

# Рамановское рассеяние света при структурном и магнитном фазовых переходах в ферроборате тербия

А.В. Песчанский, А.В. Еременко, В.И. Фомин

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: peschansky@ilt.kharkov.ua*

Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск, 660036, Россия*

Статья поступила в редакцию 12 августа 2013 г.

В интервале температур 2–300 К в области частот 3–500 см<sup>-1</sup> исследован спектр рамановского рассеяния света в монокристалле TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Обнаружены дополнительные, к ранее известным, фоновые линии в высокотемпературной и низкотемпературной фазах. Наблюдение этих линий в высокотемпературной фазе связано с расщеплением на LO и TO компоненты полярных фононов. Присутствие дополнительных линий в низкотемпературной фазе является следствием как понижения симметрии кристалла при фазовом переходе, так и увеличения объема примитивной ячейки. В магнитоупорядоченной фазе обнаружено смещение в высокоэнергетическую область частот ряда фоновых линий при приложении внешнего магнитного поля вдоль оси третьего порядка. Исследован спектр двухмагнонного рамановского рассеяния. Показано, что при низкой температуре двухмагнонная полоса имеет сложную форму, которая отражает особенности в плотности состояний магнонных ветвей. Определена энергия магнонов на границе зоны Бриллюэна.

В інтервалі температур 2–300 К в області частот 3–500 см<sup>-1</sup> досліджено спектр раманівського розсіювання світла в монокристалі TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Знайдено додаткові, до раніше відомих, фонові лінії у високотемпературній та низькотемпературній фазах. Спостереження цих ліній у високотемпературній фазі пов'язано з розщепленням на LO та TO компоненти полярних фононів. Присутність додаткових ліній у низькотемпературній фазі є наслідком як пониження симетрії кристала при фазовому переході, так і збільшення об'єму примітивної ґратки. У магнітоупорядкованій фазі спостерігається зміщення частот декількох фонових ліній в високоенергетичну область при прикладенні зовнішнього магнітного поля вздовж осі третього порядку. Досліджено спектр двомагнонного раманівського розсіювання. Показано, що при низьких температурах двомагнонна полоса має складну форму, яка відображає особливості густини станів магнонних гілок. Визначено енергію магнонів на границі зони Бриллюэна.

PACS: **63.20.–g** Фононы в кристаллических решетках;  
**78.30.–j** Инфракрасные и рамановские спектры.

Ключевые слова: ферробораты, магнитный фазовый переход, спин-фононная связь, колебательный спектр.

## Введение

В последнее время в связи с обнаружением магнитоэлектрического эффекта в соединениях GdFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [1,2], NdFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [3], HoFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [4] и SmFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [5] интенсивно исследуется новый класс — редкоземельные ферробораты ReFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Комплексные исследования магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств соединений ReFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> показали

существенную зависимость этих свойств от типа редкоземельного иона Re [6]. Большинство соединений ReFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> испытывают структурный фазовый переход (ФП) при понижении симметрии. В ферроборатах спины Fe сильно коррелированы и антиферромагнитно упорядочены ниже температуры ~ 30–40 К. Сложность магнитных взаимодействий в этих системах, вызванная присутствием двух различных видов магнитных ионов

(3*d*- и 4*f*-элементов), затрудняет понимание их магнитоэлектрических свойств. Природа связи магнитного и ферроэлектрического упорядочений в редкоземельных ферроборатах в настоящее время интенсивно обсуждается.

Тербиевый ферроборат TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> кристаллизуется в пространственную группу R32 ( $z = 1$ ). Основным структурным мотивом являются направленные вдоль тригональной оси *c* спиральные цепочки соединенных по ребру октаэдров FeO<sub>6</sub>, включающие ионы Fe<sup>3+</sup>. TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> испытывает структурный ФП I рода при  $T_s = 192$  К [7]. Изменение группы пространственной симметрии при переходе R32 ( $z = 1$ ) → P3<sub>1</sub>21 ( $z = 3$ ) означает, что кристаллический класс системы 32 остается неизменным, но происходит «потеря» определенных пространственных трансляций [7]. Объем новой гексагональной примитивной ячейки утраивается. Однако более поздние рентгеновские исследования выявили очень слабые структурные отклонения от P3<sub>1</sub>21 ( $z = 3$ ) пространственной группы при температуре  $T < T_s$  в Y, Gd и Tb ферроборатах [8].

Ниже температуры Нееля  $T_N = 40$  К ферроборат тербия переходит в одноосное антиферромагнитное (АФМ) состояние со спинами ионов Fe<sup>3+</sup> вдоль тригональной оси *c*. Структурный и магнитный ФП сопровождаются сильно анизотропным тепловым расширением и аномалиями диэлектрических свойств [7,9].

На температурных зависимостях действительной части диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_{ab}$  наблюдаются скачки при температуре  $T_s$ . При понижении температуры ниже  $T_s$  зависимости  $\epsilon_c(T)$  и  $\epsilon_{ab}(T)$  становятся убывающими. Измерения на частоте 1 кГц показали, что понижение температуры ниже  $T_N \approx 39$  К приводит к дополнительному слабому уменьшению  $\epsilon_c$ . При понижении температуры величина  $\epsilon_{ab}$  уменьшается от ~37,2 до ~34,8 со скачком ~ 1,2 при  $T_s$ . Зависимость  $\epsilon_{ab}(T)$  показывает минимум в парамагнитной области приблизительно при 50 К, ниже которой наблюдается слабое возрастание с широким максимумом при 20 К [9]. Измерения диэлектрической проницаемости в диапазоне субмиллиметровых волн (2–16 см<sup>-1</sup>) показали подобный характер изменений  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_{ab}$  [10]. На частоте 390 ГГц, которая ниже частоты АФМ резонанса (~ 14,9 см<sup>-1</sup> при температуре 6,6 К), наиболее заметный скачок при  $T_s$  наблюдался в  $\epsilon_c(T)$ . Однако величина  $\epsilon_{ab}$  слабо меняется с температурой, лежит в пределах  $14,4 > \epsilon_{ab} > 12,2$  и имеет небольшой скачок при структурном переходе. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты на частотах от 60 до 480 ГГц (2–16 см<sup>-1</sup>) не обнаружена. Необходимо отметить большое отличие как величины  $\epsilon_{ab}$  во всем температурном интервале, так и величины скачка при  $T_s$  в сравнении с измерениями на частоте 1 кГц [9].

При приложении магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel c$  наблюдается спин-флоп переход ( $H_{sf} = 35$  кЭ при температуре

4,2 К) с опрокидыванием спинов Fe<sup>3+</sup> в базисную плоскость *ab*. Индуцированный магнитным полем переход характеризуется большим скачком намагниченности, а также возникновением электрической поляризации и магнитоупругих деформаций [6]. Величина скачков электрической поляризации  $\Delta P$  в поле  $H_{sf}$  оказалась небольшой.

Микроскопическая природа магнитоэлектрической связи в редкоземельных ферроборатах до сих пор обсуждается. Возникновение электрического дипольного момента отражается в спектре полярных колебаний решетки. Соотношение Лиддана–Закса–Теллера устанавливает связь между диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  и частотами длинноволновых продольных (ЛО) и поперечных (ТО) оптических мод:  $\epsilon_0 = \epsilon_\infty (\omega_{LO}/\omega_{TO})^2$ . Диэлектрическая константа  $\epsilon_{ab}$  определяется вкладом полярных колебательных мод, распространяющихся перпендикулярно к оси *c* кристалла. Исследования ИК спектра отражения в поляризации  $\mathbf{E} \perp c$  кристалла TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в диапазоне частот 200–2000 см<sup>-1</sup> ранее показали, что спектр содержит как широкие интенсивные, так и слабые достаточно узкие полосы [11]. Однако спектр не претерпевает существенных изменений при понижении температуры до 10 К. Влияние магнитного упорядочения при  $T_N = 40$  К также не выявлено.

Спектры неупругого рассеяния света в ряде кристаллов ReFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Re = Gd, Nd, Tb, Er и Y) изучены в широком интервале температур, включающем различные структурные и магнитные фазы [12–14]. Показано, что колебательные возбуждения с энергиями ниже приблизительно 500 см<sup>-1</sup> могут рассматриваться как внешние колебательные моды кристаллической решетки.

Магнитная подсистема в тербиевом ферроборате состоит из ионов железа и тербия. Сильная спин-орбитальная связь у ионов тербия приводит к существенной магнитной анизотропии типа «легкая ось», направленной вдоль оси *c* кристалла. Рассматривались различные механизмы взаимодействий магнитной и фононной подсистем. Влияние магнитоупругого взаимодействия на одноионную магнитную анизотропию ионов тербия теоретически рассмотрено в работе [15]. Однако результаты экспериментального исследования акустических характеристик TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> показали, что, по-видимому, связь с одноионной магнитной анизотропией — не основной механизм [16]. Другим объяснением расхождения теории и эксперимента может служить связь с одноионной анизотропией не акустических, а оптических колебаний [16].

Важная роль оптических колебательных мод следует из экспериментальных исследований магнитоупругой и магнитоэлектрической связи в ферроборате тербия [9]. Измерения диэлектрической константы и магнитострикции показали, что магнитоэлектрическая связь не может быть объяснена магнитострикционным эффектом. Она происходит в результате

сдвига частот определенных поперечных оптических колебательных мод. Плавное уменьшение  $\epsilon_{ab}$  в температурном диапазоне  $T_s > T > T_N$  определяется вкладом всех ТО мод, распространяющихся в плоскости  $ab$ , но наиболее эффективный вклад, по мнению авторов работы [9], вносит мода  $200 \text{ см}^{-1}$ . При понижении температуры ниже  $T_N$  обнаружено, что только две низкочастотные моды  $200$  и  $260 \text{ см}^{-1}$  колебательного спектра  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  испытывают заметный сдвиг частоты [9]. По мнению авторов работы, смягчение  $E$ -моды с частотой  $\omega_{E(ТО)} \sim 200 \text{ см}^{-1}$  может быть причиной аномального поведения диэлектрической константы  $\epsilon_{ab}$  при  $T < T_N$ .

Детальные исследования полярных возбуждений в  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  позволят выявить природу изменений диэлектрических свойств как при структурном ФП, так и при магнитном упорядочении. Кроме того, некоторые аспекты, связанные с проявлением магнитного упорядочения в спектрах низкоэнергетических возбуждений (диапазон, включающий частоты спиновых волн), остались не полностью освещенными. В настоящей работе представлены результаты исследований рамановского рассеяния в тербиевом ферроборате в диапазоне частот  $3\text{--}500 \text{ см}^{-1}$  и в интервале температур  $2\text{--}300 \text{ К}$ . Основное внимание уделено температурному поведению полярных  $E$ -мод  $200$  и  $260 \text{ см}^{-1}$  и низкоэнергетического ( $5\text{--}180 \text{ см}^{-1}$ ) спектра возбуждений. В антиферромагнитно упорядоченном состоянии (при  $T = 5 \text{ К}$ ) изучено их поведение в магнитных полях до  $30 \text{ кЭ}$ , приложенных вдоль и перпендикулярно тригональной оси  $c$  кристалла  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ .

### Образцы и методика измерений

Исследования выполнены на кристалле  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  хорошего оптического качества, выращенном из раствора–расплава на основе тримолибдата висмута по методике, описанной в [17]. Образец вырезан в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами  $2,2 \times 2,7 \times 4,8 \text{ мм}$ , грани которого тщательно полировались. Ребра были параллельны осям  $Z \parallel C_3$ ,  $X \parallel C_2$  и  $Y \perp Z$ ,  $X$ . Ориентирование проводилось рентгеновским методом. Проверка качества образца проведена с помощью поляризационного микроскопа. Ориентация оси  $C_3$  выдержана с погрешностью не более  $1^\circ$ .

Рамановские исследования проведены в  $90^\circ$  конфигурации. Рассеяние возбуждалось излучением  $\lambda = 632,8 \text{ нм}$  He–Ne ( $30 \text{ мВт}$ ) лазера и  $\lambda = 532 \text{ нм}$  ( $35$  и  $100 \text{ мВт}$ ) твердотельного лазера. Рассеянный свет анализировался с помощью двойного монохроматора Ramanog U-1000 и регистрировался с использованием охлаждаемого фотоумножителя RCA 31034 и схемы счета фотонов. В оптических криостатах образец находился в парах гелия, что позволяло проводить как температурные исследования, так и измерения при температуре  $5 \text{ К}$  в магнитном поле напряженностью до  $30 \text{ кЭ}$ , создаваемом сверхпроводящим соленоидом.

Спектры рамановского рассеяния представлены в стандартных обозначениях  $k(ij)q$ , где  $k$  и  $q$  — направления распространения падающего и рассеянного света с электрическим вектором  $\mathbf{e}$  вдоль  $i$  и  $j$  соответственно. Обозначения  $ZZ$ ,  $XY$  и т.д. соответствуют определенным компонентам тензора рассеяния.

### Теоретико-групповой анализ колебательных возбуждений в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Теоретико-групповой анализ колебательных возбуждений редкоземельных ферроборатов приведен в работе [12]. Ниже приведены число и симметрия колебаний решетки в различных структурных фазах.

#### Структура $R32 (D_3^7)$

Примитивная ячейка содержит одну формульную единицу. Колебания решетки описываются  $\Gamma_{\text{vibr}} = 7A_1 + 13A_2 + 20E$  типами симметрии, из них акустические  $\Gamma_{\text{ac}} = A_2 + E$ . Активными в рамановском рассеянии являются  $A_1$ - и двукратно вырожденные полярные  $E$ -моды. Отличные от нуля компоненты тензора рассеяния в указанной выше установке имеют вид:  $A_1$  —  $XX$ ,  $YY$ ,  $ZZ$ ;  $E(x)$  —  $XX$ ,  $YY$ ,  $YZ$ ,  $ZY$ ;  $E(y)$  —  $XY$ ,  $YX$ ,  $XZ$ ,  $ZX$  [18]. Вектор поляризации  $E$ -фононов (указан в скобках) лежит в плоскости  $ab$  с волновым вектором  $\mathbf{k}$  в плоскости  $XY$  для  $\text{TO} + \text{LO}$  фононов и вдоль  $Z$  для  $\text{TO}$  фононов. Диапазон частот  $3\text{--}500 \text{ см}^{-1}$  содержит  $3A_1 + 8A_2 + 11E$  оптические моды [12].

#### Структура $P3_121 (D_3^4)$

Предполагается, что обнаруженные в работе [8] структурные искажения малы и примитивная ячейка низкотемпературной структуры содержит три формульные единицы. Колебания решетки включают  $\Gamma_{\text{vibr}} = 27A_1 + 32A_2 + 59E$  оптические моды, из них в исследуемом частотном диапазоне ожидаются моды  $15A_1 + 20A_2 + 35E$ .

Как в высокотемпературной, так и в низкотемпературной фазе активными в рамановском рассеянии являются  $A_1$ - и  $E$ -моды [18].

### Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены поляризованные рамановские спектры в области внешних колебательных мод при комнатной температуре, возбуждаемые излучением с длиной волны  $\lambda = 632,8 \text{ нм}$ . В данной геометрии эксперимента наблюдается спектр с  $ZZ$ -компонентой тензора рассеяния. Это позволяет однозначно выделить  $A_1$ -моды, так как спектры с  $XX$ - и  $YY$ -компонентами содержат как  $A_1$ -, так и  $E$ -моды. Как и следует из теоретико-группового анализа, наблюдаются  $3A_1$ -неполярные моды (рис. 1). В спектрах с недиагональными компонентами тензора рассеяния ( $E$ -моды) наблюдается большее число линий, чем ожидается в этом диапазоне.

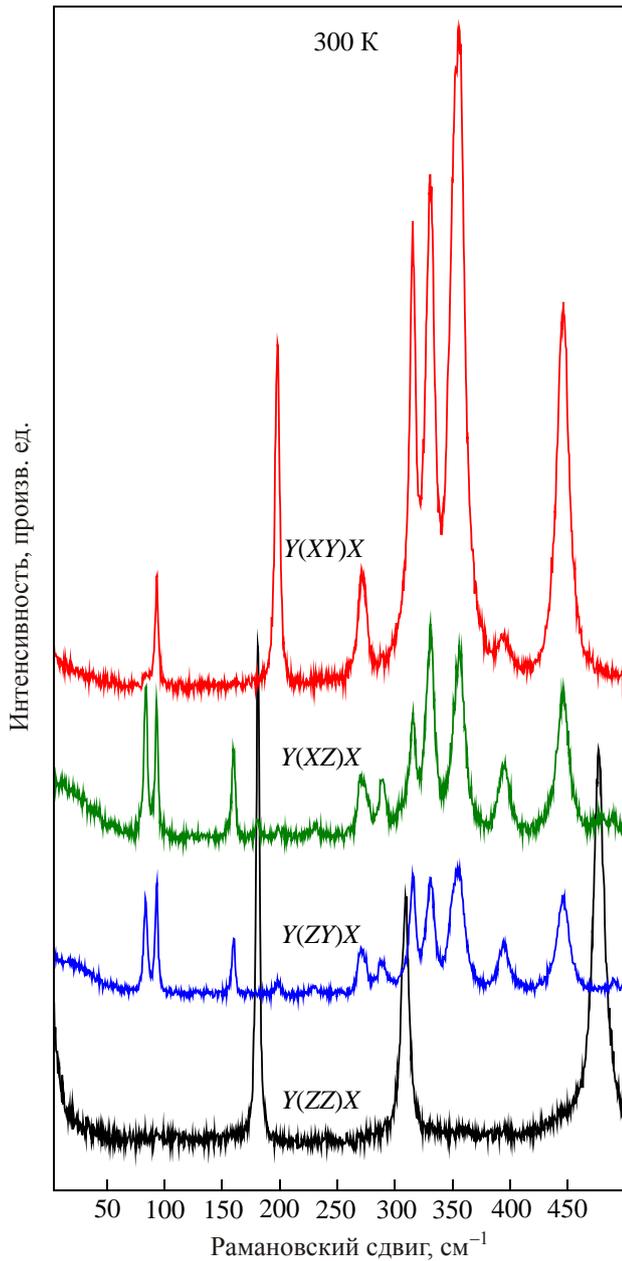


Рис. 1. Рамановские спектры с различными поляризациями в области внешних колебательных мод в монокристалле  $TbFe_3(BO_3)_4$  при температуре 300 К. Возбуждение линией  $\lambda_{exc} = 632,8$  нм (30 мВт). Спектральное разрешение  $1,8$   $cm^{-1}$ .

Это связано с расщеплением  $E$ -мод на  $TO$  и  $LO$  компоненты, которые при данной геометрии рассеяния одновременно наблюдаются в спектрах.

Для разделения на  $TO$  и  $LO$  компоненты использованы другие установки образца, в которых распространяются фононы под углом  $\theta = 45^\circ$  к оси третьего порядка, но в спектрах наблюдаются либо  $LO$ , либо  $TO$  компоненты. В качестве примера на рис. 2 приведены рамановские спектры при комнатной температуре, с  $YU$ - и в трех геометриях с  $XU$ -компонентами тензора рассеяния. При этих измерениях использован твердотельный лазер

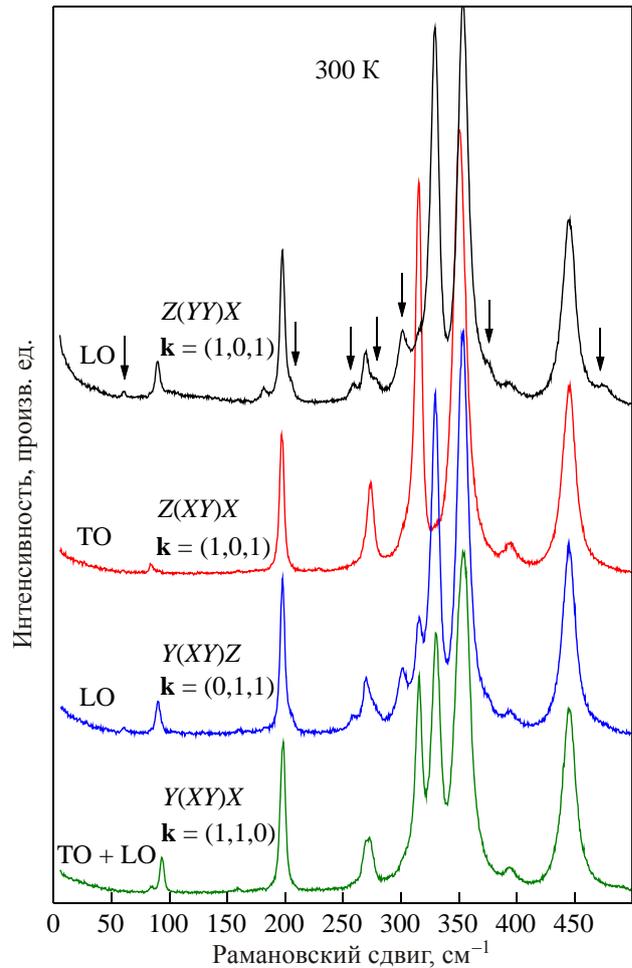


Рис. 2. Рамановские спектры в монокристалле  $TbFe_3(BO_3)_4$  при температуре 300 К с  $YU$ - и  $XU$ -компонентами тензора рассеяния, наблюдаемые в различных геометриях.  $\lambda_{exc} = 532$  нм (35 мВт). Спектральное разрешение  $3,0$   $cm^{-1}$ .

с длиной волны  $\lambda = 532$  нм. Вид спектров (число линий, их ширины и соотношение интенсивностей) подобен спектрам при возбуждении с  $\lambda = 632,8$  нм. При использовании лазера с  $\lambda = 532$  нм спектральное разрешение ухудшается, но для спектров при комнатной температуре это не существенно, поскольку полуширина наблюдаемых линий превышает аппаратную функцию. При этом повышается качество спектров, и при разложении спектра на сумму лоренцианов увеличивается точность определения параметров линий. В спектрах с  $\theta = 90^\circ$ , как уже отмечалось, наблюдаются и  $TO$ , и  $LO$  компоненты. Линии этих спектров, имеющих малое  $TO$ - $LO$  расщепление (область  $\sim 200$  и  $\sim 350$   $cm^{-1}$ ), описывались суммой двух линий. При обработке фиксировали параметры линии  $TO$  компоненты, взятой из спектров, соответствующих только  $TO$ , а параметры линии, соответствующей  $LO$  компоненте, варьировались. Результаты такой обработки — энергии наблюдаемых колебательных мод — приведены в табл. 1. Там же приведе-

Таблица 1. Энергии (в  $\text{см}^{-1}$ ) наблюдаемых колебательных мод в кристалле  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при 300 К в сравнении с литературными данными. В скобках приведены энергии указанных мод при температуре 2 К

TbFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , настоящая работа, 300 К (2 К)					TbFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> [12]		GdFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> [12]		
A <sub>1</sub>	E <sub>TO</sub>	E <sub>LO</sub>	E <sub>LO</sub> (θ = 45°)	A <sub>2</sub> (θ = 45°)	A <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub>	E <sub>TO</sub>	E <sub>LO</sub>
180,6 (182,4)	84,2 (89,1)	93,6 (97,0)	89,5	60,5	180	93	180	84	93
308,2 (310,4)	159,9 (158,5)		–	205,4	309	159	307	160	160
476,0 (474,5)	197,1 (199,0)	198,3 (199,8)	197,6	258,5	476	198	475	195	198
–	230,4 (235,0)		–	277,2	–	230	–	–	232
–	269,4 (274,0)		–	301,4	–	270	–	270	270
–	273,5 (278,1)	289,0 (291,3)	–	372,6	–	287	–	273	287
–	315,4 (318,4)	330,4 (332,1)	329,4	470,0	–	330	–	315	330
–	350,7 (349,3)	355,8 (351,5)	353,4	–	–	355	–	352	357
–	394,2 (403,5)		–	–	–	392	–	391	391
–	445,0 (450,3)		–	–	–	444	–	443	443
–	489,0 (492,0)		–	–	–	480	–	–	488

ны литературные данные для кристалла  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и изоструктурного ему  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [12]. Как видно из табл. 1, наблюдаются ожидаемые в этом диапазоне  $3A_1 + 11E$  колебательные моды. Расщепления ряда линий на TO и LO компоненты близки по своему значению с данными для кристалла  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [12].

Кроме указанных  $3A_1 + 11E$  колебательных мод, при  $\theta = 45^\circ$  в спектрах, соответствующих LO компонентам, наблюдается ряд слабых линий, которые обозначены на рис. 2 стрелками. Их частоты указаны в табл. 1 при  $\theta = 45^\circ$ , они отнесены к полярным  $A_2$ -модам, «запрещенным» правилами отбора в неупругом рассеянии при  $\theta = 0^\circ$  и  $\theta = 90^\circ$ . Возможность наблюдения в геометрии при  $\theta = 45^\circ$  неактивных  $A_2$  полярных возбуждений в результате их взаимодействия с активными E-модами была показана для  $\alpha$ -кварца [19,20].

На рис. 3 приведены поляризованные рамановские спектры в кристалле  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в области внешних колебательных мод в низкотемпературной фазе при температуре 2 К. Как видно из сопоставления с рис. 1, в спектрах наблюдается большое число дополнительных линий и широкая полоса в области  $\sim 74 \text{ см}^{-1}$ . Частоты для основных  $3A_1 + 11E$  колебательных мод, наследуемых из высокотемпературной фазы, при 2 К приведены в табл. 1 в скобках. При структурном ФП частоты большинства из них испытывают скачок в высокочастотную область, но некоторые моды смещаются в низкочастотную область ( $A_1 - 476,0 \text{ см}^{-1}$ ,  $E - 159,9 \text{ см}^{-1}$ , TO и LO компоненты в области  $350 \text{ см}^{-1}$ ). В нашем эксперименте наблюдается большее число дополнительных линий (табл. 2). Дополнительные линии, возникающие в результате структурного ФП, не анализировались на принадлежность к TO и LO компонентам, поскольку это не являлось целью настоящей работы. Энергии колебательных мод, соответ-

ствующие этим дополнительным линиям, приведены в табл. 2 в сравнении с литературными данными для кристаллов  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [12].

При переходе в магнитоупорядоченное состояние основная часть фононных линий не испытывает (в пределах точности измерения) никаких частотных смещений. Исключение, как показано на рис. 4, составляют  $E_{TO}$ -моды с частотами 199 и  $256 \text{ см}^{-1}$ , которые ниже  $T_N$  смещаются в низкочастотную область. Для  $E_{TO}$ -моды с частотой  $199 \text{ см}^{-1}$  подобное поведение наблюдали ранее [9] и связывали с особенностями поведения  $\epsilon_{ab}$  ниже  $T_N$ . Нами была проверена реакция «аномальных» линий на внешнее магнитное поле, направленное вдоль и перпендикулярно оси третьего порядка. На рис. 5 приведено поведение участка рамановского спектра при приложении магнитного поля вдоль оси третьего порядка. Для того чтобы регистрировать слабый спектр в криостате с соленоидом, использован твердотельный лазер (532 нм) с большой мощностью (100 мВт). Как видно на рис. 5, «аномальные» линии с частотами 199 и  $256 \text{ см}^{-1}$  и линия с частотой  $208 \text{ см}^{-1}$ , у которой нет видимых аномалий в температурном поведении, смещаются при приложении внешнего магнитного поля вдоль оси  $c$  в высокочастотную область. Смещение этих и остальных линий спектра в магнитном поле, перпендикулярном оси  $c$ , отсутствует.

При переходе в магнитоупорядоченное состояние в рамановских спектрах с XZ- и ZY-компонентами тензора рассеяния в низкочастотной области наблюдается широкая полоса с энергией  $\sim 74 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Спектры, полученные в XZ- и YZ-поляризациях и различных экспериментальных геометриях рассеяния, идентичны по форме полосы и интенсивности. Вид этой полосы и ее температурная эволюция приведены на рис. 6. Как видно, при повышении температуры форма этой полосы

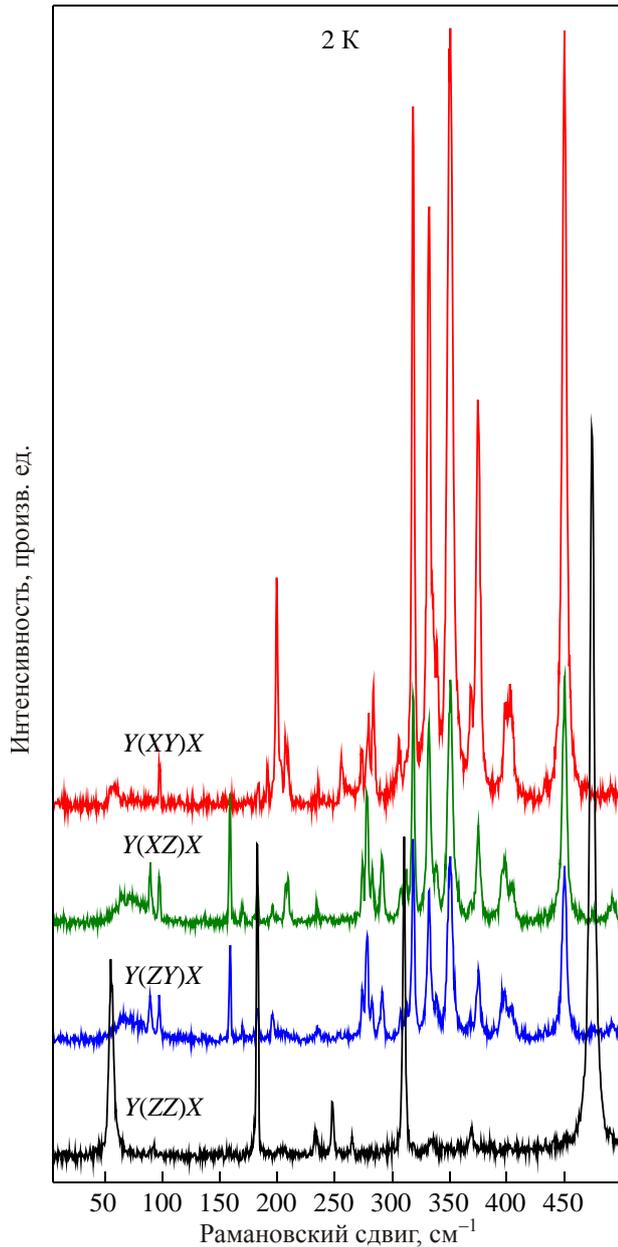


Рис. 3. Рамановские спектры с различными поляризациями в области внешних колебательных мод в монокристалле  $TbFe_3(BO_3)_4$  при температуре 2 К.  $\lambda_{exc} = 632,8$  нм (30 мВт). Спектральное разрешение  $1,8$   $cm^{-1}$ .

меняется, а выше  $T_N$ , вплоть до комнатной температуры, наблюдается как крыло рэлеевской линии (рис. 6).

Следует отметить, что при низких температурах в форме этой полосы присутствует пик с энергией  $64$   $cm^{-1}$ , обозначенный на рис. 6 стрелкой. Полуширина этого пика соизмерима с полуширинами фоновых линий. На вставке на рис. 6 приведены записи участка спектра в этой области при низких температурах с различными ориентациями образца, т.е. с  $\theta = 45^\circ$  и  $\theta = 90^\circ$ . Как видно, форма спектра в области двухмагноного рассеяния не меняется. Наличие этого пика в геометрии с

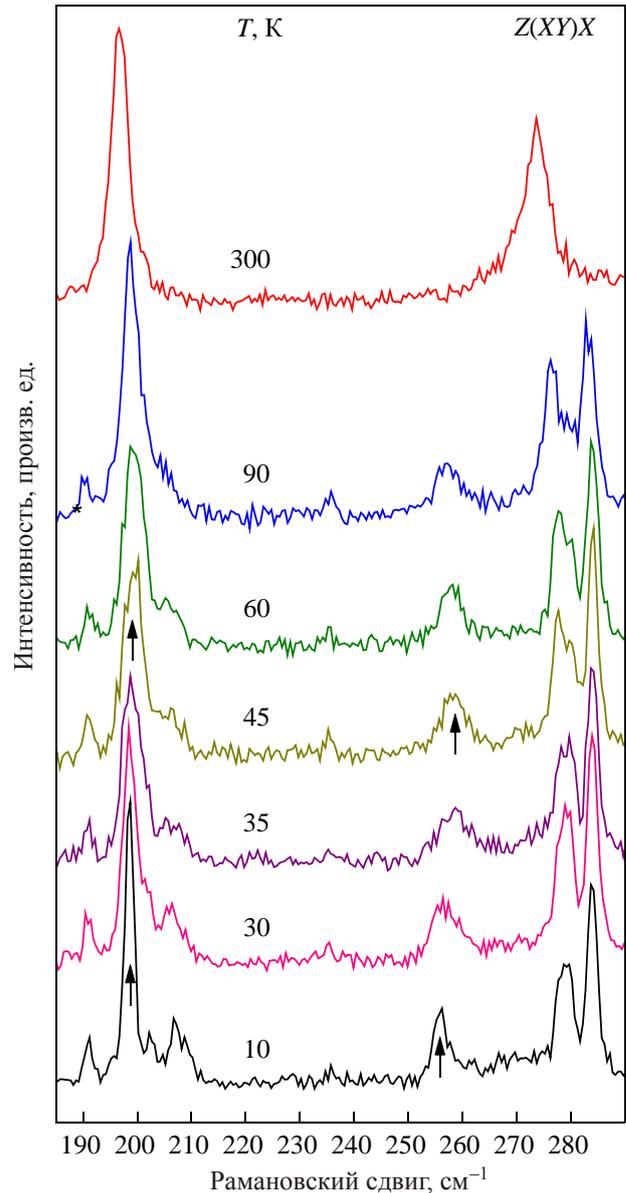


Рис. 4. Температурное поведение рамановских спектров в монокристалле  $TbFe_3(BO_3)_4$  в геометрии рассеяния  $Z(XY)X$ .  $\lambda_{exc} = 632,8$  нм (30 мВт). Спектральное разрешение  $1,8$   $cm^{-1}$ .

$\theta = 90^\circ$  свидетельствует, что он не является следствием «просачивания»  $A_2$ -моды, которая может присутствовать в этой частотной области (табл. 1). Кроме того, исходя из температурного поведения спектра (рис. 6), этот пик не может относиться к фоновой линии, например к дополнительной  $E$ -моды, так как все дополнительные фоновые линии сохраняются до температуры структурного ФП. Для проверки, не является ли этот пик электронным рассеянием на ионе  $Tb^{3+}$  (основном или примесном, находящемся около ростовых дефектов [21]), были проведены измерения этих спектров во внешнем магнитном поле вдоль и перпендикулярно оси третьего порядка. Как показали эти исследо-

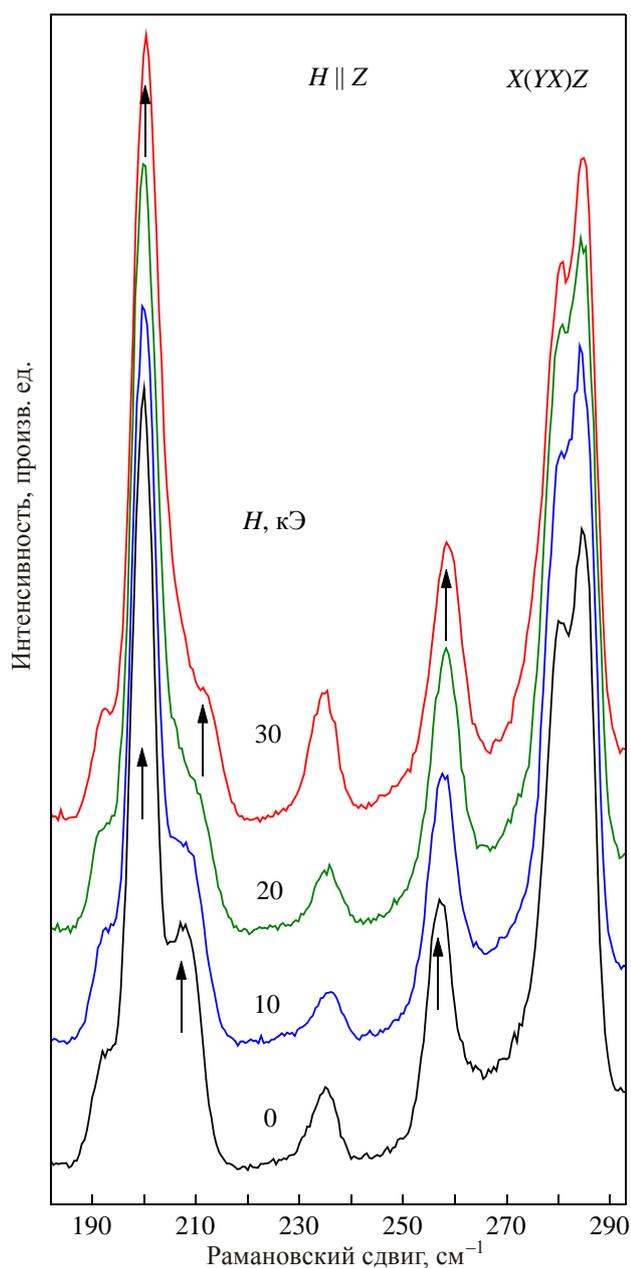


Рис. 5. Поведение рамановских спектров в монокристалле  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  во внешнем магнитном поле, направленном вдоль оси третьего порядка, в геометрии рассеяния  $X(YX)Z$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$  (100 мВт). Спектральное разрешение  $4,0 \text{ см}^{-1}$ .

вания, при приложении поля в обоих направлениях ни форма полосы, которая отнесена к двухмагнотному рассеянию, ни частотное положение фоновых линий, в этом диапазоне не меняются. Для примера на рис. 7 приведены спектры рассеяния при приложении поля вдоль оси третьего порядка.

### Обсуждение

Известно, что в пьезоэлектрических кристаллах дальнедействующее электростатическое взаимодействие приводит к расщеплению полярных  $E$ -мод на по-

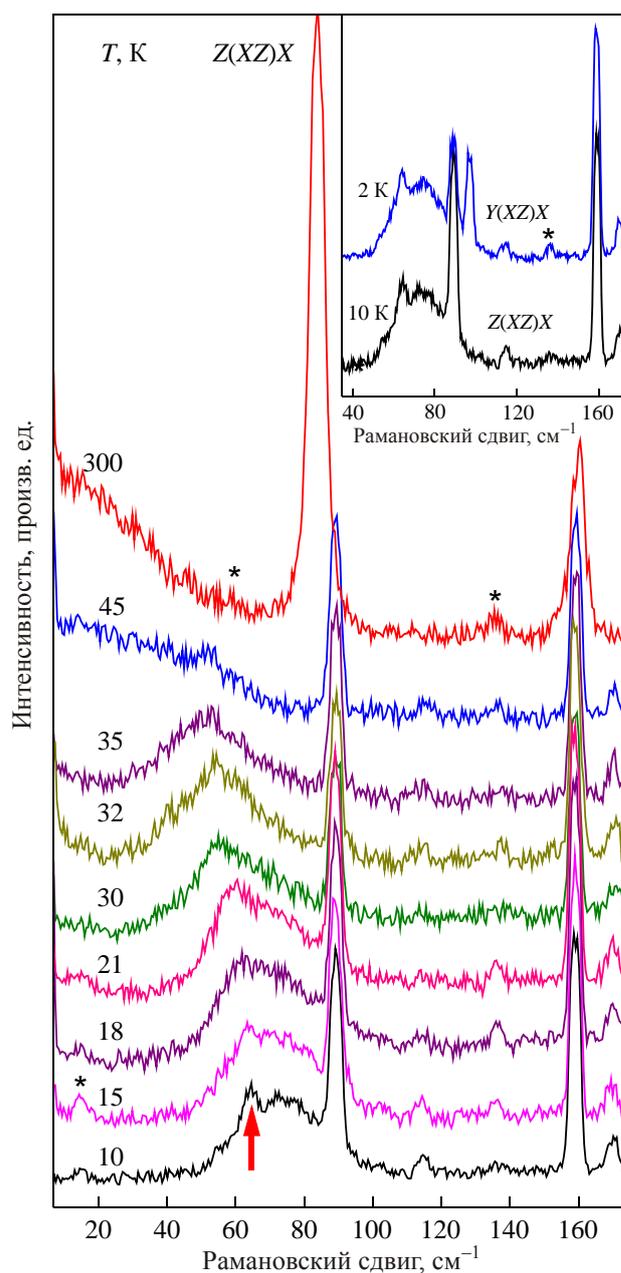


Рис. 6. Температурное поведение рамановских спектров в монокристалле  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в области двухмагнотного рассеяния в геометрии рассеяния  $Z(XZ)X$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ нм}$  (30 мВт). Спектральное разрешение  $4,0 \text{ см}^{-1}$ . (\*) — плазменные линии He–Ne лазера.

перечные TO и продольные LO моды [18,20,22]. Выбор соответствующего направления волнового вектора  $\mathbf{k}$  и поляризаций падающего и рассеянного излучения позволил наблюдать рассеяние света на (LO–TO) составляющих  $E$ -мод. При распространении фотона в базисной плоскости под углом  $45^\circ$  к  $X$  и  $Y$  (рис. 1) в спектре рассеяния света наблюдаются LO и TO компоненты.

Разделение колебаний справедливо лишь для наиболее симметричных направлений  $\mathbf{k}$ . При изменении направления вектора  $\mathbf{k}$  колебание из поперечного мо-

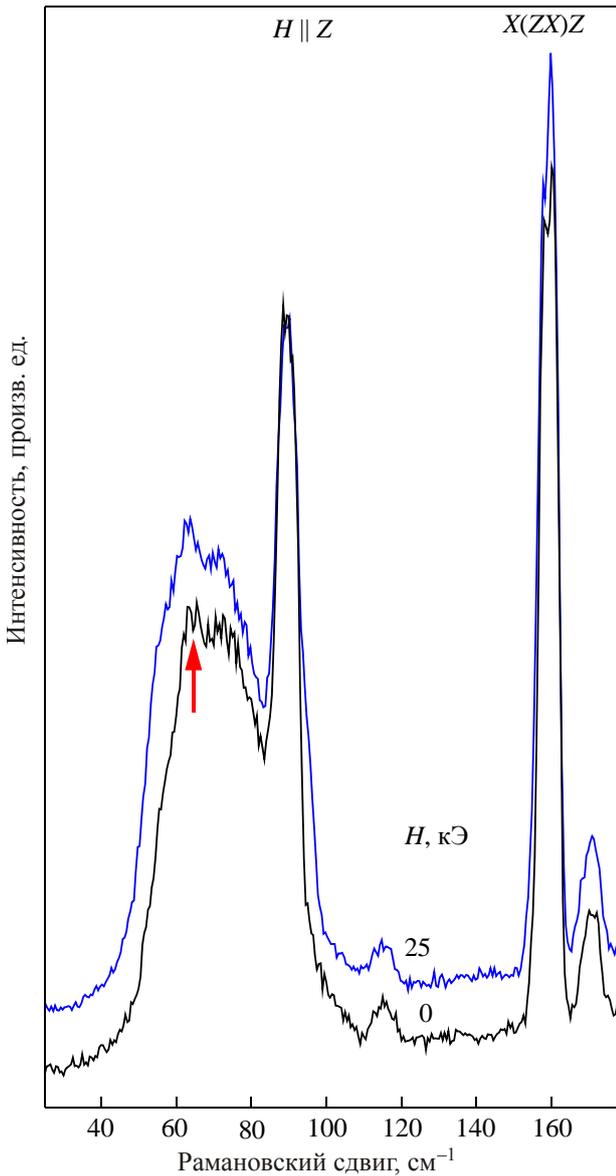


Рис. 7. Поведение рамановских спектров в монокристалле  $TbFe_3(BO_3)_4$  во внешнем магнитном поле, направленном вдоль оси третьего порядка, в геометрии рассеяния  $X(ZX)Z$ .  $\lambda_{exc} = 532$  нм (100 мВт). Спектральное разрешение  $4,0$   $cm^{-1}$ .

жет превратиться в продольное и наоборот. Когда направление распространения фононов не совпадает с оптической осью, следует рассмотреть относительную степень влияния дальнедействующих электростатических и короткодействующих сил [20,22]. Исследования спектров рассеяния на  $E$ -колебаниях, распространяющихся под углом  $\theta \sim 45^\circ$  к оптической оси  $c$  (рис. 2), показывают, что невозможно однозначно, как и случае  $\alpha$ -кварца [19,20], установить, какие силы преобладают. При изменении  $\mathbf{k}$  от  $0$  до  $90^\circ$  существуют два различных типа поведения. Частота смешанной фононной  $E$ -моды меняется в зависимости от угла  $\theta$  между  $\mathbf{k}$  и осью  $c$  в кристалле и опре-

деляется выражением:  $\omega^2 = \omega_{E(TO)}^2 \cos^2 \theta + \omega_{E(LO)}^2 \sin^2 \theta$ . Для низкоэнергетической  $E$ -моды при  $\theta = 45^\circ$  наблюдается смешанная компонента  $89,5$   $cm^{-1}$  (табл. 1), частота которой следует приведенному выше выражению. Для этой моды реализуется случай, когда силовые константы для смещений, параллельных и перпендикулярных оси  $c$ , значительно отличаются. Другой случай, когда электростатические силы преобладают над короткодействующими, наблюдается в угловом изменении частот пары компонент  $\omega_{E(TO)} = 315,4$   $cm^{-1}$  и  $\omega_{E(LO)} = 330,4$   $cm^{-1}$ . Компонента  $\omega_{E(TO)} = 315,4$   $cm^{-1}$ , сохраняя частоту, остается поперечной для любого угла  $\theta$ . В спектрах, соответствующих LO компонентам, наблюдаются две линии с частотами  $301,4$  и  $329,4$   $cm^{-1}$  (при  $\theta = 45^\circ$ ), смешанной  $A_2$ - и  $E$ -симметрии (табл. 1, рис. 2).

Большую величину расщепления можно ожидать только для наиболее мощных полярных мод, поскольку для одиночного осциллятора следует  $\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 = \omega_{TO}^2 S / \epsilon_\infty$ ,  $S$  — сила осциллятора дипольного перехода. В исследуемом в настоящей работе частотном диапазоне наибольшую силу осцилляторов имеют  $E$ -моды:  $\omega_{E(TO)} = 83,7$   $cm^{-1}$ ,  $\omega_{E(TO)} = 273,5$   $cm^{-1}$  и  $\omega_{E(TO)} = 315,4$   $cm^{-1}$ . Расщепление остальных мод мало. Расщепление «аномальной» линии  $199$   $cm^{-1}$  при комнатной температуре не превышает  $1,2$   $cm^{-1}$ , при низких температурах оно еще меньше. Таким образом, вклад этой моды в поведение  $\epsilon_{ab}$  по сравнению с другими  $E$ -модами ожидается небольшим.

Как следует из приведенных выше результатов теоретико-группового анализа, в исследуемом энергетическом диапазоне при  $T < T_s$  вследствие понижения симметрии и увеличения объема примитивной ячейки ожидаются новые оптические  $12A_1 + 12A_2 + 24E$  колебательные моды. В низкотемпературной фазе в элементарной ячейке появляется два неэквивалентных положения ионов железа и одна из цепочек смещается вдоль оси  $c$  по отношению к двум другим цепочкам, а объем элементарной ячейки утраивается. В результате ФП происходит понижение локальной симметрии иона  $Tb^{3+}$  до  $C_2$ . Как видно из табл. 2, при низких температурах наблюдается ряд дополнительных линий, которые появляются вследствие понижения симметрии и увеличения объема ячейки.

Температурное поведение «аномальных» фононов (рис. 4) служит признаком спин-фононной связи. Подтверждением этого является и их поведение во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel c$  (рис. 5). При увеличении поля наблюдается высокочастотный сдвиг линий  $199$ ,  $208$  и  $256$   $cm^{-1}$  и их уширение. Рассматриваются два механизма спин-фононной связи: статический и динамический.

Статический механизм обусловлен магнитоупругой связью. Согласно нейтронографическим исследованиям, переход в антиферромагнитное состояние вызы-

Таблица 2. Энергии (в  $\text{см}^{-1}$ ) дополнительных наблюдаемых при  $T = 2$  К колебательных мод в кристалле  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в низкотемпературной фазе в сравнении с литературными данными

TbFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , настоящая работа		TbFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> [12]		Gd Fe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> [12]	
A <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub>	E
55,1	–	54	–	53	101
146,2	114,5	–	–	144	114
203,3	169,5	–	169	203	167
233,4	191,4	232	–	233	–
248,0	195,7	247	–	244	–
265,1	208,1	265	207	263	206
369,2	255,9	368	256	368	254
–	278,4	–	278	–	276
–	283,6	–	282	–	281
–	306,0	–	306	–	305
–	307,5	–	–	–	–
–	312,4	–	311	–	310
–	338,6	–	337	–	337
–	368,5	–	–	–	–
–	375,1	–	375	–	374
–	396,1	–	–	–	–
–	398,9	–	398	–	395
–	470,0	–	473	–	472

вает изменение параметров решетки  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [7]: уменьшение параметра  $a$ , немонотонный рост  $c$  и уменьшение объема ячейки  $V$ . Анализ обменных путей [7] показывает, что магнитные взаимодействия каждого спина Fe с соседними геликоидальными цепочками определяются 8 ферромагнитными и 8 антиферромагнитными суперобменными путями с подобными длинами, но с различными конфигурациями. Предполагается, что межцепочечное взаимодействие должно передаваться главным образом через Fe–O–O–Fe, при этом Fe–O–Tb–O–Fe суперобмен менее важен. Даже слабые изменения в межатомных расстояниях могут приводить к изменению величин косвенного обменного взаимодействия между ионами железа. Однако никаких значительных изменений длин и углов связи при температурах 2, 30 и 40 К, которые могут играть роль в изменении магнитных взаимодействий, не обнаружено [7].

Рост силовых констант при уменьшении объема ячейки  $V$  должен приводить к увеличению частоты колебательной моды. Такое изменение при  $T < T_N$  ранее наблюдалось в поведении «мягкой» симметричной  $A_1$ -моды [12]. Магнитострикционные изменения параметров решетки  $a$ ,  $c$  и объема ячейки  $V$  в зависимости от магнитного поля, приложенного вдоль оси  $c$ , малы при  $H < H_{sf}$  [9] в сравнении с температурным изменением  $V$ . Высокочастотный сдвиг фонonных линий в магнитном поле не может быть объяснен малым магнитострикционным изменением объема решетки.

В случае динамического механизма спин-фононной связи происходит сильная модуляция константы обменной связи определенными нормальными колебательными модами решетки. Фононные  $E$ -моды, вовлекающие колебания ионов кислорода в базисной плоскости  $ab$ , модулируют ферромагнитную и антиферромагнитную обменные связи через изменения длин Fe–O и углов Fe–O–O–Fe. Частотный сдвиг фононной моды при изменении температуры определяется спин-корреляционной функцией:  $\omega = \omega_0 + \lambda \langle S_i S_j \rangle$ , здесь  $\omega$  — перенормированная частота фонона,  $\omega_0$  — частота в отсутствие спин-фононной связи и  $\lambda$  — константа связи [23,24]. Знак спин-зависящих силовых констант для модулирующей решеточной моды зависит от силы ферромагнитных и антиферромагнитных обменных взаимодействий и определяет положительный или отрицательный сдвиг частоты моды. Таким образом, экспериментально наблюдаемая зависимость частоты от температуры и внешнего поля противоположного знака, возможно, связана с динамическим механизмом.

Общей особенностью исследований спектров рассеяния в редкоземельных ферроборатах ( $\text{Re} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Gd}$  и  $\text{Nd}$ ) является наблюдение ниже температуры магнитного упорядочения широкой полосы в области  $\sim 70 \text{ см}^{-1}$ . Эта полоса была отнесена к двухмагнонному рассеянию с порождением пары магнонов с волновыми векторами  $\mathbf{k}$  и  $-\mathbf{k}$ . [12]. В отличие от представленных результатов, в работе [12] наблюдалось «просачивание» запрещенной в

поляризациях  $XZ$ - и  $YZ$ -мягкой моды  $A_1$ , которая не позволяла восстановить контур полосы двухмагнонного рассеяния. В настоящем эксперименте «просачивание» запрещенных мод было сведено к минимуму. Кроме того, как температурное, так и полевое поведение полосы двухмагнонного рассеяния указывает, что в ней не наблюдаются вклады от фононного и электронного рассеяния. Таким образом, сложная форма полосы двухмагнонного рассеяния, по-видимому, отражает особенности плотности магнонных состояний, дисперсию магнонных ветвей и магнон-магнонное взаимодействие. Оценка энергии магнона на границе зоны Бриллюэна, с учетом затягивания высокоэнергетического «хвоста» двухмагнонной полосы даже при низких температурах и вклада контура фона  $\omega_{E(TO)} = 89,1 \text{ см}^{-1}$  в форму двухмагнонного рассеяния, позволяет оценить величину энергии магнона  $E_m \sim 50 \text{ см}^{-1}$ .

### Заключение

На основании проведенных температурных исследований рамановского рассеяния в ферроборате тербия можно сделать следующие выводы. В высокотемпературной структурной фазе наблюдаются ожидаемые в исследуемом частотном диапазоне  $3A_1 + 11E$  колебательные моды. Обнаруженные, дополнительные к ранее известным из литературы данным, фононные линии в спектре рассеяния связаны с наблюдением LO и TO компонент полярных фононов. Присутствие дополнительных фононных линий в спектре низкотемпературной фазы является следствием понижения симметрии кристалла при структурном фазовом переходе и увеличения объема примитивной ячейки. Сдвиг частот ряда фононов, наблюдаемый при понижении температуры ниже  $T_N$ , указывает на спин-фононную связь. При приложении внешнего магнитного поля вдоль оси третьего порядка наблюдается смещение в высокоэнергетическую область ряда фононов, подтверждающее наличие такой связи. Исследования спектра двухмагнонного рассеяния показали, что сложная форма полосы при низкой температуре определяется дисперсией магнонных ветвей, особенностями плотности состояний и магнон-магнонным взаимодействием. Оценка энергии магнона на границе зоны Бриллюэна составляет  $E_m \sim 50 \text{ см}^{-1}$ .

1. А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева, Г.Н. Воробьев, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, Е.А. Попова, *Письма ЖЭТФ* **81**, 335 (2005).
2. F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, C.W. Chu, L.N. Bezmaternykh, and A.N. Vasiliev, *Phys. Rev. B* **73**, 054435 (2006).
3. А.К. Звездин, Г.Н. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова, *Письма ЖЭТФ* **83**, 600 (2006).

4. R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, and C.W. Chu, *Phys. Rev. B* **80**, 104424 (2008).
5. А.И. Мухин, Г.П. Воробьев, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, А.С. Нарижная, А.М. Кузьменко, Ю.Ф. Попов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, *Письма ЖЭТФ* **93**, 305 (2011).
6. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.Н. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров, *ФНТ* **36**, 640 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 511 (2010)].
7. C. Ritter, A. Balaev, A. Vorotinov, G. Petrakovskii, D. Velikanov, V. Temerov, and I. Gudim, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 196227 (2007).
8. J.F. Hamman-Borrero, M. Philipp, O. Kataeva, M.V. Zimmermann, J. Geck, R. Klingeler, A. Vasiliev, L. Bezmaternykh, B. Buchner, and C. Hess, *Phys. Rev. B* **82**, 094411 (2010).
9. U. Adem, L. Wang, D. Fausti, W. Schottenhamel, P.H.M. van Loosdrecht, A. Vasiliev, L.N. Bezmaternykh, B. Buchner, C. Hess, and R. Klingeler, *Phys. Rev. B* **82**, 064406 (2010).
10. А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, С.П. Лебедев, Л.Н. Безматерных, *ЖЭТФ* **140**, 131 (2011).
11. М.И. Пашенко, В.А. Бедарев, В.И. Кутько, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, *ФНТ* **36**, 800 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 638 (2010)].
12. D. Fausti, A.A. Nugroho, P.H.M. van Loosdrecht, S.A. Klimin, and M.N. Popova, *Phys. Rev. B* **74**, 024403 (2006).
13. S. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. van Loosdrecht, and T.M. Palstra, *Acta Cryst. B* **61**, 481 (2005).
14. R.Z. Levitin, E.A. Popova, R.M. Chisherbov, A.N. Vasiliev, M.N. Popova, E.P. Chukalina, S.A. Klimin, P.H.M. van Loosdrecht, D. Fausti, and L.N. Bezmaternykh, *Письма ЖЭТФ* **79**, 531 (2004).
15. А.А. Демидов, Н.Р. Колмакова, Л.В. Такунов, and D.V. Volkov, *Physica B* **398**, 78 (2007).
16. Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, И.В. Билыч, А.А. Звягин, *ФНТ* **34**, 1142 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 901 (2008)].
17. N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, L.A. Gudim, and N.A. Stolbovaya, *Crystall. Rep.* **50**, Suppl. 1, 97 (2005).
18. А. Пуле, Ж.-П. Матье, *Колебательные спектры и симметрия кристаллов*, Мир, Москва (1973); H. Poulet et J.-P. Mathieu, *Spectres de Vibration et Symetrie des Cristaux, Cordon and Breach*, Paris (1970).
19. S.M. Shapiro and J.D. Axe, *Phys. Rev. B* **6**, 2420 (1972).
20. W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, J. Wiley and Sons, New York (1978).
21. В.А. Бедарев, М.И. Пашенко, М.И. Кобец, К.Т. Дергачев, В.А. Пашенко, А.Н. Блудов, Е.Н. Хацько, С.Л. Гнатченко, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, *ФНТ* **39**, 219 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 167 (2013)].

22. R. Loudon, *Adv. Phys.* **13**, 423 (1964).
23. D.J. Lockwood and M.G. Cottam, *J. Appl. Phys.* **64**, 5876 (1988).
24. D.J. Lockwood, *Fiz. Nizk. Temp.* **28**, 709 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 505 (2002)].

### The Raman scattering under structural and magnetic phase transitions in terbium ferroborate

A.V. Peschanskii, A.V. Yeremenko, V.I. Fomin, L.N. Bezmaternykh, and I.A. Gudim

The Raman scattering spectrum for the  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal has been studied in the frequency region  $3 - 500 \text{ cm}^{-1}$  at temperatures ranged from 2 to 300 K. It is found that there exist phonon lines in high- and low-temperature phases apart from the known ones. These lines are the result of LO–TO splitting of polar phonons in high-temperature phase. The existence of these additional lines in the low-

temperature phase is due to a decrease in the crystal symmetry under the phase transition and an increase of the primitive cell volume. It is established that the frequencies of some phonon lines in the magneto-ordered phase are shifted towards a high-energy region with applying the external magnetic field along the third-order axis. The spectrum of a two-magnon Raman scattering is investigated. It is shown that the two-magnon band at low temperatures has a complex shape that reflects some peculiar features in the density of state of the magnon branches. The magnon energy at the Brillouin zone boundary is determined.

PACS: **63.20.-e** Phonons in crystal lattice;  
**78.30.-j** Infrared and Raman spectra and scattering.

Keywords: ferrobates, magnetic phase transition, spin-phonon coupling, vibrational spectra.