

ИК активные колебания кристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$

М.И. Пащенко, В.А. Бедарев, В.И. Кутько

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

Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, 660036, Россия

Статья поступила в редакцию 18 декабря 2009 г.

Измерены ИК спектры отражения кристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в спектральном диапазоне 200–2000 см^{-1} в поляризации $E \perp c$ при температурах 10 и 300 К. Проанализирован полученный спектр отражения и дана его интерпретация в рамках внутренних колебаний ионных комплексов BO_3^{3-} , FeO_6^{9-} и TbO_6^{9-} кристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$. В исследуемом спектральном диапазоне расщепление Давыдова на внутренних колебательных модах при структурном фазовом переходе, который сопровождается мультипликацией элементарной ячейки, не наблюдалось. Это связывается с локализацией колебаний ионных комплексов BO_3^{3-} , FeO_6^{9-} и TbO_6^{9-} кристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Виміряно ІЧ спектри відбивання кристалу $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в спектральному діапазоні 200–2000 см^{-1} в поляризації $E \perp c$, при температурах 10 та 300 К. Проаналізовано отриманий спектр відбиття і дано його інтерпретацію у рамках внутрішніх коливань іонних комплексів BO_3^{3-} , FeO_6^{9-} та TbO_6^{9-} кристалу $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$. У досліджуваному спектральному діапазоні розщеплення Давидова на внутрішніх коливальних модах при структурному фазовому переході, який супроводжується мультиплікацією елементарної комірки кристалу, не спостерігалось. Це пов'язується з локалізацією коливань іонних комплексів BO_3^{3-} , FeO_6^{9-} та TbO_6^{9-} кристалу $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

PACS: 63.20.–e Фононы в кристаллической решетке.

Ключевые слова: ферробораты, колебательный спектр, структурные фазовые переходы, расщепление Давыдова.

Введение

Тригональные редкоземельные бораты с общей формулой $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$, где R — редкоземельный ион, а $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}$, представляют интерес как лазерные материалы, а также как материалы, которые могут использоваться в магнитооптических устройствах. Интерес к исследованию семейства ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вызван особенностями формирования их магнитной структуры, которая определяется взаимодействием редкоземельных ионов с ионами железа. Магнитные свойства ферроборатов зависят от магнитного иона. Значительная спин-орбитальная связь в редкоземельных ионах должна приводить к взаимодействию магнитных возбуждений и колебаний кристаллической решетки. Связь магнитных возбуждений и ИК активных колебательных мод определяет магнитоэлектрические свойства данных материалов. Ферробораты, где эта

связь достаточна большая, проявляют себя как мультиферроики [1,2]. Для выяснения величины и механизмов магнитоэлектрической связи необходимо знать структуру ИК активного колебательного спектра кристаллов и механизмы его формирования. В данной работе проведены исследования ИК активных колебательных спектров одного из представителей серии редкоземельных ферроборатов — кристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Экспериментальные результаты

Монокристалл $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ выращивался в платиновых тиглях из расплава на затравке [3]. Полученный монокристалл затем вырезался в виде пластинки размером $1 \times 4 \times 5$ мм, поверхность которой перпендикулярна тригональной оси c . Измерения спектров отражения проведены на дифракционном ИК спектрометре в интервале энергий 200–2000 см^{-1} . Образец помещался

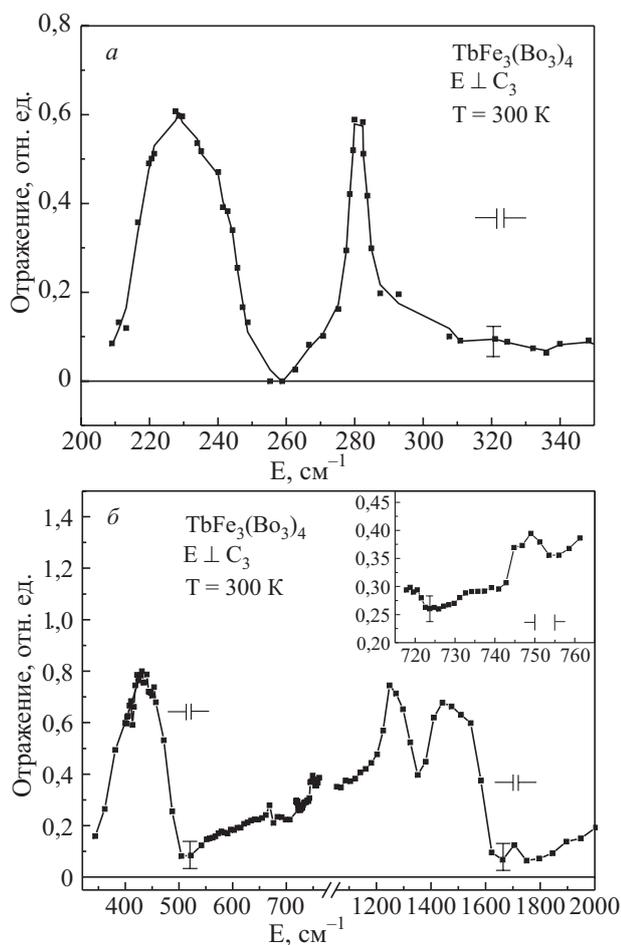


Рис. 1. Спектр отражения при $T = 300$ К в поляризации $E \perp C_3$, участок спектра от 200 до 350 см^{-1} (а), а участок спектра от 350 до 2000 см^{-1} (б).

в вакуумной части криостата. Инфракрасное излучение попадало в криостат через окно из монокристалла CsI. Полученные величины отражения от кристалла TbFe₃(BO₃)₄ нормировались на величины отражения от алюминиевого зеркала. На рис. 1 представлены спектры отражения, измеренные при комнатной температуре, в поляризации $E \perp C_3$. Как видно на рис. 1, б, в спектре отражения в области энергий 1200–1800 см^{-1} наблюдаются две широкие полосы отражения с максимумами 1250 и 1450 см^{-1} и слабая полоса с максимумом 1700 см^{-1} . В области 600–800 см^{-1} находятся четыре слабые полосы отражения с максимумами 670, 720, 733 и 750 см^{-1} . Кроме того, в области 200–500 см^{-1} наблюдается широкая полоса с максимумом 430 см^{-1} и две достаточно узких полосы с максимумами 280 и 225 см^{-1} .

При понижении температуры до 10 К полосы отражения спектра не претерпевают существенных изменений (рис. 2).

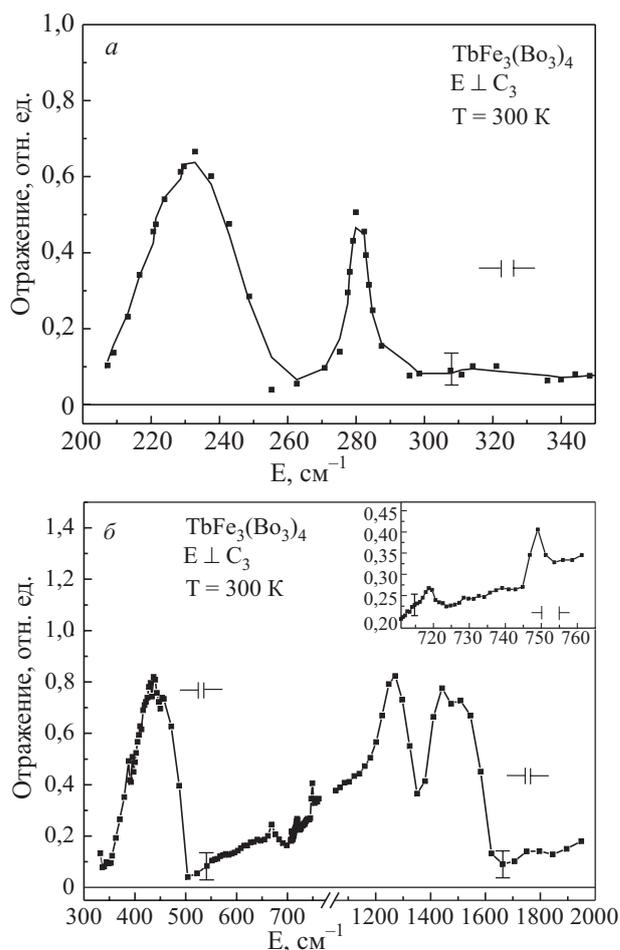


Рис. 2. Спектр отражения при температуре 10 К в поляризации $E \perp C_3$, участок спектра от 200 до 350 см^{-1} (а), участок спектра от 350 до 2000 см^{-1} (б).

Обсуждение экспериментальных результатов

При высоких температурах редкоземельные ферробораты имеют тригональную симметрию минерала хантита CaMg₃(CO₃)₄, которая принадлежит к пространственной группе $D_3^7(R32)$ с тремя молекулами в элементарной ячейке [4]. Параметры кристаллической решетки TbFe₃(BO₃)₄ равны: $a = 9,552 \text{ \AA}$, $c = 7,573 \text{ \AA}$. Следует подчеркнуть, что примитивная ячейка содержит одну молекулу вещества, и для расчета колебательного спектра необходимо брать объем примитивной ячейки.

В ферроборатах с редкоземельными ионами от Eu до Yb при низких температурах происходит структурный фазовый переход первого рода [5,6]. Фазовый переход сопровождается понижением симметрии $R32 \rightarrow P3_12_1$. В кристалле TbFe₃(BO₃)₄ подобный фазовый переход происходит при температуре 196 К [5]. Если предположить, что понижение симметрии в тербиевом ферроборате при структурном фазовом переходе точно такое же, как в других ферроборатах, то симметрия кристалла TbFe₃(BO₃)₄ в низкотемпературной фазе будет $P3_12_1$, а

элементарная ячейка содержит три формульные единицы и совпадает с примитивной. В результате фазового перехода объем примитивной ячейки увеличивается.

Основным структурным элементом в редкоземельных ферроборатах являются направленные по оси c спиральные цепочки, составленные из октаэдров FeO_6 (рис. 3). Три такие цепочки связаны между собой треугольными призмами RO_6 , а равносторонние треугольники VO_3 дополняют эту связь. Кроме того, призмы RO_6 и октаэдры FeO_6 связаны между собой равнобедренными треугольниками VO_3 . После структурного фазового перехода одна из цепочек железа смещается вдоль оси c по отношению к другим цепочкам [7]. Изменения в относительном расположении цепочек ионов железа приводят к нарушению эквивалентности соседних цепочек железа и понижению симметрии кристалла. В низкотемпературной фазе в элементарной ячейке появляются два кристаллографически неэквивалентных иона железа. Кроме того, понижается локальная симметрия редкоземельного иона от D_3 в высокотемпературной фазе до C_2 в низкотемпературной. Как указывалось выше, структурный фазовый переход происходит с мультипликацией примитивной ячейки кристалла. Увеличение объема сопровождается удвоением параметра ячейки в направлении, перпендикулярном тригональной оси c .

Ранее проведенные исследования и анализ спектров рамановского рассеяния монокристаллов ферроборатов [7,8] показали, что наблюдаемые при комнатной температуре моды соответствуют тригональной структуре, принадлежащей к пространственной группе D_3^7 с одной молекулой в примитивной ячейке. В примитивной ячейке содержится 20 ионов, при этом должно наблюдаться 60 нормальных колебательных мод. Вектор механических смещений раскладывается по неприводимым представлениям фактор-группы кристалла по следующей схеме:

$$\Gamma = 7A_1 + 13A_2 + 20E.$$

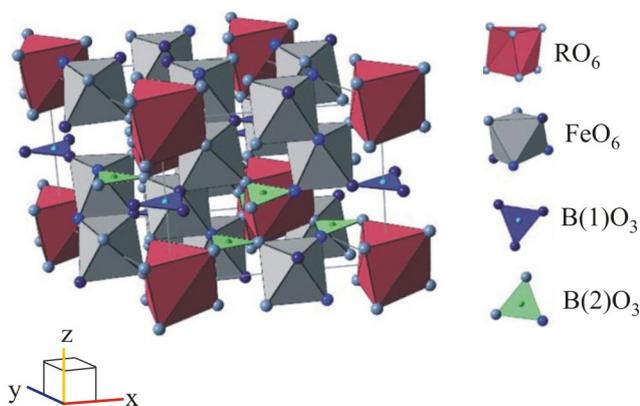


Рис. 3. Кристаллическая структура $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Здесь невырожденная A_2 и двукратно вырожденная E -моды являются акустическими, а остальные — оптическими модами. Из них 7 невырожденных мод симметрии A_1 являются рамановски активными, а 12 мод симметрии A_2 и 19 двукратновырожденных мод симметрии E должны наблюдаться и в рамановских, и в ИК спектрах.

Как указывалось выше, ИК спектр кристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ практически не меняется при понижении температуры от 300 до 10 К. Поэтому можно предположить, что этот спектр определяется в основном внутренними колебаниями комплексов VO_3^{3-} , FeO_6^{9-} и TbO_6^{9-} . Причина локализации внутренних колебательных мод может быть связана с сильной пространственной удаленностью центров этих комплексов друг от друга в кристаллической структуре ферробората (рис. 3). Исходя из изложенного выше, попытаемся проанализировать полученные экспериментальные данные в предположении, что высокочастотный колебательный спектр кристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ формируется внутренними колебаниями окисных комплексов VO_3^{3-} , FeO_6^{9-} и TbO_6^{9-} , а низкочастотный — внешними решеточными колебаниями. Приведенные массы комплексов VO_3^{3-} , FeO_6^{9-} и TbO_6^{9-} соотносятся как 1:4:6 соответственно. Поэтому внутренние колебания VO_3^{3-} имеют самые высокие частоты, так как комплекс VO_3^{3-} имеет значительно меньшую приведенную массу, чем комплексы и TbO_6^{9-} , а силовые постоянные примерно равны, поскольку степень окисления всех комплексов одинакова. Очевидно, что самая тяжелая молекула TbO_6^{9-} будет иметь и самую низкую частоту среди этих комплексов.

В высокотемпературной области в ферроборате $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ имеются два кристаллографически неэквивалентных комплекса VO_3^{3-} с различной локальной симметрией. В элементарной ячейке содержится один такой комплекс в виде равностороннего треугольника с локальной симметрией D_3 и три эквивалентных комплекса в виде равнобедренных треугольников с локальной симметрией C_2 . Таким образом, согласно анализу, приведенному в работе [7], в спектрах данных соединений в высокотемпературной фазе должны наблюдаться четыре внутренних колебательных моды симметрии E тригональных комплексов VO_3^{3-} с локальной симметрией D_3 , а также 12 колебательных мод трех эквивалентных комплексов VO_3^{3-} с локальной симметрией C_2 без учета расщепления Давыдова. В ИК спектрах для тригональных комплексов VO_3^{3-} с локальной симметрией D_3 разрешены только три внутренних колебательных моды симметрии E . Среди них вращательная мода будет лежать в области низких частот, выходящих за рамки диапазона частот, исследованного в данной работе. Для комплексов VO_3^{3-} с локальной симметрией C_2 также могут наблюдаться три внутренние колебательные моды с симметрией E . Две

из этих мод расщеплены на дублеты вследствие низкой локальной симметрии. А еще одна вращательная низкочастотная мода, как в предыдущем случае, в исследованном диапазоне частот наблюдаться не может.

Таким образом, в данном эксперименте можно наблюдать две внутренние колебательные моды симметрии E тригональных комплексов VO_3^{3-} с локальной симметрией D_3 и четыре внутренние колебательные моды трех эквивалентных комплексов VO_3^{3-} с локальной симметрией C_2 .

Молекулы FeO_6^{9-} также обладают локальной симметрией C_2 . В свободном состоянии они имеют две моды, активные в ИК области спектра. В кристалле эти моды должны быть расщеплены на дублеты. Комплексы TbO_6^{9-} имеют локальную симметрию D_3 , и у них в ИК спектре могут наблюдаться две колебательных моды. Таким образом, в колебательном спектре кристалла $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ без учета расщепления Давыдова должны наблюдаться двенадцать внутренних колебательных мод комплексов VO_3^{3-} , FeO_6^{9-} и TbO_6^{9-} .

Учитывая изложенное выше, проинтерпретируем колебательный спектр кристалла $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в высокотемпературной фазе. Плоская молекула VO_3^{3-} в свободном состоянии имеет следующие частоты: $\nu_1(A_1) = 1060 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(A_2) = 648\text{--}668 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3(E) = 1428\text{--}1490 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4(E) = 545\text{--}606 \text{ см}^{-1}$ [9]. Колебания ν_3 и ν_4 активны в ИК спектре. Колебание ν_3 является валентным, а ν_4 — деформационным, и для них наблюдается следующая общая закономерность. Поскольку силы осцилляторов валентных колебаний существенно больше сил осцилляторов деформационных колебаний молекул, то в спектре отражения валентные колебания имеют большую интенсивность. Следовательно, наблюдаемые нами две интенсивные полосы отражения с энергиями максимумов 1250 и 1450 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями ν_3 молекул VO_3^{3-} с локальной симметрией D_3 и C_2 соответственно. Полоса с частотой 1450 см^{-1} имеет дублетную структуру (рис. 1,б), что, по-видимому, является следствием ее расщепления из-за низкой локальной симметрии VO_3^{3-} (C_2). Слабые полосы отражения в диапазоне энергий $650\text{--}750 \text{ см}^{-1}$ связаны с деформационными колебаниями ν_4 молекул VO_3^{3-} (рис. 1,б). При этом полосу отражения с максимумом 750 см^{-1} можно связать с колебаниями VO_3^{3-} с локальной симметрией C_2 , а полосу с максимумом отражения 720 см^{-1} — с колебанием комплекса с локальной симметрией D_3 .

Поскольку полосы отражения с частотами максимумов 440 и 280 см^{-1} попадают в спектральный диапазон $200\text{--}600 \text{ см}^{-1}$, то можно сделать предположение, что они обусловлены внутренними колебаниями октаэдрических комплексов FeO_6^{9-} [10]. Эти октаэдрические комплексы имеют шесть колебательных мод, две из которых активны в ИК области спектра. Мода с частотой 440 см^{-1} является ν_3 валентным колебанием, а

мода 280 см^{-1} — ν_4 деформационным колебанием октаэдра FeO_6^{9-} . Несмотря на то, что комплекс FeO_6^{9-} имеет низкую локальную симметрию C_2 , в спектре отражения не наблюдается расщепления этих мод.

Как упоминалось выше, в кристалле $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ октаэдры FeO_6^{9-} образуют цепочечную структуру вдоль тригональной оси c кристалла. Поскольку расстояния между октаэдрами в цепочках ($3,18 \text{ \AA}$) существенно меньше, чем расстояния между цепочками ($4,83 \text{ \AA}$), колебательные ветви имеют квазиодномерный характер. В этом можно убедиться, оценив величину динамической связи колебаний октаэдров FeO_6^{9-} которая пропорциональна R^{-6} , где R — расстояние между октаэдрами. Легко видеть, что динамическая связь в цепочке на порядок больше, чем между цепочками.

Предполагается, что интенсивная полоса отражения с максимумом 225 см^{-1} вызвана валентными колебаниями искаженных октаэдрических комплексов TbO_6^{9-} . Это предположение основано на том, что массы ионов Tb^{3+} существенно больше масс ионов Fe^{3+} , и поэтому частоты колебаний комплексов TbO_6^{9-} меньше частот колебаний комплексов FeO_6^{9-} . Правомочность интерпретации высокочастотных колебательных мод кристалла $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$, представленной в данной работе, подтверждается рамановскими исследованиями данного соединения [7]. В рамановском спектре кристалла ИК активные колебательные моды, соответствующие внутренним колебаниям молекул VO_3^{3-} , проявляются в виде полос рассеяния довольно значительной интенсивности. Это обусловлено тем, что среди элементов локальной симметрии комплекса VO_3^{3-} отсутствует операция инверсии. Поэтому в свободном состоянии молекул VO_3^{3-} отсутствует альтернативный запрет, и колебательные моды активны как в ИК, так и в рамановском рассеянии. ИК активные колебательные моды, соответствующие колебаниям октаэдрических комплексов FeO_6^{9-} с энергиями 440 и 280 см^{-1} , в рамановском спектре проявляются в виде полос рассеяния достаточно слабой интенсивности. Это связано с тем, что в локальной симметрии комплекса FeO_6^{9-} содержится операция инверсии, и поэтому в нем должен соблюдаться альтернативный запрет. В кристалле локальная симметрия комплекса FeO_6^{9-} равна C_2 , однако его искажения незначительные и снятие альтернативного запрета слабо проявляется. ИК активная колебательная мода молекулы TbO_6^{9-} с частотой 225 см^{-1} в рамановском спектре не наблюдается. Считается, что локальная симметрия TbO_6^{9-} (D_3) способствует слабому искажению этой молекулы и сохранению альтернативного запрета. Таким образом, рамановские исследования так же свидетельствуют в пользу того, что ИК спектр в ферроборате $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ формируется внутренними колебаниями комплексов VO_3^{3-} , FeO_6^{9-} и TbO_6^{9-} .

Поскольку структурный фазовый переход в ферроборатах происходит с мультипликацией примитивной ячейки кристалла, в колебательном спектре кристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температуре ниже температуры структурного фазового перехода должны возникать моды, обусловленные сворачиванием зоны Бриллюэна, так называемое расщепление Давыдова. Однако на внутренних колебательных модах комплексов BO_3^{3-} , FeO_6^{9-} и TbO_6^{9-} не наблюдается расщепления Давыдова. Это связано с локализацией внутренних колебательных мод этих комплексов. Поэтому величины расщепления незначительны и наблюдаются в области внутренних колебательных мод только в спектрах рамановского рассеяния благодаря достаточно узким полосам рассеяния света [7]. Появление новых полос в ИК спектрах, обусловленных сворачиванием зоны Бриллюэна, ниже структурного фазового перехода при низких температурах можно ожидать в области внешних колебательных ветвей на частотах, меньших 200 см^{-1} . Влияние на колебательный спектр магнитного упорядочения, которое в кристалле $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ появляется ниже 40 К [12], в исследованном спектральном диапазоне нами не обнаружено. На модах, соответствующих колебаниям подрешетки железа, влияние магнитного упорядочения слабое из-за нулевого орбитального момента ионов железа в основном состоянии. Наибольшее влияние магнитного упорядочения можно ожидать на внутренних модах, соответствующих колебаниям подрешетки редкоземельных ионов, в спектральной области меньше 200 см^{-1} .

Таким образом, в данной работе было показано, что наблюдаемые колебательные моды в ИК спектре кристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ являются внутренними колебаниями комплексов BO_3^{3-} , FeO_6^{9-} и TbO_6^{9-} . Поэтому в формировании высокочастотного ИК активного колебательного спектра кристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ определяющую роль вносят локальные статические кристаллические поля ионных комплексов, а динамические взаимодействия между ними проявляются весьма незначительно.

1. A.K. Zvezdin, S.S. Krotov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, and E.A. Popova, *JETP Lett.* **81**, 272 (2005).
2. F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, C.W. Chu, L.N. Bezmaternykh, and A.N. Vasiliev, *Phys. Rev.* **B73**, 054435 (2006).

3. D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, and S.A. Kharlamova, *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 532 (2003).
4. W.A. Dollas and R.J. Reeder, *Am. Mineral.* **71**, 163 (1986).
5. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, and A. Alemi, *J. Solid State Chem.* **172**, 438 (2003).
6. A.N. Vasiliev, E.A. Popova, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, and Z. Hiroi, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e382 (2006).
7. Daniele Fausti, Agung A. Nugroho, Paul H.M. van Loosdrecht, Sergei A. Klimin, Marina N. Popova, and Leonard N. Bezmaternykh, *Phys. Rev.* **B74**, 024403, (2006).
8. S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, and P.H.M. Palstra, *Acta Crystallogr.* **B61**, 481 (2005).
9. К. Накамото, *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*, Мир, Москва (1991).
10. V. Barron, J.L. Rendon, J. Torrent, and C.J. Serna, *Clays Clay Minerals*, **32**, 475 (1984).
11. А.Н. Васильев, Е.А. Попова, *ФНТ* **32**, 968 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 715 (2006)].
12. C. Ritter, A. Balaev, A. Vorotynov, G. Petrakovskii, D. Velikanov, V. Temerov and I. Gudim, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 196227 (2007).

IR active vibrations of crystal $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$

M.I. Pashchenko, V.A. Bedarev, V.I. Kut'ko, L.N. Bezmaternykh, and V.L. Temerov

The reflectance spectrum of the $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal was measured in a spectral range $200\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ at polarization $E \perp c$, at 10 and 300 K. The spectrum was analyzed and interpreted as internal vibrations of complexes BO_3^{3-} , FeO_6^{9-} and TbO_6^{9-} of monocrystal $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Under the structural phase transition followed by a multiplication of the unit cell the Davydov splitting in internal vibrational modes was not observed in the spectral range investigated. This is associated with the localization of vibrations of complexes BO_3^{3-} , FeO_6^{9-} and TbO_6^{9-} in the $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal.

PASC: **63.20.-e** Phonons in crystal lattice.

Keywords: ferrobates, vibrational spectra, structural phase transitions, Davydov splitting.