

Спектроскопия высокого разрешения редкоземельных ферроборатов со структурой хантита (Обзор)

М.Н. Попова

Институт спектроскопии РАН, ул. Физическая, 5, г. Троицк, 108840, Москва, Россия
E-mail: popova@isan.troitsk.ru

Статья поступила в редакцию 12 марта 2019 г., опубликована онлайн 26 июля 2019 г.

Представлен обзор результатов спектроскопических исследований кристаллов редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$, $R = Pr - Er, Y$. Методом спектроскопии высокого разрешения исследованы структурные и магнитные фазовые переходы, спин-фононное и электрон-фононное взаимодействия, найдены физически обоснованные наборы параметров кристаллического поля и промоделирован ряд свойств РЗ ферроборатов.

Ключевые слова: редкоземельные ферробораты, спектроскопия высокого разрешения, параметры кристаллического поля, электрон-фононное взаимодействие.

Содержание

Введение	1172
1. Структурные фазовые переходы.....	1173
2. Штарковская структура уровней и параметры кристаллического поля для РЗ ионов в высоко- и низкосимметричной структурных фазах РЗ ферроборатов.....	1174
4. Эффекты, обусловленные низкосимметричной компонентой кристаллического поля	1175
5. Спектроскопия магнитных фазовых переходов. Параметры обменных взаимодействий	1176
6. Типы магнитных структур. Метод эрбиевого спектроскопического зонда	1177
7. Возгорание запрещенных спектральных линий при магнитном упорядочении.....	1177
8. Спин-фононное и электрон-фононное взаимодействия в РЗ ферроборатах	1177
9. Заключение	1179
Литература.....	1179

Введение

Данный обзор подытоживает работу по исследованию спектроскопическими методами редкоземельных (РЗ) ферроборатов, выполненную за последние 15 лет в Лаборатории фурье-спектроскопии (ЛФС) Института спектроскопии РАН (ИСАН) в сотрудничестве с другими российскими и зарубежными научными организациями. В ЛФС ИСАН создана уникальная научная установка «Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения», позволяющая регистрировать спектры поглощения, отражения, люминесценции в диапазоне от терагерц ($0,3 \text{ ТГц} = 10 \text{ см}^{-1}$) до ультрафиолета ($330 \text{ нм} \approx 30\,000 \text{ см}^{-1}$) с разрешением до $0,001 \text{ см}^{-1}$, в поляризованном свете, в температурном интервале 1,5–450 К, во внешних магнитных и электри-

ческих полях. Большая часть экспериментальных исследований ферроборатов проведены на этой установке. Кристаллы высокого оптического качества были выращены в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН в Красноярске. Большая часть теоретических расчетов проводилась в группе Б.З. Малкина в Казанском федеральном университете.

РЗ ферробораты относятся к обширному семейству соединений $RM_3(BO_3)_4$ ($R = La, Pr-Er, Y, M = Al, Ga, Sc, Fe, Cr$), имеющих структуру природного минерала хантита $CaMg_3(CO_3)_4$ (см. [1] и ссылки там). В этой тригональной нецентросимметричной структуре (пространственная группа $R32$) винтовые цепочки октаэдров MO_6 , направленные вдоль оси c , соединяются между собой через искаженные призмы RO_6 и треугольники BO_3 (рис. 1).

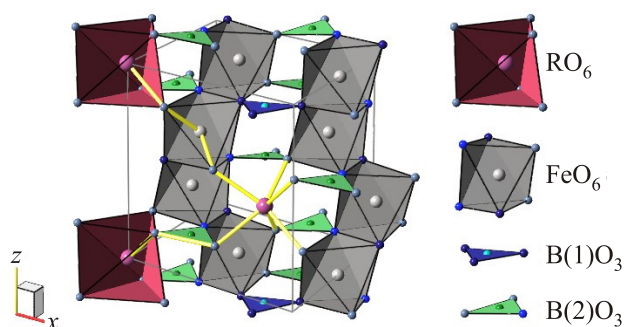


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Схематическое изображение структуры ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$.

При этом призмы RO_6 не имеют общих атомов кислорода, поэтому РЗ ионы R^{3+} слабо взаимодействуют между собой, и люминесценция не тушится даже в концентрированных по редкой земле соединениях. По этой причине РЗ алюмобораты — эффективные люминофоры и среды для минилазеров [2]. Значительная оптическая нелинейность алюмоборатов используется для создания лазеров с самоудвоением частоты [2,3].

Интерес к ферроборатам обусловлен их разнообразными магнитными и магнитоэлектрическими свойствами. Хотя ферробораты были впервые синтезированы еще в 1968 г. [4], интенсивное их исследование началось только в начале этого века, после того, как Л.Н. Безматерных и его сотрудникам в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН в Красноярске удалось вырастить большие монокристаллы хорошего качества [5].

1. Структурные фазовые переходы

В 2003 г. Hinatsu *et al.* опубликовали работу [6], в которой по измерениям теплоемкости порошковых образцов ферроборатов, полученных методом твердофазного синтеза, установили, что соединения второй половины РЗ ряда претерпевают фазовый переход, температура которого линейно зависит от радиуса РЗ иона (рис. 2). Ферробораты самария, неодима, празеодима остаются в высокотемпературной фазе при всех температурах. В 2004 г. были исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в монокристалле ферробората гадолиния $GdFe_3(BO_3)_4$, показано, что обсуждаемый фазовый переход — это структурный переход первого рода, близкий к переходу второго рода (см. работы [8]). Новые линии в спектрах КРС появляются внезапно, и их интенсивности демонстрируют гистерезис, как при переходе первого рода, в то же время имеется мягкая мода, как при переходе второго рода. Вскоре голландские ученые с участием С.А. Климина выполнили рентгеновское исследование структуры монокристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ при температурах выше (300 К) и ниже (90 К) температуры фазового перехода T_S [8]. Было установлено, что при комнатной температуре структура описывается пространственной

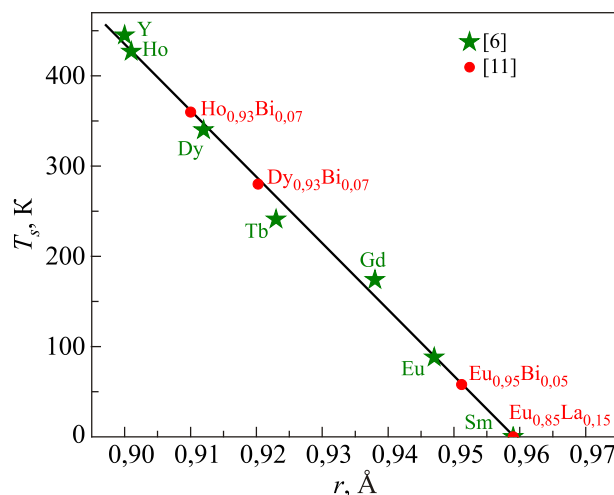


Рис. 2. Температура структурного фазового перехода T_S в кристаллах $RFe_3(BO_3)_4$ как функция ионного радиуса R^{3+} . Звездочки и линия — данные работы [6] для поликристаллических образцов, полученных методом твердофазного синтеза. Кружки — наши данные [11] для монокристаллов раствор-расплавного роста с использованием флюса на основе $Bi_2Mo_3O_{12}$ (концентрация вошедшего в кристалл Bi оценивалась по измеренной T_S) и для кристаллов $Eu_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$, $x = 0$ и $0,15$, выращенных с флюсом на основе Li_2WO_4 [$r_{\text{eff}} = (1-x)r_{Eu} + xr_{La}$].

группой $R32$ (№ 155), а ниже $T_S = 156$ К — группой $P3_121$ (№ 152). В этой также тригональной, но менее симметричной группе появляются два неэквивалентных типа цепочек железа, для РЗ ионов сохраняется одна позиция, но ее симметрия понижается с точечной группы симметрии D_3 до группы C_2 . Как будет показано далее, это понижение симметрии приводит к появлению принципиально новых свойств у ферроборатов.

В продолжение этих исследований в 2006 г. вышла работа [9], в которой температурно-зависимые спектры КРС были зарегистрированы для целого ряда ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$, $R = Nd, Gd, Tb, Er, Y$. Она показала, что все эти соединения, кроме $NdFe_3(BO_3)_4$, претерпевают однотипный структурный фазовый переход $R32 \rightarrow P3_121$. В дальнейшем по спектрам в далекой инфракрасной (ИК) области мы установили наличие такого же перехода в $EuFe_3(BO_3)_4$ [10,11], $DyFe_3(BO_3)_4$ [12] и $HoFe_3(BO_3)_4$ [13].

Обратим внимание, что для всех ферроборатов температура перехода T_S , измеренная на монокристаллах, была ниже T_S работы [6], определенной для тех же соединений, полученных методом твердофазного синтеза. Здесь надо заметить, что монокристаллы боратов $RM_3(BO_3)_4$ выращивают раствор-расплавным методом, используя различные флюсы [1,14,15]. Большие кристаллы хорошего оптического качества получены с флюсом на основе $Bi_2Mo_3O_{12}$ [6]. Мы предположили, что «большие» ионы Bi^{3+} входят из флюса в кристалл в

процессе роста на место РЗ ионов, что увеличивает «эффективный» радиус РЗ иона и таким образом понижает T_S (см. [6] и рис. 2). Прямое спектроскопическое доказательство вхождения висмута в кристаллы алуминатов $RAI_3(BO_3)_4$ было продемонстрировано в работах [15,16]. Для проверки гипотезы о роли висмута был выращен монокристалл $EuFe_3(BO_3)_4$ с использованием флюса на основе Li_2WO_4 . Ожидалось, что вольфрам, сильно связанный с кислородом в комплексах $(WO_4)^{2-}$, не будет входить в кристалл. Действительно, для такого кристалла температура T_S была практически такой же, как для соединения, полученного методом твердофазного синтеза [11] (см. рис. 2). Мы также показали, что переход можно полностью подавить добавкой лантана, ионный радиус которого (1,032 Å) больше, чем у европия (0,947 Å) (рис. 2, [11]).

2. Штарковская структура уровней и параметры кристаллического поля для РЗ ионов в высоко- и низкосимметричной структурных фазах РЗ ферроборатов

Проведены исследования широкодиапазонных температурно-зависимых спектров высокого разрешения в поляризованном свете для монокристаллов ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$, $R = Pr$ [17], Nd [18], Sm [19], Eu [11], Tb [20], Dy [12], Ho [21], Er [22] в области $f-f$ переходов в РЗ ионах, построены схемы штарковских уровней и, где было возможно, определена симметрия этих уровней. При этом мы пользовались теоретико-групповыми результатами о расщеплении уровней свободного иона, характеризующихся значениями полного момента J , на подуровни, характеризующиеся неприводимыми представлениями Γ точечных групп симметрии D_3 (для $T > T_S$) и C_2 (для $T < T_S$), а также правилами отбора для электрических дипольных и

магнитных дипольных переходов. Соответствующие таблицы для некрамерсовских ионов приведены в [11,20], для крамерсовских — в [18,19].

На основании полученных экспериментальных данных группой Б.З. Малкина проведены расчеты штарковской структуры спектров РЗ ферроборатов. При этом в качестве начального набора параметров кристаллического поля (ПКП) брались параметры, рассчитанные в рамках модели обменных зарядов [23]. Затем эти параметры варьировались до получения наилучшего согласия с экспериментальными данными. Такой подход позволил получить физически обоснованные наборы ПКП для РЗ ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$, $R = Pr$ [17], Nd [18], Sm [19], Eu [11], Tb [20], Dy [12], Ho [21]. Они приведены в табл. 1.

Полученные наборы ПКП были использованы для моделирования различных свойств ферроборатов, в частности, магнитной восприимчивости, поведения энергетических уровней РЗ ионов в кристалле, помещенном в магнитное поле. А.К. Звездин с сотрудниками построили феноменологическую теорию магнитоэлектрических свойств РЗ ферроборатов и провели моделирование экспериментальных зависимостей поляризации для ряда ферроборатов, используя ПКП из наших спектроскопических работ [24,25]. Однако феноменологическая теория не позволяет получить информацию о механизме магнитоэлектрического взаимодействия (в частности, величины параметров, используемых в рамках феноменологической теории, остаются неинтерпретированными даже по порядку величины). Первый шаг в направлении построения микроскопической теории магнитоэлектрических свойств РЗ боратов, сделан в нашей недавней работе [11], где приведены результаты детальных вычислений электрической поляризации ферробората европия в фазе $R32$ и обсуждаются механизмы магнитоэлектрического отклика.

Таблица 1. Параметры кристаллического поля B_p^q (см⁻¹) для ионов R^{3+} в кристаллах $RFe_3(BO_3)_4$.

q	p	Pr [17] $4f^2$	Nd [18] $4f^3$	Sm [19] $4f^5$	Eu [11] $4f^6$	Tb [20] $4f^8$	Dy [12] $4f^9$	Ho [21] $4f^{10}$
2	0	556	551	502	484	434	404	376
4	0	-1447	-1239	-1048	-1255	-1256	-1192	-1112
6	0	534	519	432	404	352	328	336
4	-3	867	697	575	619	608,5	554,4	526
6	-3	165	105	87	80	72,6	70,3	65
6	6	376	339	290	290	270	232	232
2	-1				39	38,4	58,4	71
4	-1				-76	-66	-49,2	-52
6	-1				-32	-27	-7,4	-21
2	2				54	54	69,4	65
4	2				102	82	101,2	71
6	2				-11	-8,1	-14	-9,6
4	4				-26	-23	15,9	-16
6	4				-31	-27	31,4	-27
6	5				-131	-91	-79	-70

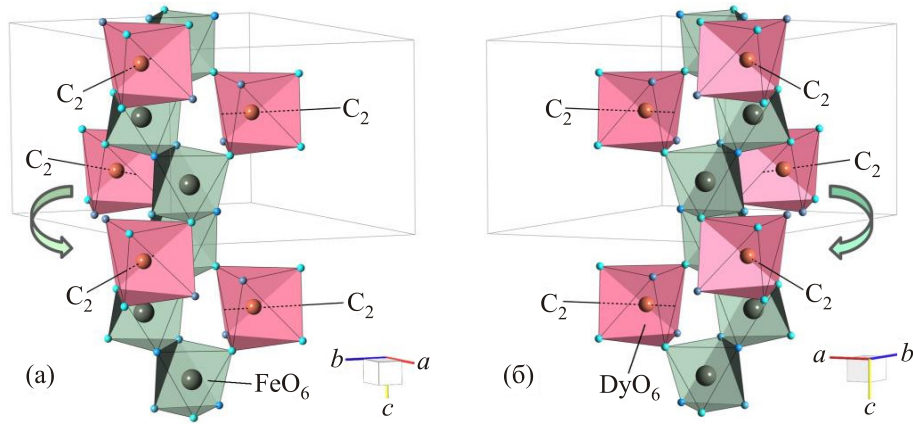


Рис. 3. (Онлайн в цвете) (а) лево- и (б) правогеликоидальная структура искаженных призм DyO_6 и октаэдров FeO_6 в кристалле $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с пространственной группой (а) $P3_221$ и (б) $P3_121$. Три кристаллографически эквивалентные, но магнитно-неэквивалентные иона Dy^{3+} с локальной симметрией C_2 переходят друг в друга при левых (а) и правых (б) поворотах на угол $2\pi/3$ вокруг оси c [12].

4. Эффекты, обусловленные низкосимметричной компонентой кристаллического поля

Понижение симметрии позиции РЗ иона $D_3 \rightarrow C_2$ при структурном фазовом переходе $R32 \rightarrow P3_121$ приводит к новым свойствам, для моделирования которых необходим учет ПКП C_2 симметрии. Так, низкосимметричная (C_2) компонента кристаллического поля индуцирует на РЗ ионе электронный квадрупольный момент с ориентацией, привязанной к оси C_2 РЗ центра. Оси C_2 расположены по правой спирали в фазе $P3_121$ и по левой спирали в фазе $P3_221$, которая является энантиомером фазы $P3_121$ (рис. 3). Обе фазы равноправно сосуществуют в кристаллах ферроборатов ниже температуры структурного фазового перехода. Недавно домены право- и левокиральных квадрупольных моментов наблюдались в экспериментах по резонансному рассеянию циркулярно поляризованных рентгеновских лучей в $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [26]. Используя ПКП, полученные на основе анализа спектров высокого разрешения $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$, мы провели вычисления квадрупольных моментов ионов Dy^{3+} , индуцированных низкосимметричной компонентой кристаллического поля, и количественно объяснили [12] результаты рентгеновских экспериментов работы [26].

Другой эффект, индуцируемый C_2 составляющей кристаллического поля, — появление недиагональных компонент g -тензора. В результате, например, параллельное оси c внешнее магнитное поле индуцирует киральную структуру параллельных плоскости ab магнитных моментов на ионах Dy^{3+} в парамагнитном кристалле $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [12]. В работе [12] предсказана такая структура, она может быть выявлена в экспериментах по рассеянию нейтронов или резонансному рентгеновскому рассеянию.

Очевидное следствие понижения симметрии $D_3 \rightarrow C_2$ — появление магнитно-неэквивалентных позиций для РЗ иона в РЗ ферроборатах. Это обстоятельство позволило на основании анализа спектров высокого разрешения ферробората европия $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ сделать вывод о том, что в магнитоупорядоченной фазе этого соединения реализуется коллинеарная структура магнитных моментов железа параллельных одной из осей C_2 в плоскости ab [11]. На рис. 4 показаны участки спектра магнитоупорядоченного кристалла $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$, где видно удвоенное число линий по сравнению с тем, которое было бы при наличии только одной позиции (как, например, при ориентации внутреннего магнит-

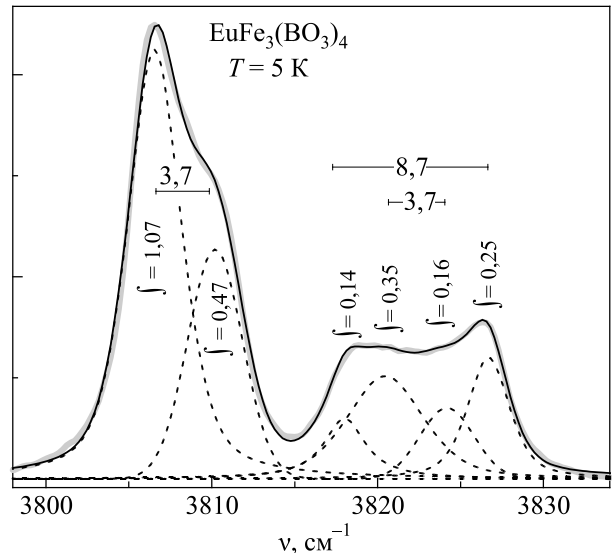


Рис. 4. Разложение контура низкотемпературной линии поглощения на переходе ${}^7F_0 (\Gamma_1) \rightarrow {}^7F_5 (1\Gamma_2, 1\Gamma_3)$ в ионе Eu^{3+} в $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ на компоненты, соответствующие переходам в магнитно-неэквивалентных позициях [11].

ного поля, индуцируемого магнитными моментами железа, вдоль тригональной оси c). Более подробное объяснение можно найти в работе [11].

5. Спектроскопия магнитных фазовых переходов. Параметры обменных взаимодействий

Спектроскопия высокого разрешения позволяет надежно регистрировать магнитное упорядочение кристалла по расщеплению линий в спектрах крамеровских ионов (ионов с нечетным числом электронов) [27]. В кристаллическом поле симметрии ниже кубической уровни крамеровского иона двукратно вырождены (крамеровские дублеты), и это вырождение может быть снято только магнитным полем — внешним или эффективным внутренним, возникающим в кристалле при магнитном упорядочении (обменное поле). Поэтому магнитное упорядочение сопровождается расщеплением спектральной линии в общем случае на четыре компоненты. Две из них «вымерзают» при понижении температуры из-за уменьшения населенности верхней компоненты расщепленного крамеровского дублета основного состояния. (Отметим, что такое температурное поведение отличает появление новых линий при магнитном упорядочении от такового при структурном фазовом переходе с генерацией новых позиций для крамеровского иона.) На рис. 5(а) показано, как расщепляется одна из линий в спектре кристалла ферробората самария $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($T_N = 32$ K), соответствующих оптическому $f-f$ переходу между крамеровскими дублетами иона Sm^{3+} . Вставка на рис. 5(б) поясняет идентификацию линий, а рис. 5(б) представляет температурную зависимость расщепления основного состояния $\Delta_0(T)$, полученную из анализа спектров, в сравнении с зависимостью магнитного момента ионов железа $M_{\text{Fe}}(T)$ (являющегося параметром порядка для магнитного фазового перехода), измеренной в экспериментах по рассеянию нейтронов [29]. Видна пропорциональность этих двух зависимостей, $\Delta_0(T) \sim M_{\text{Fe}}(T)$, что говорит о доминировании обмена Sm-Fe над взаимодействием Sm-Sm , возможности использовать величину $\Delta_0(T)$ в качестве параметра порядка и применимости приближения среднего поля. Можно считать, что имеет место зеэмановское расщепление уровня под действием некоторого эффективно-го обменного поля, пропорционального магнитному моменту Fe-подсистемы:

$$\Delta_0(T) = \mu_B g B_{\text{ex}} = \mu_B g \lambda M_{\text{Fe}}(T). \quad (1)$$

Здесь μ_B — магнетон Бора, g — магнитный g -фактор, λ — константа эффективного поля. При повышении температуры до $T = T_N$ расщепление линий не пропадает, наблюдается «хвост», обусловленный ближним магнитным порядком при $T > T_N$ [30].

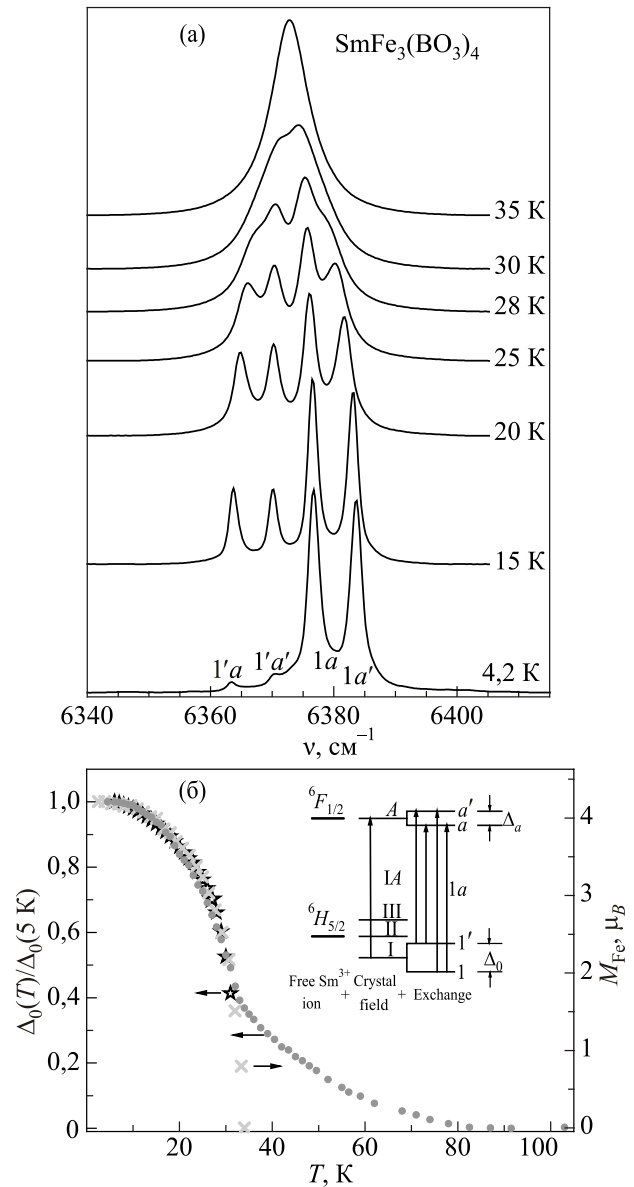


Рис. 5. (а) Линия 1A перехода ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{1/2, 3/2}, {}^6H_{15/2}$ в ионе Sm^{3+} в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при разных температурах. (б) Температурные зависимости расщепления основного крамеровского дублета (кружки и звездочки) и магнитного момента железа (крестики) [29]. На вставке — схема расщепления уровней свободного иона Sm^{3+} в кристаллическом и обменном поле.

Надо заметить, что в соединениях, в состав которых входят как f -, так и d -ионы, наиболее сильными меж-ионными взаимодействиями являются обменные взаимодействия между d -ионами ($d-d$ взаимодействия), затем следуют $f-d$ взаимодействия и, наконец, $f-f$. Такая иерархия взаимодействий связана с пространственной структурой волновых функций d - и f -электронов. В РЗ ферроборатах, где полиэдры, содержащие РЗ ионы, не имеют общих атомов кислорода, $f-f$ взаимодействия пренебрежимо малы. Магнитное упорядочение ферроборатов обусловлено Fe-Fe взаимодействиями. Параметры обменных Fe-Fe взаимодействий

между ближайшими соседями (в ферроборате неодима), $J_{nn} = -6,25$ К, и следующими ближайшими, $J_{nmm} = -1,92$ К, были определены путем фитирования вычисленной температурной зависимости магнитной восприимчивости к экспериментальным данным. При этом для учета квазиодномерности магнитной подсистемы железа была разработана модель димера, содержащего два соседних иона железа в цепочке [18].

Расщепления и сдвиги уровней РЗ ионов в магнитоупорядоченных ферроборатах обусловлены, в основном, РЗ–Fe взаимодействиями и могут дать информацию об этих взаимодействиях. Мы определили наборы таких расщеплений и/или сдвигов для ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $R = \text{Nd}$ [18], Pr [17], Sm [19], Eu [11], Tb [20], на основании анализа их спектров высокого разрешения. Надо сказать, что если описывать расщепления разных уровней с помощью формулы (1), используя при этом экспериментальные или вычисленные на функциях шарковских уровней g -факторы, в некоторых случаях получаются различающиеся на порядок величины значения эффективного поля [17]. Дело в том, что обменное f - d взаимодействие существенно анизотропно и не может быть описано одним параметром (эффективным полем) [31]. Адекватный набор параметров обменных взаимодействий зависит от симметрии системы. Мы показали, что в случае $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вклад анизотропных обменных взаимодействий в наблюдаемые расщепления сравним или даже больше вклада изотропного члена в гамильтониане обменного взаимодействия [17].

6. Типы магнитных структур. Метод эрбиевого спектроскопического зонда

Ион Er^{3+} легко входит в позицию РЗ иона в РЗ ферроборатах и, обладая значительной магнитной анизотропией и узкими линиями f - f переходов, может служить зондом реализующейся структуры магнитных моментов железа в упорядоченной фазе ферробората. Действительно, в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, магнитная структура которого была установлена первой (по магнитным измерениям, см. [7]) и где реализуются как легкоплоскостная (в интервале температур $T_R < T < T_N$), так и легкоосная ($T < T_R$) структуры, расщепления основного крэммеровского дублета зондового иона Er^{3+} заметно различаются в легкоплоскостной и легкоосной фазах и составляют 5,5 и 1,9 см^{-1} соответственно [32]. Спинпереориентационный переход первого рода при $T_R = 9$ К хорошо виден по спектрам высокого разрешения зондовых ионов Nd^{3+} [7] и, в особенности, Er^{3+} [32].

Методом эрбиевого спектроскопического зонда мы определили, что ферробораты Y, Er [32,33] и Ho [34] упорядочиваются в легкоплоскостную структуру, а ферробораты Tb [32,33], Dy [34], Pr [17] — в легкоосную. Последующие исследования кристаллического

поля в РЗ ферроборатах показали, что одноионная анизотропия РЗ иона играет определяющую роль в установлении того или иного типа магнитной структуры (легкоосной или легкоплоскостной).

Ион Y^{3+} — немагнитный, и магнитная структура ферробората иттрия $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ определяется только анизотропными свойствами Fe-подсистемы. В магнитоупорядоченном состоянии $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ — легкоплоскостной антиферромагнетик. Одноионная анизотропия Fe^{3+} мала, так как его основное состояние — S (с нулевым орбитальным моментом). Gd^{3+} также является S -ионом, и его вклад в анизотропию должен быть мал. Низкотемпературные свойства $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ определяются, по-видимому, конкуренцией слабых анизотропных взаимодействий подсистем Fe и Gd, имеющих разные знаки анизотропии.

7. Возгорание запрещенных спектральных линий при магнитном упорядочении

Обменные взаимодействия (эффективное обменное поле) в магнитоупорядоченной фазе РЗ ферроборатов смешивают волновые функции близких шарковских уровней РЗ иона. Это приводит к возгоранию запрещенных в парамагнитной фазе линий, как это наблюдалось в спектрах $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [17,35] (см. рис. 6) и $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [19]. Подчеркнем, что никакого понижения симметрии центра в основном или возбужденном состояниях РЗ иона не требуется.

8. Спин-фононное и электрон-фононное взаимодействия в РЗ ферроборатах

РЗ ферробораты — мультиферроики. В мультиферроиках, как правило, различные подсистемы, электронная, спиновая, фононная, эффективно взаимодействуют между собой, и это обуславливает большое разнообразие фаз и явлений, наблюдаемых в мультиферроиках

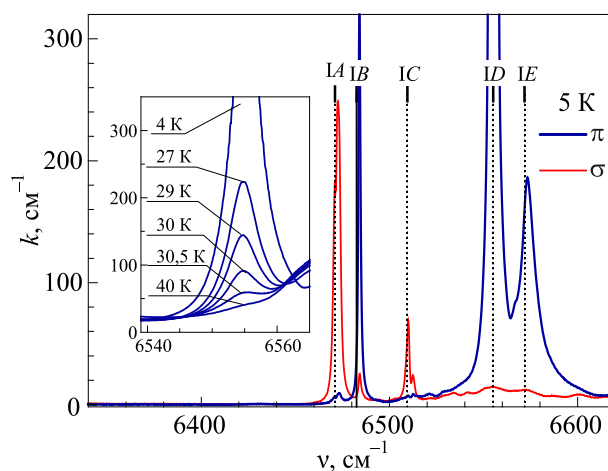


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Возгорание запрещенной линии в спектре $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при магнитном упорядочении.

[36,37]. В нескольких работах мы исследовали спектроскопические проявления спин-фононного и электрон-фононного взаимодействий в РЗ ферроборатах. Спин-фононное взаимодействие проявляется в особенностях на температурных зависимостях частот фононов при температуре магнитного фазового перехода [9,10,38]. Такие особенности хорошо видны на рис. 7.

В РЗ ферроборатах наблюдается ряд интересных явлений, индуцированных электрон-фононным взаимодействием. Так, в ферроборате празеодима при понижении температуры формируется связанная электрон-фононная мода, из-за взаимодействия ИК-активного фонона с частотой около 50 см^{-1} и электронного возбуждения, соответствующего переходу между двумя нижайшими штарковскими уровнями иона Pr^{3+} в

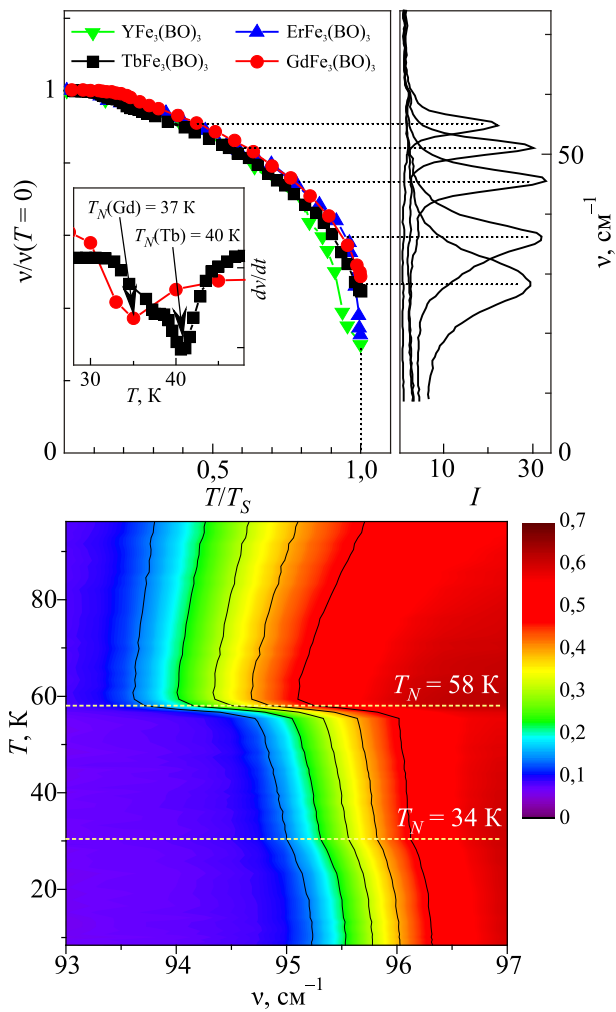


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Особенности при T_N на температурных зависимостях частот фононов ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Y}$; квазимягкая мода структурного фазового перехода [9], (б) $R = \text{Eu}$, спектры пропускания в зависимости от температуры в виде карты интенсивностей в спектральной области высокочастотной границы фонона 90 см^{-1} . Сплошные кривые — линии одинакового пропускания. Хорошо видны особенности при T_S и T_N [10].

$\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$, частота которого попадает в интервал между частотами поперечного (ТО) и продольного (ЛО) фононов [39,40]. В терагерцовых спектрах отражения видно расщепление полосы остаточных лучей, соответствующей невырожденному собственному колебанию кристаллической решетки, на квазифононную и квазиэлектронную полосы. Рисунки 8(а), (б) иллюстрируют сказанное. Для сравнения на рис. 8(в), (г) те же спектральная и температурная области показаны для изоструктурного соединения $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с той же температурой Нееля, что и для $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$, но не имеющего штарковских уровней РЗ иона в рассматриваемой области. Видно отсутствие изменений в спектре, кроме небольшого сдвига полосы при понижении температуры. В результате моделирования наблюдаемой в спектрах ферробората празеодима перенормировки частот возбуждений (на основании разработанной ранее теории [41]) мы получили значение $14,8\text{ см}^{-1}$ для константы электрон-фононного взаимодействия [39,40]. Сравнительно большая величина этой константы свидетельствует о существенной роли электрон-фононного взаимодействия в физике мультиферроиков.

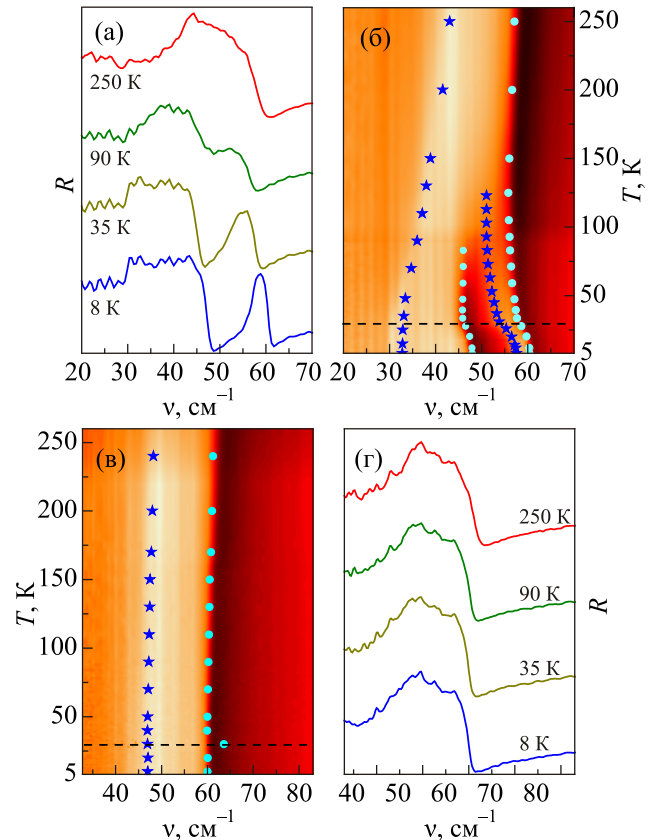


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Терагерцовые спектры отражения в π -поляризации и соответствующие карты интенсивностей для $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (а), (б) и $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (в), (г). $T_N = 32\text{ К}$ для обоих кристаллов. Звездочками и кружками отмечены ТО и ЛО частоты соответственно.

Более сложная картина связанных мод наблюдалась в спектре кристалла ферробората тербия, где один из штарковских уровней иона Tb^{3+} оказывается в резонансе с двукратно вырожденной фононной модой кристалла [42]. При рассмотрении электрон-фононного взаимодействия необходимо учитывать, что в низкосимметричной структурной фазе ферробората тербия в примитивной ячейке содержатся три иона Tb^{3+} , и это приводит к давидовскому расщеплению электронного возбуждения. В работе [42] дано качественное объяснение наблюдаемой картины связанных мод в $TbFe_3(BO_3)_4$.

В результате формирования связанных электрон-фононных мод происходят заметные изменения низкоэнергетической части спектра кристалла, которая определяет термодинамические и магнитные свойства соединения. Поэтому важно, в частности, понимать поведение связанных мод во внешних магнитных полях. В работе [43] было исследовано поведение связанной электрон-фононной моды при помещении кристалла $RFe_3(BO_3)_4$ во внешнее магнитное поле. Удалось наблюдать и объяснить принципиально новый эффект, обусловленный электрон-фононным взаимодействием: образование щели в спектре электронных возбуждений легкоосного антиферромагнетика в сколь угодно малом внешнем магнитном поле, направленном вдоль легкой оси намагничивания. В результате, полевое поведение спектра возбуждений качественно отличается от такового в отсутствие электрон-фононного взаимодействия.

9. Заключение

Проведено многоплановое исследование монокристаллов РЗ ферроборатов со структурой природного минерала хантита, $RFe_3(BO_3)_4$. Спектроскопическими методами исследованы структурные и магнитные фазовые переходы и типы магнитных структур, реализующихся в подсистеме железа при магнитном упорядочении. На основании анализа спектров поглощения высокого разрешения, зарегистрированных в поляризованном свете, в широких спектральной и температурной областях, построены схемы штарковских уровней R^{3+} ионов в $RFe_3(BO_3)_4$ в $R32$ и $P3_121$ ($P3_221$) структурных фазах, определены сдвиги и расщепления уровней в магнитоупорядоченной фазе. Эти экспериментальные данные использованы для нахождения физически обоснованных наборов параметров кристаллического поля и обменных взаимодействий. Найденные параметры использованы для моделирования магнитных свойств ферроборатов, дано количественное объяснение эффектов, индуцируемых низкосимметричной компонентой кристаллического поля в $P3_121$ ($P3_221$) фазе. Исследованы спектроскопические проявления спин-фононного и электрон-фононного

взаимодействий в ферроборатах. Найдены связанные электрон-фононные возбуждения и обнаружены новые эффекты, вызываемые электрон-фононным взаимодействием.

Решающий вклад в работы по спектроскопии высокого разрешения РЗ ферроборатов внесли мои коллеги — соавторы статей. Большая часть спектроскопических исследований выполнена на уникальной установке ИСАН «Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения» [44]. Благодарю Б.З. Малкина за полезные замечания по рукописи.

1. N.I. Leonyuk and L.I. Leonyuk, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **31**, 179 (1995).
2. X. Chen, Z. Luo, D. Jaque, J.J. Romero, J. Garcia Solé, Y. Huang, A. Jiang, and C. Tu, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1171 (2001).
3. A. Brenier, C. Tu, Z. Zhu, and B. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2034 (2004).
4. C. Joubert, W.B. White, and R. Roy, *J. Appl. Crystallogr.* **1**, 318 (1968).
5. D. Balaev, L.N. Bezmaternyh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, and S.A. Kharlamova, *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 532 (2003).
6. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, and A. Alemi, *J. Solid State Chem.* **172**, 438 (2003).
7. R.Z. Levitin, E.A. Popova, R.M. Chtsherbov, A.N. Vasiliev, M.N. Popova, E.P. Chukalina, S.A. Klimin, P.H.M. van Loosdrecht, D. Fausti, and L.N. Bezmaternykh, *Pis'ma Zh. Eksper. Teoret. Fiz.* **79**, 531 (2004) [*JETP Lett.* **79**, 423 (2004)].
8. S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. van Loosdrecht, and T.T.M. Palstra, *Acta Crystallogr. Sec. B* **61**, 481 (2005).
9. D. Fausti, A. Nugroho, P. van Loosdrecht, S.A. Klimin, M.N. Popova, and L.N. Bezmaternykh, *Phys. Rev. B* **74**, 024403 (2006).
10. K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, S.A. Klimin, M.N. Popova, and L.N. Bezmaternykh, *Phys. Lett. A* **376**, 2562 (2012).
11. M.N. Popova, B.Z. Malkin, K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, D.A. Erofeev, V.L. Temerov, and I.A. Gudim, *Phys. Rev. B* **94**, 184418 (2016).
12. M.N. Popova, E.P. Chukalina, K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, and I.A. Gudim, *Phys. Rev. B* **95**, 125131 (2017).
13. Д.А. Ерофеев, Е.П. Чукалина, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, М.Н. Попова, *Оптика и спектроскопия* **120**, 588 (2016) [*Optics and Spectroscopy* **120**, 558 (2016)].
14. I.A. Gudim, E.V. Eremin, and V.L. Temerov, *J. Crystal Growth* **312**, 2427 (2010).
15. K.N. Boldyrev, M.N. Popova, M. Bettinelli, V.L. Temerov, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, P. Loiseau, G. Aka, and N.I. Leonyuk, *Opt. Mater.* **34**, 1885 (2012).

16. M.N. Popova, K.N. Boldyrev, P.O. Petit, B. Viana, and L.N. Bezmaternykh, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 455210 (2008).
17. M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, and L.N. Bezmaternykh, *Phys. Rev. B* **80**, 195101 (2009).
18. M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, E. Antic-Fidancev, E.A. Popova, L.N. Bezmaternykh, and V.L. Temerov, *Phys. Rev. B* **75**, 224435 (2007).
19. М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Б.З. Малкин, Д.А. Ерофеев, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, *ЖЭТФ* **145**, 128 (2014) [*JETP* **118**, 111 (2014)].
20. M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, and L.N. Bezmaternykh, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 196002 (2012).
21. D.A. Erofeev, E.P. Chukalina, M.N. Popova, B.Z. Malkin, L.N. Bezmaternykh, and I.A. Gudim, *EPJ Web of Conferences* **132**, 03013 (2017).
22. D. Erofeev, A. Jablunovskis, and E. Chukalina, *EPJ Web of Conferences* **185**, 07002 (2018).
23. B.Z. Malkin, in: *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions*, A.A. Kaplyanskii and R.M. Macfarlane (eds.), North-Holland, Amsterdam (1987), Chap. 2, p. 13.
24. Н.В. Костюченко, А.И. Попов, А.К. Звездин, *ФТТ* **54**, 1493 (2012) [*Phys. Solid State* **54**, 1591 (2012)].
25. A.I. Popov, D.I. Plokhov, and A.K. Zvezdin, *Phys. Rev. B* **87**, 024413 (2013).
26. T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Oura, S. Shin, N. Katayama, H. Sawa, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, *Nature Mater.* **13**, 611 (2014).
27. M.N. Popova, *High-resolution Fourier Transform Spectroscopy: Application to Magnetic Insulators*, in: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science Ltd. (2001), p. 3786.
28. E.P. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, *Phys. Lett. A* **374**, 1790 (2010).
29. C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, and A. Vorotynov, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 386002 (2012).
30. M.N. Popova, *J. Alloys Comp.* **275–277**, 142 (1998).
31. P.M. Levy, *Phys. Rev.* **135**, A155 (1964)
32. M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, and L.N. Bezmaternykh, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e440 (2006).
33. Е.П. Чукалина, Т.Н. Станиславчук, М.Н. Попова, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, *Известия РАН, Сер. Физ.* **71**, 1563 (2007).
34. T.N. Stanislavchuk, E.P. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, and I.A. Gudim, *Phys. Lett. A* **368**, 408 (2007).
35. M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, and L.N. Bezmaternykh, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 187403 (2009).
36. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Mater.* **6**, 13 (2007).
37. J. van den Brink and D. Khomskii, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434217 (2008).
38. M.N. Popova, K.N. Boldyrev, S.A. Klimin, T.N. Stanislavchuk, A.A. Sirenko, and L.N. Bezmaternykh, *J. Magn. Magn. Mater.* **383**, 250 (2015).
39. K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, A.A. Sirenko, L.N. Bezmaternykh, and M.N. Popova, *Phys. Rev. B Rapid Comm.* **90**, 121101(R) (2014).
40. М.Н. Попова, К.Н. Болдырев, *УФН* **189**, 292 (2019).
41. А.К. Купчиков, Б.З. Малкин, Д.А. Рзаев, А.И. Рыскин, *ФТТ* **24**, 2373 (1982) [*Sov. Phys. Solid State* **24**, 1348 (1982)].
42. S.A. Klimin, A.B. Kuzmenko, M.A. Kashchenko, and M.N. Popova, *Phys. Rev. B* **93**, 054304 (2016).
43. K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, A.A. Sirenko, D. Kamenskyi, L.N. Bezmaternykh, and M.N. Popova, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 167203 (2017).
44. <http://www.ckp-rf.ru/usu/508571>

Спектроскопія високого розділення
рідкоземельних фероборатів зі структурою хантіту
(Огляд)

М.Н. Попова

Подано огляд результатів спектроскопічних досліджень рідкоземельних фероборатів $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $R = \text{Pr} - \text{Er}$, Y високої оптичної якості. Методом спектроскопії високого розділення досліджено структурні та магнітні фазові переходи, спин-фононна та фононна взаємодії, знайдено фізично обґрунтовані набори параметрів кристалічного поля та промодельовано ряд властивостей РЗ фероборатів.

Ключові слова: рідкоземельні фероборати, спектроскопія високого розділення, параметри кристалічного поля, електрон-фононна взаємодія.

High-resolution spectroscopy of rare-earth
ferroborates with a huntite structure
(Review Article)

M.N. Popova

A review of the results of spectroscopic studies of rare-earth ferroborates $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $R = \text{Pr} - \text{Er}$, Y of high optical quality is presented. Structural and magnetic phase transitions, spin-phonon and electron-phonon interactions were studied by high-resolution spectroscopy, physically-based sets of parameters of the crystal field were found, and a number of properties of the RE ferroborate were modeled.

Keywords: rare earth ferroborates, high resolution spectroscopy, crystal field parameters, electron-phonon interaction.