

# Спектроскопия высокого разрешения кристалла $\text{ErCrO}_3$ : новый фазовый переход?

А. Яблунский<sup>+1)</sup>, Е. П. Чукалина\*, Л. Х. Йин<sup>×1)</sup>, М. Н. Попова<sup>\*2)</sup>

<sup>+</sup>Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), 141701 Долгопрудный, Россия

\*Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

<sup>×</sup>Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, HFIPS, Chinese Academy of Sciences, 230031 Hefei, China

Поступила в редакцию 14 июня 2023 г.

После переработки 20 июня 2023 г.

Принята к публикации 20 июня 2023 г.

Впервые зарегистрированы инфракрасные спектры поглощения кристалла  $\text{ErCrO}_3$  в области  $f-f$  переходов в ионе  $\text{Er}^{3+}$ . Анализ температурно-зависимых спектров высокого разрешения позволил обнаружить, помимо особенностей при температурах магнитного упорядочения  $T_N = 133$  К и спинопереориентационного перехода  $T_{SR} = 9.3$  К, ступеньку при  $T' = 47$  К на температурных зависимостях характеристик спектральных линий. Эта особенность может быть связана как с известным ранее фазовым переходом, так и с локальными изменениями кристаллической структуры. Форма линий при гелиевых температурах свидетельствует о наличии в кристалле  $\text{ErCrO}_3$  дополнительных позиций для ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Предположительно, это позиции вблизи неконтролируемых примесей, входящих в кристалл в процессе его выращивания раствор-расплавным методом и формирующих области с искаженной структурой, ответственные за возникновение поляризации.

DOI: 10.31857/S1234567823140033, EDN: gyblym

**Введение.** Кристаллы с общей формулой  $\text{ABX}_3$  и структурой перовскита обладают многими привлекательными свойствами, которые делают их интересными как для физики твердого тела, так и для приложений. Классический перовскит – минерал  $\text{CaTiO}_3$ ; он был открыт в 1839 г. Густавом Розе в Уральских горах и назван в честь минералога-любителя и министра этого региона в Российской империи Льва Перовского. Традиционно российские ученые уделяют большое внимание фундаментальным и прикладным исследованиям различных перовскитов. Назовем только несколько работ последних лет [1–10].

Редкоземельные (РЗ) ортохромиты  $\text{RCrO}_3$  с искаженной структурой перовскита – интересные мультиферроики. Эти соединения кристаллизуются в ромбической сингонии, в centrosymmetric пространственной группе  $Pbnm$  [11]. Точечная группа симметрии позиции редкоземельного иона  $R^{3+} - C_s$ . Изучение РЗ ортохромитов началось во второй половине 20 в. Было показано, что соединения  $\text{RCrO}_3$  с “тяжелыми” редкими землями  $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ,  $\text{Y}$  демонстрируют слабый ферромагнетизм ни-

же температур антиферромагнитного упорядочения ( $T_N = 111\text{--}140$  К) [12–15] и полярный порядок ниже 350–516 К [15–17]. Природа возникновения электрической поляризации в centrosymmetric кристаллах  $\text{RCrO}_3$  активно обсуждается в литературе [15–22]. В работах [18, 21, 22] был проведен симметричный анализ и показано, что в элементарной ячейке  $\text{RCrO}_3$  возможно формирование электрических дипольных моментов, локализованных вблизи ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и упорядоченных антисегнетоэлектрически. Во внешнем электрическом поле может реализоваться сегнетоэлектрическая фаза. Однако в экспериментах на монокристаллах  $\text{YCrO}_3$  [16] и  $\text{ErCrO}_3$  [17] однородного сегнетоэлектрического упорядочения в интервале температур 5–350 К ни в одном из направлений кристалла не было обнаружено, но наблюдалась электрическая поляризация, индуцируемая локальными полярными областями. Существование областей с искаженной структурой в РЗ ортохромитах было выявлено методами рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения [16, 17], локального  $\gamma$ -зонда [23], анализа парных функций распределения на основе нейтронных данных (ссылка в [15] на неопубликованную работу). Согласно работам [16, 17], локальные полярные области структурной природы формируются вблизи примесных

<sup>1)</sup>А. Jablunovskis, L. H. Yin.

<sup>2)</sup>e-mail: popova@isan.troitsk.ru

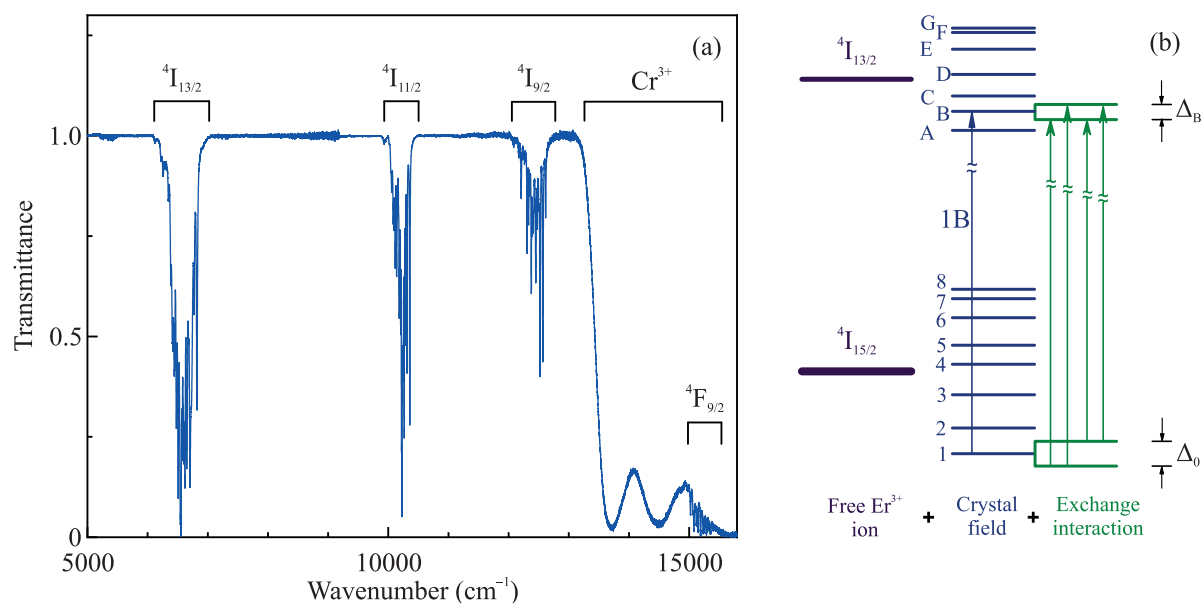


Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Спектр пропускания кристалла  $\text{ErCrO}_3$  при температуре 150 К. Отмечены переходы с уровней основного мультиплета  $^4I_{15/2}$  на возбужденные мультиплеты  $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ . Широкие полосы относятся к поглощению в ионах  $\text{Cr}^{3+}$ . (b) – Схема уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле и оптических переходов.  $\Delta_0$  и  $\Delta_B$  – расщепления крамерсовских дублетов иона  $\text{Er}^{3+}$  в магнитоупорядоченном состоянии кристалла

ионов, входящих в кристалл в процессе выращивания раствор-расплавным методом. Внешнее поле выстраивает дипольные моменты именно этих областей параллельно друг другу.

Несмотря на ряд невыясненных вопросов, РЗ ортохромиты рассматриваются как перспективные материалы для различного рода практических приложений. Магнитоэлектрический эффект [20], высокая температура Нееля, значительный магнитокалорический эффект при низких температурах [24, 25] создают перспективу возможного применения соединений  $\text{RCrO}_3$  для создания приборов магнитного охлаждения, в качестве твердотельных топливных элементов, термистров с отрицательным температурным коэффициентом и фотовольтаиков [26].

Исследования свойств ортохромита эрбия проводилось различными экспериментальными методами, такими как рентгеновский анализ [16, 17],  $\gamma$ -спектроскопия с возмущенными угловыми корреляциями [23], нейтронная дифракция [12], мессбауэровская [27] и оптическая [28–32] спектроскопии, спектроскопия комбинационного рассеяния света [33], изучение температурных зависимостей намагниченности [20, 34–36], теплоемкости [37, 38], диэлектрической проницаемости [15, 17, 19, 20, 36] и индуцированной внешним электрическим полем поляризации [17, 19, 20] как на поликристаллах, так и на

монокристаллах, в том числе во внешнем магнитном поле. Установлено, что при температуре Нееля  $T_N = 133$  К магнитные ионы  $\text{Cr}^{3+}$  антиферромагнитно упорядочиваются в плоскости  $xy$  под углом  $55^\circ$  к оси  $x$  и с небольшой ферромагнитной компонентой вдоль оси  $z$  (магнитная структура  $\Gamma_4(G_x, A_y, F_z)$  в обозначениях Берто) [12]. При дальнейшем понижении температуры до  $T_{SR} \approx 9$  К происходит спин-переориентационный фазовый переход Морины в антиферромагнитную спиновую конфигурацию  $\Gamma_1(A_x, G_y, C_z)$  [12, 30, 36, 38]. В порошковых образцах переход наблюдался при существенно больших температурах (16.8 К [12], 20 К [20, 34]) или отсутствовал [37]. Помимо двух общепризнанных фазовых переходов, некоторые исследователи интерпретируют слабую особенность на температурной зависимости магнитной восприимчивости как дополнительный фазовый переход при  $T = 6.5$  К, объясняя его упорядочением ионов  $\text{Er}^{3+}$  [34, 36].

Ранее спектроскопические данные по  $\text{ErCrO}_3$  были получены исключительно для мультиплетов иона  $\text{Er}^{3+}$  в видимой области спектра с разрешением не лучше  $0.7 \text{ см}^{-1}$  [28, 32]. При этом спектральные линии имели ширину не меньше  $3\text{--}4 \text{ см}^{-1}$ . Такая большая ширина линий может быть обусловлена передачей возбуждения на лежащие ниже по энергии уровни ионов хрома. Можно ожидать, что линии  $f\text{--}f$  пе-

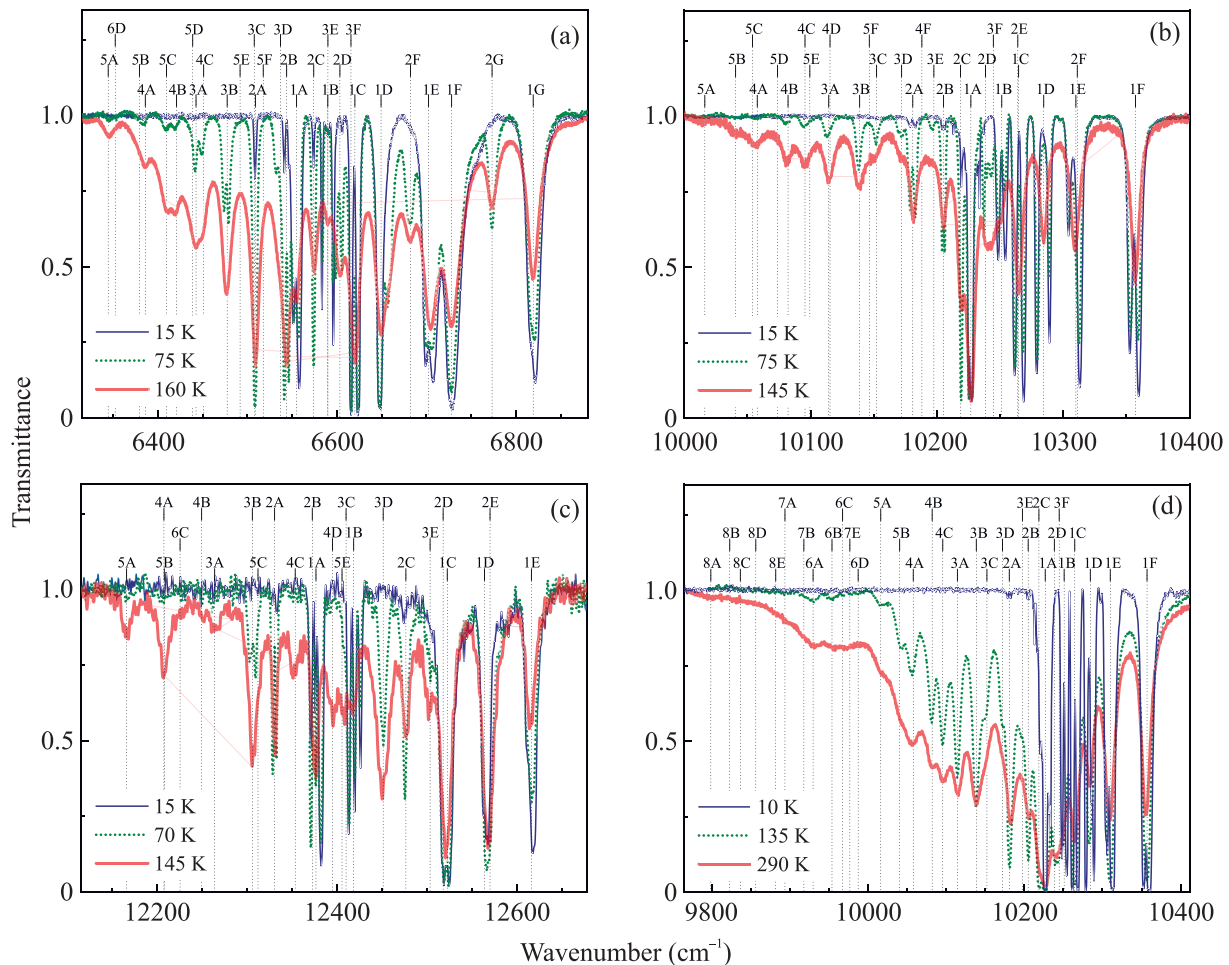


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры пропускания  $\text{EgCrO}_3$  при трех температурах в области переходов со штарковских уровней основного мультиплета  ${}^4I_{15/2}$  на штарковские уровни возбужденных мультиплетов: (а) –  ${}^4I_{13/2}$ , (б), (д) –  ${}^4I_{11/2}$ , (с) –  ${}^4I_{9/2}$  для образцов толщиной (а), (б), (с) – 0.07 мм и (д) – 0.3 мм

реходов в инфракрасной области будут значительно уже. В настоящей работе получены спектры высокого разрешения кристалла  $\text{EgCrO}_3$  в инфракрасной области, в широком диапазоне температур и проведен детальный анализ формы спектральных линий.

**Эксперимент.** Монокристаллы  $\text{EgCrO}_3$  выращивали раствор-расплавным методом. Исходные материалы  $\text{Eg}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  были смешаны в молярном соотношении 1 : 1 : 8 : 2 : 1, помещены в платиновый тигель и нагреты до 1200 °С. При такой температуре смесь находилась в течение 4 дней. После этого смесь медленно охлаждали до 1000 °С со скоростью 5 °С/ч, а затем печь выключали. Подробно эта процедура описана в работе [36]. Из выращенных монокристаллов были приготовлены пластинки с толщинами от 0.05 до 0.3 мм. Спектры пропускания были зарегистрированы на фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125HR в спектральной

области 5000–16000  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением до 0.05  $\text{cm}^{-1}$ . Температурные измерения проводились в диапазоне 4–300 К с помощью криостата замкнутого цикла CryoMech ST 403.

**Экспериментальные результаты.** На рисунке 1а показан обзорный спектр пропускания кристалла  $\text{EgCrO}_3$  во всей исследуемой спектральной области. Узкие линии, сгруппированные в области ~ 6500, 10200, 12300 и 15400  $\text{cm}^{-1}$ , соответствуют переходам со штарковских уровней основного мультиплета  ${}^4I_{15/2}$  на штарковские уровни возбужденных мультиплетов  ${}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{9/2}$ . Широкая полоса поглощения, край которой находится в области ~ 13000  $\text{cm}^{-1}$ , обусловлена ионами  $\text{Cr}^{3+}$ .

Энергетические уровни свободного иона  $\text{Eg}^{3+}$  с полным моментом  $J$  в кристаллическом поле  $\text{EgCrO}_3$  расщепляются на  $(2J + 1)/2$  крамеровских дублета с волновыми функциями, преобразующимися по

неприводимому представлению  $\Gamma_{34}$  точечной группы симметрии  $C_s$ . Крамерсовское вырождение снимается при магнитом упорядочении  $\text{ErCrO}_3$ , при этом каждый штарковский уровень  $\Gamma_{34}$  расщепляется на два подуровня (см. схему рис. 1b).

Рисунок 2а демонстрирует спектры пропускания кристалла  $\text{ErCrO}_3$  в области инфракрасных переходов  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$  при разных температурах. Принятые обозначения спектральных линий расшифрованы на рис. 1b. При понижении температуры спектральные линии сужаются. Интенсивность в максимуме некоторых из них увеличивается. Эти линии соответствуют переходам с основного уровня на штарковские уровни возбужденных мультиплетов (1A, 1B, 1C, ...). Наблюдаются также линии, интенсивность которых уменьшается при понижении температуры. Они относятся к переходам с возбужденных штарковских уровней основного мультиплета  ${}^4I_{15/2}$ , населенность которых уменьшается при понижении температуры в соответствии с распределением Больцмана. При достаточно низкой температуре остаются только линии, соответствующие переходам с основного уровня, они отражают штарковскую структуру возбужденных мультиплетов. Линии, интенсивность которых уменьшается при понижении температуры (2A, 3B и т.п.), позволяют выяснить энергетическую структуру основного мультиплета  ${}^4I_{15/2}$ .

Экспериментальные значения энергий штарковских уровней мультиплетов в парамагнитной фазе кристалла  $\text{ErCrO}_3$  совместно с литературными данными сведены в табл. 1.

При температурах ниже температуры Нееля  $T_N = 133 \text{ K}$  спектральные линии расщепляются, в общем случае на четыре компоненты (см. рис. 1b). На рисунке 3а показана эволюция обменного расщепления линии 1F перехода из основного состояния на верхний уровень в мультиплете  ${}^4I_{11/2}$ . Наблюдаются только две компоненты, что связано, как будет показано ниже, с малым обменным расщеплением конечного уровня перехода. Температурная зависимость расщепления линии  $\Delta(T)$  представлена на рис. 3b. Хорошо виден фазовый переход II рода при температуре 133 K, соответствующий магнитному упорядочению. Скачкообразное увеличение  $\Delta(T)$  при температуре 9.3 K связано со спин-переориентационным переходом I рода. Полученные значения температур этих фазовых переходов хорошо согласуются с литературными данными [12, 28, 30, 36, 38]. Ниже температуры  $T_{SR}$ , в частности, при  $T = 6.5 \text{ K}$ , где согласно работам [34, 36] происходит второй спин-переориентационный

**Таблица 1.** Энергии  $E$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) штарковских уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{ErCrO}_3$  в парамагнитной фазе ( $T \sim 150 \text{ K}$ ) и сравнение с литературными данными

${}^{2S+1}L_J$		$E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) [28]	$E$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) [29]
${}^4I_{15/2}$	1	0	0	0
	2	46.0	46	45.8
	3	112.4	114	113.4
	4	169.0	173	170.1
	5	210.5		211.2
	6	297.1		
	7	333.1		
	8	428.0		
${}^4I_{13/2}$	A	6555.0		
	B	6590.0		
	C	6620.0		
	D	6649.0		
	E	6702.0		
	F	6728.0		
	G	6819.0		
${}^4I_{11/2}$	A	10 227.0		
	B	10 251.0		
	C	10 265.0		
	D	10 285.0		
	E	10 310.0		
	F	10 357.0		
${}^4I_{9/2}$	A	12 377.0		
	B	12 419.0		
	C	12 523.0		
	D	12 564.0		
	E	12 617.0		
${}^4F_{9/2}$	A	15 191.0	15 197	
	B	15 233.0	15 241	
	C	15 302.0	15 308	
	D	15 332.0	15 337	
	E	15 403.0	15 407	

переход, никаких особенностей на температурных зависимостях характеристик спектральных линий не наблюдалось.

Кроме известных фазовых переходов, на зависимости  $\Delta(T)$  видна особенность при  $T' = 47 \text{ K}$  (см. рис. 3b). В увеличенном масштабе она показана на рис. 4а. Эта особенность повторяется в температурных зависимостях расщеплений других линий и на других образцах. Ее удалось зарегистрировать благодаря высокой точности определения волновых чисел в фурье-спектрометре по сравнению с решеточными приборами, с помощью которых были выпол-

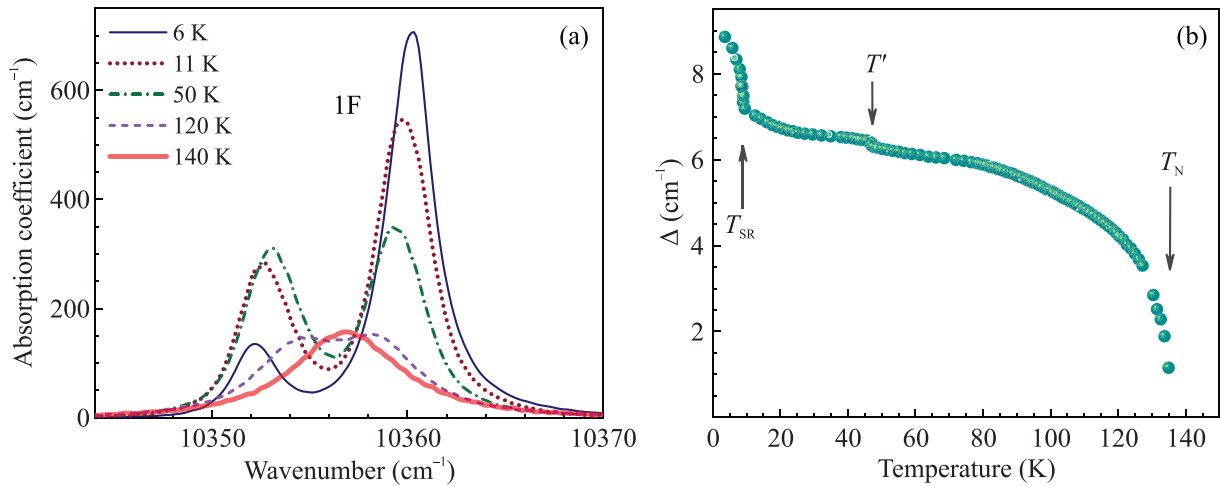


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Обменное расщепление линии 1F в переходе  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  в ионах  $\text{Er}^{3+}$  при нескольких температурах; (b) – Температурная зависимость обменного расщепления  $\Delta(T)$  спектральной линии 1F

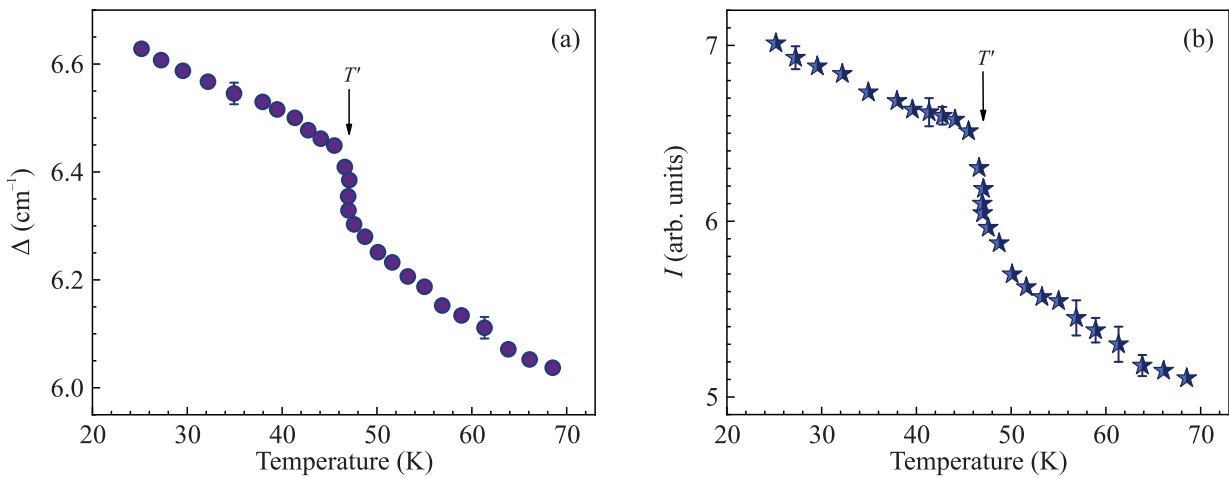


Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурные зависимости спектральных характеристик линии 1F в области перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  в ионах  $\text{Er}^{3+}$ : (a) – обменное расщепление линии  $\Delta(T)$ , (b) – интегральная интенсивность линии  $I(T)$

нены предшествующие спектроскопические работы [28, 29]. Рисунок 4b демонстрирует температурную зависимость интегральной интенсивности  $I(T)$  линии 1F. Зависимости  $\Delta(T)$ ,  $I(T)$  строились на основании результатов подгонки спектрального контура суммой двух контуров Фойгта. Скачкообразное изменение величин  $\Delta(T)$ ,  $I(T)$  характерно для фазового перехода I рода. Следует отметить, что в работе [20] при измерениях пирозлектрического тока в порошковом образце  $\text{ErCrO}_3$  наблюдался скачок индуцированной полем электрической поляризации  $P(T)$  вблизи температуры 50 K, близкой к температуре  $T'$ . Однако поскольку поляризующее электрическое поле выключалось при близкой температуре ( $T_{\text{off}} = 55$  K) [20], для уверенной регистрации особенности на зависимости  $P(T)$  измерения следовало бы

повторить с другим значением  $T_{\text{off}}$ . В единственной известной нам работе, где представлена температурная зависимость теплоемкости  $\text{ErCrO}_3$  в этой области температур, интервал между точками на зависимости  $C(T)$  составлял 10 K [34], так что возможный фазовый переход I рода при  $T' = 47$  K не мог быть зарегистрирован.

Обсудим возможную природу наблюдаемой особенности при  $T' = 47$  K в зависимостях характеристик спектральных линий –  $\Delta(T)$ ,  $I(T)$ . Изменение обменных расщеплений крамерсовских дублетов иона  $\text{Er}^{3+}$  и интенсивностей линий переходов между расщепленными компонентами возможно по двум причинам: (1) из-за изменения направления эффективного магнитного поля, действующего на ион эрбия со стороны упорядоченных ионов хрома, т.е. из-

за спин-переориентации; (2) из-за структурных изменений в окрестности ионов эрбия. Согласно нейтронным измерениям, магнитная структура  $\text{ErCrO}_3$  не меняется в интервале температур 20–77 К [12]. Мы полагаем, что вблизи температуры  $\sim 50$  К происходят незначительные изменения локального окружения ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

Как говорилось во Введении, одна из гипотез появления поляризации в centrosymmetric соединении базируется на предположении о существовании полярных областей искаженной структуры вблизи примесных ионов, входящих в кристалл в процессе роста раствор-расплавным методом [16, 17]. Кристаллическое поле для ионов эрбия в таких областях должно искажаться, что будет приводить к смещению штарковских уровней, а следовательно, и спектральных линий. Для проверки реализации такого сценария мы провели детальный анализ формы линий в низкотемпературных спектрах.

На рисунке 5 в качестве примера приведена расщепленная спектральная линия 1В в области перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  в ионах  $\text{Er}^{3+}$  при нескольких низких температурах, захватывающих область температуры спин-переориентационного фазового перехода.

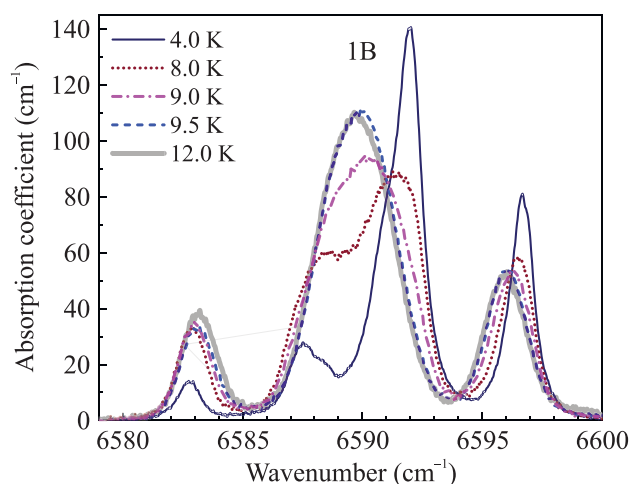


Рис. 5. (Цветной онлайн) Линия поглощения 1В в области перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  в ионах  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле  $\text{ErCrO}_3$  при разных температурах вблизи температуры спин-переориентационного перехода

Выше температуры  $T_{\text{SR}} = 9.3$  К линия расщеплена на три практически эквидистантные компоненты. Это свидетельствует о почти равном обменном расщеплении основного  $\Delta_0$  и возбужденного  $\Delta_B$  состояний. Около  $T_{\text{SR}} = 9.3$  К в интервале  $\Delta T \sim 2$  К происходит резкое переигрывание интенсивностей компонент спектральной линии, а спектр при 9.0 К представляет собой суперпозицию спектров при темпе-

ратурах выше и ниже  $T_{\text{SR}}$ , что является характерным для спин-переориентационного перехода I рода. Моделирование формы линии при  $T = 12$  К четырьмя контурами Фойгта в соответствии со схемой на рис. 1b, показанное на рис. 6a, дает значения обменных расщеплений  $\Delta_0(12 \text{ К}) = 7.2 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta_B(12 \text{ К}) = 5.5 \text{ см}^{-1}$ . Из анализа обменного расщепления линии 1В при  $T = 4$  К получены следующие значения обменных расщеплений:  $\Delta_0(4 \text{ К}) = 9.3 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta_B(4 \text{ К}) = 4.7 \text{ см}^{-1}$  и (рис. 6b). Полученные значения величин расщепления основного крамерсовского дублета иона  $\text{Er}^{3+}$  в магнитных фазах  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_1$  кристалла  $\text{ErCrO}_3$  согласуются с литературными данными [28].

Хорошее согласие результирующего контура с наблюдаемой формой линии 1В при 4 К достигается только при учете четырех дополнительных компонент, площадь которых обозначена сплошной серой заливкой на рис. 6b, со следующими значениями расщеплений:  $\Delta_0^*(4 \text{ К}) = 7.6 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta_B^*(4 \text{ К}) = 5.3 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, имеются по крайней мере две неэквивалентные позиции для ионов  $\text{Er}^{3+}$ , в то время как в ненарушенной кристаллической структуре  $\text{ErCrO}_3$  в магнитной фазе  $\Gamma_1$  имеется только одна позиция.

Следует обратить внимание на тот факт, что кристаллы  $\text{ErCrO}_3$  были выращены раствор-расплавным методом с флюсом, в состав которого входили  $\text{PbF}_2$  и  $\text{PbO}$ . В процессе роста в присутствии кислорода в кристалл входят ионы  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{4+}$ ; общее количество свинца, определенное флюоресцентным рентгеновским методом для  $\text{YCrO}_3$ , составляло 1.5% [16]. В соответствии с соотношением ионных радиусов  $r$ , ионы свинца могут замещать эрбий (в восьмерной координации, согласно [39],  $r(\text{Er}^{3+}) = 1.004 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Pb}^{4+}) = 0.94 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Pb}^{2+}) = 1.29 \text{ \AA}$ ). При этом такие дефекты изменяют кристаллическое поле для близких к ним ионов эрбия, что приводит к смещению штарковских уровней и изменению величин магнитных  $g$ -факторов. Мы считаем, что второй центр – это ионы эрбия рядом с примесями свинца, входящего в кристалл в процессе роста раствор-расплавным методом. Относительное интегральное поглощение “дефектных” эрбиевых центров в переходе 1В ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) – 0.28 (рис. 6b). Если считать, что вклад в это поглощение дают ионы  $\text{Er}^{3+}$ , находящиеся в первых двух координационных сферах вокруг дефекта (таких ионов 18), то при концентрации дефектов 1.5% их относительный вклад в поглощение составит 0.27, что практически совпадает с экспериментальной цифрой 0.28. Отметим, однако, что это очень грубая оценка, она не учитывает

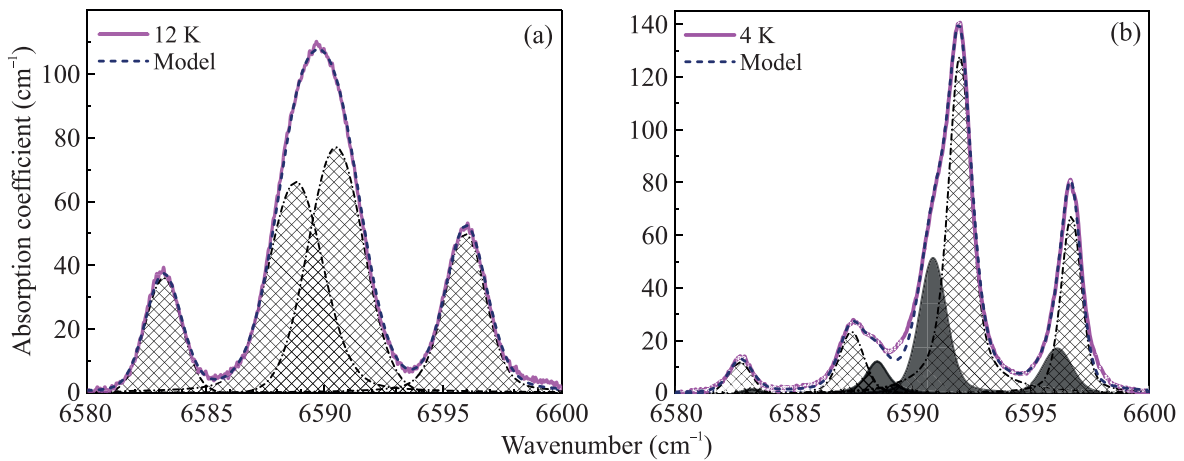


Рис. 6. (Цветной онлайн) Линия поглощения 1В в области перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  в ионах  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах  $\text{ErCrO}_3$ : (а) – при  $T = 12$  К и (б) – при  $T = 4.0$  К. Приведены элементарные контура Фойгта, моделирующими сложную форму линии 1В (штрих-пунктирная линия) и результирующий контур (пунктирная линия)

возможное изменение вероятностей переходов для поглощающих центров, расположенных вблизи дефектов. Предположительно именно в этих локальных областях с искаженной структурой нарушается антисегнетоэлектрический и возникает полярный порядок.

**Заключение.** В работе зарегистрированы инфракрасные спектры высокого разрешения монокристаллов  $\text{ErCrO}_3$  в температурном диапазоне 5–300 К в области  $f-f$  оптических переходов в ионах  $\text{Er}^{3+}$ . Построена энергетическая схема штарковских уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{ErCrO}_3$ . По температурным зависимостям расщеплений линий поглощения  $\Delta(T)$  определены температуры магнитного упорядочения (133 К) и спин-переориентационного фазового перехода (9.3 К). Эти значения температур хорошо согласуются со значениями  $T_N$  и  $T_{SR}$  для монокристаллов, найденными другими методами. Найденны значения обменного расщепления основного кримерсовского дублета иона  $\text{Er}^{3+}$  в двух спиновых конфигурациях:  $\Delta_0(\Gamma_4) = 7.2 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta_0(\Gamma_1) = 9.3 \text{ см}^{-1}$  при 12 и 4 К, соответственно. Обнаружена особенность в виде ступеньки при температуре  $T' = 47$  К на температурных зависимостях обменных расщеплений  $\Delta(T)$  и интенсивностей  $I(T)$  спектральных линий. Эта особенность связана, вероятно, с изменением локальных искажений кристаллической решетки. Сложная форма линий поглощения при температурах  $T < T_{SR}$  говорит о присутствии в исследуемых кристаллах  $\text{ErCrO}_3$  дополнительных позиций для ионов  $\text{Er}^{3+}$ , соответствующих, как мы считаем, ионам эрбия вблизи неконтролируемых приме-

сей, входящих в кристалл в процессе его выращивания раствор-расплавным методом и формирующих области с искаженной структурой, ответственные за возникновение поляризации.

В заключение заметим, что исследование тонкоструктурных спектров продуктивно как для неорганических, так и органических материалов [40, 41].

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FFUU-2022-0003 Госзадания ИСАН).

1. Т. А. Шайхулов, А. Р. Сафина, К. Л. Станкевич, А. В. Матасов, М. П. Темиряева, Д. А. Виннике, В. Е. Живулине, С. А. Никитов, Письма в ЖЭТФ **117**(8), 620 (2023).
2. В. Д. Седых, В. С. Русаков, Т. В. Губайдулина, Физика твердого тела **65**(4), 629 (2023).
3. Л. Э. Гончарь, Оптика и спектроскопия **131**(4), 502 (2023).
4. А. С. Москвин, ЖЭТФ **159**(4), 607 (2021).
5. Б. Х. Ханнанов, Е. И. Головенчиц, В. А. Санина, Письма в ЖЭТФ **115**(4), 262 (2022).
6. Э. А. Петухова, В. В. Хартон, В. В. Кведер, Физика твердого тела **65**(1), 63 (2023).
7. Д. Г. Гулевич, А. А. Ткач, И. Р. Набиев, В. А. Кривенков, П. С. Самохвалов, Журнал технической физики **93**(2), 256 (2023).
8. Е. В. Васинович, А. С. Москвин, Физика твердого тела **65**(6), 928 (2023).
9. М. С. Кузнецова, М. Н. Батаев, М. А. Чукаев, Н. Д. Ростовцев, С. Ю. Вербин, И. В. Игнатьев, В. Ю. Давыдов, А. Н. Смирнов, И. А. Елисеев,

- Е. В. Колобкова, Оптика и спектроскопия **130**(11), 1739 (2022).
10. В. В. Оглобличев, В. И. Изюров, Ю. В. Пискунов, А. Г. Смольников, А. Ф. Садыков, С. А. Чупраков, С. С. Дубинин, С. В. Наумов, А. П. Носов, Письма в ЖЭТФ **114**(1), 24 (2021).
11. S. Geller and E. A. Wood, Acta Crystallogr. **9**, 563 (1956).
12. E. F. Bertaut and J. Mareschal, Solid State Commun. **5**, 93 (1967).
13. R. M. Hornreich, S. Shtrikman, B. M. Wanklyn, and I. Yaeger, Phys. Rev. B **13**, 4046 (1976).
14. N. Shamir, H. Shaked, and S. Shtrikman, Physica B **90**, 211 (1977).
15. J. R. Sahu, C. R. Serrao, N. Ray, U. V. Waghmare, and C. N. R. Rao, J. Mater. Chem. **17**, 42 (2007).
16. В. А. Санина, Б. Х. Ханнанов, Е. И. Головенчиц, М. П. Щеглов, Физика твердого тела **61**(1), 95 (2019).
17. В. А. Санина, Б. Х. Ханнанов, Е. И. Головенчиц, М. П. Щеглов, Физика твердого тела **61**(3), 501 (2019).
18. А. К. Зvezdin, З. В. Гареева, С. М. Чен, Физика Металлов и Металловедение **123**, 693 (2022).
19. K. R. S. Preethi Meher, A. Wahl, A. Maignan, C. Martin, and O. I. Lebedev, Phys. Rev. B **89**, 144401 (2014).
20. B. Rajeswaran, D. I. Khomskii, A. K. Zvezdin, C. N. R. Rao, and A. Sundaresan, Phys. Rev. B **86**, 214409 (2012).
21. Z. Gareeva, A. Zvezdin, K. Zvezdin, and X. Chen, Materials **15**, 574 (2022).
22. A. K. Zvezdin, Z. V. Gareeva, and X. M. Chen, J. Phys.: Condens. Matter **33**, 385801 (2021).
23. G. N. P. Oliveira, P. R. Rodrigues, J. G. Correia, J. P. E. Araujo, and A. M. L. Lopes, Crystals **13**, 54 (2023).
24. L. H. Yin, J. Yang, X. C. Kan, W. H. Song, J. M. Dai, and Y. P. Sun, J. Appl. Phys. **117**, 133901 (2015).
25. M. Shao, S. Cao, S. Yuan, J. Shang, B. Kang, B. Lu, and J. Zhang, Appl. Phys. Lett. **100**, 222404 (2012).
26. Y. Zhu, J. Xia, S. Wu et al. (Collaboration), iScience **25**, 104111 (2022).
27. M. Eibschütz, B. L. Cohen, and K. W. West, Phys. Rev. **178**, 572 (1969).
28. A. Hasson, R. M. Hornreich, and Y. Komet, Phys. Rev. B **12**, 5051 (1975).
29. R. Courths and S. Hufner, Z. Physik B **22**, 245 (1975).
30. R. S. Meltzer and H. W. Moos, J. Appl. Phys. **41**, 1240 (1970).
31. R. S. Meltzer, Phys. Rev. B **2**, 2398 (1970).
32. K. Toyokawa, S. Kurita, and K. Tsushima, Phys. Rev. B **19**, 274 (1979).
33. D. Ullrich, R. Courths, and C. Von Grundherr, Physica B + C **89**, 205 (1977).
34. Y. Su, J. Zhang, L. Li, B. Li, Y. Zhou, D. Deng, Z. Chen, and S. Cao, Appl. Phys. A **100**, 73 (2010).
35. L. Holmes, M. Eibschütz, and L. G. Van Uitert, J. Appl. Phys. **41**, 1184 (1970).
36. L. H. Yin, J. Yang, P. Tong, X. Luo, C. B. Park, K. W. Shin, W. H. Song, J. M. Dai, K. H. Kim, X. B. Zhu, and Y. P. Sun, J. Mater. Chem. C **4**, 11198 (2016).
37. C. Veyret, J. B. Ayasse, J. Chaussy, J. Mareschal, and J. Sivardiere, J. Phys. (Paris) **31**, 607 (1970).
38. M. Eibschütz, L. Holmes, J. P. Maita, and L. G. van Uitert, Solid State Commun. **8**, 1815 (1970).
39. R. D. Shannon, Acta Crystall. A **32**, 751 (1976).
40. В. В. Компанец, К. Р. Каримуллин, И. А. Васильева, А. В. Наумов, Известия РАН. Серия физическая **84**(3), 351 (2020).
41. Н. Л. Наумова, И. А. Васильева, И. С. Осадько, А. В. Наумов, Оптика и спектроскопия **98**(4), 585 (2005).