

Исследование хромового бората CrVO_3 методом оптической и длинноволновой спектроскопии

А.Д. Молчанова¹, Е.А. Добрецова¹, Н.Н. Кузьмин², К.Н. Болдырев¹

¹Институт спектроскопии РАН, ул. Физическая, 5, г. Москва, г. Троицк, 108840, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, 1, ГСП-1, г. Москва, 119991, Россия

E-mail: kn.boldyrev@gmail.com

Статья поступила в редакцию 5 августа 2016 г., опубликована онлайн 25 апреля 2017 г.

Проведено комплексное исследование монокристалла CrVO_3 методами оптической и длинноволновой спектроскопии в широком диапазоне температур. Даны фактор-групповой и корреляционный анализы фононных мод. Экспериментально методом нарушенного полного внутреннего отражения обнаружены все ИК активные фононы и установлены их частоты. Выявлен магнитный фазовый переход при температуре 6 К. В магнитоупорядоченном состоянии обнаружена анизотропия оптического спектра при поляризационных исследованиях в изотропной ab -плоскости кристалла. Исследование температурных зависимостей фононного спектра не показало каких-либо аномалий при магнитном упорядочении, что говорит об отсутствии заметного спин-решеточного взаимодействия в CrVO_3 .

Проведено комплексне дослідження монокристала CrVO_3 методами оптичної та довгохвильової спектроскопії в широкому діапазоні температур. Подано фактор-груповий та кореляційний аналізи фононних мод. Експериментально методом порушеного повного внутрішнього відбиття виявлено усі ІК активні фонони та встановлено їх частоти. Знайдено магнітний фазовий перехід при температурі 6 К. В магнітвпорядкованому стані виявлено анізотропію оптичного спектру при поляризаційних дослідженнях в ізотропній ab -площині кристала. Дослідження температурних залежностей фононного спектра не показало будь-яких аномалій при магнітному впорядкуванні, що говорить про відсутність помітної спин-граткової взаємодії в CrVO_3 .

PACS: 74.25.Kc Фононы;
75.30.Gw Магнитная анизотропия;
75.50.Ee Антиферромагнетики;
74.25.nd Рамановская и оптическая спектроскопии.

Ключевые слова: CrVO_3 , магнитный фазовый переход, оптическая спектроскопия, динамика решетки.

Введение

Бораты переходных металлов привлекают внимание благодаря их разнообразным электрохимическим и магнитным свойствам [1]. К таким соединениям относятся, в частности, оксидбораты MVO_3 (где М — $3d$ -ионы переходных металлов Fe, V, Cr, Ti) со структурой минерала кальцита [2]. В зависимости от электронной конфигурации иона М такие соединения могут обладать различными магнитными свойствами и выступать в роли ферромагнетиков, слабых ферромагнетиков или антиферромагнетиков. В ряду соединений с общей формулой MVO_3 хромовый борат CrVO_3 остается мало

изученным. CrVO_3 был впервые получен в 1963 г. [3], однако существует всего несколько работ, посвященных этому соединению [3–10]. Так, до сих пор идут споры о магнитной структуре CrVO_3 . Согласно данным магнитной восприимчивости, представленным в работе [4], CrVO_3 является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 15$ К. При этом магнитные моменты Cr^{3+} направлены вдоль кристаллографической оси c , параллельной оси симметрии третьего порядка (111). Однако недавнее исследование, посвященное магнитным свойствам боратов CrVO_3 и VVO_3 , ставит под сомнение предполагаемую ранее модель коллинеарного двухподрешеточного антиферромагне-

тика [5]. Авторами данной работы проводились полевые измерения намагниченности при температуре 7,6 К для различных направлений магнитного поля. Зависимость $M(H)$ в направлении [111] имеет простой вид, по всей видимости, соответствующий вращению магнитных моментов к направлению магнитного поля. В то же время зависимости для поля, направленного в плоскости, имеют излом в интервале полей 5–6 Тл, сопровождающийся гистерезисом и шумами. Таким образом, магнитная структура хромового бората является более сложной, чем предполагалось в работе [4], и требует дальнейших исследований.

Настоящая работа посвящена исследованию монокристаллов хромового бората CrVO_3 методами спектроскопии пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) света в широких спектральном и температурном диапазонах.

Методика эксперимента

Монокристаллы CrVO_3 были получены как побочная фаза при синтезе $\text{SmCr}_3(\text{VO}_3)_4$ методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве с использованием в качестве растворителя трималибдата калия. Кристаллы имели вид гексагональных пластин размером около 2×2 мм и толщиной около 200 мкм.

Спектры пропускания и НПВО в видимом и ИК диапазонах были зарегистрированы с помощью фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker IFS 125 HR. Охлаждение образца производилось с помощью криостата замкнутого гелиевого цикла Cryomech ST 403. Для поляризации излучения в ближнем ИК и видимом диапазонах использовалась призма Глана–Тейлора.

Структура и анализ фононных мод

CrVO_3 кристаллизуется в гексагональную систему (пространственная группа $R\bar{3}c$ №167) с параметрами решетки $a = b = 4,577(5)$ Å, $c = 14,25(8)$ Å и имеет структурный тип минерала кальцита [3]. Кристаллическая структура CrVO_3 приведена на рис. 1.

Элементарная ячейка хромового бората содержит 10 атомов (2 формульные единицы), таким образом, теоретико-групповой анализ приводит нас к следующему распределению 30 фононных мод.

$$\Gamma = A_{1g}(xx + yy, zz) + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 4A_{2u}(z) + 4E_g(xx - yy, xy, xz, yz) + 6E_u(x, y).$$

После вычитания ($A_{2u} + E_u$) акустических мод остается ($3A_{2u} + 5E_u$) ИК активных, ($A_{1g} + 4E_g$) КРС* активных и ($2A_{1u} + 3A_{2g}$) оптически неактивных фононных мод.

В колебательном спектре свободного иона VO_3^{3-} с симметрией правильного треугольника D_{3h} возможно появление следующих типов колебаний: A'_1 (ν_1 — валентные симметричные колебания), $2A'_2$ (T_z и ν_2 — трансляционные колебания вдоль оси z и деформационные колебания), $3E'$ (T_x, T_y, ν_3, ν_4 — трансляционные колебания в плоскости xy , валентные и деформационные асимметричные колебания), A'_2 (либрационные колебания R_z), E'' (либрационные колебания R_x, R_y). На рис. 2 изображены все возможные типы внутренних колебаний правильных треугольных групп VO_3^{3-} с симметрией D_{3h} . Нами проведен корреляционный анализ колебаний групп VO_3^{3-} в структуре CrVO_3 (пр. гр. $R\bar{3}c$, фактор-группа D_{3d}).

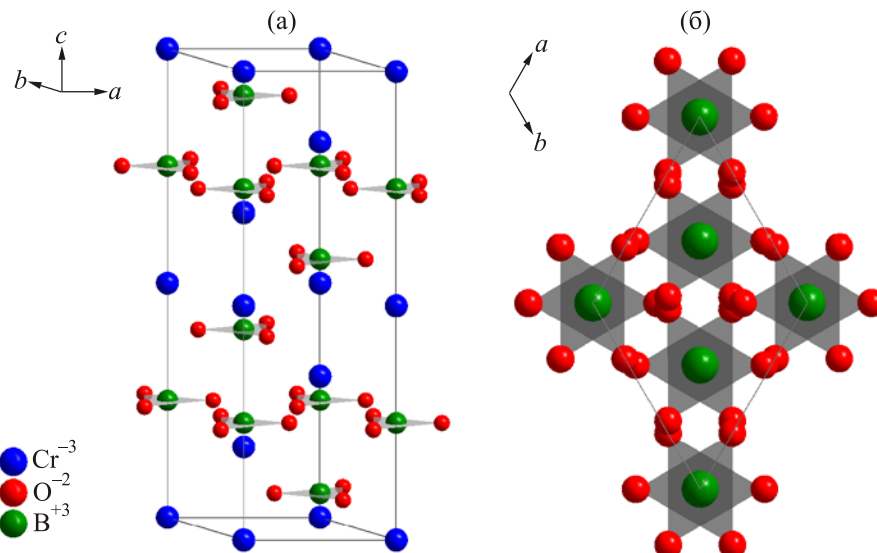


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Кристаллическая структура хромового бората CrVO_3 (а), проекция структуры на плоскость ab (б).

* КРС — комбинационное рассеяние света.

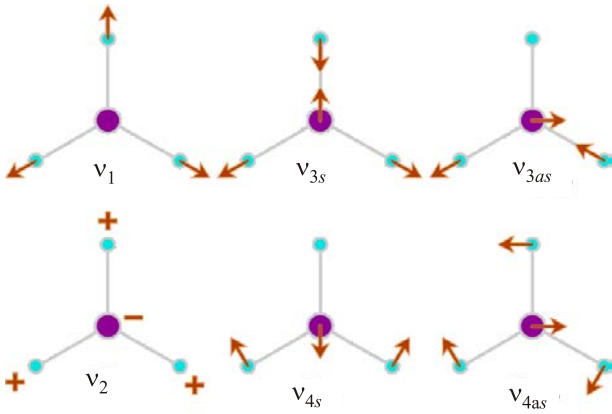


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Шесть типов внутренних колебаний правильных треугольных групп BO_3^{3-} с симметрией D_{3h} .

В структуре CrVO_3 группы BO_3^{3-} слегка искажены и находятся в позиции D_3 (рис. 1(а)). В табл. 1 представлены результаты корреляционного анализа групп BO_3^{3-} , из которых следует, что в ИК спектрах мы можем наблюдать внутренние колебания ν_2 (A_{2u}), ν_3 (E_u) и ν_4 (E_u), а также внешние колебания: два трансляционных ($A_{2u} + E_u$) и два либрационных ($A_{2u} + E_u$) групп BO_3^{3-} .

Симметрия позиции Cr^{3+} в структуре $\text{CrVO}_3\text{-S}_6$ (рис. 1(б)). Это обуславливает следующие трансляционные колебания ионов Cr^{3+} : $A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + A_{2u} + 2E_u + E_g$, из которых ИК активны ($A_{2u} + 2E_u$).

В итоге в ИК спектре можно наблюдать 5 внешних колебаний (сумма трансляционных колебаний Cr^{3+} и BO_3^{3-} и либрационных колебаний BO_3^{3-} за вычетом акустических мод A_{2u} и E_u).

Результаты

На рис. 3 представлен спектр нарушенного полного внутреннего отражения CrVO_3 в далеком и среднем ИК диапазонах, зарегистрированный при комнатной температуре.

В спектре наблюдаются все восемь ИК активных фононных мод, предсказанных теоретико-групповым анализом. В области $200\text{--}510\text{ см}^{-1}$ проявляется 5 фононных

линий, соответствующих внешним колебаниям Cr^{3+} и BO_3^{3-} . В области $680\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ можно выделить три внутренних колебания BO_3^{3-} : 680 см^{-1} (ν_4), 764 см^{-1} (ν_2) и 1220 см^{-1} (ν_3). Для выявления спин-решеточного взаимодействия при магнитном упорядочении были зарегистрированы ИК спектры пропускания в диапазоне температур $3,5\text{--}300\text{ К}$. Однако из полученных данных мы можем сделать вывод, что ИК активные фононные моды не обладают температурной зависимостью, что свидетельствует об отсутствии заметного спин-решеточного взаимодействия.

Анализ ИК активных фононных мод ранее проводили в работах [6,10], авторы работы [9] также исследовали КРС активные моды. Однако в указанных работах не был проведен теоретико-групповой анализ, и были определены не все ИК активные фононы. Также авторы работ [6,10] провели исследование электронной структуры CrVO_3 при комнатной температуре, что позволило зафиксировать ($d\text{-}d$)-переходы Cr^{3+} в октаэдрическом окружении.

На рис. 4(а) приведены спектры пропускания CrVO_3 в видимом диапазоне частот $14100\text{--}14200\text{ см}^{-1}$ при температурах 4 и 10 К, на рис. 4(б) — соответствующая карта интенсивностей с осями частота-температура. При температуре ниже 6 К наблюдается появление узкой (порядка 7 см^{-1}) линии на частоте 14170 см^{-1} . Эта линия является запрещенной R -линией хрома и сужается, по-видимому, в связи с упорядочением магнитной подсистемы. Сужение линии при магнитном фазовом переходе — довольно распространенное явление и связано с уменьшением спиновых флуктуаций, которые уширяли линию. Также наблюдается смещение линии, связанное с эффектом Зеемана. Установленная нами температура фазового перехода не совпадает с температурой антиферромагнитного упорядочения $T_N = 15\text{ К}$, определенной в других работах [4–6], что в очередной раз подтверждает, что магнитная структура хромового бората является более сложной, чем предполагалось ранее.

Как уже упоминалось, авторам работы [5] удалось обнаружить анизотропию в плоскости ab при измерении намагниченности вдоль различных направлений магнитного поля. Зависимости $M(H)$ при намагничивании вдоль двух взаимно-перпендикулярных направле-

Таблица 1. Корреляционный анализ колебаний групп BO_3^{3-} в позиции с симметрией D_3 в структуре CrVO_3 (фактор-группа D_{3d})

Симметрия свободного иона BO_3^{3-} — D_{3h}	Симметрия позиции BO_3^{3-} в структуре — D_3	Фактор-группа — D_{3d}
ν_1	A'_1	A_{1g}
T_z, ν_2	$2A'_2$	A_{1u}
T_x, T_y, ν_3, ν_4	$3E'$	A_{2g}
R_z	A'_2	A_{2u} (ИК)
R_x, R_y	E''	E_g
		E_u (ИК)

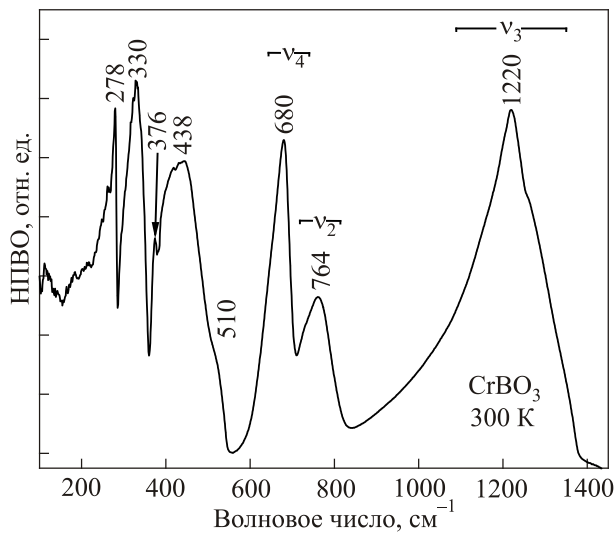


Рис. 3. Спектр нарушенного полного внутреннего отражения CrVO_3 .

ний, лежащих в базисной плоскости и определяющих кристаллографическую симметрию, обладают гистерезисом и областями неустойчивости. Это свидетельст-

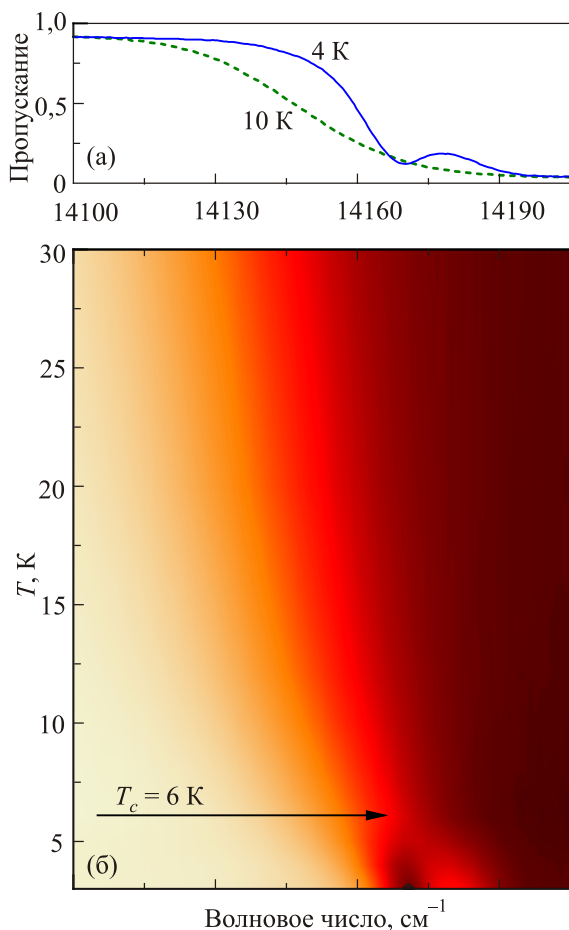


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Спектры пропускания CrVO_3 в видимом диапазоне частот при температурах 4 и 10 К (а) и карта интенсивностей с осями частота–температура, составленная по спектрам пропускания (б).

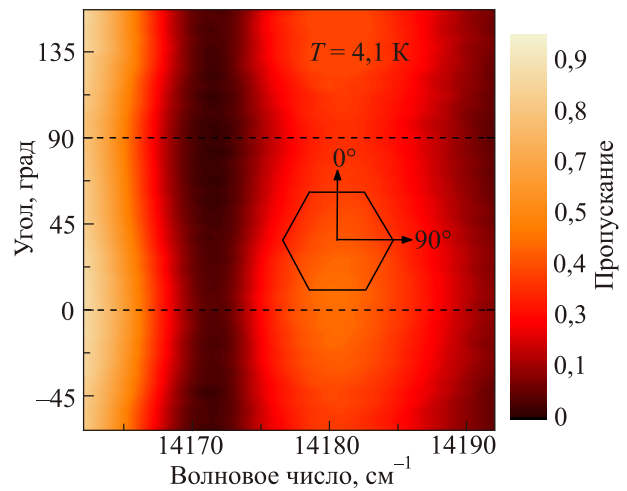


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Поляриметрическая карта интенсивностей спектров пропускания CrVO_3 при температуре $T = 4,1$ К.

вует о том, что ни одно из этих направлений не является наиболее легким. Для уточнения возможной анизотропии магнитной структуры было проведено поляриметрическое исследование R -линии хрома 14170 см^{-1} с направлением поляризации падающего света вдоль гексагональной плоскости ab . На рис. 5 приведена карта интенсивностей спектров пропускания CrVO_3 при температуре 4,1 К, где на оси абсцисс отмечены значения волновых чисел, а на оси ординат — угол поворота поляризатора в плоскости ab .

Таким образом, значению 0° соответствует направление поляризации падающего света вдоль вершины угла гексагональной пластины, а 90° — вдоль перпендикуляра к ее стороне. В зависимости от направления поляризации ширина R -линии изменяется, причем минимальной ширине ($\sim 6 \text{ см}^{-1}$) соответствует угол поворота 0° , а максимальной ($\sim 8 \text{ см}^{-1}$) — угол 90° . Легко заметить, что разница между «минимальным» и «максимальным» углами составляет 90° . Полученные данные подтверждают наличие магнитной анизотропии в плоскости ab , однако для уточнения магнитной структуры CrVO_3 требуются дополнительные экспериментальные исследования.

Заключение

В настоящей работе было проведено комплексное исследование хромового бората CrVO_3 методом оптической спектроскопии в видимом и ИК диапазонах, а также теоретико-групповой и корреляционный анализы колебаний.

По спектрам НПВО и пропускания в инфракрасной области были зафиксированы все 8 ИК активных фоновых мод, предсказанных теоретико-групповым анализом, и определены их частоты. На спектрах пропускания в видимом диапазоне частот ниже $T_c = 6 \text{ К}$ наблюдалась R -линия хрома, обладающая как темпера-

турной, так и поляризационной зависимостью. Поляриметрия обнаруженной R -линии подтвердила полученные в работе [5] результаты о наличии магнитной анизотропии в базисной ab -плоскости CrBO_3 , однако для полного понимания магнитной структуры хромового бората требуются дальнейшие исследования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-02-07451, гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-3577-2017.2) и стипендии Президента РФ (СП-754.2015.1).

1. M. Toubol, N. Penin, and G. Nowogrocki, *Solid State Sci.* **5**, 1327 (2003).
2. Н.Б. Иванова, В.В. Руденко, А.Д. Балаев, Н.В. Казак, В.В. Марков, С.Г. Овчинников, И.С. Эдельман, А.С. Федоров, П.В. Аврамов, *ЖЭТФ* **121**, 354 (2002).
3. N.C. Tombs, W.J. Croft, and H.C. Mattraw, *Inorg. Chem.* **2**, 872 (1963).
4. T.A. Bither, Carol G. Frederick, T.E. Gier, J.F. Weiher, and H.S. Young, *Solid State Commun.* **8**, 109 (1970).
5. А.Д. Балаев, Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Г. Овчинников, В.В. Руденко, В.М. Соснин, *ФТТ* **45**, 273 (2003).
6. Ömer F. Öztürk, Birgül Zümreoglu-Karan, Musa M. Can, and Sadan Ozcan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **638**, 1127 (2008).
7. H. Schmid, *Acta Crystallogr.* **17**, 1080 (1964).
8. M.V. Kuznetsov, *Glass Ceram* **58**, 138 (2001).
9. Menaka Jha, Sachin D. Kshirsagar, M. Ghanashyam Krishna, and Ashok K. Ganguli, *Solid State Sciences* **13**, 1334 (2011).
10. Ö.F. Öztürk, D. Tanyolac, S. Ozcan, and B. Zümreoglu-Karan, *Polym. Adv. Technol.* **20**, 1096 (2008).

Investigation of chromium borate CrBO_3 by optical and IR spectroscopy

A.D. Molchanova, E.A. Dobretsova, N.N. Kuzmin, and K.N. Boldyrev

The complex study of a single crystal CrBO_3 has been performed in a wide temperature range by IR and optical spectroscopy methods. The factor-group and correlation analysis of the phonon modes has been presented. All IR-active phonons and their frequencies were identified by experimental method of attenuated total reflectance. The magnetic phase transition at the temperature 6 K was revealed. The anisotropy of the optical spectrum has been detected in the magnetically ordered state by the polarization studies of the isotropic ab -plane of the crystal. The study of the temperature dependences of the phonon spectrum did not reveal any anomalies during magnetic ordering; this fact indicates the absence of significant spin-lattice interaction in CrBO_3 .

PACS: 74.25.Kc Phonons;
75.30.Gw Magnetic anisotropy;
75.50.Ee Antiferromagnetics;
74.25.nd Raman and optical spectroscopy.

Keywords: CrBO_3 , the magnetic phase transition, optical spectroscopy, lattice dynamics.