

ОПТИЧЕСКИЙ ЛИНЕЙНЫЙ ДИХРОИЗМ В ab -ПЛОСКОСТИ ФЕРРОБОРАТА $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$

К. Н. Болдырев ^a, М. Диаб ^b, И. А. Гудим ^c, М. Н. Попова ^{a*}

^a *Институт спектроскопии Российской академии наук
108840, Москва, Троицк, Россия*

^b *Московский физико-технический институт (Государственный университет)
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

^c *Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 27 апреля 2023 г.,
после переработки 20 мая 2023 г.
Принята к публикации 25 мая 2023 г.

Зарегистрированы спектры поглощения монокристалла $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ при температурах 4–40 К с высоким разрешением в инфракрасной области f – f -переходов в ионе Nd^{3+} для света, идущего вдоль тригональной оси C_3 кристалла и линейно поляризованного под разными углами к осям C_2 в базисной плоскости. Ниже температуры упорядочения магнитных моментов железа в коллинеарную антиферромагнитную структуру ($T_N \approx 30$ К) появляется дихроизм — зависимость поглощения от поляризации. Анализ температурной и угловой зависимостей дихроизма показывает, что до температуры примерно 17 К магнитные моменты железа направлены вдоль осей C_2 , причем число доменов, соответствующих разным осям C_2 , различается. Обсуждаются механизмы возникновения линейного дихроизма. Ниже 17 К осуществляется плавный переход в геликоидальную магнитную фазу, но коллинеарная фаза сосуществует с геликоидальной. Наши данные противоречат выдвинутой ранее концепции флуктуирующих в интервале $\pm 10^\circ$ вблизи оси C_2 магнитных моментов железа в низкотемпературной фазе.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100085
EDN: XKPLIJ

1. ВВЕДЕНИЕ

Ферроборат неодима $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ из семейства мультиферроиков со структурой минерала хангита выделяется большой величиной электрической поляризации, регулируемой магнитным полем, гигантским квадратичным магнитоэлектрическим эффектом и интересной магнитной структурой [1–4]. Кристаллическая структура ферробората неодима описывается пространственной группой симметрии $R32$ при всех температурах. Она характеризуется наличием винтовых цепочек ионов железа, направленных вдоль оси c (C_3) и соединенных между собой группами VO_3 и изолированными друг от друга призмами NdO_6 (c точечной группой симметрии

D_3) [5,6]. При температуре $T_N \approx 30$ К [2,7–9] система железа упорядочивается в легкоплоскостную соразмерную коллинеарную структуру и подмагничивает редкоземельную подсистему [2–4, 8]. При этом магнитные моменты железа и неодима ориентированы ферромагнитно в базисной плоскости ab вдоль оси a (C_2) и антиферромагнитно между соседними плоскостями [3].

Ниже температуры $T_{IC} \approx 19$ К [2] (13.5 К [3], 15 К [9], 16 К [4] по другим данным), согласно нейтронным данным, магнитная структура плавно переходит в несоразмерную антиферромагнитную геликоидальную, в которой магнитные моменты по-прежнему не выходят из базисной плоскости. Этот переход связан с магнитной фрустрацией между подрешетками Nd и Fe [4]. Исследование, проведенное методами рассеяния нейтронов на монокристалле и сферической нейтронной поляриметрии, пока-

* E-mail: popova@isan.troitsk.ru

зало, что

- 1) геликоидальная структура не является гармонической (в рассеянии наблюдаются высшие гармоники) и
- 2) реализуется длиннопериодная антиферромагнитная спираль с одной киральностью [3].

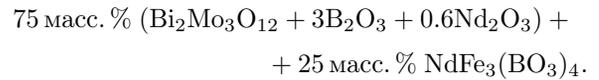
Как было показано в работе [4] методом магнитного резонансного рассеяния рентгеновских лучей, ниже температуры T_{IC} соразмерная коллинеарная структура не исчезает полностью, а сосуществует с несоразмерной геликоидальной. Отметим, что в работе [10] Людмилы Андреевны Прозоровой с соавторами данные по намагниченности и магнитному резонансу квазидвумерного антиферромагнетика на треугольной решетке $KFe(MoO_4)_2$ были объяснены в предположении сосуществования коллинеарной и спиральной структур. Была предложена модель магнитной структуры с двумя типами магнитных плоскостей, упорядоченных коллинеарным и спиральным образом [10]. Для квазидвумерного антиферромагнетика $NdFe_3(BO_3)_4$ механизм сосуществования коллинеарной и спиральной структур не обсуждался [4].

Мессбауэровское исследование, выполненное на монокристалле $NdFe_3(BO_3)_4$ при температурах 295, 40, 25 и 4.2 К, не показало, однако, наличия низкотемпературной несоразмерной геликоидальной фазы, и его авторы предположили, что при низких температурах флуктуирующие магнитные моменты железа распределены в интервале $\pm 10^\circ$ вблизи оси a [11]. Совсем недавно было проведено более подробное по температуре исследование мессбауэровских спектров монокристалла ферробората неодима [9]. Авторы нашли, что температурное поведение квадрупольного сдвига в области низких температур коррелирует с возможным переходом в несоразмерную фазу при T_{IC} . Следует заметить, что температура T_{IC} никак не проявляется на температурной зависимости теплоемкости ферробората неодима [2, 8].

В нашей работе [12] на примере тетрагонального кристалла CuV_2O_4 было показано, что линейный оптический дихроизма в базисной плоскости одноосного кристалла является чрезвычайно чувствительным методом исследования магнитных фазовых переходов и магнитных структур. В данной работе этот метод применен к исследованию тригонального кристалла $NdFe_3(BO_3)_4$. Отметим, что подробное исследование спектров высокого разрешения кристалла $NdFe_3(BO_3)_4$ в области $f-f$ -переходов в ионе Nd^{3+} не выявило каких-либо спектральных особенностей в области перехода в несоразмерную фазу [7, 13].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Монокристаллы ферробората неодима были выращены из раствора-расплава на основе тримоллибдата висмута. Состав раствора-расплава:



После гомогенизации раствора-расплава в него при температуре $1200^\circ C$ загружался очищенный кристаллодержатель, реверсивно, с периодом 1 мин, вращающийся со скоростью 30 об./мин. Температура в печи понижалась на $120^\circ C$, через 2 ч кристаллодержатель извлекался, на нем были зародыши кристаллов. Далее выращивание проводили групповым методом. При этом методе на кристаллодержателе закрепляют сразу несколько зародышей. В результате несколько кристаллов растут одновременно в одинаковых гидродинамических и теплофизических условиях, обеспечиваемых перемешиванием раствора-расплава реверсивно вращающимся кристаллодержателем. За 24 ч на кристаллодержателе из зародышей вырастали кристаллики размером 0.5–2 мм. Они имели хорошее качество и использовались как затравки для роста больших кристаллов. Кристаллодержатель с несколькими затравками погружался в раствор-расплав, и включалось реверсивное вращение. Температура плавно понижалась по $1^\circ C/сут$. Через 11 сут процесс роста завершался, кристаллодержатель поднимался над раствором-расплавом и охлаждался до комнатной температуры. Подробно процесс роста описан в работе [14].

Выращенные монокристаллы с размерами примерно $5 \times 4 \times 3 \text{ мм}^3$ были хорошего оптического качества, имели характерную для ферроборатов зеленую окраску и естественную огранку. Из кристаллов были вырезаны тонкие пластинки, ориентированные так, что плоскость пластинки была ортогональна оси третьего порядка C_3 . Ориентация образцов проводилась по габитусу и проверялась по каноскопической картине, наблюдаемой в поляризационном микроскопе между скрещенными поляризаторами. Была видна четкая коноскопическая картина, что свидетельствует о высокой точности установки оси. Образцы помещались в оптический гелиевый криостат замкнутого цикла Sumitomo RP096 так, что свет шел вдоль оси C_3 кристалла ($k \parallel c$). Температура могла меняться от 3.5 до 300 К и стабилизировалась с точностью ± 0.05 К. Спектры пропускания монокристаллов $NdFe_3(BO_3)_4$ регистрировались на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в спектральной области $3000\text{--}10000 \text{ см}^{-1}$. В случае неполяри-

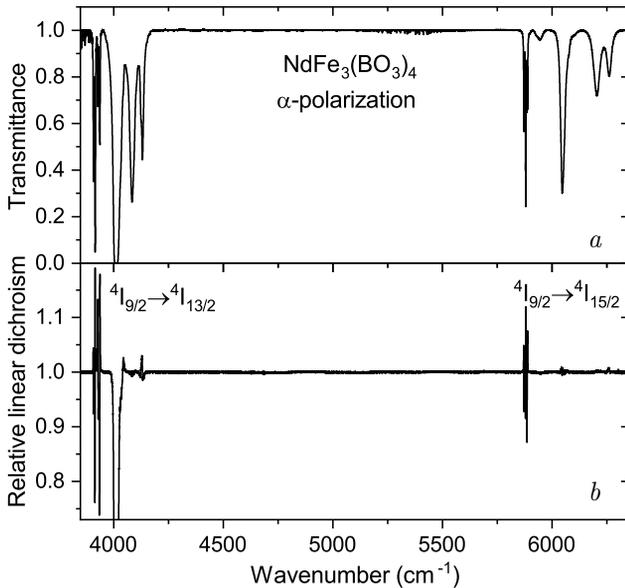


Рис. 1. *a*) Спектр пропускания кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области переходов ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ и ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионе Nd^{3+} ($T = 15 \text{ K}$; α -поляризация). *b*) Отношение спектров пропускания для поляризаций $\mathbf{E}^\omega \parallel a$ и $\mathbf{E}^\omega \perp a$ ($\mathbf{k} \parallel c$)

зованного света вследствие поперечности световой волны векторы \mathbf{E}^ω и \mathbf{B}^ω перпендикулярны оси c ; такая конфигурация называется α -поляризацией. Для исследования линейного дихроизма в базисной плоскости ab кристалла перед образцом устанавливался поляризатор на среднюю ИК-область с автоматизированным поворотным устройством. Проводилось исследование полного поляризационного круга с шагом 5° . В полученных спектрах находились пары сигналов с максимальной разностью и фиксировались углы, на которых наблюдается эта разность. Затем проводилось исследование подробной температурной зависимости спектров при этих двух углах.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Рисунок 1*a* демонстрирует низкотемпературный спектр пропускания света, распространяющегося вдоль оси c (C_3) кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в области инфракрасных переходов ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ и ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионе Nd^{3+} . Низкочастотные линии в каждом из переходов — узкие, тогда как высокочастотные линии уширены из-за фоновой релаксации на нижележащие уровни. Заметим, что в этой области доминируют электрические дипольные переходы [13].

На рис. 1*b* показано отношение спектров пропускания при установке поляризатора вдоль и поперек оси C_2 в базисной ab -плоскости кристалла при температуре 15 К. Видно, что имеется заметный линей-

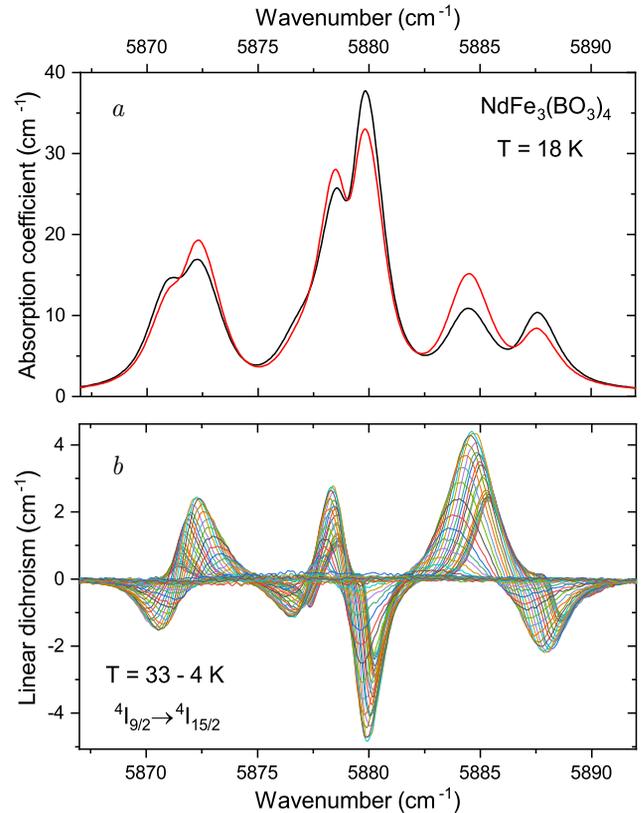


Рис. 2. (В цвете онлайн) Спектры *a*) поглощения кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температуре 18 К, $\mathbf{k} \parallel c$ в поляризациях $\mathbf{E}^\omega \parallel a$ (черная линия) и $\mathbf{E}^\omega \perp a$ (красная линия) и *b*) линейного дихроизма $k(\mathbf{E}^\omega \parallel a) - k(\mathbf{E}^\omega \perp a)$ при температурах от 33 до 4 К в низкочастотной области перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

ный дихроизм поглощения. Для данной пары ориентаций поляризатора наблюдалась максимальная разница в спектрах.

На рис. 2 представлена низкочастотная область перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в более подробной развертке. Хорошо видна разница в спектрах поглощения при 18 К для двух поляризаций в базисной плоскости, $\mathbf{E}^\omega \parallel a$ и $\mathbf{E}^\omega \perp a$ (рис. 2*a*). На рис. 2*b* показана эта разница (спектр линейного дихроизма) при температурах от 33 до 4 К. При $33 \text{ K} > T_N$ дихроизм отсутствует. При понижении температуры ниже T_N дихроизм сначала плавно растет (примерно до 17 К), а потом начинает уменьшаться вплоть до 4 К. Это наглядно проявляется на карте интенсивностей, представленной на рис. 3.

График зависимости интегральной абсолютной величины дихроизма от температуры приведен на рис. 4. Взята область интегрирования $5875\text{--}5890 \text{ cm}^{-1}$ (см. рис. 2*a*), исключая «вымерзающие» при понижении температуры линии, обусловленные переходами с верхней компоненты расщепленного основного крэмеровского дублета.

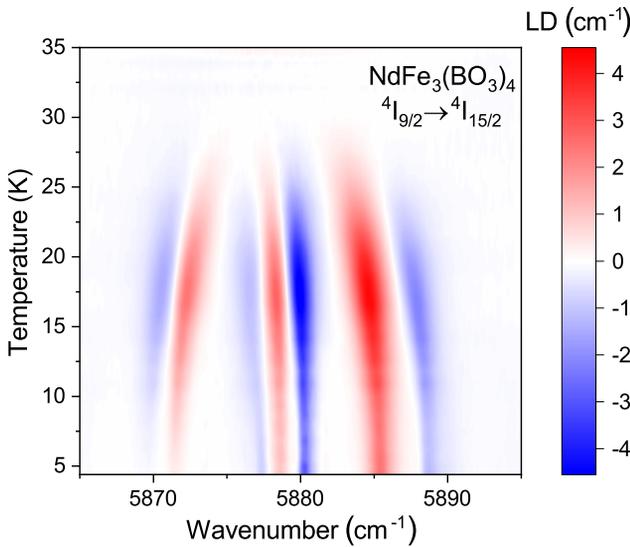


Рис. 3. (В цвете онлайн) Карта величины оптического линейного дихроизма (LD) в базисной плоскости кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $k(\mathbf{E}^\omega \parallel a) - k(\mathbf{E}^\omega \perp a)$

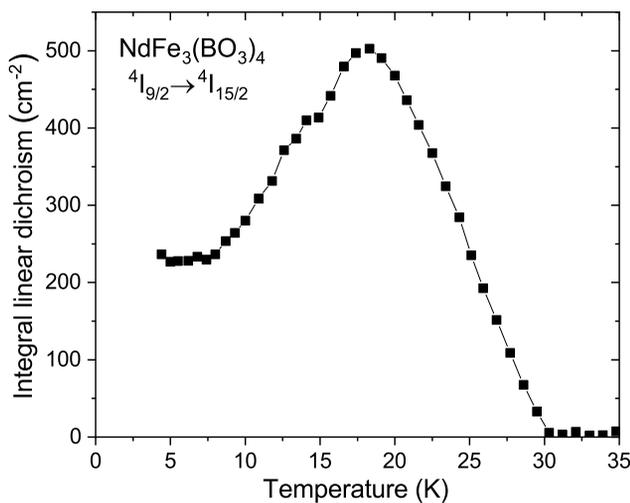


Рис. 4. Зависимость интегрального линейного дихроизма в базисной плоскости кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\int |k(\mathbf{E}^\omega \parallel a) - k(\mathbf{E}^\omega \perp a)| d\nu$, от температуры

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Оптический спектр ферробората неодима в рассматриваемой области формируется переходами между кramerсовскими дублетами иона Nd^{3+} — иона с нечетным числом электронов, занимающего единственную позицию в структуре (трехкратную позицию $3a$ с симметрией D_3 [2]). В парамагнитной фазе вероятность оптического перехода может различаться для света, поляризованного вдоль и перпендикулярно оси c [13], но не зависит от направления поляризации в базисной плоскости ab . Действительно, при температурах $T > T_N$ дихроизм отсутствует. Это свидетельствует об очень хорошей

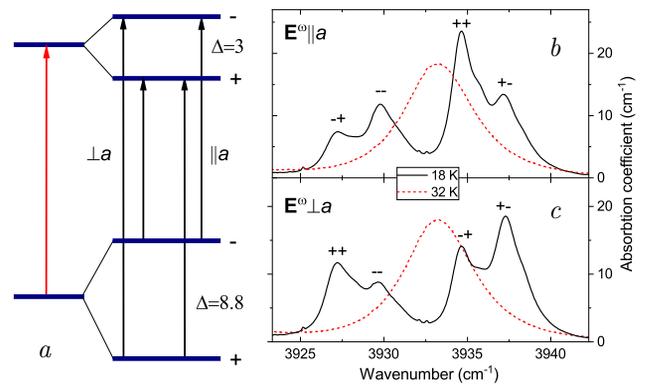


Рис. 5. а) Схема расщеплений кramerсовских дублетов и оптических переходов между компонентами расщеплений. б, с) Спектральная линия 3933 cm^{-1} в переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ при $33 \text{ K} > T_N$ (пунктир) и $18 \text{ K} < T_N$ (сплошные линии) в поляризациях $\mathbf{E}^\omega \parallel a$ (b) и $\mathbf{E}^\omega \perp a$ (c)

ориентации плоскости образца перпендикулярно оси третьего порядка c (C_3).

Ниже температуры T_N магнитные моменты железа ориентируются вдоль осей C_2 [3]. Обменное поле, действующее на ион неодима со стороны упорядоченной магнитной подсистемы железа, расщепляет кramerсовские дублеты иона Nd^{3+} , что приводит к расщеплениям спектральных линий. При этом, как легко показать, вероятности переходов между компонентами расщепленных кramerсовских дублетов будут попарно равны, $W_+^+ = W_-^- \equiv W_1$ и $W_-^+ = W_+^- \equiv W_2$, причем $W_1 > W_2$ в поляризации $\mathbf{E}^\omega \parallel a$, а в поляризации $\mathbf{E}^\omega \perp a$ выполняется противоположное неравенство. На рис. 5а изображена схема расщеплений и оптических переходов, на рис. 5б приведены экспериментальные спектры в качестве иллюстрации. Таким образом, при вычитании спектров, относящихся к одной линии в парамагнитном состоянии, две компоненты дадут положительный вклад, а две — отрицательный.

Следует заметить, что в кристалле ферробората неодима имеются три эквивалентных направления C_2 и при магнитном упорядочении образуются три типа доменов, в каждом из которых магнитные моменты железа направлены по одной из осей C_2 . Если разных доменов одинаковое количество, дихроизм наблюдаться не будет. Экспериментально наблюдаемый дихроизм говорит об избыточном количестве одного типа доменов. Причиной этого может быть анизотропия, наведенная механическими напряжениями за счет магнитоупругих взаимодействий [15].

Если рассматривать двухуровневую (в парамагнитной фазе) систему, то с ростом внутреннего обменного поля B_{int} расщепление уровней Δ растет

линейно по полю, $\Delta(T) \propto B_{int}(T)$, но вероятности переходов W_1 и W_2 не меняются. Рост величины дихроизма при понижении температуры ниже T_N может объясняться несколькими причинами.

1. Магнитное поле смешивает волновые функции различных штарковских уровней, и это ведет к изменению вероятностей переходов, квадратично зависящему от поля (обменное поле растет при понижении температуры) [16].

2. В мультиферроике $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при магнитном упорядочении возникает спонтанная поляризация [15]. Естественно предположить и возникновение локальной магнитострикции, обусловленной внутренним магнитным полем, появляющимся при магнитном упорядочении. Оба эти эффекта квадратично зависят от величины магнитного поля [15]. Оба они приводят к изменению кристаллического поля для иона Nd^{3+} с понижением его симметрии, что, в свою очередь, ведет к изменению вероятностей переходов и росту величины дихроизма, линейному в первом приближении по поляризации и локальной деформации из-за стрикции, т. е. квадратичному по полю.

На рис. 6 показана экспериментальная температурная зависимость расщепления линий в спектре $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, отражающая рост внутреннего поля B_{int} в позиции ионов Nd^{3+} , $\Delta(T) \propto B_{int}(T)$, а также зависимость $\Delta^2(T) \propto B_{int}^2(T)$ в сравнении с экспериментальной зависимостью линейного дихроизма $\text{LD}(T)$. В области температур 30–17 К температурный ход дихроизма близок к зависимости $\Delta^2(T) \propto B_{int}^2(T)$. Отличие может быть связано с учетом других механизмов изменения вероятностей оптических переходов в ходе упорядочения магнитных моментов железа в коллинеарную структуру.

Плавное уменьшение величины дихроизма при охлаждении ниже 17 К коррелирует с формированием геликоидальной структуры магнитных моментов железа [2–4]: в гармонической геликоидальной фазе все направления в базисной плоскости равноправны. Величины расщеплений крамерсовских дублетов, зависящие только от величины поля, не меняются (т. е. не меняется вид спектра), а дихроизм пропадает. То, что дихроизм остается и при самых низких температурах, может быть связано как с негармоничностью геликоидальной структуры [3], так и с сосуществованием геликоидальной и коллинеарной магнитных фаз, обнаруженным в работе по резонансному магнитному рассеянию рентгеновских лучей [4]. Согласно данным работы [4], при понижении температуры, начиная с T_{IC} , растет доля геликоидальной фазы при одновременном уменьшении доли

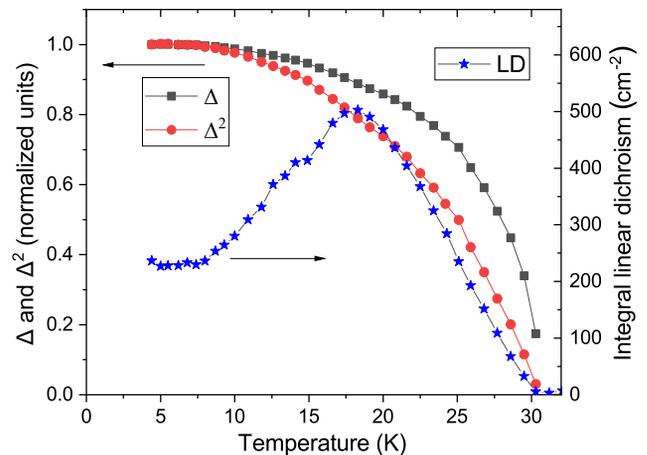


Рис. 6. (В цвете онлайн) Температурные зависимости расщеплений спектральных линий $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (в переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) $\Delta(T)$ (черные квадратики), $\Delta^2(T)$ (красные кружки) и интегрального линейного дихроизма (синие звездочки)

коллинеарной фазы примерно до 1/3 при 5 К. Грубая оценка с использованием данных, приведенных на рис. 6, дает для величины дихроизма при температуре 5 К примерно 1/3 от величины, ожидаемой в случае отсутствия перехода в геликоидальную структуру. Таким образом, вклад негармоничности геликоидальной структуры в остаточный дихроизм при низких температурах если и есть, то незначителен.

Заметим, что экспериментальную температурную зависимость величины дихроизма (см. рис. 4) можно объяснить и другим образом, а именно, что ниже 17 К магнитные моменты железа начинают плавно поворачиваться, сохраняя коллинеарность, или что число доменов с направлением магнитных моментов по разным осям C_2 уравнивается. Чтобы проверить, не реализуется ли такой сценарий, мы провели исследование при разных температурах полного поляризационного круга с шагом в 5° . В пределах ошибки максимальный дихроизм в спектрах при всех температурах наблюдался при установке поляризатора вдоль и поперек одной и той же оси C_2 .

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован линейный оптический дихроизм в базисной плоскости тригонального кристалла-мультиферроика $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области f - f -переходов в ионе Nd^{3+} . Найдено, что дихроизм появляется при температуре $T_N \approx 30$ К магнитного упорядочения подсистемы железа в коллинеарную антиферромагнитную структуру с направлением

магнитных моментов вдоль одной из трех осей C_2 в базисной плоскости кристалла. Соответственно, образуются домены трех типов. Величина наблюдаемого дихроизма максимальна при ориентации вектора \mathbf{E}^ω падающего света вдоль и поперек одной из трех осей C_2 , что говорит о преимущественном образовании одного типа доменов, возможно, из-за анизотропии, наведенной механическими напряжениями.

В интервале температур 30–17 К дихроизм растет, а затем при дальнейшем охлаждении плавно уменьшается до величины, составляющей примерно 1/3 от максимальной. При этом направление максимального дихроизма не меняется. Такое поведение оптического линейного дихроизма согласуется с плавным переходом магнитной структуры в несоответствующую геликоидальную фазу ниже температуры 13.5–19 К [2–4, 9] и с сосуществованием геликоидальной и коллинеарной фаз при самых низких температурах [4] и противоречит концепции флуктуирующих в интервале $\pm 10^\circ$ вблизи оси C_2 магнитных моментов железа в низкотемпературной фазе [11].

Рост линейного оптического дихроизма в области температур роста параметра порядка антиферромагнитной коллинеарной фазы в первом приближении объясняется изменением вероятностей переходов

1) из-за смешивания волновых функций разных штарковских уровней внутренним магнитным полем, возникающим на ионах неодима при магнитном упорядочении подсистемы железа, и

2) из-за изменения кристаллического поля, индуцированного спонтанной поляризацией и локальной стрикцией.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FFUU- 2022–0003 Госзадания ИСАН) и частично (К. Н. Б., измерения дихроизма) при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-72-10132П).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).
2. P. Fisher, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov et al., J. Phys.: Condens. Matter **18**, 7975 (2006).
3. M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer et al., Phys. Rev. B **81**, 094429 (2010).
4. J. E. Hamann-Borrero, S. Partzsch, S. Valencia et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 267202 (2012).
5. N. I. Leonyuk and L. I. Leonyuk, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **31**, 179 (1995).
6. O. A. Alekseeva, E. S. Smirnova, K. V. Frolov et al., Crystals **12**, 1203 (2022).
7. E. P. Chukalina, D. Y. Kuritsin, M. N. Popova et al., Phys. Lett. A **322**, 239 (2004).
8. N. Tristan, R. Klingeler, C. Hess et al., J. Magn. Magn. Mater. **316**, e621 (2007).
9. K. V. Frolov, I. S. Lyubutin, O. A. Alekseeva et al., J. Alloys Compd. **909**, 164747 (2022).
10. Л. Е. Свистов, А. И. Смирнов, Л. А. Прозорова и др., Письма в ЖЭТФ **80**, 231 (2004).
11. S. Nakamura, T. Masuda, K. Ohgushi, and T. Katsufuji, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 084703 (2020).
12. K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, and M. N. Popova, Phys. Rev. Lett. **109**, 267202 (2012).
13. M. N. Popova, E. P. Chukalina, T. N. Stanislavchuk et al., Phys. Rev. B **75**, 224435 (2007).
14. I. A. Gudim, E. V. Eremin, and V. L. Temerov, J. Cryst. Growth **312**, 2427 (2010).
15. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., ФНТ **36**, 640 (2010).
16. M. N. Popova, T. N. Stanislavchuk, B. Z. Malkin, and L. N. Bezmaternykh, Phys. Rev. Lett. **102**, 187403 (2009).