

# КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОЛЬМИЕВЫХ ДВОЙНЫХ ОРТОБОРАТОВ СО СТРУКТУРНЫМ ТИПОМ ХАНТИТА.

Добрецова Е.А.<sup>1</sup>, Болдырев К.Н.<sup>1</sup>, Гаврилкин С.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт спектроскопии РАН, Москва, Троицк

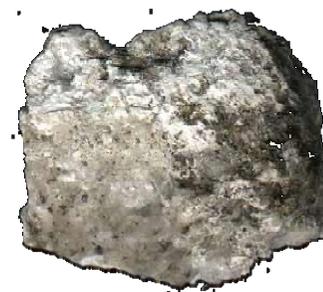
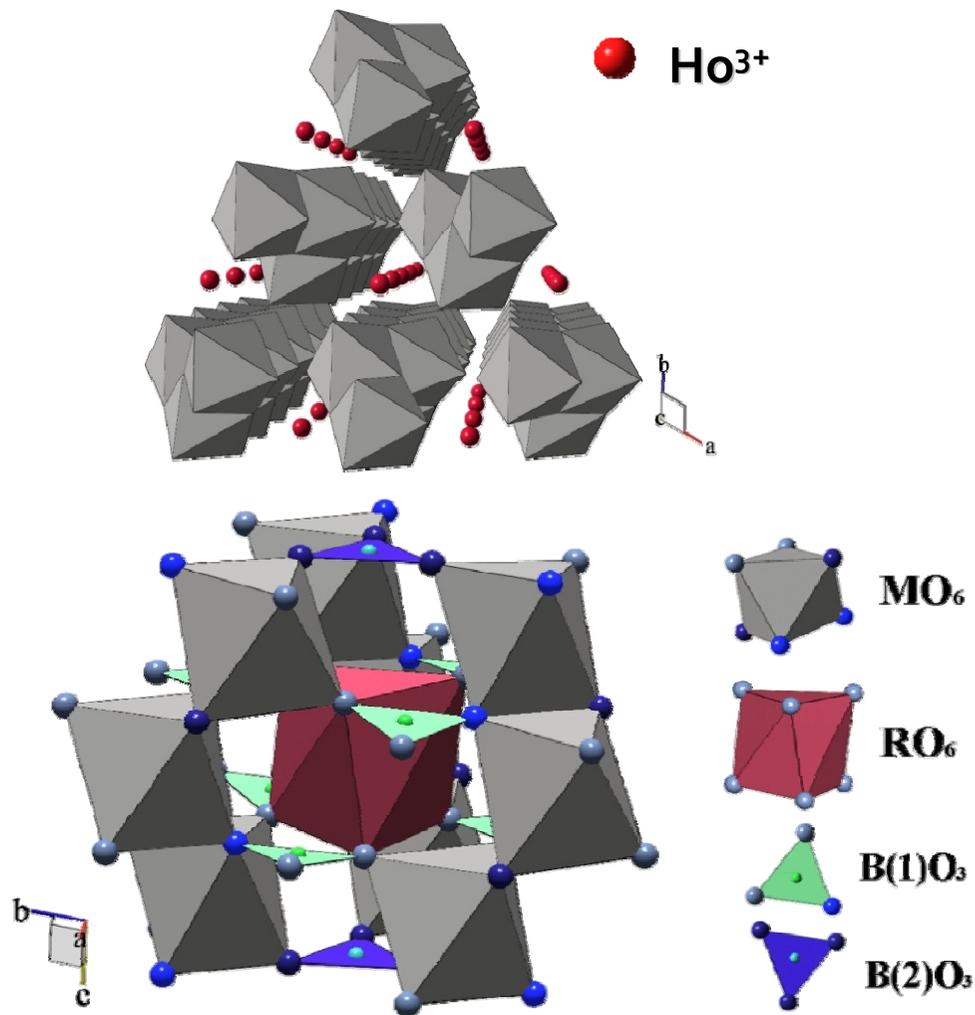
<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва

E-mail: [elena-dobrecova@yandex.ru](mailto:elena-dobrecova@yandex.ru)

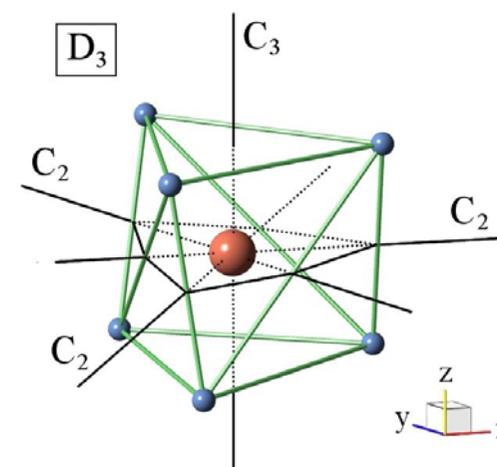
# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ $\text{HoM}_3(\text{VO}_3)_4$

- $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ : Нелинейный лазерный кристалл, по последним данным, мультиферроик
  - Механически прочный, химически стабильный, термически стойкий
  - Широкая запрещенная зона, позволяющая получать лазерную генерацию вплоть до ультрафиолета
  - Высокий коэффициент нелинейности
  - Гигантский магнитоэлектрический эффект  $\Delta P_{ab}(B_b) \approx -5240$  мкКл/м<sup>2</sup> при  $T = 5$  К в поле  $B = 9$  Т
- $\text{HoGa}_3(\text{VO}_3)_4$ : мультиферроик
  - Значительный магнитоэлектрический эффект  $\Delta P_{ab}(B_b) \approx -1020$  при  $T = 5$  К в поле  $9$  Тл
- $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ : Мультиферроик, перспективный материал для устройств спинтроники
  - Две взаимодействующие магнитные подсистемы  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .
  - Взаимодействие в подсистеме  $\text{Fe}^{3+}$  носит квазиодномерных характер.
  - Структурный переход при  $T_S = 420$  К
  - Магнитные фазовые переходы
    - а) Антиферромагнитное упорядочение  $T_N \sim 38$  К
    - б) Спин-переориентационный фазовый переход  $T_{SR} \sim 5$  К
  - Спонтанная поляризация и магнитоэлектрический эффект
- $\text{HoCr}_3(\text{VO}_3)_4$ : Физические свойства кристаллов до настоящего времени не исследовались

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА $\text{HoM}_3(\text{VO}_3)_4$ ( $M = \text{Al, Cr, Ga}$ )



**Симметрия  
окружения РЗ-иона**



# ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы  $\text{HoCr}_3(\text{VO}_3)_4$  и  $\text{HoGa}_3(\text{VO}_3)_4$  были выращены в Московском Государственном Университете при помощи раствор-расплавной технологии, растворитель –  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ .

Монокристаллы  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$  были выращены в Институте физики им. Киренского, растворитель -  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

## Пробоподготовка:

- Определение оптических осей кристалла при помощи поляризационной техники (анализ кристалла в скрещенных поляризаторах) а также по габитусу.
- Получение тонких пластинок при помощи пилы с алмазным диском.
- Шлифовка до нужной толщины на алмазной пасте разной зернистости.

## Исследование спектров пропускания:

Фурье-спектрометр высокого разрешения Bruker IFS 125 HR

Спектральное разрешение – до  $0.02 \text{ см}^{-1}$

Спектральная область –  $2000 - 20000 \text{ см}^{-1}$

Гелиевый криостат замкнутого цикла CryoMech ST403

Температурный диапазон –  $3.5 - 300 \text{ K}$

Температурная стабилизация –  $\pm 0.05 \text{ K}$

# ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ $\text{No}^{3+}$ ИОНА В ПОЗИЦИИ $D_3$

| J | $D_3$                               |               |
|---|-------------------------------------|---------------|
|   | Неприводимые представления          | Число уровней |
| 0 | $\Gamma_1$                          | 1             |
| 1 | $\Gamma_2 + \Gamma_3$               | 2             |
| 2 | $\Gamma_1 + 2\Gamma_3$              | 3             |
| 3 | $\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3$  | 5             |
| 4 | $2\Gamma_1 + \Gamma_2 + 3\Gamma_3$  | 6             |
| 5 | $\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 4\Gamma_3$  | 7             |
| 6 | $3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 4\Gamma_3$ | 9             |
| 7 | $2\Gamma_1 + 3\Gamma_2 + 5\Gamma_3$ | 10            |
| 8 | $3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 6\Gamma_3$ | 11            |



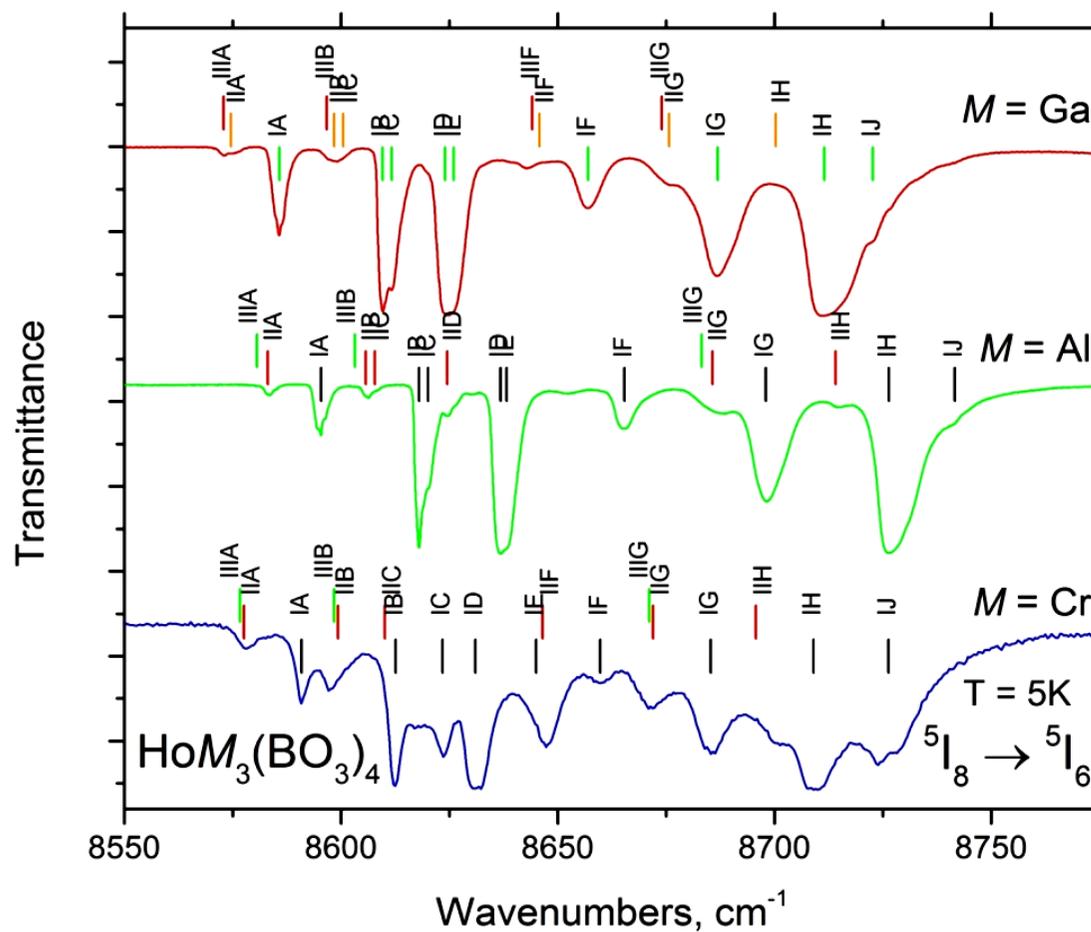
Снятие вырождения энергетических уровней некрамерсовского иона в поле симметрии  $D_3$

| $D_3$      | ЭД                             |                                |  | МД                              |                                 |  |
|------------|--------------------------------|--------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|--|
|            | $\Gamma_1$                     | $\Gamma_2$                     | $\Gamma_3$                               | $\Gamma_1$                      | $\Gamma_2$                      | $\Gamma_3$                                     |
| $\Gamma_1$ | —                              | $d_z$<br>$\pi$                 | $d_x, d_y$<br>$\alpha, \sigma$           | —                               | $\mu_z$<br>$\sigma$             | $\mu_x, \mu_y$<br>$\alpha, \pi$                |
| $\Gamma_2$ | $d_z$<br>$\pi$                 | —                              | $d_x, d_y$<br>$\alpha, \sigma$           | $\mu_z$<br>$\sigma$             | —                               | $\mu_x, \mu_y$<br>$\alpha, \pi$                |
| $\Gamma_3$ | $d_x, d_y$<br>$\alpha, \sigma$ | $d_x, d_y$<br>$\alpha, \sigma$ | $d_x, d_y, d_z$<br>$\alpha, \sigma, \pi$ | $\mu_x, \mu_y$<br>$\alpha, \pi$ | $\mu_x, \mu_y$<br>$\alpha, \pi$ | $\mu_x, \mu_y, \mu_z$<br>$\alpha, \sigma, \pi$ |

Правила отбора как для электро-дипольных и магнито-дипольных оптических переходов в случае точечной группы симметрии  $D_3$ .

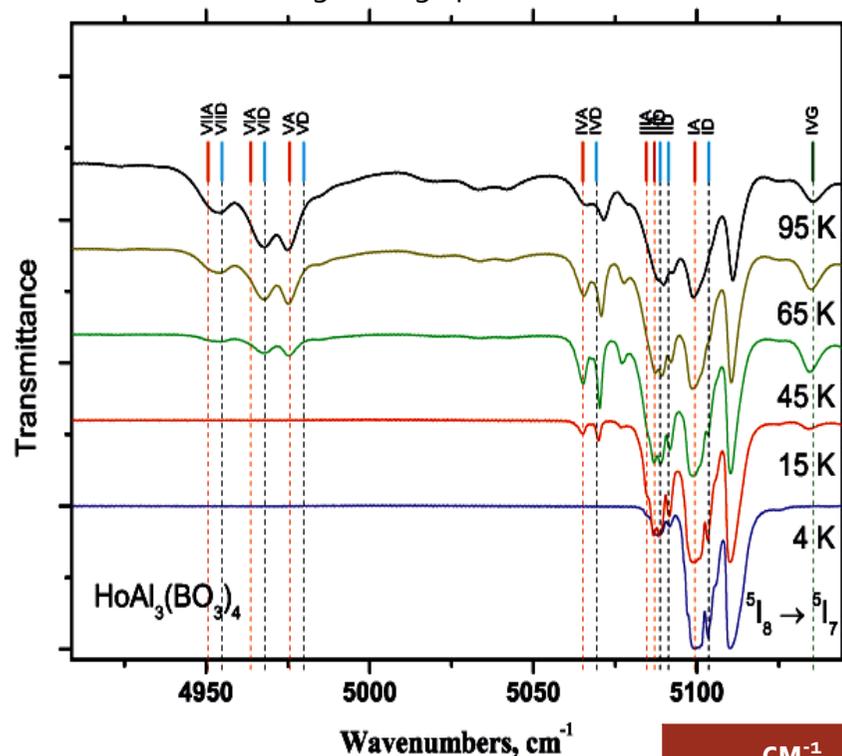
# ШТАРКОВСКАЯ СТРУКТУРА ИОНОВ $\text{Ho}^{3+}$ В $\text{HoM}_3(\text{BO}_3)_4$

Определение штарковской структуры уровней возбужденных состояний гольмия (в качестве примера для мультиплета  $^5I_6$ ) в различных боратах: галлиевом, алюминиевом и хромовом.



# ШТАРКОВСКАЯ СТРУКТУРА ИОНОВ $\text{Ho}^{3+}$ В $\text{HoM}_3(\text{BO}_3)_4$

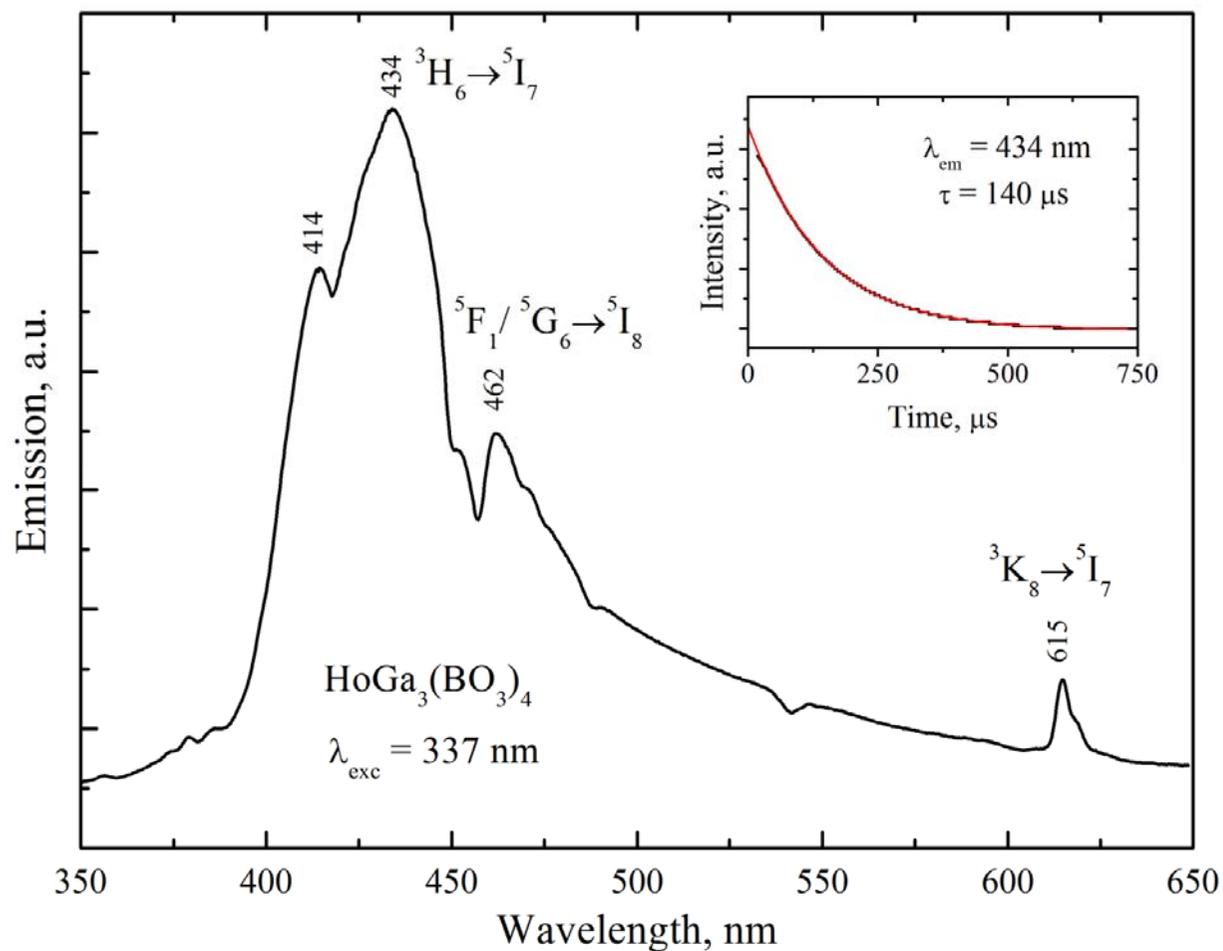
Расшифровка штарковской структуры основного состояния  $5I_8$  иона  $\text{Ho}^{3+}$  для  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  по температурным зависимостям спектров пропускания



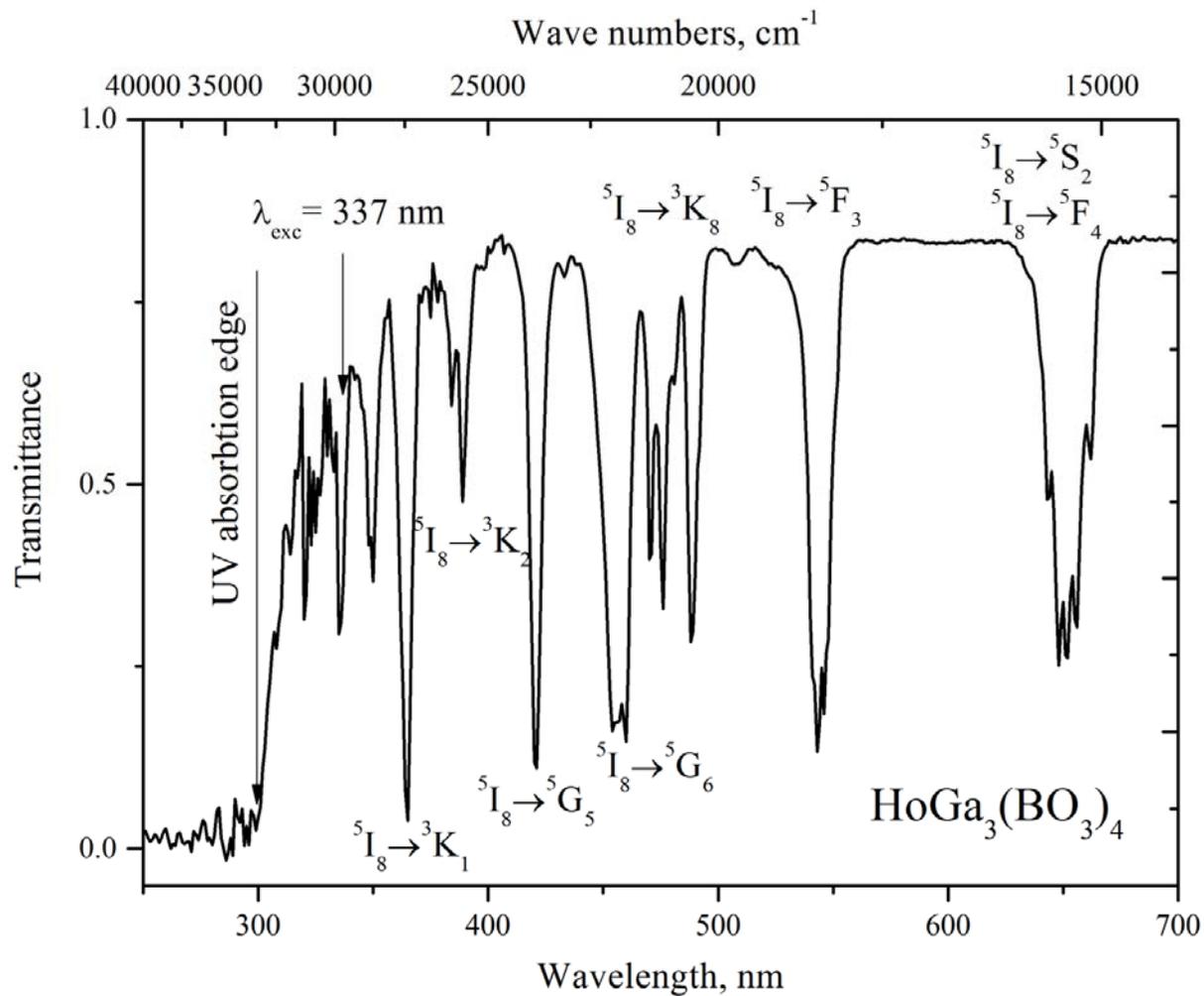
Значения штарковских подуровней основного состояния  $5I_8$  иона  $\text{Ho}^{3+}$  в соединениях  $\text{HoM}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $M = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Cr}$ )

| $\text{cm}^{-1}$               | I    | II   | III  | IV    | V     | VI    | VII   |
|--------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ | 11,2 | 12,9 | 30,1 | 109,0 | 120,7 | 152,5 | 181,1 |
| $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ | 12,3 | 14,8 | 34,2 | 123,5 | 135,4 | 148,4 | 176,2 |
| $\text{HoCr}_3(\text{BO}_3)_4$ | 13,3 | 14,2 | 34,2 | 95,8  | 117,0 | 173,3 | 244,0 |

# Люминесценция $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$

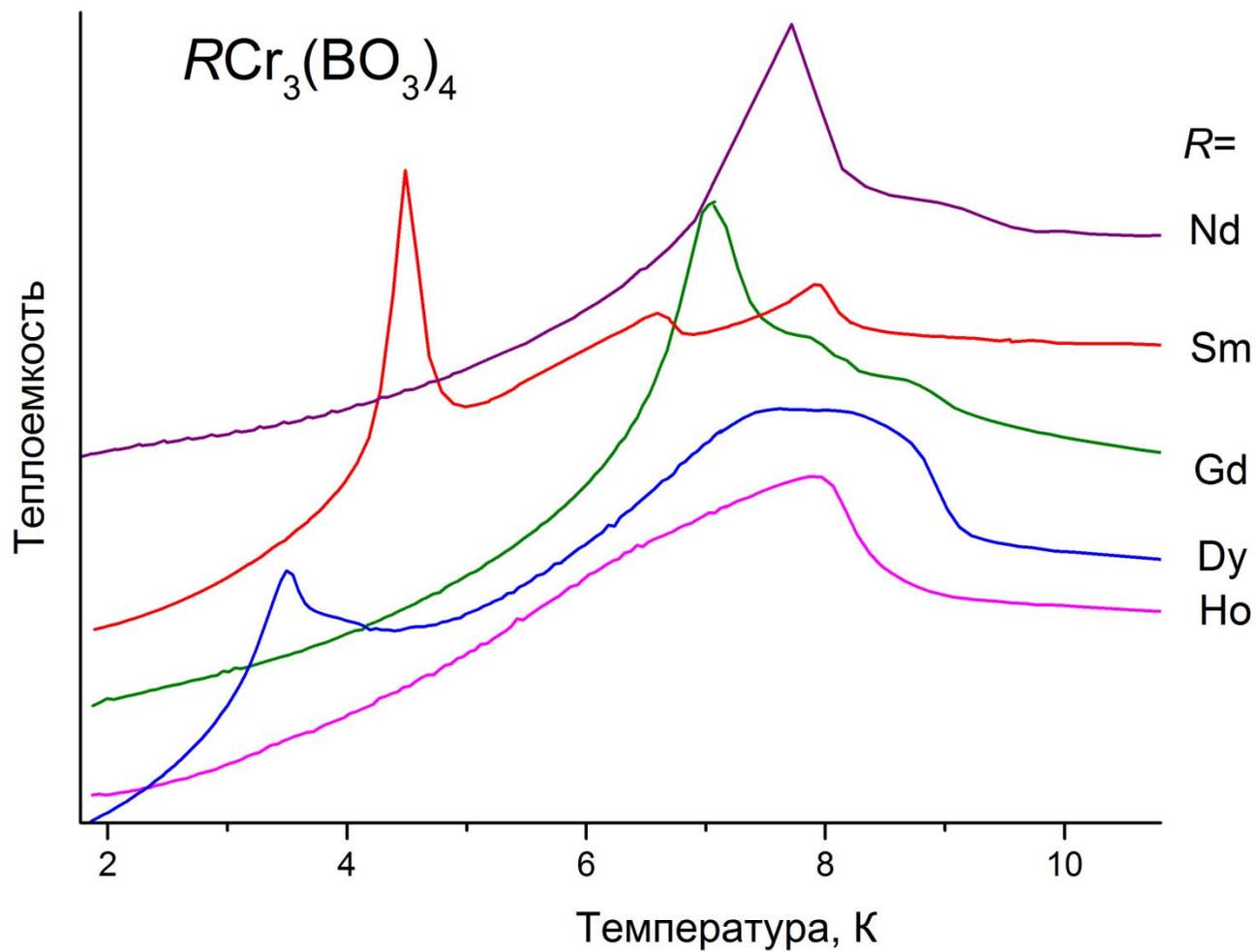


# Оптические спектры пропускания $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$

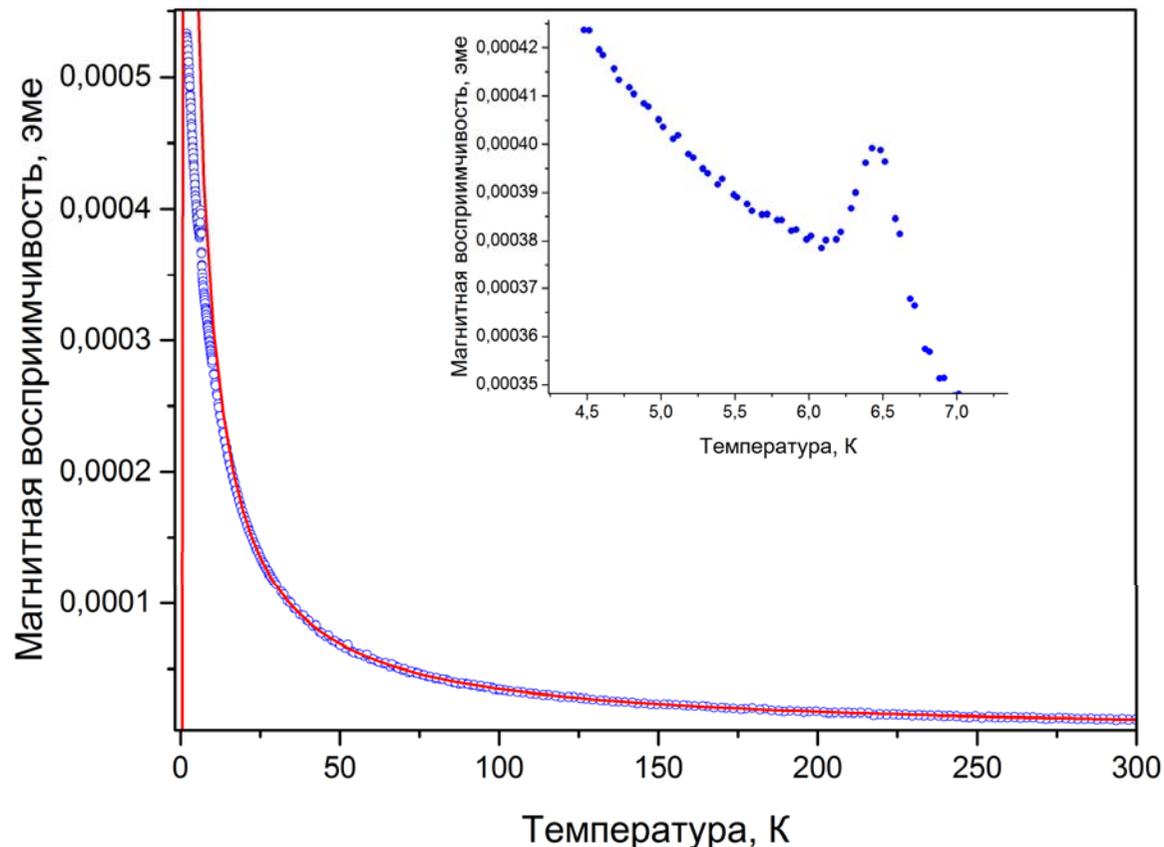


# Магнитные свойства $\text{HoCr}_3(\text{BO}_3)_4$ .

## Теплоемкость



# Магнитная восприимчивость $\text{HoCr}_3(\text{VO}_3)_4$



$$\chi = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B(T - \Theta)}$$

закон Кюри-Вейса  
( $T > 20 \text{ K}$ )

$$\mu_{eff} = 12.0 \mu_B,$$
$$\Theta = -1 \text{ K}$$

Конкуренция антиферромагнитное и ферромагнитного  
обменное взаимодействие

# Выводы

1. Из анализа штарковской структуры уровней установлено, что все соединения изоструктурны и кристаллизуются в пр.гр.  $R\bar{3}2$ .
2. Соединения можно расположить в порядке возрастания силы кристаллического поля:  $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{HoCr}_3(\text{BO}_3)_4$
3. Гольмиевый галлиевый борат, как и алюминиевый, является перспективным материалом для синих и ультрафиолетовых лазеров, в том числе с самоудвоением и самосмещением частот.
4. Гольмиевый хромовый борат, как и ферроборат, представляет интерес для изучения особенностей 1D магнитной системы.