

ИК спектроскопия низкочастотного фононного спектра монокристалла $TbFe_3(VO_3)_4$

В.С. Курносов, В.В. Цапенко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: kurnosov@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 22 мая 2014 г., после переработки 18 июня 2014 г.,
опубликована онлайн 22 октября 2014 г.

Исследованы спектры ИК отражения кристалла $TbFe_3(VO_3)_4$. Определены частоты решеточных полярных фононов в высокотемпературной $R32$ и низкотемпературной $P3_121$ фазах. В высокотемпературной фазе найдены все $8A_2 \oplus 11E$ -мод, для девяти из них дано соотношение с линиями спектра поглощения. В низкотемпературной фазе из $20A_2 \oplus 35E$ -мод, допустимых симметрией кристаллической решетки, обнаружено $20A_2 \oplus 25E$ -мод.

Досліджено спектри ІЧ відбиття кристала $TbFe_3(VO_3)_4$. Визначено частоти ґраткових полярних фононів у високотемпературній $R32$ та низькотемпературній $P3_121$ фазах. У високотемпературній фазі знайдено усі $8A_2 \oplus 11E$ -моди, для дев'яти з них дано співвідношення з лініями спектра поглинання. У низькотемпературній фазі з $20A_2 \oplus 35E$ -мод, що дозволяються симетрією кристалічної ґратки, виявлено $20A_2 \oplus 25E$ -мод.

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

Ключевые слова: ферробораты, колебательный спектр, диэлектрическая функция.

Введение

Интерес к семейству ферроборатов $ReFe_3(VO_3)_4$ ($Re = Y, La-Nd, Sm-Ho$) вызван особенностями их магнитной структуры, которая определяется редкоземельным ионом. Взаимодействие последнего с ионами железа существенно влияет на магнитную анизотропию и, как результат, на ориентацию магнитных моментов железа по отношению к кристаллографическим осям [1,2].

Все ферробораты испытывают антиферромагнитное упорядочение железной подсистемы при температурах от 28 до 41 К [3]. При этом одни представители семейства, такие как Pr, Tb и Dy, приобретают магнитную структуру типа легкая ось. Другие, Nd, Sm, Eu и Y, — типа легкая плоскость. Для ферроборатов Gd и Ho зафиксированы магнитные переориентации при низких температурах, в результате которых легкоосное состо-

яние сменяется легкоплоскостным [2]. Некоторые представители ферроборатов относятся к мультиферроикам [4].

Для трехвалентных лантаноидов характерно уменьшение их ионного радиуса по мере увеличения порядкового номера. Собственно с уменьшением радиуса редкоземельного иона в ферроборатах связывают неустойчивость высокотемпературной ромбоэдрической фазы $R32$, симметрия которой понижается до $P3_121$ слабопервородным структурным фазовым переходом (СФП), начиная с соединений, включающих в свой состав Eu [1–3].

Большое количество исследований посвящено в основном магнитным и электрическим свойствам ферроборатов. Значительно меньшую долю составляют исследования динамики кристаллической решетки, хотя именно низкочастотные полярные колебательные возбуждения вносят существенный вклад в формирование

диэлектрических свойств среды. Известны данные лишь немногочисленных рамановских измерений [5–7]. Однако рамановское рассеяние в приближении решеточной поляризуемости запрещено на полярных фононах, преобразующихся по неприводимому представлению A_2 фактор-группы $32 (D_3)$. Данные о них, так же как и о дипольных модах симметрии E , непосредственно могут быть получены из спектроскопии инфракрасного (ИК) отражения.

Методика эксперимента и образцы

Монокристаллы $TbFe_3(VO_3)_4$, использованные для приготовления образцов, были выращены из раствора–расплава на основе тримолибдата висмута по методике, описанной в [8].

Измерения ИК спектров отражения были проведены на двух образцах, вырезанных из монокристаллов $TbFe_3(VO_3)_4$. Один из образцов использовался в рамановских исследованиях [5] и имел характерные размеры $2,2 \times 2,7 \times 4,8$ мм (образец №1). Он был использован для измерений спектров отражения, в которых волновой вектор \mathbf{k} падающего света параллелен оптической оси кристалла. Спектр отражения этого образца содержит полосы, формирующиеся только двукратно вырожденными полярными модами симметрии E . Второй образец представлял собой плоскопараллельную механически полированную пластину толщиной 1,45 мм, в которой оптическая ось кристалла была параллельна образующим плоскостям (образец №2). Спектр отражения этого образца в неполяризованном свете состоит из суперпозиции двух составляющих, формирующихся полярными модами E - и A_2 -симметрии.

Спектры регистрировались в диапазоне частот $20\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ с помощью фурье-спектрометра ЛАФС 1000. Измерения проводились в криостате в вакууме. Образцы монтировались на медном хладопроводе с системой термостабилизации и термометрии, позволяющей поддерживать постоянную температуру с точностью не менее 0,5 К.

Для анализа экспериментальных спектров отражения применяется расчет отражательной способности кристаллической плоскопараллельной пластинки, оптические свойства которой описываются комплексными диэлектрическими функциями $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ и $\epsilon_{\perp}(\omega)$. Значки параллельности и перпендикулярности соответствуют диэлектрическому отклику одноосного кристалла на внешнее переменное электрическое поле с частотой ω вдоль и перпендикулярно тригональной оси соответственно. Коэффициент отражения R при нормальном падении для пластины, которая находится над поверхностью металлического зеркала (именно такова ситуация в измерительной ячейке), описывается выражением

$$R = \frac{R_d(1 + R_d R_m) + \lambda^4 (R_d + R_m)}{(1 + R_d R_m) + R_d \lambda^4 (R_d + R_m)}, \quad (1)$$

где R_d — коэффициент отражения от полубесконечной диэлектрической среды, R_m — коэффициент отражения от металлического зеркала, λ — параметр затухания электромагнитной волны в диэлектрическом слое. Выражение (1) получено путем решения уравнений Максвелла для плоских волн, распространяющихся перпендикулярно плоскопараллельным границам раздела сред [9]. В числителе и знаменателе исключены осциллирующие слагаемые, возникающие в результате интерференции. Формула наиболее близка к точному решению при отражательной способности зеркала $R_m \approx 1$ либо $R_m \equiv 0$ — случай отражения от одиночного диэлектрического слоя. Входящие в выражение (1) параметры выражаются через диэлектрическую функцию следующим образом:

$$r_d = -\frac{\eta - 1 + i\kappa}{\eta + 1 + i\kappa}, \quad R_d = |r_d|^2 = \frac{\eta^2 + \kappa^2 + 1 - 2\eta}{\eta^2 + \kappa^2 + 1 + 2\eta},$$

$$(\eta + i\kappa)^2 = \epsilon(\omega), \quad \lambda = \exp(-kd\omega/c),$$

где r_d — амплитудный коэффициент отражения от полубесконечной среды, η и κ — действительная и мнимая части показателя преломления на частоте ω , d — толщина слоя среды, c — скорость света в вакууме.

Сами функции $\epsilon_{\alpha}(\omega)$ ($\alpha = \perp, \parallel$) выражались четырехпараметрической факторизованной моделью Лиддена–Сакса–Теллера (LST), следуя авторам [10,11]. Такое представление диэлектрической функции заимствовано из работ [12–14], в которых изучались оптические свойства простых ионных кристаллов. В отличие от модели Друде–Лоренца, где диэлектрическая функция является результатом суммирования независимых осцилляторов, LST имеет мультипликативное представление:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \prod_{j=1}^N \frac{\omega_{Lj}^2 - \omega^2 - i2\gamma_{Lj}\omega}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i2\gamma_{Tj}\omega} =$$

$$= \epsilon_{\infty} \prod_{j=1}^N \left[\frac{\omega_{Lj}^2 - \omega_{Tj}^2 - i2(\gamma_{Lj} - \gamma_{Tj})\omega}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i2\gamma_{Tj}\omega} + 1 \right], \quad (2)$$

где ω_{Tj} и ω_{Lj} — поперечные (Т) и продольные (L) частоты полярной колебательной моды j , γ_{Tj} и γ_{Lj} — параметры их затухания, ϵ_{∞} — диэлектрическая константа, обусловленная электронной поляризуемостью, так называемая высокочастотная составляющая проницаемости. Выражение (2) может быть разложено в ряд:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \epsilon_{\infty} \sum_{j=1}^N f_j(\omega) + \epsilon_{\infty} \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} f_k(\omega) f_l(\omega) + \dots, \quad (3)$$

$$f_j(\omega) = \frac{S_j \omega_{Tj}^2 / \epsilon_{\infty} - i2(\gamma_{Lj} - \gamma_{Tj})\omega}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i2\gamma_{Tj}\omega},$$

где $S_j = \epsilon_{\infty}(\omega_{Lj}^2 - \omega_{Tj}^2) / \omega_{Tj}^2$ — сила осциллятора в модели Друде–Лоренца. В пренебрежении затуханием

или при условии, что разница частот соседних осцилляторов гораздо больше их параметров затухания, суммы со степенями выше первой в выражении (3) можно опустить, и оно примет стандартный вид многоосцилляторной модели. Для удобства графического представления вкладов отдельных осцилляторов в мнимую компоненту диэлектрической функции мы использовали форму записи $f_j(\omega)$ в виде

$$f_j(\omega) = 2 \frac{A_j \omega_{Tj} \gamma_{Tj} - i(\gamma_{Lj} - \gamma_{Tj}) \omega}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i2\gamma_{Tj}\omega}. \quad (4)$$

На резонансной частоте, как нетрудно видеть, $\text{Im } f_j(\omega_{Tj}) = A_j$, а сила осциллятора связана с этим параметром соотношением $S_j = 2\varepsilon_\infty A_j \gamma_{Tj} / \omega_{Tj}$.

Для полной аналогии с общепринятыми формулами следует также считать равными параметры затухания продольной и поперечной волн $\gamma_{Tj} = \gamma_{Lj}$. Однако и без этого условия аддитивную форму записи типа (3) используют для описания оптических свойств кристаллов, что позволяет минимизировать количество осцилляторов (независимых подгруппочных параметров) для хорошей аппроксимации экспериментальных спектров [15].

При выборе модели мы исходили именно из этого критерия. Кроме того, в модели LST проявляется существенная связь между соседними осцилляторами, в особенности когда затухание сравнимо с разницей частот между ними. Зачастую это позволяет описывать спектры отражения с использованием минимального количества осцилляторов.

Еще одним удобным свойством представления диэлектрической функции в форме (2) является то, что из рассчитанных параметров каждого отдельного осциллятора $f_j(\omega)$ непосредственно можно получить расщепление частот продольных и поперечных оптических полярных мод (LO–TO):

$$\omega_{Lj}^2 - \omega_{Tj}^2 = 2A_j \omega_{Tj} \gamma_{Tj}. \quad (5)$$

В аддитивной модели Друде–Лоренца для нахождения LO–TO расщепления каждой моды требуется знание в окрестности ее резонансной частоты действительной части диэлектрической функции, создаваемой всеми остальными осцилляторами. Именно это значение необходимо использовать в качестве ε_∞ в выражении

$$\omega_{Lj}^2 - \omega_{Tj}^2 = S_j \omega_{Tj}^2 / \varepsilon_\infty. \quad (6)$$

Кристаллическая структура и колебательные моды TbFe₃(BO₃)₄

Кристалл TbFe₃(BO₃)₄ в семействе ферроборатов относится к таковым, которые претерпевают СФП с понижением симметрии от ромбоэдрической (пространственная группа R32 (D_3^7 , 155), $Z = 1$, формульная единица в примитивной ячейке) до тригональной ($P3_121$ (D_3^4 , 152), $Z = 3$) [16]. Более поздние исследования с применением

чувствительной техники синхротронной рентгеновской дифракции позволили установить слабое отклонение от общепринятой низкотемпературной структуры [17]. Отклонения слабы, интенсивность запрещенных (в модели $P3_121$, $Z = 3$) рефлексов на четыре порядка слабее разрешенных. Несоответствие, по мнению авторов [17], может быть снято при утроении объема примитивной ячейки относительно общепринятой для $P3_121$. В дальнейшем анализе спектров мы не будем принимать во внимание это слабое искажение. Даже при упрощенной схеме СФП смещения атомов при переходе от структуры R32 к $P3_121$ весьма мало [16], что должно в первую очередь сказаться на малой интенсивности ИК и рамановских спектральных линий, связанных с фононными возбуждениями, возгорающимися в $\mathbf{k} = 0$ при сворачивании зоны Бриллюэна (ЗБ) ромбоэдрической фазы.

В структуре кристаллов данного семейства легко выделить два типа структурных элементов. Это ионы металлов Re^{3+} , Fe^{3+} и треугольные плоские молекулы $(\text{BO}_3)^{3-}$ [16,18], которые можно считать «жесткими». Такое представление структуры вполне правомерно, поскольку внутренние колебания молекул BO₃ достаточно хорошо изолированы по частоте от диапазона так называемых решеточных колебаний [6,19,20].

Теоретико-групповой анализ состава колебательных мод в ферроборатах дан в работе [6]. Поскольку в дальнейшем нас будут интересовать только решеточные колебания, включающие трансляции ионов Fe^{3+} , Tb^{3+} , трансляции и вращения «жестких» треугольных плоских молекул $(\text{BO}_3)^{3-}$, приведем еще раз результаты этого анализа для высокотемпературной фазы (см. табл. 1).

Таблица 1. Симметрия и состав колебательного представления кристалла TbFe₃(BO₃)₄ (пространственная группа R32) в центре зоны Бриллюэна (точка Г). Локальный базис для смещений t_i и вращений s_i структурных единиц выбран так: $z \parallel c_3$, $x \parallel c_2$, $y \perp (x, z)$. Для позиций 32 ось x коллинеарна любой из осей второго порядка, для позиций 2 ось x соответствует локальной оси

Атом, молекула	Позиция	Кратность	Тип смещений в локальном базисе	НП фактор-группы
Tb	a (32)	1	t_z t_x, t_y	A_2 E
(BO ₃)1	b (32)	1	t_z t_x, t_y s_z s_x, s_y	A_2 E A_2 E
Fe	d (2)	3	t_x t_y, t_z	$A_1 \oplus E$ $2A_2 \oplus 2E$
(BO ₃)2	e (2)	3	t_x t_y, t_z s_x s_y, s_z	$A_1 \oplus E$ $2A_2 \oplus 2E$ $A_1 \oplus E$ $2A_2 \oplus 2E$
$\Gamma_{\text{optical}} = 3A_1 \oplus 8A_2 \oplus 11E$, $\Gamma_{\text{acoustic}} = A_2 \oplus E$				

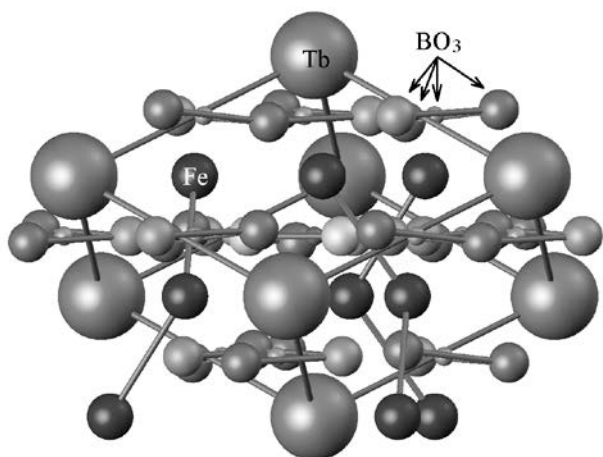


Рис. 1. Структура $TbFe_3(BO_3)_4$ при комнатной температуре (симметрия $R32$) по данным [16]. Тригональная ось c_3 лежит в плоскости рисунка.

В структуре кристалла хорошо просматривается перемежающееся послойное расположение трехвалентных ионов металлов Tb^{3+} , Fe^{3+} и молекул $(BO_3)^{3-}$ (рис. 1). Причем, в каждом таком «слое» (BO_3) и металлы образуют треугольную решетку с той лишь разницей, что параметры молекул (BO_3) , массы и моменты инерции практически одинаковы, а металлы существенно разнятся по массе. На рис. 2 приведена схема

расположения молекул (BO_3) в одном из таких «слоев» структуры кристалла (ромбоэдрическая фаза).

Молекула $(BO_3)1$ занимает высокосимметричную позицию в решетке и представляет собой правильный треугольник из ионов кислорода, центрированный ионом бора. Она вовсе не обладает собственным дипольным моментом. Молекулы $(BO_3)2$ занимают позиции с локальной симметрией 2 и могут иметь дипольный момент, в отличие от $(BO_3)1$. Расчет для комнатной температуры по данным [16] показывает, что в $(BO_3)2$ ион B^{3+} смещен из центра тяжести равнобедренного кислородного треугольника приблизительно на $0,05 \text{ \AA}$, что по порядку величины соответствует среднеквадратичному тепловому смещению атомов во многих кристаллах химических элементов при комнатной температуре [21].

На рис. 2 показаны все восемь мод, которые могут породиться либрациями (BO_3) (см. табл. 1). В дальнейшем анализе будем применять для обозначения мод нумерацию, принятую на этом рисунке. Из табл. 1 следует, что вращения (BO_3) вокруг тригональной оси порождают $2A_2 \oplus E$ -мод, а вращения вокруг осей, лежащих в базисной плоскости, — $A_1 \oplus A_2 \oplus 3E$ -мод.

Мода $A_1(a)$ не обладает дипольным моментом. В модах типа A_2 дипольный момент коллинеарен тригональной оси, он не может быть порожден чистым вра-

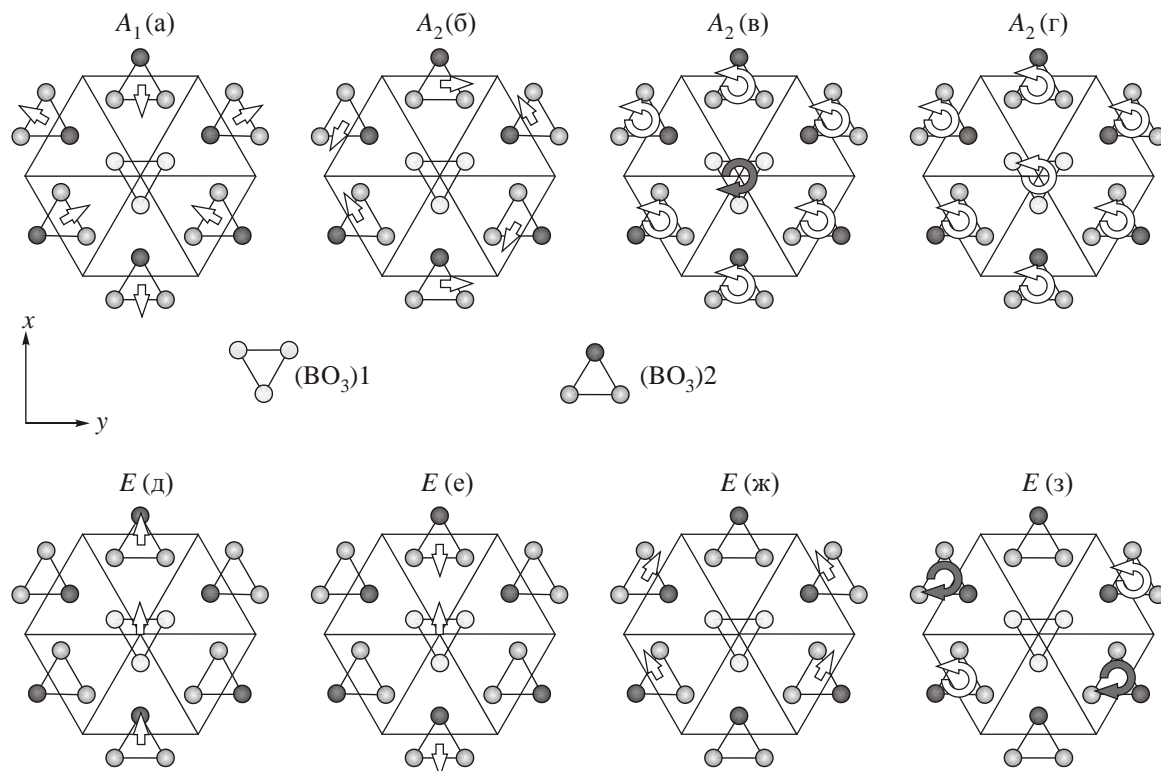


Рис. 2. Схема расположения молекул (BO_3) в структуре кристалла $TbFe_3(BO_3)_4$ при комнатной температуре [16]. Ионы B^{3+} не показаны. Изображены комбинации либраций (BO_3) , участвующие в решеточных модах кристалла. Прямые стрелки соответствуют направлениям векторов вращений (BO_3) относительно осей, лежащих в плоскости xy . Искривленные стрелки изображают направления поворотов относительно тригональной оси c_3 , перпендикулярной плоскости рисунка. Ось x коллинеарна одной из осей c_2 .

шением (BO_3) вокруг нее. Соответственно, две из трех мод этого типа, а именно $A_2(\text{в})$ и $A_2(\text{г})$ ожидаются более слабыми по интенсивности, чем мода $A_2(\text{б})$, в которой синфазные либрации (BO_3)₂ вокруг осей базисной плоскости могут создавать ощутимый дипольный момент. Обратный сценарий реализуется для мод симметрии E , дипольный момент которых перпендикулярен тригональной оси. Из этих мод «слабыми» ожидаются $E(\text{д})$, $E(\text{е})$ и $E(\text{ж})$, порождаемые либрациями (BO_3) относительно осей в базисной плоскости. Только мода $E(\text{з})$, в которой (BO_3)₂ вращаются противофазно, обладает неисчезающим дипольным моментом.

Особенность точечной группы 32, которой изоморфны фактор-группы как высокотемпературной, так и низкотемпературной фазы $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, заключается в том, что она не содержит зеркальных элементов симметрии. Ее векторные представления для аксиальных и полярных векторов (вращения и смещения) совпадают. По этой причине скетч, приведенный на рис. 2 для либрационных мод (BO_3), в равной степени применим и к смещениям этих же молекул. Это означает, в частности, что любое вращение молекулы (BO_3) происходит одновременно со смещением в направлении, коллинеарном вектору вращения. Последнее служит каналом «подпитки» амплитуды осциллирующего дипольного момента для мод либрационного типа.

С учетом упомянутых выше особенностей кристаллической структуры, трансляционные моды в «металлическом» слое устроены таким же образом, если (BO_3)₁ заменить ионом тербия, а (BO_3)₂ — железа. Следует упомянуть, что моды, в которых все атомы структуры транслируются синфазно вдоль одного направления, являются акустическими и не могут наблюдаться в спектрах ИК отражения. Их симметрия отмечена в табл. 1.

Единство кристаллического класса 32 высоко- и низкотемпературной фаз приводит к тому, что все моды высокотемпературной структуры $R32$ сохраняются в низкотемпературной $P3_121$ без изменения симметрии и преобразуются по тем же неприводимым представлениям фактор-группы. Поэтому нет оснований ожидать изменения правил отбора по поляризации для наблюдения этих мод в рамановских и ИК спектрах. Не будет происходить и частотного расщепления компонент двукратно вырожденных мод E . Все «возникающие» в низкотемпературной фазе моды попадают в спектр длинноволновых возбуждений в результате утраты объема примитивной ячейки, т.е. из границ высокотемпературной ЗБ.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектры ИК отражения в диапазоне решеточных колебаний представлены на рис. 3. Как упоминалось выше, спектры регистрировались в неполяризованном свете. Поэтому спектр, формируемый только двукрат-

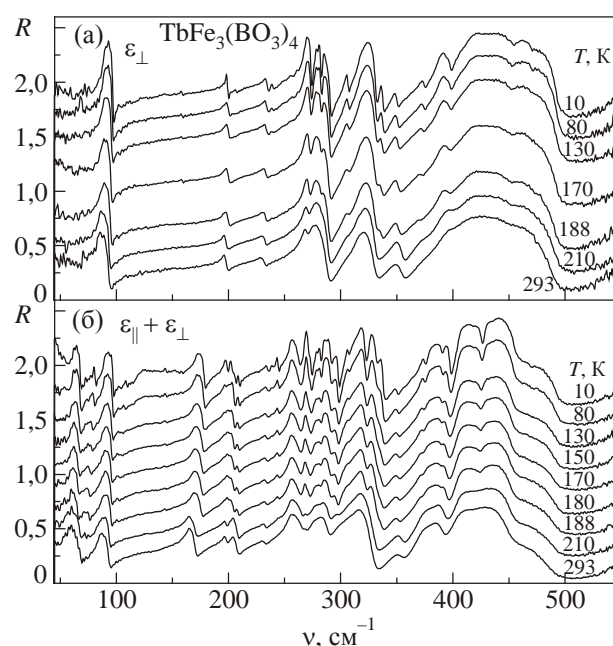


Рис. 3. Температурная эволюция неполяризованных спектров отражения $R(\nu)$ кристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Образец №1 (а), спектр формируется только диэлектрической функцией $\epsilon_{\perp}(\nu)$ или двукратно вырожденными полярными модами симметрии E . Образец №2 (б), спектр является суперпозицией спектров отражения, формируемых $\epsilon_{\perp}(\nu)$ и $\epsilon_{\parallel}(\nu)$. Последняя определяется полярными модами симметрии A_2 . Спектры изображены смещенными по вертикальной оси с шагом 0,2 по мере понижения температуры.

но вырожденными полярными модами E , был получен от образца №1 для направления падающего света вдоль тригональной оси кристалла (рис. 3(а)). Диэлектрическая функция $\epsilon_{\perp}(\nu)$ и соответствующий спектр низкочастотных возбуждений были рассчитаны с использованием этих экспериментальных данных. Далее, при аппроксимации спектров отражения образца №2 (рис. 3(б)) $\epsilon_{\perp}(\nu)$ при соответствующих температурах использовались для восстановления диэлектрической функции $\epsilon_{\parallel}(\nu)$ и спектра связанных с ней мод симметрии A_2 . Мнимые компоненты полученных таким образом функций ϵ_{\perp} и ϵ_{\parallel} представлены на рис. 4. Пример расчета спектра отражения образца №2 при комнатной температуре проиллюстрирован на рис. 5.

Для получения наилучшей аппроксимации экспериментальных спектров отражения приходилось вводить дополнительные осцилляторы, не укладываемые в теоретико-групповой расчет колебательных мод. На рис. 5(в),(г) можно различить широкие полосы в областях частот 200 и 250 см^{-1} . Их природу трудно идентифицировать. Это могут быть полосы, связанные, например, с многофононными процессами поглощения, которые можно достаточно грубо моделировать теми же лоренцианами. Другой причиной появления в подгоночных спектрах широких «избыточных» полос

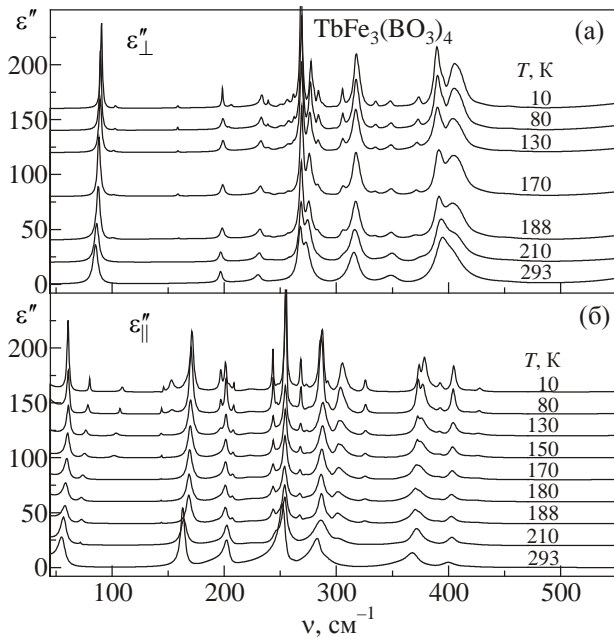


Рис. 4. Температурная эволюция мнимых компонент диэлектрических функций $\epsilon_{\perp}(\nu)$ (а) и $\epsilon_{\parallel}(\nu)$ (б) кристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в частотном диапазоне, соответствующем решеточным колебаниям. Спектры смещены по вертикальной оси с шагом 80 по мере понижения температуры.

при высоких температурах могут быть переходы между электронными уровнями основного мультиплета редкоземельного иона, расщепленного в кристаллическом поле. Могут быть и процессы, о физической природе которых нам не известно в данный момент.

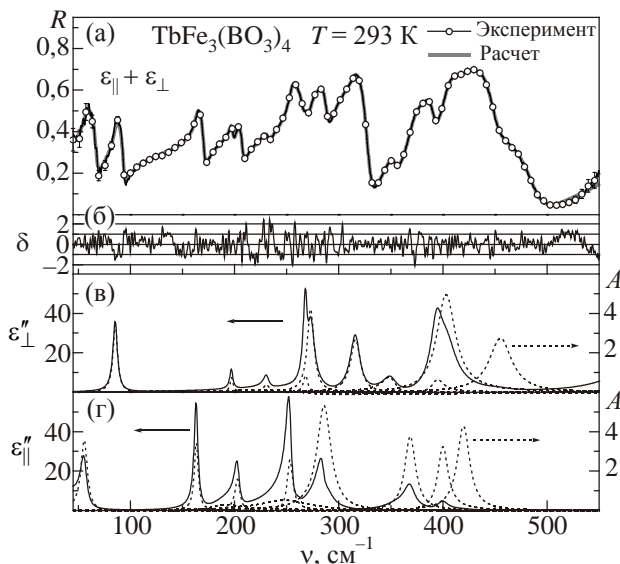


Рис. 5. Экспериментальный и расчетный спектры отражения R кристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (образец №2) при комнатной температуре в частотном диапазоне решеточных колебаний (а). Нормированная разность δ экспериментальных и теоретических значений коэффициента отражения (б). Мнимые компоненты диэлектрических функций $\epsilon_{\perp}(\nu)$ и $\epsilon_{\parallel}(\nu)$ (сплошные кривые) и мнимые компоненты отдельных осцилляторов (см. выражения (2), (4)) модели LST (пунктирные кривые) (в), (г).

В анализе колебательных мод мы базировались на тех осцилляторах, которые при расчете диэлектрических функций соответствуют явно выраженным пикам на мнимой ее части. Существенный аргумент в пользу отнесения наблюдаемой в спектре полосы к возбуждению колебательного типа — специфическая температурная зависимость такого параметра, как затухание. Именно для колебательных возбуждений характерен не такой стремительный его рост при повышении температуры, как, скажем, для переходов электронной природы.

При низких температурах в спектрах отражения образца №2 наблюдается широкая особенность с максимумом в районе 120 см^{-1} . Ее появление связано с тем, что при низких температурах в этой области частот мнимая часть диэлектрической функции, отвечающая за диссипацию, становится настолько малой, что падающая электромагнитная волна достигает противоположной поверхности тонкого образца и может отразиться от нее и металлической поверхности держателя. Это условие учтено при расчете коэффициента отражения в формуле (1).

Колебательный спектр высокотемпературной фазы

Спектр колебательных возбуждений до 500 см^{-1} , полученный по данным ИК отражения, при комнатной температуре содержит $8A_2 \oplus 10E$ -мод. То есть наблюдаются все решеточные моды симметрии A_2 , и 10 из 11-ти допустимых E -мод. Недостающая мода с частотой 160 см^{-1} отсутствует в ИК спектрах отражения, по-видимому, вследствие ее исчезающе малой силы осциллятора. Она начинает наблюдаться лишь ниже СФП. В рамановских спектрах эта мода наблюдается уверенно [5,6] при всех температурах.

Согласно изложенным выше аргументам, близость нулю дипольного момента этой моды может свидетельствовать в пользу отнесения ее к либрациям (BO_3). В низкочастотной части спектра E -мод еще как минимум две полярные линии обладают малой, на фоне остальных, интенсивностью. Это линии с частотами 231 и 268 см^{-1} . В спектре колебаний симметрии A_2 в этом же частотном диапазоне наблюдается три линии: 163 , 203 и 253 см^{-1} (рис. 5). Их трудно назвать «слабыми» в сравнении с E -модами, однако самая низкочастотная из них (163 см^{-1}) обладает силой осциллятора как минимум вдвое большей, чем у двух остальных. В рамках нашего качественного анализа эта спектральная линия ассоциируется с модой A_2 (рис. 2(б)). Комплементарной к ней модой симметрии E , в смысле характера вращений (BO_3), является мода $E(\text{ж})$. Дипольный момент такой моды в базисной плоскости действительно может быть исчезающе малым. Дополнительным аргументом в пользу подобной интерпретации выступает близость собственных частот этих мод. Соответственно, линии в спектре ϵ_{\parallel} с частотами 203 и 253 см^{-1} мо-

гут быть отнесены к модам A₂(г) и A₂(в). Линии 231 и 268 см⁻¹ в спектре ε_⊥ будут соответствовать модам E(д) и E(е). Следующая по частоте достаточно «мощная» линия 273 см⁻¹ в спектре ε_⊥ вполне может соответствовать моде E(з). Комплементарна к ней мода A₂(в), снова наблюдается близость частот. Нижайшая по частоте мода A₁ (181 см⁻¹) практически не зависит от замены редкоземельного иона в семействе ферроборатов [5,6]. В рамках нашей классификации эта мода имеет собственный вектор смещений типа A₁(а) (рис. 2). Комплементарной к ней может быть мода типа E(д) с частотой 231 см⁻¹.

Самые низкочастотные в спектрах ε_{||} и ε_⊥ — линии 56 и 85,5 см⁻¹ соответственно. Им, по-видимому, соответствуют моды, которые в основном порождаются колебаниями редкоземельного иона. Аргументом в пользу такого отнесения может служить существенная зависимость частоты E-моды в ферроборатах от массы редкоземельного иона [5,6].*

Колебания такого типа можно грубо представить в виде смещений редкоземельного иона массой M относительно остальной решетки. Масса формульного остатка Fe₃(BO₃)₄ m = 403 а.е.м. Коэффициент квазиупругой силы k выражается через приведенную массу и квадрат частоты известным образом:

$$k_i = \frac{(M_i + \Delta m)(m - \Delta m)}{M_i + m} v_i^2. \quad (7)$$

Здесь введена поправка к массе Δm, которая позволяет учесть и оценить степень «увлечения» части массы формульного остатка редкоземельным ионом в этой моде. Полагая одинаковым коэффициент упругости, можно оценить среднее значение поправки Δm ≈ 9,8 а.е.м., т.е. величину, достаточно малую по сравнению с M и m. В табл. 2 приведены относительные значения коэффициента упругости для ферроборатов с различными редкоземельными ионами. В качестве ссылочного значения использованы данные для YFe₃(BO₃)₄. Для ферроборатов Er и Y, к сожалению, не были чисто измерены частоты TO мод [6]. Однако, сравнивая данные этой работы для TbFe₃(BO₃)₄ с нашими данными и данными авторов работы [5], можно оценить завышение приведенных частот относительно ν_T этой моды примерно на 5 см⁻¹.

Спектр возбуждений низкотемпературной фазы

В TbFe₃(BO₃)₄ СФП проявляет свойства перехода первого рода и имеет небольшой гистерезис по температуре, 200–203 К [22]. По разным литературным данным, однако, нижние и верхние границы температуры перехода T_s размываются до диапазона 192–241 К, [1,3,16,17,23,24]. По-видимому, значение 241 К, по данным [1], сильно завышено. Во-первых, в этой работе кристаллы

Таблица 2. Относительные изменения коэффициента квазиупругой силы k низкочастотной E-моды в модели, где она формируется колебаниями редкоземельного иона Re относительно остальной решетки кристалла. M — масса редкоземельного иона, ν_T — частота поперечной моды, в скобках даны частоты, приведенные в оригинальной работе. См. формулу (7) и ее обсуждение

Re	M, а.е.м.	ν _T , см ⁻¹	k / k _Y	Δm, а.е.м.	Ссылки
Y	89	102 (107)	1	0	[6]
Nd	144	89	1,07	30,5	[6]
Sm ^I	150	83	0,95	-1,5	—
Er	152	79 (84)	0,87	-17,5	[6]
Gd	157	84	1,01	11,3	[6]
Tb	159	85,5	1,05	22,9	настоящая работа
Tb	159	84	1,01	13,3	[5]

Пр и м е ч а н и е : I — наши неопубликованные данные.

выращены по технологии, отличной от появившейся позднее [8]. Во-вторых, в [1] образцы представляли собой керамические спрессованные таблетки, состоящие, скорее всего, из достаточно мелких кристаллитов. В исследованиях мы ориентировались на верхнюю границу T_s ≈ 203 К, поэтому ближайшей к СФП в высокотемпературной фазе выбрали температуру 210 К, а со стороны низких температур — 188 К. Тем не менее, несмотря на то что в эксперименте приближение к температуре 210 К осуществлялось со стороны высоких температур, в спектре ИК отражения присутствует примесь спектра низкотемпературной фазы (рис. 3, 4, 6). При проведении экспериментов образец для достижения хорошего теплового контакта крепили к хладопроводу криостата теплопроводящим клеем. Это могло вызвать существенное напряжение в образце при охлаждении в силу различия коэффициентов теплового расширения меди и кристалла и, возможно, перехода части образца в низкотемпературную фазу.

Температурная зависимость частот осцилляторов, которыми аппроксимировались экспериментальные спектры отражения (2), приведена на рис. 6. Как уже упоминалось, при СФП объем примитивной ячейки утраивается, и «новые» моды низкотемпературной фазы приходят из границ ЗБ высокотемпературной фазы. При этом возможны два сценария возникновения таких «новых» мод.

В первом случае их частоты находятся в областях «прозрачности» высокотемпературного спектра, т.е. вне полос отражения между ν_T- и ν_L-полярных мод. «Новые» моды в силу слабого искажения структуры кристалла при СФП не могут ожидать интенсивными. Это и наблюдается в областях прозрачности (см., например, диапазон 105–265 см⁻¹, рис. 6).

Совсем другая ситуация возникает во втором случае, которому соответствует попадание частоты «но-

* Данные для A₂-мод авторам в данный момент не известны.

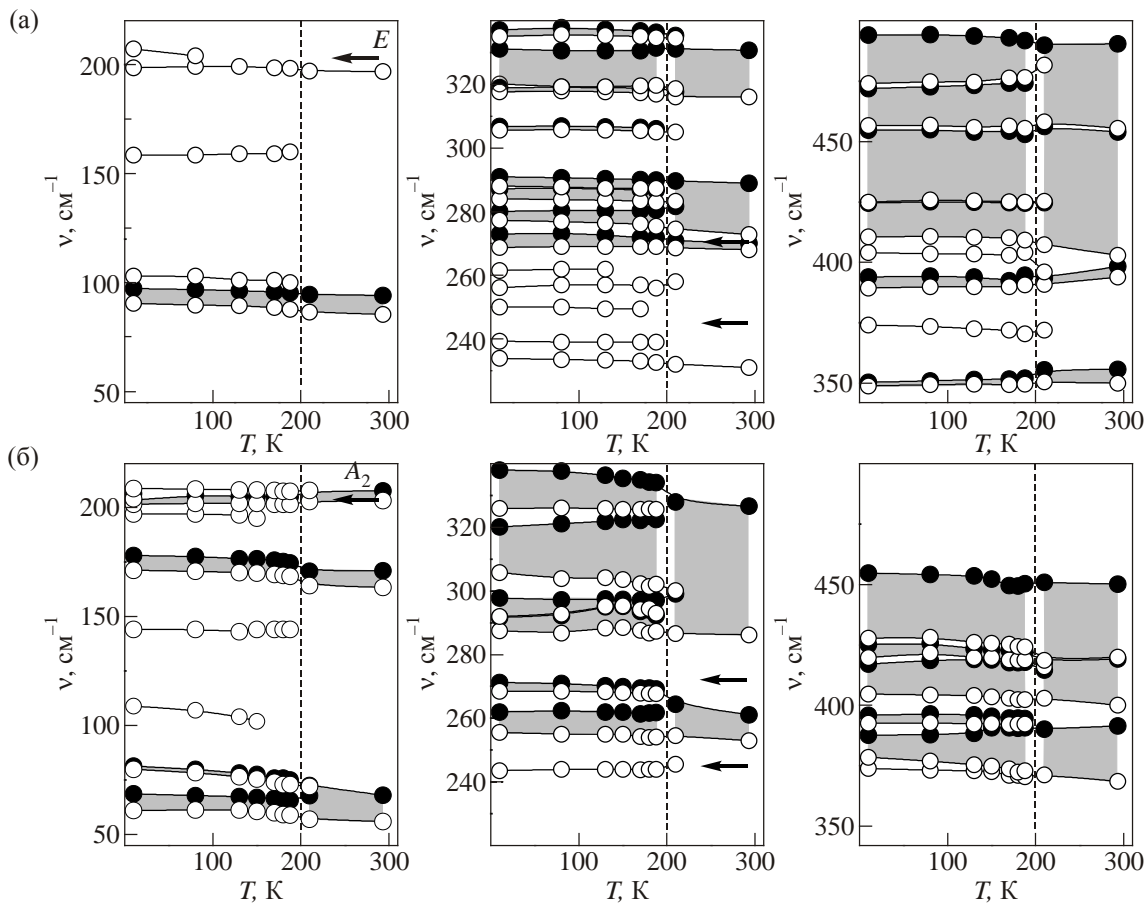


Рис. 6. Температурные зависимости частот ТО (○) и LO (●) мод симметрии E (а) и A_2 (б) кристалла $TbFe_3(BO_3)_4$. Серые области показывают LO–ТО расщепление для мод, у которых этот параметр превышает 1 см^{-1} . Горизонтальными стрелками указаны частоты, на которых при 10 К наблюдается зависимость спектров отражения от внешнего магнитного поля, приложеного вдоль тригональной оси кристалла. Пунктирные линии соответствуют температуре СФП.

вой» моды в полосу отражения, т.е. в область частот, где распространение электромагнитных волн в кристалле запрещено. В запрещенной полосе как бы возникают «разрешенные» узкие полосы. Можно допустить, что в результате перестройки колебательного спектра бывшая запрещенная полоса разбивается на две (возможно, и более) новые полосы с меньшими LO–ТО расщеплениями. В этом случае теряется универсальность тезиса о малости силы осциллятора «новой» моды, поскольку формально ее сила осциллятора или LO–ТО расщепление зависит от того, в какой пропорции ее частота поделила диапазон LO–ТО расщепления бывшей моды. С другой стороны, в условиях резонанса, а рассматриваемая ситуация как раз и является таковой, даже малое возбуждающее воздействие способно создать большую амплитуду отклика.

Существует еще одна точка зрения [11], согласно которой «слабые» моды из границ высокосимметричной фазы, попадающие в запрещенную полосу частот, имеют инвертированный порядок следования частот ν_L и ν_T . То есть при моделировании диэлектрической функции имеют как бы отрицательную (!) силу осциллятора. Такой парадокс возникает при попытке напрямую связать силу осциллятора и LO–ТО расщепление моды

в модели Друде–Лоренца. Обратившись к выражению (6), легко понять, что стоящая справа в знаменателе величина ϵ_∞ в области запрещенной полосы имеет отрицательное значение, что и порождает обсуждаемую инверсию.

Используемая нами модель LST с этой точки зрения универсальна, поскольку в выражении (2) совершенно безразлична нумерация полюсов (ν_T) и нулей (ν_L), и они могут быть объединены для выражения параметров отдельных лоренциан (4) произвольным образом. Получающиеся осцилляторы могут иметь как отрицательные, так и положительные силы, а модельная диэлектрическая функция при этом останется неизменной. С нашей точки зрения, наиболее физически оправданным ограничением на соответствие между полюсами и нулями диэлектрической функции (параметрами отдельных осцилляторов) является предложенное Т. Куросава [12]. Это ограничение не допускает пересечения области запрещенных частот одной моды с другой.

Описанная выше ситуация реализуется при переходе $TbFe_3(BO_3)_4$ в низкотемпературную фазу в широких полосах отражения мод симметрии A_2 с частотами 286, 400, 420 см^{-1} и симметрии E — 273, 403, 456 см^{-1} (рис. 6).

Таблица 3. Частоты мод симметрии E в см^{-1} , наблюдаемые в кристалле TbFe₃(BO₃)₄, по данным рамановских [5] и настоящих исследований. В верхней строке — температуры в Кельвинах. Символы TO и LO обозначают частоты поперечной и продольной волн соответственно

2 [5]		10		188		293		293 [5]	
TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO
89,1	97,0	90,6	97,2	87,8	95,4	85,5	94	84,2	93,6
		103	103,1	100	100				
114,5									
158,5		158,5	158,6	160	160	–	–	159,9	
169,5									
191,4									
195,7									
199,0	199,8	198,5	199,4	198,3	199,7	196,8	198,1	197,1	198,3
208,1		207	207,1						
235,0		233,9	234,8	232,6	233,6	231	232,2	230,4	
		239,3	239,4	239	239,1				
		250	250,1						
256		256,2	256,3	256	256				
		261,5	261,6						
274,0		268,7	273	269	272	268	270,1	269,4	
278,1		277,3	280,1	275,5	280,5	272,8	288,9	273,5	289
		280,7	282,3	280,8	281,7				
283,6		284	287,2	283	286,8				
	291,3	288	290,9	287,3	289,9				
		305,6	306,7	305	306				
306									
307,5									
312,4									
318,4		317,6	319	317	319,1	316	330,7	315,4	330,4
	332,1	320,1	331,2	319,7	331,5				
338,6		335	337,1	334,6	336,3				
349,3	351,5	348,8	350,5	349,7	352,2	350	355,8	350,7	355,8
368,5									
375,1		374,1	375	370,5	371				
396,1		389,4	394	390,8	394,7	394	398,4	394,2	
398,9									
403,5		404	406,6	404	406,4				
		410,5	424,6	409,2	424,5	403	454	445	
450,3		424,9	454,8	424,9	453				
470		456,7	471,9	455,4	474,3	455,5	490,5	489	
492,0		474	494	476,5	491,8				

Частоты мод, активных в ИК поглощении, высокотемпературной и низкотемпературной фаз TbFe₃(BO₃)₄ приведены в табл. 3 и 4. Обращает на себя внимание, что по мере понижения температуры в спектре отражения проявляются слабые линии, которые трудно или невозможно выделить при температуре 188 К, непосредственно ниже T_s . К ним можно отнести возбуждения симметрии E с частотами 207, 250 и 261 см^{-1} и симметрии A_2 с частотами 109, 153, 197 и 204 см^{-1} .

Моды A_2 109, 197 см^{-1} и E 250, 261 см^{-1} весьма слабы по интенсивности, но они достаточно уверенно фиксируются в спектре отражения при температурах ниже 150 К (рис. 3, 4, 6), по мере убывания их параметров затухания. Моды же A_2 153, 204 см^{-1} и E 207 см^{-1}

видны только при низких температурах. При этом ширина линии поглощения 153 см^{-1} намного превышает ширины близлежащих линий фононного происхождения. Природа этого возбуждения (или пика в мнимой компоненте диэлектрической функции), наблюдаемого в спектре A_2 -мод, остается неизвестной. Моды же 204 и 207 см^{-1} , по нашему мнению, могут быть связаны с электронными переходами между уровнями основного мультиплета Tb³⁺ (7F_6), расщепленного в кристаллическом поле. Основанием для такого заключения может служить реакция спектра отражения на приложение внешнего магнитного поля* (рис. 7). Магнитное поле влияет на вид спектра отражения, хотя и в значительно меньшей степени, также на частотах 245 и 271 см^{-1}

* В рамановских спектрах [5] линия 208 см^{-1} претерпевает наиболее заметное частотное смещение в магнитном поле.

Таблица 4. Частоты мод симметрии A_2 , наблюдаемые в кристалле $TbFe_3(BO_3)_4$, по данным рамановских [5] и настоящих исследований. Обозначения, как в табл. 3

10		188		293		293 [5]
TO	LO	TO	LO	TO	LO	
61	68,7	59	65,7	56	68	60,5
80	81,3	73	75			
109	109,4					
144	144,3	144	144,1			
153	154,4					
171,2	177,8	168,4	174,4	163,2	170,9	
197	198					
201,3	203,2	201,3	204,7	203	207,6	205,4
204	206,3					
208,6	209,2	207,4	208,6			
243,5	244,5	243,9	244,7			
255,5	262	254,1	261,8	252,9	261	258,5
268,4	271,2	267,8	269,2			
						277,2
287,5	291,7	287,3	292,3	286,2	326,7	301,4
291,9	297,8	293	297			
305,7	320,1	302,2	322,5			
325,9	338	325,6	334			
374	375,2	370,5	371,1			
378,4	387,6	372,9	390,8	368,6	391,4	372,6
392,6	395,8	392,2	394,5			
404,6	417,1	402,4	417,9	400	419,1	
419,7	425,2	418,8	422			
427,8	454,8	424,1	450,4	419,9	450,1	
						470

(рис. 7.). Вблизи этих частот находятся моды $250, 269 \text{ см}^{-1}$ симметрии E и моды $244, 268 \text{ см}^{-1}$ симметрии A_2 . Из них наиболее вероятным кандидатом на электронное происхождение может быть мода 250 см^{-1} , поскольку она демонстрирует достаточно быстрое уширение при повышении температуры.

В ферроборате тербия энергии уровней основного мультиплета установлены по термостимулированным процессам в спектрах поглощения на переходах ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_3$ [25]. Расчет параметров кристаллического поля, проведенный в этой работе, позволяет оценить частоты возможных переходов при низких температурах в обсуждаемых диапазонах: 200 и 206 см^{-1} (Γ_3), 218 см^{-1} (Γ_1 или Γ_2), 236 и 259 см^{-1} (Γ_3). При 100 K экспериментально в [25] наблюдались переходы, соответствующие энергиям возбужденных электронных уровней $196, 225$ и 247 см^{-1} . Симметрия переходов, приведенная выше, дана в приближении тригонального кристаллического поля. В низкотемпературной фазе локальное поле в позиции редкоземельного иона понижается до моноклинного, что может приводить к нарушению правил отбора по поляризации. Подобное же расщепление основного мультиплета иона Tb^{3+} с близкими энергиями электронных уровней наблюдается и в изоструктурном алюмоборате $TbAl_3(BO_3)_4$ [26,27].

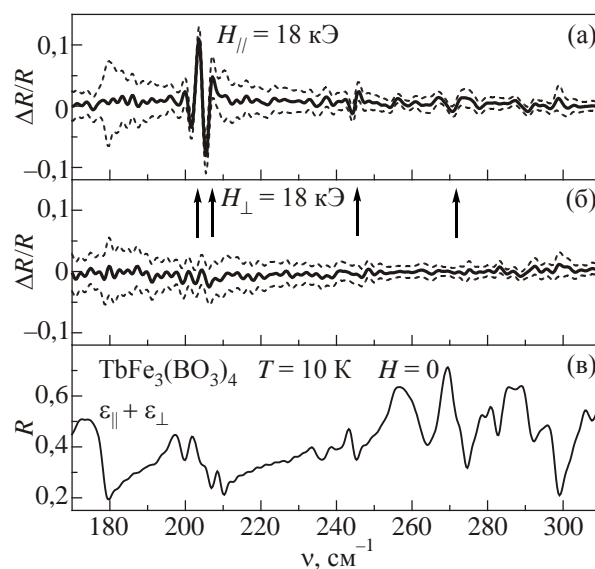


Рис. 7. Участок относительного дифференциального спектра отражения образца №2 кристалла $TbFe_3(BO_3)_4$ при приложении внешнего магнитного поля напряженностью 18 кЭ вдоль (а) и перпендикулярно (б) тригональной оси при температуре 10 K . Спектр отражения в нулевом поле (в). Пунктирными линиями показана область доверительного интервала, связанного со статистическими ошибками измерений. Вертикальными стрелками отмечены частоты, на которых наблюдается полевая зависимость спектра отражения.

Сравнение с рамановскими данными

Как следует из табл. 3 и 4, в высокотемпературной фазе кристалла TbFe₃(BO₃)₄ между данными о частотах колебательных мод настоящей работы и рамановскими [5] выполняется достаточно хорошее совпадение. В области спектра до 400 см⁻¹, где соседние моды имеют большое разнесение по частотам (по сравнению с их LO–TO расщеплением), соответствие практически полное как для E-мод, так и для A₂, которые в рамановском спектре могут наблюдаться благодаря эффекту Пококельса. Специфично, что моды A₂ в рамановских спектрах появляются только в «смешанном» состоянии, т.е. для таких направлений волновых векторов, при которых они не являются ни чисто продольными, ни чисто поперечными [28]. В этих направлениях частота, на которой мода наблюдается в спектре, приобретает промежуточное между ν_T и ν_L значение. Это выполняется для всех A₂-мод из [5], кроме линий с частотами 277 и 470 см⁻¹ (см. табл. 4). Нередки случаи, когда мода может быть хорошо видна в рамановском спектре, но не проявляться в ИК (или наоборот). В качестве примера можно привести E-моду 160 см⁻¹ (табл. 3). Но в случае A₂-мод такая ситуация невозможна, поскольку по своему происхождению их рамановская активность прямо пропорциональна дипольному моменту, а следовательно, может наблюдаться только для спектральных линий, достаточно интенсивных в ИК поглощении (обладающих большой силой осциллятора). Кроме того, для тех направлений волнового вектора, в которых A₂-моды могут наблюдаться в рамановском спектре, одна из компонент двукратно вырожденных мод E-симметрии также носит «смешанный» характер и может взаимодействовать с A₂, если они попадают в один и тот же интервал частот [28]. В связи с этим мы считаем, что упомянутые выше моды 277 и 470 см⁻¹ скорее относятся к модам симметрии E. Первая из них попадает в диапазон LO–TO расщепления моды 273 см⁻¹, а высокочастотная — моды 456 см⁻¹ (см. табл. 3).

Подобная картина с взаимодействующими A₂- и E-модами наблюдается, по-видимому, и для рамановской линии 445 см⁻¹ [5]. С одной стороны, ее частота попадает в область LO–TO расщепления E-моды (403–454 см⁻¹). С другой, в рамановских спектрах положение этой линии практически не зависит от направления волнового вектора, как если бы соответствующая ей мода не обладала дипольным моментом. Если еще учесть тот факт, что линия находится также в диапазоне LO–TO расщепления A₂-моды (420–450 см⁻¹), при тех длинах волновых векторов, которые реализованы в рамановском эксперименте [5], то может возникнуть ситуация с практическим отсутствием угловой дисперсии частоты. Такой сценарий наблюдается для некоторых полярных мод в рамановских спектрах кристаллического кварца [28].

Заклучение

В спектрах высокотемпературной фазы R32 кристалла TbFe₃(BO₃)₄ обнаружены все решеточные полярные моды 8A₂⊕11E. На основании качественного анализа типов движения компонент кристаллической структуры в колебательных модах с ними условно сопоставлены девять линий экспериментального спектра ИК отражения.

В низкотемпературной фазе P3₁21 вблизи T_s наблюдается 19 из 20-ти предсказываемых теоретико-групповым анализом A₂-мод. При низких температурах число наблюдаемых линий возрастает до 23-х. Одна из избыточных линий (153 см⁻¹) характеризуется большим параметром затухания и в настоящей работе не идентифицирована. Линия с частотой 204 см⁻¹ имеет, скорее всего, электронное происхождение. Еще одна из избыточных линий при 197 см⁻¹, по-видимому, тоже электронной природы. Для уточнения этих предположений требуются более детальные исследования.

По данным ИК отражения, в спектре ϵ_{\perp} низкотемпературной фазы наблюдается 27 линий, из которых две, 207 и 250 см⁻¹, скорее всего, относятся к электронным переходам. Таким образом, с учетом рамановских данных [5] в низкотемпературном спектре решеточных колебаний TbFe₃(BO₃)₄ обнаружено 33 из 35-ти допускаемых теоретико-групповым анализом [6] мод симметрии E.

В заключение авторы хотели бы выразить благодарность А.В. Песчанскому и В.А. Бедареву за любезно предоставленные образцы для исследований.

1. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, and A. Alemi, *J. Solid State Chem.* **172**, 438 (2003).
2. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. 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)].
3. M.N. Popova, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 716 (2009).
4. А.Н. Васильев, Е.А. Попова, *ФНТ* **32**, 968 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 735 (2006)].
5. А.В. Песчанский, А.В. Еременко, В.И. Фомин, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, *ФНТ* **40**, 219 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 171 (2014)].
6. D. Fausti, A.A. Nugroho, P.H.M. van Loosdrecht, S.A. Klimin, M.N. Popova, and L.N. Bezmaternykh, *Phys. Rev. B* **74**, 024403 (2006).
7. U. Adem, L. Wang, D. Fausti, W. Schottenhamel, P.H.M. van Loosdrecht, A. Vasiliev, L.N. Bezmaternykh, B. Büchner, C. Hess, and R. Klingeler, *Phys. Rev. B* **82**, 064406 (2010).
8. L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, and N.A. Stolbovaya, *Crystall. Rep.* **50**, Suppl. 1, S97 (2005).
9. Дж.А. Стрэттон, *Теория электромагнетизма*, ОГИЗ, Москва, Ленинград (1948). [Julius Adams Stratton, *Electro-*

- magnetic Theory*, McGraw-Hill Book Company, New York and London (1941)].
10. V. Železný, Eric Cockayne, J. Petzelt, M.F. Limonov, D.E. Usvyat, V.V. Lemanov, and A.A. Volkov, *Phys. Rev. B* **66**, 224303 (2002).
 11. Г.А. Командин, А.А. Волков, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, С.В. Чучупал, *ФТТ* **55**, 1147 (2013).
 12. T. Kurosawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 1298 (1961).
 13. A.S. Barker, Jr., *Phys. Rev.* **136**, A1290 (1964).
 14. Dwight W. Berreman and F.C. Unterwald, *Phys. Rev.* **174**, 791 (1968).
 15. Alexei Deinega and Sajeev John, *Optics Lett.* **37**, 112 (2012).
 16. C. Ritter, A. Balaev, A. Vorotyнов, G. Petrakovskii, D. Velikanov, V. Temerov, and I. Gudim, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 196227 (2007).
 17. J.E. Hamann-Borrero, M. Philipp, O. Kataeva, M.V. Zimmermann, J. Geck, R. Klingeler, A. Vasiliev, L. Bezmaternykh, B. Büchner, and C. Hess, *Phys. Rev. B* **82**, 094411 (2010).
 18. S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. van Loosdrecht, and T.T.M. Palstra, *Acta Cryst. B* **61**, 481 (2005).
 19. G. Barros, E.N. Silva, A.P. Ayala, I. Guedes, C.-K. Loong, J. Wang, X. Huc, and H. Zhang, *Vibrational Spectrosc.* **46**, 100 (2008).
 20. H.R. Xia, L.X. Li, J.Y. Wang, W.T. Yu, and P. Yang, *J. Raman Spectrosc.* **30**, 557 (1999).
 21. Donald S. Gemmell, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 129 (1974).
 22. 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)].
 23. A.N. Vasiliev, E.A. Popova, I.A. Gugim, L.N. Bezmaternykh, and Z. Hiroi, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, E382 (2006).
 24. А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, С.П. Лебедев, Л.Н. Безматерных, *ЖЭТФ* **140**, 131 (2011).
 25. M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, and L.N. Bezmaternykh, *J. Phys.: Condens. Matter.* **24**, 196002 (2012).
 26. I. Couwenberg, K. Binnemans, H. De Leebeeck, and C. Görlner-Walrand, *J. Alloys Compd.* **274**, 157 (1998).
 27. А.М. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, N.V. Kostyuchenko, A.I. Popov, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, A.P. Pyatakov, and A.K. Zvezdin, *Phys. Rev. B* **89**, 014418 (2014).
 28. S.M. Shapiro and J.D. Axe, *Phys. Rev. B* **6**, 2420 (1972).

The IR spectroscopy of the low-frequency phonon spectrum of TbFe₃(BO₃)₄ single-crystal

V.S. Kurnosov, V.V. Tsapenko, L.N. Bezmaternykh, and I.A. Gudim

The IR reflectance spectra of TbFe₃(BO₃)₄ crystal have been investigated. The frequencies of polar lattice phonons are determined in the high-temperature R32 and low-temperature P3₁21 phases. All 8A₂⊕11E modes are found in the high-temperature phase, 9 of them being correlated with the absorption spectrum lines. 20A₂⊕25E of the 20A₂⊕35E ones are allowed by the symmetry of the crystal lattice have been revealed.

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

Keywords: ferroborates, vibrational spectrum, dielectric function.