_\sigma + I_\pi)/3, \text{cm}^{-2}\text{mol}^{-1}$		
			$Ho_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ $P3_121 (C_2)$	$Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ $R32 (D_3)$	$NdFe_3(BO_3)_4$ $R32 (D_3)$
R	$^4F_{3/2}$	11350	601	448	516
S	$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	12400	2331	1618	1540
A	$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	13350	1888	1297	1439
B	$^4F_{9/2}$	14600	131	67	87
D	$^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}$	17000	2188	2046	2412
E	$^4G_{9/2}$	18900	399	390	436
F	$^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$	19400	491	450	506
	Σ		8028	6315	6936

**Рис. 3.** Спектры поглощения в π - и σ -поляризациях перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ (S) ионов Nd^{3+} в кристаллах $Ho_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ (NdHo), $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ (NdGd) и $NdFe_3(BO_3)_4$ (Nd) при $T = 90$ K.

Однако пара (A1, A2) расщепляется в кристалле $Ho_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$, причем обе линии становятся активными в π -поляризации.

Стоит отметить, что линии A3 и A4 в σ -поляризованном спектре поглощения кристалла $Ho_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ значительно интенсивнее, чем в

кристаллах $NdFe_3(BO_3)_4$ и $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ (рис. 4). Запрещенные по четности $f-f$ переходы разрешаются за счет нечетных компонент кристаллического поля. Следовательно, такое различие интенсивностей поглощения можно объяснить за счет большей величины нечетной компоненты кристаллического поля в кристалле $Ho_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$.

**Рис. 4.** Спектры поглощения в π - и σ -поляризациях перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ (A) ионов Nd^{3+} в кристаллах $Ho_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ (NdHo), $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ (NdGd) и $NdFe_3(BO_3)_4$ (Nd) при $T = 90$ K.

Переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$ (E -полоса). В переходе E (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$) (рис. 5) линия $E3$ в D_3 симметрии запрещена в π -поляризации, однако она не наблюдается и в кристалле $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Следует отметить существенное увеличение интенсивностей линий $E2$ и $E4$ в π -поляризованном спектре поглощения кристалла $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис. 5) (интенсивности линий указаны на рисунке). Это можно связать с большей нецентросимметричностью локального окружения иона Nd^{3+} в этом кристалле в этом электронном состоянии.

Переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ (D -полоса). Спектры поглощения в области перехода D (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$) ионов Nd^{3+} в исследованных кристаллах при 90 К представлены на рис. 6. Положения компонент расщепления возбужденных состояний ${}^4G_{5/2}$ и ${}^2G_{7/2}$ представлены в табл. 2. Переход $D5$ в кристалле $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ очень слаб как в π -, так и в σ -спектрах (рис. 6), поэтому его положение определено из разложения π -спектра на компоненты формы Лоренца. Линия $D1$ может быть интерпретирована или как переход $Gr2-D5$, или как $Gr3-D7$. Переход $D3$ запрещен в π -поляризации в D_3 симметрии согласно правилам отбора (табл. 1), но в кристалле $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

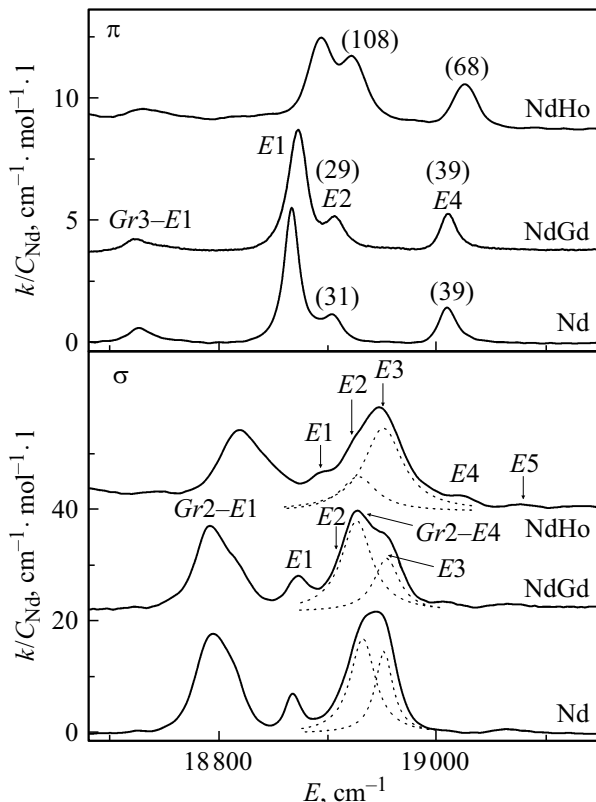


Рис. 5. Спектры поглощения в π - и σ -поляризациях перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$ (E) ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (NdHo), $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (NdGd) и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Nd) при $T = 90$ К. На π -спектрах в скобках указаны интенсивности линий $E2$ и $E4$ в единицах $\text{cm}^{-2}\text{mol}^{-1}$, полученные из разложения спектров на компоненты формы Лоренца.

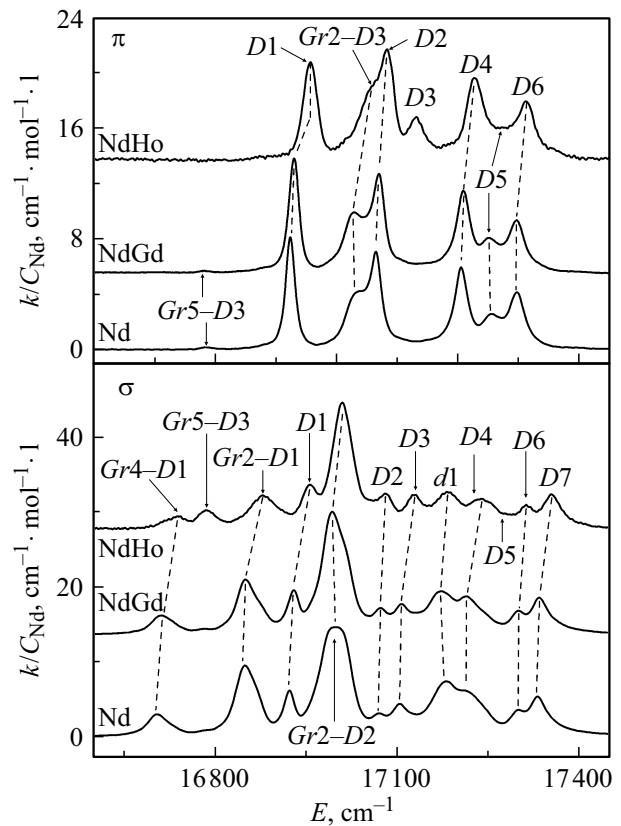


Рис. 6. Спектры поглощения в π - и σ -поляризациях перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ (D) ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (NdHo), $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (NdGd) и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Nd) при $T = 90$ К.

он явно присутствует в π -спектре (рис. 6), что является следствием локальной симметрии C_2 ионов неодима в этом кристалле при 90 К.

В области перехода D было проведено исследование спектров оптического поглощения кристалла $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в функции от температуры. На рис. 7 представлены π - и σ -поляризованные спектры при температурах 130 и 210 К, соответственно, ниже и выше температуры структурного перехода $P3_121 \rightarrow R32$ (изменение локальной симметрии $C_2 \rightarrow D_3$). На основании измеренных спектров оптического поглощения кристалла $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в диапазоне температур 90–300 К построены температурные зависимости интегральных интенсивностей I_π и I_σ перехода D в ионах Nd^{3+} в π - и σ -поляризациях, соответственно (рис. 8). На полученных зависимостях в области структурного перехода ($T = 203$ К [15]) существенные особенности не наблюдаются. Однако, различный температурный ход интенсивности в π - и σ -поляризациях свидетельствует об изменении локального окружения иона Nd^{3+} с изменением температуры по крайней мере в возбужденном состоянии.

Для определения температурных зависимостей интенсивностей отдельных линий полосы D полученные

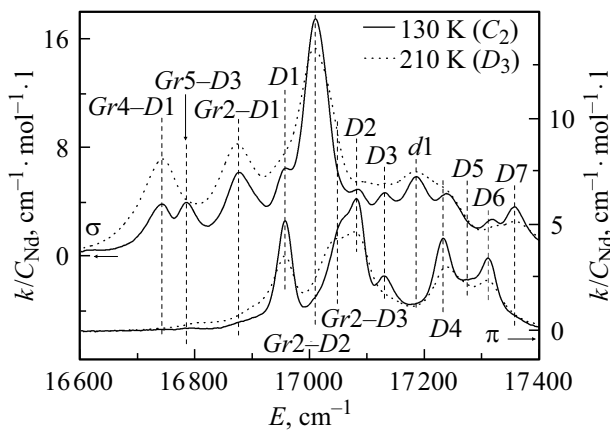


Рис. 7. Спектры оптического поглощения в π - и σ -поляризациях перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ (D) ионов Nd^{3+} в кристалле $Nd_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ при температурах 130 и 210 К.

спектры раскладывались на компоненты формы Лоренца. На спектрах (рис. 7) следует обратить внимание на поведение двух линий $D3$ и $Gr5-D3$. Исчезновение линии $D3$ в π -поляризации при повышении температуры связано с изменением локальной симметрии ионов Nd^{3+} с C_2 на D_3 . Линия $D3$ является переходом из нижней компоненты расщепления основного состояния и ее интенсивность должна уменьшаться с ростом температуры. Линия $Gr5-D3$ является переходом не из нижней компоненты расщепления основного состояния и ее интенсивность должна увеличиваться с ростом температуры, как это происходит в σ -поляризации с линиями $Gr4-D1$ и $Gr2-D1$ (рис. 7, вставка рис. 8). Исчезновение линии $Gr5-D3$ в σ -поляризации с ростом температуры (рис. 9) связано с изменением локальной симметрии при структурном переходе. Переход $Gr5-D3$ становится запрещенным в D_3 симметрии в σ -поляризации. Согласно правилам отбора в D_3 симметрии (табл. 1) такой запрет реализуется для переходов между состояниями $E_{3/2}$. На основании табл. 2 можно сделать вывод, что это переход на уровень $D3$. Разница энергий линий $D3$ и $Gr5-D3$ дает положение уровня $Gr5$ с симметрией $E_{3/2}$ в группе D_3 (табл. 2). Линия $Gr5-D3$ ($E_{3/2}-E_{3/2}$), согласно правилам отбора (табл. 1) разрешена также в π -спектрах кристаллов $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$, но очень слаба (рис. 6).

На рис. 9 представлена температурная зависимость интенсивности линии $D3$ в π -поляризации, которая уменьшается как за счет уменьшения заселенности уровня $Gr1$ с ростом температуры, так и, главным образом, за счет изменения локальной симметрии от C_2 до D_3 . На том же рисунке показана интенсивность линии $Gr5-D3$ в σ -поляризации. В этой зависимости конкурирует увеличение интенсивности за счет увеличения заселенности исходного состояния $Gr5$ с ростом температуры и уменьшение интенсивности из-за изменения локальной симметрии от C_2 до D_3 . Из температурных зависимостей

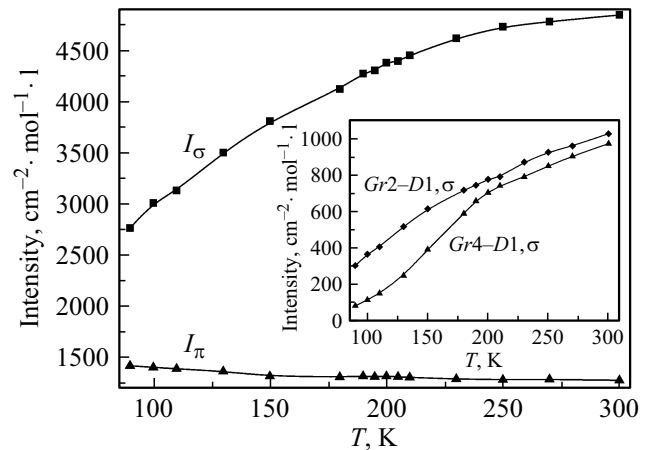


Рис. 8. Температурные зависимости интегральных интенсивностей перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ (D) ионов Nd^{3+} в кристалле $Nd_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ в π - и σ -поляризациях. На вставке: температурные зависимости интенсивности некоторых линий D -полосы поглощения.

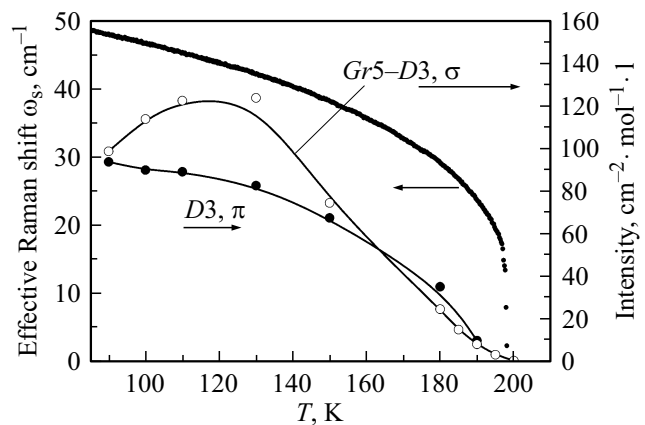


Рис. 9. Температурные зависимости интенсивностей $D3$ и $Gr5-D3$ линий D -полосы поглощения ионов Nd^{3+} и положения линии мягкой структурной моды [15] в кристалле $Nd_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$.

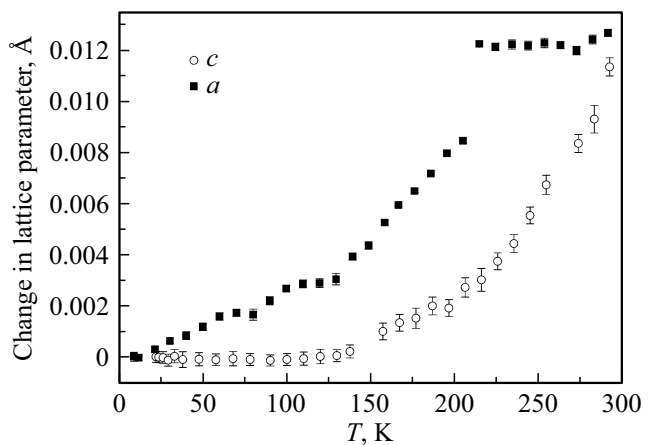


Рис. 10. Изменение параметров кристаллической решетки кристалла $Nd_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ в зависимости от температуры.

интенсивностей линий D_3 и Gr_5-D_3 видно, что они исчезают при температуре ~ 200 К, что хорошо согласуется с температурой структурного перехода, полученной в работе [15].

Мы исследовали также изменение параметров кристаллической решетки кристалла $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в зависимости от температуры (рис. 10). Оказалось, что параметр решетки a изменяется скачком при температуре структурного перехода, что свидетельствует о переходе первого рода. В то же время параметр решетки c изменяется плавно. Для полноты картины на рис. 9 представлено изменение положения линии структурной мягкой моды в кристалле $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в зависимости от температуры, взятое из работы [15]. Изменение положения мягкой моды также происходит скачком. Обращает на себя внимание принципиальное различие температурных изменений структурных параметров (параметров решетки и мягкой моды) и интенсивности линий $f-f$ поглощения в области структурного перехода (рис. 9, 10). Причина этого различия — различная природа обсуждаемых параметров. Структурные параметры связаны главным образом с четной составляющей кристаллического поля, тогда как интенсивность $f-f$ переходов связана целиком с нечетной составляющей. Из температурных зависимостей интенсивности $f-f$ переходов, приведенных на рис. 9, следует, что нечетная компонента кристаллического поля более низкой симметрии не возникает скачком при структурном переходе, а плавно увеличивается от нуля при понижении температуры от структурного перехода.

4. Заключение

Измерены поляризованные спектры поглощения иона Nd^{3+} в кристалле $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и проведено их сравнение со спектрами иона Nd^{3+} в кристаллах $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 90 К. Идентифицированы электронные переходы и определены их энергии и интенсивности. Определены расщепления возбужденных электронных мультиплетов ионов Nd^{3+} в кристаллическом поле. Различие расщеплений мультиплетов в исследованных кристаллах свидетельствует о различии четной составляющей кристаллического поля в области иона Nd^{3+} в этих кристаллах. При 90 К интегральная интенсивность суммы всех переходов в кристалле $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ заметно больше, чем в остальных исследованных кристаллах, что свидетельствует о большей величине нечетной компоненты кристаллического поля, благодаря которой происходит разрешение $f-f$ переходов.

Спектры поглощения перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ в кристалле $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ измерены в функции от температуры в диапазоне 90–300 К. В спектрах этого кристалла при температуре ниже температуры структурного перехода появляются линии, запрещенные в D_3 симметрии, вследствие понижения локальной сим-

метрии ионов Nd^{3+} . Аналогичное явление наблюдается во всех исследованных полосах поглощения.

Исследовано изменение параметров кристаллической решетки $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в зависимости от температуры. Оказалось, что параметр решетки a изменяется скачком при температуре структурного перехода, что свидетельствует о переходе первого рода. В то же время параметр решетки c изменяется плавно. Изменение положения мягкой структурной моды также происходит скачком. Температурные изменения структурных параметров (параметров решетки и мягкой моды) и интенсивности линий $f-f$ поглощения, появляющихся ниже структурного перехода, принципиально различны. Структурные параметры связаны главным образом с четной составляющей кристаллического поля, тогда как интенсивность $f-f$ переходов связана целиком с нечетной составляющей. Из полученных температурных зависимостей их интенсивностей следует, что нечетная компонента кристаллического поля более низкой симметрии не возникает скачком при структурном переходе, а плавно увеличивается от нуля при понижении температуры от структурного перехода.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, 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“, а также при поддержке проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 19-02-00034.

This research used resources at the X21 beamline of the National Synchrotron Light Source, a U.S. Department of Energy (DOE) Office of Science User Facility operated for the DOE Office of Science by Brookhaven National Laboratory under Contract No. DE-AC02-98CH10886.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.K. Zvezdin, S.S. Krotov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, E.A. Popova. JETP Lett. **81**, 272 (2005).
- [2] A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.P. Pyatakov, S.S. Krotov, K.I. Kamilov, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.K. Zvezdin, A.M. Kuz'menko, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov. Low Temp. Phys. **36**, 511 (2010).
- [3] A.K. Zvezdin, G.P. Vorob'ev, A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, A.V. Kuvardin, E.A. Popova. JETP Lett. **83**, 509 (2006).

- [4] A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, A.M. Kuz'menko, A.S. Prokhorov, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim. In: Proc. of the XXI Int. Conf. „New in magnetism and magnetic materials“. М. (2009). P. 316.
- [5] Г.П. Воробьев, Ю.Ф. Попов, А.М. Кадомцева, Е.В. Кувардин, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров. Тез. III Междунар. междисциплинар. симп. „Среды со структурным и магнитным упорядочением“ (Multiferroics-3), Ростов-на-Дону — Лоо (2011) С. 80.
- [6] D. Jaque. *J. Alloys Compd.* **323-324**, 204 (2001).
- [7] A. Brenier, C. Tu, Z. Zhu, B. Wu. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2034 (2004).
- [8] X. Chen, Z. Luo, D. Jaque, J.J. Romero, J. Garcia Sole, Y. Huang, A. Jiang, C. Tu. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1171 (2001).
- [9] Y. Saeed, N. Singh, U. Schwingenschlo. *J. Appl. Phys.* **110**, 103512 (2011).
- [10] S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternikh, P.H.M. Van Loosdrecht, T.T.M. Palstra. *Acta Crystallogr. B* **61**, 481 (2005).
- [11] Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi. *J. Solid State Chem.* **172**, 438 (2003).
- [12] H. Zhang, S. Liu, C.S. Nelson, L.N. Bezmaternykh, Y.-S. Chen, S.G. Wang, R.P.S.M. Lobo, K. Page, M. Matsuda, D.M. Pajerowski, T.J. Williams, T.A. Tyson. *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 505704 (2019).
- [13] J.C. Joubert, W.B. White, R. Roy. *J. Appl. Cryst.* **1**, 318 (1968).
- [14] J.A. Campá, C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ruíz-Valero, *Chem. Mater.* **9**, 237 (1997).
- [15] A.S. Krylov, S.N. Sofronova, I.A. Gudim, S.N. Krylova, R. Kumar, A.N. Vtyurin. *J. Adv. Dielectrics* **8**, 2, 1850011 (2018).
- [16] M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, E. Antic-Fidancev, E.A. Popova, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov. *Phys. Rev. B* **75**, 224435 (2007).
- [17] A.V. Malakhovskii, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.L. Sukhachev, V.L. Temerov. *JMMM* **401**, 517 (2016).
- [18] A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, A.A. Leont'ev, I.A. Gudim, A.S. Krylov, A.S. Aleksandrovsky. *J. Alloys Compd.* **529**, 38 (2012).
- [19] A.L. Sukhachev, A.V. Malakhovskii, A.S. Aleksandrovsky, I.A. Gudim, V.L. Temerov. *Opt. Mater.* **83**, 87 (2018).
- [20] A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, S.A. Kharlamova. *JMMM* **258-259**, 532 (2003).
- [21] I.A. Gudim, E.V. Eremin, V.L. Temerov. *J. Cryst. Growth* **312**, 2427 (2010).

Редактор Д.В. Жуманов