

Рамановское рассеяние света при магнитном фазовом переходе в монокристалле LiNiPO_4

А.В. Песчанский

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

Статья поступила в редакцию 31 января 2020 г., опубликована онлайн 24 апреля 2020 г.

Исследована температурная эволюция спектров рамановского рассеяния света в монокристалле LiNiPO_4 в области 2–25 К, которая включает фазовый переход в магнитоупорядоченное состояние. Впервые в рамановских спектрах сделано разделение магнитного вклада на одномагнотные и двухмагнотные возбуждения при 2 К. Значение энергий обнаруженных одномагнотных возбуждений хорошо согласуется с данными, ранее полученными из спектров пропускания в ближней ИК области. Форма полосы двухмагнотного рассеяния соответствует литературным расчетным данным для плотности двухмагнотных состояний. Обнаружено смещение некоторых фононных линий при переходе в магнитоупорядоченное состояние, что указывает на значительное магнот-фононное взаимодействие. Обнаружено изменение интенсивностей спектров рассеяния ниже T_N в зависимости от поляризации падающего света. Предполагается, что данный эффект связан со смещением полос поглощения иона Ni^{2+} при магнитном упорядочении в области линии возбуждения 532 нм. Это указывает на существенное взаимодействие электронной и магнитной подсистем в изучаемом кристалле.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, магнитный фазовый переход, одномагнотное рассеяние, двухмагнотное рассеяние, LiNiPO_4 .

1. Введение

Интерес к кристаллам семейства LiMPO_4 (где $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) вызван наличием в них сильного линейного магнотэлектрического (МЭ) эффекта в антиферромагнитном состоянии [1,2]. Кроме этого, LiNiPO_4 имеет интересную фазовую диаграмму магнитных состояний. В нем антиферромагнитный порядок развивается в два этапа: при 21,8 К происходит переход второго рода в несоразмерное состояние, а затем при 20,9 К появляется переход первого рода в измеримую фазу [3]. С прикладной точки зрения LiNiPO_4 — многообещающий материал для создания катодов в 5-вольтовых литий-ионных аккумуляторах [4,5].

Кристалл LiNiPO_4 ранее изучался рентгеноструктурными [6,7] и нейтронографическими [8–13] методами. Была определена кристаллическая и магнитная структуры. Большинство экспериментальных исследований линейного МЭ эффекта в соединениях LiNiPO_4 ограничивалось изучением квазистатических свойств, т.е. измерением квазистатического магнитного (электрического)

момента, индуцированного внешним квазистатическим электрическим (магнитным) полем [14–20].

Гораздо меньше внимания уделялось спектру элементарных возбуждений и влиянию МЭ на возбужденные состояния. При исследовании рамановских спектров монокристаллов LiCoPO_4 [21] и LiNiPO_4 [22] основное внимание уделялось фононным модам. Измерений ИК поляризованных фононных спектров в монокристаллах LiNiPO_4 не проводилось. В работе [22] показано, что при 5 К спектр магнитного рассеяния наблюдается в нескольких экспериментальных геометриях рассеяния и содержит четыре полосы. Спектр $Y\bar{Y}$ содержал пик при 60 см^{-1} , сопровождаемый широкой асимметричной полосой с максимальной интенсивностью при $66,5 \text{ см}^{-1}$. В спектре $Z\bar{Y}$ наблюдался асимметричный пик при $58,5 \text{ см}^{-1}$, а в спектре $Y\bar{X}$ — пик при $56,5 \text{ см}^{-1}$. Отсутствие на тот момент данных о дисперсионных кривых магнонов и результатов экспериментов по антиферромагнитному резонансу, из которых можно оценить энергию магнонов в центре и на границе зоны Бриллюэна, не позволило сделать отнесение линий к различным

возбуждениям [22]. В [22] отмечалось, что число наблюдаемых линий, связанных с магнитным рассеянием, в рамановских спектрах LiNiPO₄ при $T \ll T_N$ превышает число, которое можно предсказать из квадратной двумерной модели антиферромагнетика, описанной в [8].

В работе [23] изучались спектры поглощения в терагерцевом диапазоне в области магнитных возбуждений. Обнаружены линии, соответствующие одномагнитным возбуждениям, и полоса двухмагнитного поглощения [23]. Исследования рамановских спектров в области магнитных возбуждений проведены в работе [24]. Авторы [24] использовали ограниченное количество поляризационных спектров и обнаружили одномагнитное рассеяние с энергией 37 см⁻¹ и широкую полосу двухмагнитного рассеяния, как и в [22], с максимумом на 65 см⁻¹.

Цель настоящей работы — изучение поляризованных рамановских спектров в монокристалле LiNiPO₄ в области магнитного рассеяния при максимально низкой температуре (2 К), которая могла быть получена на установке, и температурной эволюции этих спектров до 25 К. Для изучения влияния магнитного фазового перехода на фононные возбуждения получены рамановские спектры в области частот 6–1100 см⁻¹ при температурах 11 и 25 К.

2. Образцы и методика измерений

Ортофосфат лития LiNiPO₄ принадлежит к семейству оливина [1,6,7]. Орторомбическая элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы и описывается пространственной группой $Pnma$ (D_{2h}^{16}) с параметрами ячейки $a = 10,032$ Å, $b = 5,854$ Å, $c = 4,677$ Å [6]. Кристаллическая структура (см. рис. 1) представляет собой искаженную гексагональную плотную упаковку атомов кислорода. Каждый атом фосфора в кристалле окружен четырьмя атомами кислорода, образуя искаженную тетраэдрическую группу PO₄³⁻ с точечной симметрией C_s . Ионы Ni²⁺ и Li⁺ занимают позиции с симметрией C_s и C_i соответственно. Они окружены искаженными октаэдрами атомов кислорода. Ионы никеля лежат в изогнутых плоскостях, перпендикулярных оси a . Соседние плоскости разделены тетраэдрами PO₄, разделяющими углы и ребра с октаэдрами LiO₆. Образец для изучения рамановских спектров был вырезан в виде прямоугольного параллелепипеда с ребрами длиной 4,2, 3,0 и 2,4 мм, параллельными кристаллографическим осям a , b , c орторомбической ячейки соответственно. Лабораторная система координат рамановского эксперимента выбрана следующим образом: $X \parallel a$, $Y \parallel b$ и $Z \parallel c$.

Рамановские спектры возбуждались линией 632,8 нм He–Ne лазера мощностью 30 мВт и линией 532 нм твердотельного Nd:YAG лазера мощностью 36 мВт. Свет, рассеянный образцом под углом 90°, анализировался с помощью двойного монохроматора Ramanor U-1000 и регистрировался охлаждаемым фотоумножителем,

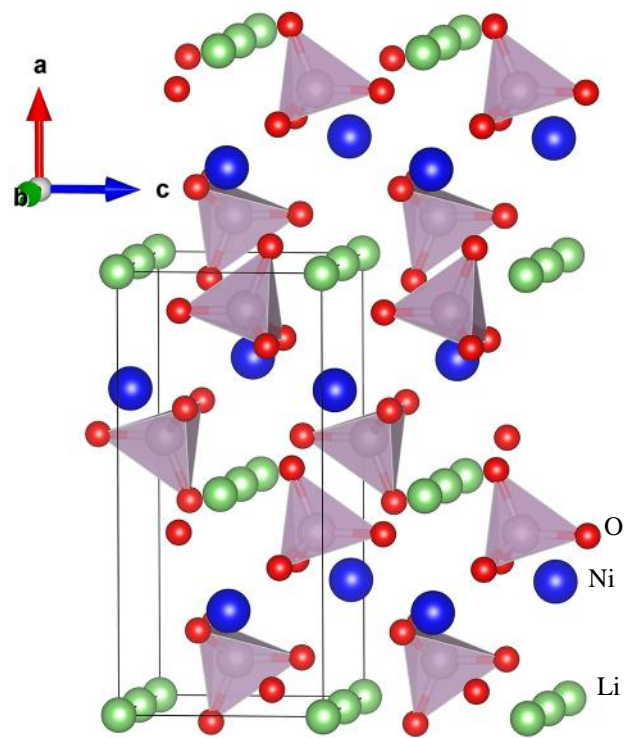


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Кристаллическая структура LiNiPO₄. На рисунке атомы Li обозначены зеленым цветом, Ni — синим, O — красным. Атомы P находятся внутри тетраэдра PO₄.

который работал в режиме счета фотонов. Образец помещался в специальные оптические криостаты, позволяющие проводить измерения рамановских спектров в широком интервале температур (5–300 К) или в сверхтекучем гелии (2 К). Температура измерялась по калиброванному полупроводниковому болометру. Перегрев образца в луче лазера, при использовании длины волны 532 нм, оценивался по интенсивностям стоксовой и антистоксовой компонент фононной линии, соответствующей B_{3g} моде с частотой 122 см⁻¹, и составлял 6 К. Точность определения температуры не хуже $\pm 0,5$ К. При возбуждении рамановских спектров линией излучения He–Ne лазера (632,8 нм) перегрев был незначительным. Это обусловлено тем, что длина волны 632,8 нм попадает в окно пропускания в спектре поглощения света в LiNiPO₄ [25].

В настоящей работе спектры 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 и индексам i и j . Моды A_g , B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} активны в рамановском процессе с компонентами тензора рассеяния: A_g — XX, YY, ZZ, B_{1g} — XY, YX, B_{2g} — XZ, ZX, B_{3g} — YZ, ZY [26]. В рамановских спектрах ожидается появление $11A_g + 7B_{1g} + 11B_{2g} + 7B_{3g}$ колебательных мод [22].

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2(а) представлены низкочастотные участки рамановских спектров в монокристалле LiNiPO_4 при 2 К в различных геометриях рассеяния. Выше 120 см^{-1} в спектрах наблюдаются узкие фоновые линии, соответствующие колебательным модам A_g ($175,5 \text{ см}^{-1}$), B_{1g} ($199,0 \text{ см}^{-1}$), B_{2g} ($172,0, 182,0 \text{ см}^{-1}$) и B_{3g} (122 см^{-1}). В области частот ниже 120 см^{-1} при 2 К наблюдается ряд узких линий: $36,8, 49,9, 59,8 \text{ см}^{-1}$, полуширина которых, как и низкочастотных фоновых линий, определяется аппаратной функцией спектрометра. Вышеперечисленные узкие линии, обозначенные на рис. 2(а) красными стрелками, по полуширине соответствуют одномагннным возбуждениям. Аппаратной функцией также описываются линии, обозначенные на рисунке символом \blacklozenge . Появление этих линий в спектре рассеяния связано с переходами между электронными уровнями Ne в плазме разряда He-Ne лазера. Эти линии не связаны с рамановским рассеянием. Одна из них маскирует ожидаемое одномагннное рассеяние с энергией $\sim 16,5 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 2(а) «(1)» обозначены участки спектра, записанные со спектральным разрешением $2,4 \text{ см}^{-1}$ для увеличения интенсивности регистрируемого сигнала. Кроме узких линий, в спектре рассеяния наблюдаются широкие асимметричные полосы. Все широкие полосы на рис. 2(а) обозначены синими стрелками и отнесены к двухмагннному рассеянию. В геометрии рассеяния $X(YX)Z$ — B_{1g} и $X(ZY)Z$ — B_{3g} значения энергий максимумов полос составляют ~ 56 и $\sim 58 \text{ см}^{-1}$ соответственно. В геометрии $X(YY)Z$ — A_g полоса состоит из трех компонент: центральной с максимумом на $\sim 66 \text{ см}^{-1}$ и двух более широких боковых.

На рис. 2(б) представлены низкочастотные участки спектров рассеяния при 11 К в различных геометриях эксперимента. Спектры возбуждались линией излучения 532 нм твердотельного Nd:YAG лазера. При этом увеличивается интенсивность рассеяния и в спектре отсутствуют дополнительные «плазменные» линии. С другой стороны, $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$ попадает в полосы поглощения изучаемого кристалла [25] и происходит перегрев участка образца в шнуре лазера на 6 К. Сам образец

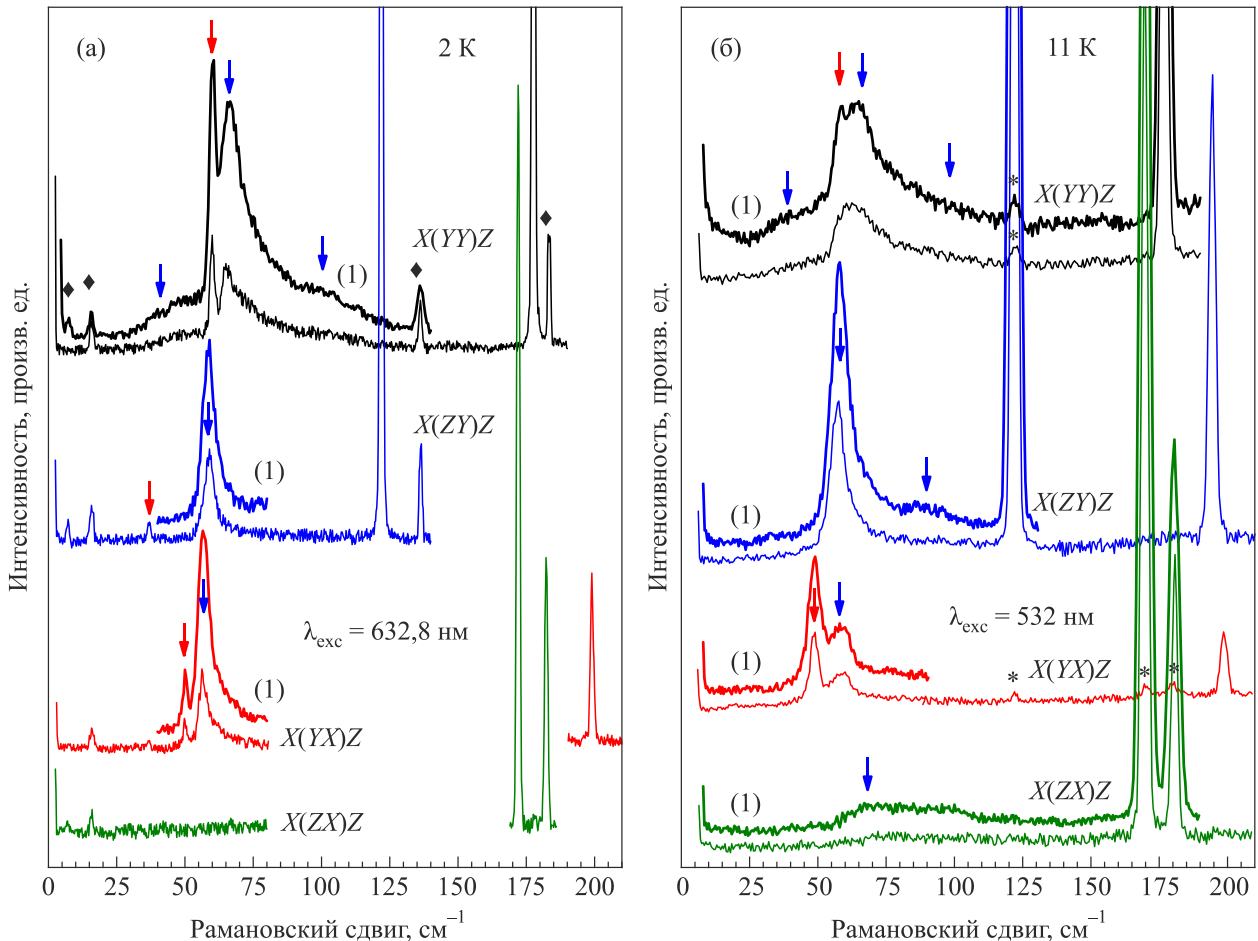


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Рамановские спектры в монокристалле LiNiPO_4 в различных геометриях рассеяния при: (а) $T = 2 \text{ К}$, $\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ нм}$, спектральное разрешение $1,2 \text{ см}^{-1}$, (1) — $2,4 \text{ см}^{-1}$; (б) $T = 11 \text{ К}$, $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$, спектральное разрешение $3,0 \text{ см}^{-1}$, (1) — $5,0 \text{ см}^{-1}$. Символом \blacklozenge отмечены линии, соответствующие свечению неона в газоразрядной трубке лазера. Символом * обозначены линии, проявляющиеся в спектре вследствие деполаризации. Красными стрелками показаны линии, соответствующие одномагннным возбуждениям, синими стрелками — полосы двухмагннного рассеяния.

находится в обменном газе, что позволяет проводить температурные измерения, начиная с температуры 5 К. Поэтому минимальная температура измерений в газовом криостате для данного образца составляла 11 К. Как видно на рис. 2(б), в спектрах наблюдаются практически все узкие линии и широкие полосы, которые наблюдались при 2 К в сверхтекучем гелии (рис. 2(а)). Исключение составляет линия одномагнитного возбуждения 36,8 см⁻¹, которая, скорее всего, значительно уширяется и при 11 К уже не наблюдается. Кроме этого, наблюдается перераспределение интенсивностей узких линий и широких полос в зависимости от длины волны возбуждения. Особенно это заметно на спектрах с YX поляризацией (рис. 2(а), (б)). Такое перераспределение интенсивности линий спектра может быть связано с резонансными условиями рассеяния.

На рис. 3 показано температурное поведение низкочастотных участков рамановских спектров в кристалле LiNiPO₄ для A_g (а), B_{1g} (б) и B_{3g} (в) мод. Как видно на рис. 3(а)–(в), при повышении температуры наблюдаемые полосы магнитного рассеяния уширяются и при 17–18 К их уже трудно разделить на составляющие компоненты. Для A_g симметрии (рис. 3(а)) спектр магнитных возбуждений постепенно трансформируется и выше T_N переходит в широкую полосу, центрированную на нулевой частоте. Подобная трансформация наблюдалась в соединениях TbFe₃(BO₃)₄ [27] и SmFe₃(BO₃)₄ [28], где структурированные полосы двухмагнитного рассеяния выше T_N превращались в центрированную на нулевой частоте полосу, которая сохранялась вплоть

до 300 К, т.е. ~ 8T_N. Для B_{1g} спектров (рис. 3(б)), где одномагнитное рассеяние более интенсивное, при 22 К магнитные возбуждения не наблюдаются. В то же время для B_{3g} спектров (рис. 3(в)) двухмагнитное рассеяние сохраняется выше T_N вплоть до 24 К, что связано с наличием короткодействующих магнитных корреляций.

Как видно на рис. 3(а)–(в), в исследуемом диапазоне находятся интенсивные фоновые линии. Для B_{1g} спектров (рис. 3(б)) одновременно с низкочастотным участком записывалась интенсивная фоновая линия, соответствующая B_{1g} моде с частотой 592,5 см⁻¹. По интенсивным фоновым линиям проводится контроль интенсивности спектра и, в случае необходимости, ее нормировка. Это может быть связано с разъюстировкой монохроматора из-за изменения температуры в течение рабочего дня, изменением мощности лазера, попаданием луча в другое место на образце. Обычно коррективировка интенсивности спектра, вызванная перечисленными выше причинами, не превышает 10%. В случае с LiNiPO₄ оказалось, что интенсивность фоновой линии, соответствующей B_{3g} моде 122,0 см⁻¹, имеет аномальное поведение при магнитном фазовом переходе (рис. 3(г)). Интенсивность этой линии ниже T_N резко возрастает, примерно в 1,7 раза (рис. 3(г)). Интенсивности фоновых линий A_g (175,5 см⁻¹) и B_{1g} (592,5 см⁻¹) также претерпевают небольшие изменения при магнитном фазовом переходе. Но в отличие от B_{3g} моды интенсивность указанных линий при переходе в магнитоупорядоченное состояние уменьшается. Такое необычное поведение интенсивностей фоновых линий в спектрах рассеяния

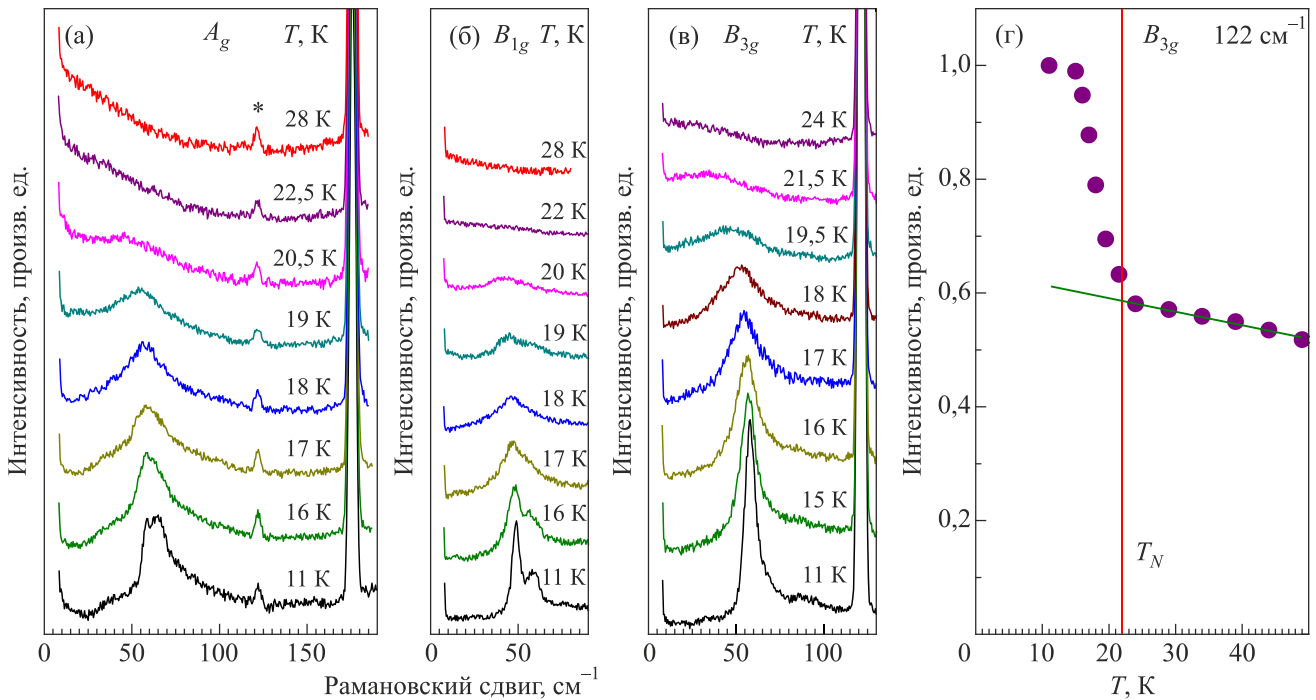


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Температурное поведение поляризованных рамановских спектров в кристалле LiNiPO₄ для A_g (а), B_{1g} (б), B_{3g} (в) мод и (г) — температурное поведение интенсивности B_{3g} фоновой моды 122 см⁻¹. λ_{exc} = 532 нм, спектральное разрешение 5,0 см⁻¹. Символом * обозначены линии, проявляющиеся в спектре вследствие деполяризации.

не наблюдалось при возбуждении гелий-неоновым лазером с длиной волны излучения 632,8 нм [22]. Для идентификации влияния магнитного фазового перехода на динамику остальных фононных линий в настоящей работе зарегистрированы спектры рассеяния во всех поляризациях в частотном диапазоне 5–1100 см^{-1} при 11 и 25 К. Обнаружено, что в геометрии рассеяния $X(ZY)Z$ для B_{3g} мод интенсивность всех фононных линий при переходе в магнитоупорядоченное состояние увеличивается примерно в 1,7 раза. На рис. 4(а) приведен участок спектра для этого случая. Аналогичная картина наблюдается для ZX спектров (B_{2g} моды). При этом интенсивность линий спектра рассеяния ниже T_N увеличивается примерно в 1,5 раза. В то же время интенсивность всех линий для YY (A_g моды) и YX (B_{1g} моды) спектров ниже T_N уменьшается на 25% и 20% соответственно. Таким образом, при направлении вектора \mathbf{E} падающей световой волны вдоль направления Z интенсивность спектра рассеяния ниже T_N возрастает, а при направлении вдоль Y падает.

Кроме изменения интенсивности линий спектра рассеяния при переходе в магнитоупорядоченное состояние, обнаружено смещение частот некоторых фононных мод в области внутренних колебаний иона PO_4^{3-} . Для A_g

моды 948,5 см^{-1} и B_{3g} моды 953,0 см^{-1} при повышении температуры происходит смещение частот в высокочастотную область на 0,6 и 0,8 см^{-1} соответственно. Указанные смещения наблюдаются и в случае возбуждения спектров лазером с длиной волны излучения 532 нм, и при 632,8 нм. Для наглядности на рис. 4(б) приведены рамановские спектры, полученные при возбуждении 632,8 нм, которые были записаны с более высоким спектральным разрешением 2,4 см^{-1} . Как видно, две более высокочастотные A_g моды (1011,5 и 1074,5 см^{-1}) не меняют своего частотного положения, а мода 948,5 см^{-1} смещается в высокочастотную область выше T_N . На вставке рис. 4(б) приведены участки спектров в растянутом частотном масштабе для линий, которые испытывают смещение при T_N . Для ряда других линий спектра в области 600 см^{-1} и в области внешних колебаний также наблюдаются незначительные смещения частот в пределах 0,1–0,2 см^{-1} , но такие изменения меньше точности определения их частотного положения.

На рис. 5(а)–(г) приведены примеры аппроксимации спектра набором различных линий. Как отмечалось выше, узкие, даже при 2 К, линии, полуширина которых примерно равна полуширине аппаратной функции, соответствуют одномагнетонным возбуждениям (красные

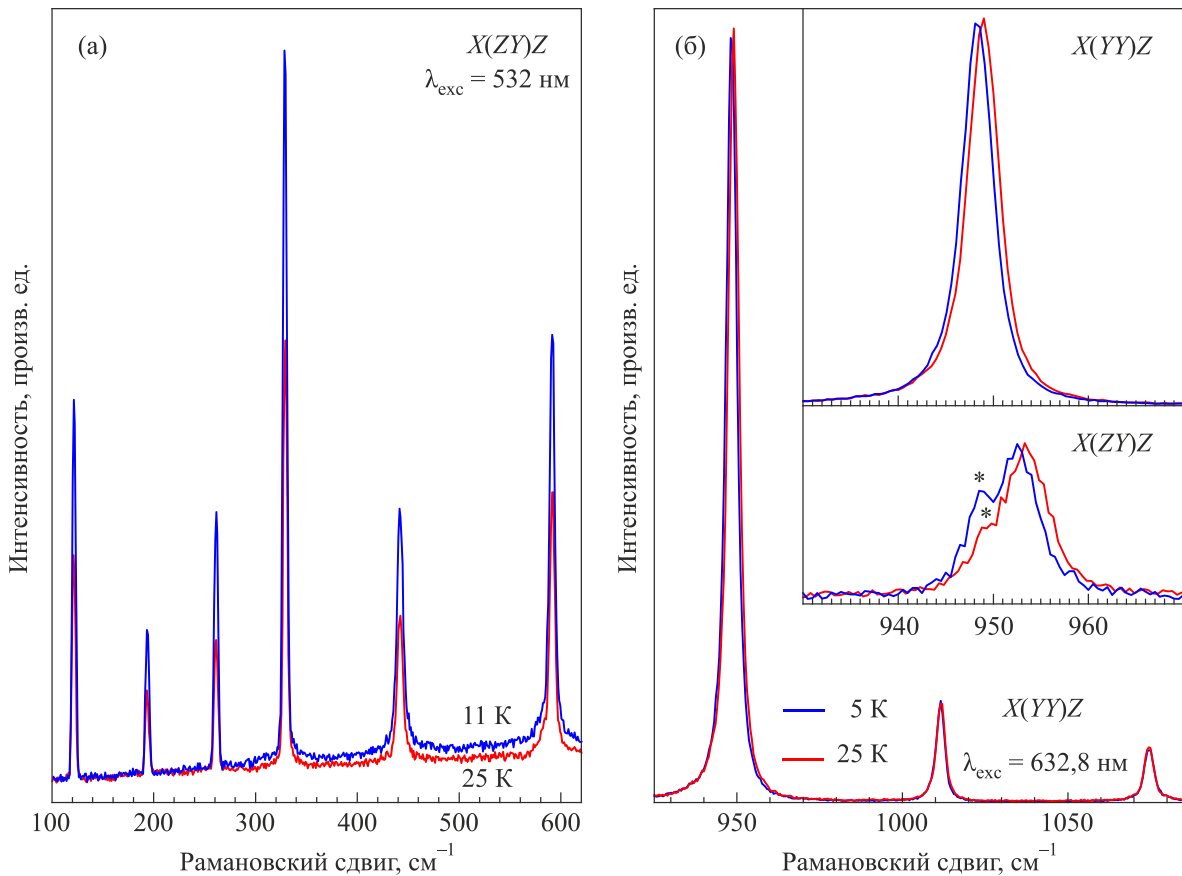


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Рамановские спектры в монокристалле LiNiPO_4 при температурах выше и ниже T_N в геометрии рассеяния: (а) — $X(ZY)Z$, $\lambda_{\text{exc}} = 532$ нм, спектральное разрешение 5,0 см^{-1} ; (б) — $X(YY)Z$ и $X(ZY)Z$, $\lambda_{\text{exc}} = 632,8$ нм, спектральное разрешение 2,4 см^{-1} . Символом * обозначены линии, проявляющиеся в спектре вследствие деполаризации.

стрелки на рис. 5(а), (б)). Для описания аппаратной функции использован контур, который описывался функцией Гаусса. Остальные широкие асимметричные полосы, полуширина которых в несколько раз превышает полуширину аппаратной функции, соответствуют двухмагنونным возбуждениям. Синими стрелками отмечена удвоенная энергия магнонов на границе зоны Бриллюэна.

Для спектров с *Y**Y* компонентой рассеяния (*A_g* моды) сложная форма двухмагنونного рассеяния разделена на три компоненты. Такое разделение для сложного двухмагنونного рассеяния весьма условно, но оно основано на том, что низкочастотная и высокочастотная полосы (рис. 5(а)) не наблюдаются в остальных спектрах (рис. 5(б), (в)). При использовании для возбуждения спектров рассеяния лазера с длиной волны излучения 532 нм в *Z**Y* спектрах (*B_{3g}* моды) четко проявляется более высокочастотная полоса в спектре двухмагنونных возбуждений (рис. 5(г)).

На рис. 5(д) приведен вклад двухмагنونного рассеяния, выделенный из *Y**Y* спектров (красная кривая), и сумма вкладов по всем поляризациям (синяя кривая), в которых наблюдается двухмагنونное рассеяние. На рис. 5(е) для сравнения показана рассчитанная плотность двухмагنونных состояний [23]. Как видно на рис. 5(д) и (е), в приведенных спектрах наблюдается хорошее совпа-

дение и диапазона, и формы структурированной полосы с двумя максимумами полученных в настоящей работе экспериментальных результатов с расчетной кривой [23].

4. Обсуждение

Согласно опубликованным нейтронографическим данным [11], в центре зоны Бриллюэна наблюдаются две магнонные ветки с энергиями 2,1 мэВ (16,5 см⁻¹) и 4,5 мэВ (36,3 см⁻¹). В рамках модели среднего поля предсказано появление четырех магнонных мод для четырехподрешеточной системы [23]. Все они обнаружены в терагерцевых спектрах ИК поглощения в нулевом поле (при 3,5 К) и обозначены в [23] как $\nu_1 = 16,1 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 36,3 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 48,4 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_5 = 56,5 \text{ см}^{-1}$. В работе [23] изучена зависимость частотного положения обнаруженных магнитных возбуждений от напряженности приложенного магнитного поля. Согласно правилам отбора, ν_1 , ν_2 и ν_3 относятся к магнитодипольным активным магнонам, а их частотно-полевая зависимость хорошо воспроизводится моделью среднего поля [23]. Однако модель воспроизводит только энергию магнона ν_5 , а не интенсивность. Следуя поляризационным правилам, это возбуждение отнесено к электромагнону [23].

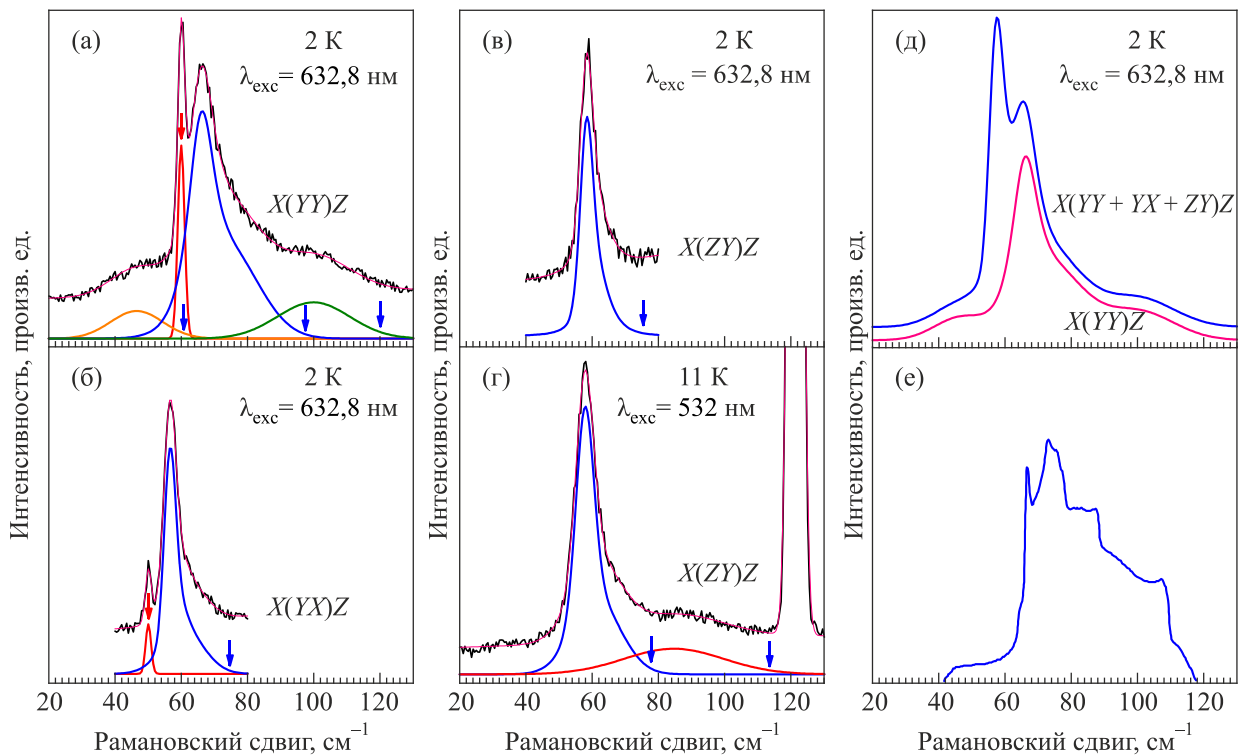


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Примеры выделения из рамановского спектра одномагнонных возбуждений (красные стрелки) и полос двухмагنونного рассеяния (синими стрелками указана предполагаемая удвоенная энергия на границе зоны Бриллюэна) для геометрий рассеяния: (а) — *X*(*Y**Y*)*Z*, $\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ нм}$, (б) — *X*(*Y**X*)*Z*, $\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ нм}$, (в) — *X*(*Z**Y*)*Z*, $\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ нм}$; (г) — *X*(*Z**Y*)*Z*, $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$. (д) — спектр двухмагнонных возбуждений, выделенный из спектра *X*(*Y**Y*)*Z* (красная кривая), и сумма аналогичных кривых по всем поляризациям (синяя кривая); (е) — теоретически рассчитанная плотность двухмагнонных состояний, взятая из работы [23].

В спектрах рамановского рассеяния света из четырех ожидаемых одномагнных мод наблюдаются три: 36,8, 49,9, 59,8 см^{-1} . Недостающая мода с энергией 16,5 см^{-1} при 2 К и при возбуждении лазерной линией 632,8 нм, возможно, маскируется линией свечения плазмы разряда He–Ne лазера (16,0 см^{-1}) или имеет небольшую интенсивность (рис. 2(а)). При использовании лазера 532 нм за счет перегрева минимальная температура составляет 11 К. При 11 К линия, соответствующая этой моде, может быть уширена и не наблюдается в спектрах. В частности, мода 36,8 см^{-1} при 2 К наблюдается, а при 11 К уже не наблюдается (рис. 2(а), (б)).

Согласно нейтронографическим данным [11], на границе зоны Бриллюэна в зависимости от направления энергия магнных ветвей имеет значения: (0,1,0) 3,8 мэВ (30,6 см^{-1}), (1,1,0) 6,1 мэВ (49,2 см^{-1}) и (0,1,1) 7,0 мэВ (56,4 см^{-1}). Таким образом, двухмагнные полосы должны развиваться ниже энергий ~ 61 , ~ 98 и $\sim 113 \text{ см}^{-1}$. В полученных в настоящей работе рамановских спектрах наблюдаются полосы ниже ~ 61 , ~ 97 , $\sim 120 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5(а)) и ниже $\sim 113 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5(г)), которые можно связать с двухмагнными возбуждениями. Кроме этого, наблюдаются двухмагнные полосы, верхняя граница энергий которых находится в области $\sim 76 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5(б)–(г)). Это связано с особенностями плотности состояний магнных ветвей в произвольных направлениях, например между (0,1,0) и (1,1,0) или (0,1,1).

На рис. 5(е) показана теоретически рассчитанная плотность двухмагнных состояний [23], а на рис. 5(д) приведена выделенная из спектров рассеяния по всем поляризациям сумма вкладов двухмагнного рассеяния. Как видно на рис. 5(д) и (е), в рамановских спектрах наблюдается хорошее совпадение формы теоретически рассчитанного и экспериментально полученного контура двухмагнного рассеяния. Кроме этого, структура двухмагнного рассеяния, состоящая из малоинтенсивного низкочастотного крыла, двух максимумов и спадающего к $\sim 118 \text{ см}^{-1}$ высокочастотного крыла (рис. 5(д), (е)), также указывает на хорошее совпадение между экспериментальными и теоретическими результатами. Небольшие различия, возможно, связаны с влиянием температуры, так как расчеты, как правило, выполняются для нулевой температуры.

В работе [23], кроме описанных выше, наблюдаются линии поглощения ν_4 (54,8 см^{-1}), ν_6 (66,4 см^{-1}) и полоса ν_7 (60–120 см^{-1}), которые, по мнению авторов, не могут быть описаны в рамках модели среднего поля с четырьмя подрешетками. Сверхслабую моду ν_4 они относят к МЭ спиновому возбуждению. Мода ν_6 представляет собой МЭ двухмагнное возбуждение, а ν_7 — двухмагнная полоса возбуждения [23].

В полученных в настоящей работе рамановских спектрах, на полосе двухмагнного рассеяния в $Y\bar{Y}$ поляризации, наблюдается широкий пик с максимумом

66,5 см^{-1} (рис. 2(а)). Возможно, это возбуждение соответствует ν_6 (66,4 см^{-1}) в спектре поглощения, приведенном в [23]. В спектрах с $Y\bar{X}$ компонентой тензора рассеяния наблюдается близкая по энергии к ν_4 широкая асимметричная линия (56,5 см^{-1}), которая на основании проведенного анализа полуширины отнесена нами к двухмагнному рассеянию. Совсем не обязательно, чтобы все линии в спектрах поглощения наблюдались в спектре рассеяния и наоборот. Это связано с различными интенсивностями линий в этих экспериментах. В частности, самая интенсивная линия в спектрах поглощения в терагерцевом диапазоне ν_2 (36,2 см^{-1}) [23] в рамановских спектрах, приведенных на рис. 2(а), имеет наименьшую интенсивность при 2 К (рис. 2(а)), а при 11 К вообще не наблюдается (рис. 2(б)). Обратная ситуация для ν_3 (48,4 см^{-1}) [23]: в спектрах поглощения ее интенсивность минимальна, а в рамановских спектрах, при возбуждении рассеяния линией 532 нм, она максимальна.

В рамановских спектрах в работе [24] обнаружены одномагнное рассеяние с энергией 37 см^{-1} и широкая полоса двухмагнного рассеяния с максимумом на 65 см^{-1} . Кроме этого, полосу с максимумом на 58 см^{-1} авторы [24] не смогли отнести ни к одномагнному, ни к двухмагнному рассеянию. Согласно проведенному анализу полуширин линий в спектрах, зарегистрированных при 2 К (рис. 2(а)), и температурному ходу (рис. 3(в)), в настоящей работе эта полоса, которая наблюдается только в $Z\bar{Y}$ спектрах, была отнесена к двухмагнному рассеянию. Наблюдение этой полосы не только в $Z\bar{Y}$, но и в $Y\bar{Y}$ и $Z\bar{Z}$ спектрах [24] может быть следствием деполяризации, связанной или с большой апертурой собираемых лучей, или с неточной ориентацией образца.

Как отмечалось ранее, при переходе в магнитоупорядоченное состояние в LiNiPO_4 наблюдается смещение в низкочастотную область частот двухфоонных мод в области внутренних колебаний иона PO_4^{3-} (рис. 4(б)). Параметры решетки при 300 К: $a = 10,032 \text{ \AA}$, $b = 5,854 \text{ \AA}$, $c = 4,677 \text{ \AA}$ [6], а при $T < T_N$: $a = 10,02 \text{ \AA}$, $b = 5,83 \text{ \AA}$, $c = 4,66 \text{ \AA}$ [12]. Видно, что ниже T_N параметры a , b , c и объем элементарной ячейки уменьшаются. Такое изменение объема, по всей видимости, связано с магнитоупорядочением. Удивительным является то, что в этом случае частоты смещаются в низкочастотную область при понижении температуры ниже T_N . Как правило, к изменению объема элементарной ячейки более чувствительны низкочастотные внешние колебания. В данном случае небольшие изменения частот некоторых фоонных мод в низкочастотной области и в области 400 и 600 см^{-1} находятся за пределами точности определения частот и в данной работе не обсуждаются.

В кристалле LiNiPO_4 ниже T_N обнаружено изменение интенсивностей спектров рассеяния в зависимости от поляризации падающего света (рис. 3(г), 4(а)). При этом при направлении вектора \mathbf{E} падающей световой

волны вдоль направления Z интенсивность спектра рассеяния ниже T_N возрастает, а при направлении вдоль Y падает. Такое изменение интенсивности спектров рассеяния может указывать на смещения полос поглощения иона Ni²⁺ при магнитном упорядочении в области линии возбуждения 532 нм. При понижении температуры и уменьшении ширины линий поглощения может происходить изменение интенсивности спектров рассеяния. В случае изменения интенсивности наблюдается с разным знаком в зависимости от поляризации падающего света и происходит в узком температурном диапазоне ~ 7 К (рис. 3(г)) ниже T_N . Дальнейшее исследование спектров поглощения иона Ni²⁺ в монокристалле LiNiPO₄ в видимой области при магнитном упорядочении позволит подтвердить предположение о смещении полос поглощения ниже T_N .

5. Заключение

В монокристалле LiNiPO₄ изучена температурная эволюция спектров рамановского рассеяния света в области перехода в магнитоупорядоченное состояние. Впервые при 2 К проведено разделение спектров рассеяния на одномагнитные возбуждения и полосы, связанные с двухмагнитным рассеянием. Энергия обнаруженных одномагнитных возбуждений согласуется с данными по измерениям, полученным из спектров пропускания в ближней ИК области. Форма полосы двухмагнитного рассеяния хорошо совпадает с расчетными данными для плотности двухмагнитных состояний из работы [23].

В данном кристалле обнаружено смещение некоторых фоновых линий при переходе в магнитоупорядоченное состояние, что указывает на заметное взаимодействие решеточной и магнитной подсистем.

При использовании линии возбуждения 532 нм в кристалле LiNiPO₄ ниже T_N обнаружено изменение интенсивностей фоновых спектров рассеяния в зависимости от поляризации падающего света. Такое изменение может быть следствием смещения полос поглощения иона Ni²⁺ в области 532 нм при магнитном упорядочении. Такое смещение свидетельствует о существенном взаимодействии электронной и магнитной подсистем в изучаемом кристалле.

1. M. Mercier, J. Gareyte, and E.F. Bertaut, *C. R. Acad. Sci. Paris B* **264**, 979 (1967).
2. J.-P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 147 (1994).
3. S. Lewińska, A. Szewczyk, M.U. Gutowska, J. Wieckowski, R. Puzniak, R. Diduszko, A. Reszka, B.J. Kowalski, Yu. Kharchenko, and J. Molenda, *Phys. Rev. B* **99**, 214440 (2019).
4. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, and J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1188 (1997).

5. O.G. Moreno, A.A. Vega, J.G. Jaca, J.M.G. Amores, M.L. Sanjuan, and U. Amador, *Chem. Mater.* **13**, 1570 (2001).
6. I. Abrahams and K.S. Easson, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun. C* **49**, 925 (1993).
7. S.A. Warda and S.-L. Lee, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **212**, 319 (1997).
8. D. Vaknin, J.L. Zarestky, J.E. Ostenson, B.C. Chakoumakos, A. Goni, P.J. Pagliuso, T. Rojo, and G.E. Barberis, *Phys. Rev. B* **60**, 1100 (1999).
9. D. Vaknin, J.L. Zarestky, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207201 (2004).
10. J. Li, Thomas B.S. Jensen, Niels H. Andersen, J.L. Zarestky, R.W. McCallum, J.-H. Chung, J.W. Lynn, and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **79**, 174435 (2009).
11. T.B.S. Jensen, N.B. Christensen, M. Kenzelmann, H.M. Rønnow, C. Niedermayer, N.H. Andersen, K. Lefmann, M. Jiménez-Ruiz, F. Demmel, J. Li, J.L. Zarestky, and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **79**, 092413 (2009).
12. T.B.S. Jensen, N.B. Christensen, M. Kenzelmann, H.M. Rønnow, C. Niedermayer, N.H. Andersen, K. Lefmann, J. Schefer, M. v. Zimmermann, J. Li, J.L. Zarestky, and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **79**, 092412 (2009).
13. R. Toft-Petersen, J. Jensen, T.B.S. Jensen, N.H. Andersen, N.B. Christensen, C. Niedermayer, M. Kenzelmann, M. Skoulatos, M.D. Le, K. Lefmann, S.R. Hansen, J. Li, J.L. Zarestky, and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **84**, 054408 (2011).
14. Y.N. Kharchenko, N.F. Kharchenko, M. Baran, and R. Szymczak, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 774 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 579 (2003)].
15. Ю.Н. Харченко, О.В. Милославская, Н.Ф. Харченко, *ФНТ* **40**, 1317 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 1029 (2014)].
16. V. Khurstlyov, V. Savitsky, and N. Kharchenko, *Czech. J. Phys.* **54**, 27 (2004).
17. В.М. Хрусталёв, В.Н. Савицкий, Н.Ф. Харченко, *ФНТ* **42**, 1438 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 1126 (2016)].
18. J.-P. Rivera, *The European Phys. J. B* **71**, 299 (2009).
19. R. Toft-Petersen, E. Fogh, T. Kihara, J. Jensen, K. Fritsch, J. Lee, G.E. Granroth, M.B. Stone, D. Vaknin, H. Nojiri, and N.B. Christensen, *Phys. Rev. B* **95**, 064421 (2017).
20. E. Fogh, T. Kihara, R. Toft-Petersen, M. Bartkowiak, Y. Narumi, O. Prokhnenko, A. Miyake, M. Tokunaga, K. Oikawa, M.K. Sørensen, J.C. Dyrnum, H. Grimmer, H. Nojiri, and N.B. Christensen, *Phys. Rev. B* **101**, 024403 (2020).
21. V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, V.S. Kurnosov, A.V. Peschanskii, V.V. Eremenko, S. Gentil, and J.-P. Rivera, *Fiz. Nizk. Temp.* **25**, 1107 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 829 (1999)].
22. V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, V.S. Kurnosov, A.V. Peschanskii, A.V. Yeremenko, H. Schmid, J.-P. Rivera, and S. Gentil, *Fiz. Nizk. Temp.* **28**, 288 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 203 (2002)].
23. L. Peedu, V. Kocsis, D. Szaller, J. Viirik, U. Nagel, T. Rößm, D.G. Farkas, S. Bordács, D.L. Kamenskyi, U. Zeitler, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, Y. Tokura, and I. Kézsmárki, *Phys. Rev. B* **100**, 024406 (2019).
24. D. Rigitano, D. Vaknin, G.E. Barberis, and E. Granado, *Phys. Rev. B* **101**, 024417 (2020).

25. A. Belletti, R. Borromei, R. Cammi, and E. Cavalli, *Phys. Status Solidi B* **163**, 281 (1991).
26. А. Пуле, Ж.-П. Матъе, *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)].
27. 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)].
28. А.В. Песчанский, В.И. Фомин, И.А. Гудим, *ФНТ* **42**, 607 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 475 (2016)].

Раманівське розсіювання світла при магнітному фазовому переході в монокристалі LiNiPO₄

О.В. Песчанський

Досліджено температурну еволюцію спектрів раманівського розсіювання світла в монокристалі LiNiPO₄ в області 2–25 К, яка включає фазовий перехід в магнітопорядкований стан. Вперше в раманівських спектрах зроблено поділ магнітного внеску на одномагнітні та двомагнітні збудження при 2 К. Значення енергій виявлених одномагнітних збуджень добре узгоджується з даними, раніше отриманими зі спектрів пропускання в близькій ІЧ області. Форма смуги двомагнітного розсіювання добре узгоджується з літературними розрахунковими даними для щільності двомагнітних станів. Виявлено зміщення деяких фононних ліній при переході в магнітопорядкований стан, що вказує на значну магнітон-фононну взаємодію. Виявлено зміну інтенсивностей спектрів розсіювання нижче T_N в залежності від поляризації світла, що падає. Вважається, що даний ефект пов'язано зі зміщенням смуг поглинання іона Ni²⁺ при магнітному впорядкуванні в області лінії збудження 532 нм. Це вказує на істотну взаємодію електронної та магнітної підсистем в кристалі, що вивчається.

Ключові слова: раманівська спектроскопія, магнітний фазовий перехід, одномагнітне розсіювання, двомагнітне розсіювання, LiNiPO₄.

Raman scattering at the magnetic phase transition in a LiNiPO₄ single crystal

A.V. Peschanskii

The temperature evolution of Raman scattering in a LiNiPO₄ single crystal was studied near the phase transition to a magnetically ordered in the range of 2–25 K. For the first time, in the Raman spectra, the magnetic contribution was divided into single-magnon and two-magnon excitations revealed at 2 K. The energies of the detected single-magnon excitations are in good agreement with the data previously obtained from transmission IR spectra. The shape of the two-magnon scattering band is in good accordance with published data for the two-magnon density of states. We observed a red shift of a number of phonon lines upon transition to a magnetically ordered state. This fact is explained by the significant magnon-phonon interaction. We have revealed the change in the intensities of Raman spectra below T_N depending on the polarization of the excited light. We suppose that this effect is associated with a shift of the Ni²⁺ absorption bands in the region of the 532 nm excitation line as a result of magnetic ordering. This indicates a significant interaction of the electronic and magnetic subsystems in the studied crystal.

Keywords: Raman spectroscopy, magnetic phase transition, single-magnon scattering, two-magnon scattering, LiNiPO₄.