

Рамановское рассеяние света на низкоэнергетических электронных возбуждениях иона Tb^{3+} в кристалле $KTb(WO_4)_2$

В.В. Еременко, В.С. Курносов, А.В. Песчанский, В.И. Фомин, Е.Н. Хацько

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины

пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина

E-mail: peschansky@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 19 февраля 2007 г., после переработки 18 апреля 2007 г.

Исследован спектр рамановского рассеяния света в монокристалле $KTb(WO_4)_2$ в области частот 3–950 cm^{-1} при температурах 5, 80 и 300 К. Определена симметрия всех 36 предсказываемых теоретико-групповым анализом колебательных возбуждений. Температурное поведение спектров рассеяния указывает на отсутствие фазового перехода в изученном интервале температур. Обнаружены низкоэнергетические электронные переходы между уровнями основного мультиплета 7F_6 иона Tb^{3+} , расщепленного в кристаллическом поле с симметрией C_2 . Установлено, что первый возбужденный электронный квазидублет состоит из двух синглетных уровней с разной симметрией и отделен достаточно большой ($\sim 75 cm^{-1}$) энергией от основного квазидублета. Исследовано поведение всех экспериментально обнаруженных уровней во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \perp C_2$ и $\mathbf{H} \parallel C_2$. Результаты исследований подтверждают, что при низких температурах реализуется практически чистый случай изинговской анизотропии и рассматриваемый магнетик можно считать системой двухуровневых магнитных ионов.

Досліджено спектр раманівського розсіювання світла в монокристалі $KTb(WO_4)_2$ в області частот 3–950 cm^{-1} при температурах 5, 80 і 300 К. Визначено симетрію всіх 36 передбачених теоретико-груповим аналізом коливальних збуджень. Температурна поведінка спектрів розсіювання вказує на відсутність фазового переходу у вивченому інтервалі температур. Виявлено низькоенергетичні електронні переходи між рівнями основного мультиплету 7F_6 іону Tb^{3+} , що розщеплений у кристалічному полі з симетрією C_2 . Встановлено, що перший збуджений електронний квазидублет складається з двох синглетних рівней з різною симетрією та відділений достатньо великою ($\sim 75 cm^{-1}$) енергією від основного квазидублету. Досліджено поведінку всіх експериментально виявлених рівней у зовнішньому магнітному полі $\mathbf{H} \perp C_2$ та $\mathbf{H} \parallel C_2$. Результати досліджень підтверджують, що при низьких температурах реалізується практично чистий випадок ізінгівської анізотропії та що магнетик, який розглядається, можна вважати системою двохрівневих магнітних іонів.

PACS: 71.70.Ch Поля лигандов и кристаллов;

78.30.-j Инфракрасные и рамановские спектры.

Ключевые слова: низкоэнергетическое электронное возбуждение, фонон.

1. Введение

Двойные щелочно-редкоземельные соединения молибдатов и вольфраматов давно являются объектами активных исследований. В настоящей работе продолжено начатое в [1,2] исследование свойств синглетного магнетика $KTb(WO_4)_2$. По результатам резонансных исследований [1] в $KTb(WO_4)_2$, некрамерсовый ион Tb^{3+} ($4f^8$) в нижней части электронного

спектра имеет квазидублет состояний, разделенных энергетической щелью $\delta \approx 1$ К. В предположении, что остальная часть спектра отделена достаточно большой (~ 35 К) энергией, при низких температурах и при не слишком больших магнитных полях рассматриваемый магнетик можно считать системой двухуровневых магнитных ионов. Предположение о наличии возбужденных состояний в районе 35 К согласуется с высокотемпературным поведением маг-

нитной восприимчивости [2], которое описывается с использованием трех возбужденных квазидублетов. Значения найденных в [1] параметров магнитных взаимодействий ближайших магнитных ионов позволили предположить возможность существования в этом соединении магнитного упорядочения. Экспериментальные результаты статических магнитных свойств $KTb(WO_4)_2$ [2] позволяют считать данное соединение изинговским антиферромагнетиком с критической температурой $T_N \approx 0,7$ К, определенной из данных по восприимчивости.

Ранее соединения двойных вольфраматов изучали методом рамановского рассеяния света. В работе [3] исследован колебательный спектр кристалла $KDy(WO_4)_2$ в широком диапазоне температур, а также низколежащие электронные возбуждения иона Dy^{3+} в области фазового перехода. Колебательный спектр этого кристалла сравнивался со спектром изоструктурного соединения $KY(WO_4)_2$. В работе [4] проведены исследования $KDy(WO_4)_2$ методами рамановской спектроскопии и инфракрасного поглощения при комнатной температуре, а работа [5] посвящена аналогичным исследованиям в кристалле $KBi(WO_4)_2$.

Рамановское рассеяние света — эффективный метод изучения электронных возбуждений. Большинство переходов между низколежащими электронными состояниями в соединениях, содержащих редкоземельные ионы, разрешено в рамановском рассеянии, поскольку эти состояния возникают из одной и той же электронной конфигурации и, следовательно, имеют одинаковую четность. Информация о расположении энергетических уровней иона Tb^{3+} в кристаллическом поле $KTb(WO_4)_2$ может подтвердить корректность использования двухуровневой модели и уточнить ее параметры. Поскольку электронное рассеяние для трехвалентных редкоземельных ионов имеет слабую интенсивность и может маскироваться фонами, обнаружение и классификация колебательных возбуждений необходима для выделения электронного вклада в спектрах рассеяния.

В работе приведены результаты исследования рамановского спектра в кристалле $KTb(WO_4)_2$ при температурах 5, 80 и 300 К. Обсуждаются обнаруженные в диапазоне частот $3-950$ см⁻¹ колебательные возбуждения, а также низколежащие электронные возбуждения иона Tb^{3+} . Основное внимание уделено нижайшим электронным состояниям и их поведению во внешнем магнитном поле.

2. Методика измерений и теоретико-групповой анализ фундаментальных колебаний

Монокристаллы $KTb(WO_4)_2$ получены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [2]. Полученные таким методом монокристаллы

$KTb(WO_4)_2$ прозрачны, имеют хорошее оптическое качество. Образец для настоящих исследований был приготовлен из монокристалла, обладающего всесторонней огранкой. Образец вырезан в виде прямоугольного параллелепипеда размерами $1 \times 1,2 \times 1,5$ мм, грани которого тщательно полировались. Ребра образца были параллельны ортогональным осям x , y и z , выбранных так, что $z \parallel C_2$, а x и y лежат в плоскости σ_h .

Рамановские спектры возбуждались линией 632,8 нм He-Ne лазера мощностью 35 мВт. Свет, рассеянный образцом под углом 90° , анализировался с помощью двойного монохроматора Ramanor U-1000 и регистрировался охлаждаемым фотоумножителем и схемой счета фотонов. Образец помещали в специальные оптические криостаты, позволяющие проводить измерения в широком интервале температур или в магнитном поле напряженностью до 30 кЭ, создаваемом сверхпроводящим соленоидом.

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

Кристалл $KTb(WO_4)_2$ при комнатной температуре относится к классу моноклинной сингонии $C2/c$ (C_{2h}^6) [2] и обладает структурой типа α - $KY(WO_4)_2$ [6]. Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы и имеет параметры $a = 10,653$ Å, $b = 10,402$ Å, $c = 7,573$ Å, $\beta = 130,76^\circ$, $b \parallel C_2$. Структура имеет достаточно четко выраженное слоистое строение, слои расположены перпендикулярно оси C_2 . Ионы калия и тербия расположены в позициях на поворотных осях C_2 , остальные ионы — в общих позициях. Примитивная ячейка содержит две формульные единицы (24 атома). Теоретико-групповой анализ фундаментальных колебаний [3] показывает, что 72 колебания решетки включают 69 оптических ветвей $\Gamma_{\text{vib}} = 17A_g + 19B_g + 16A_u + 17B_u$ и три акустических $\Gamma_{\text{ac}} = A_u + 2B_u$. Моды A_g и B_g активны в рамановском процессе с ненулевыми компонентами тензора рассеяния (в установке $z \parallel C_2 \parallel b$): $A_g - XX, YY, ZZ, XY, YX$ и $B_g - XZ, YZ, ZX, ZY$ [7].

3. Экспериментальные результаты

Для определения числа и симметрии линий в спектрах комбинационного или рамановского рассеяния света предпочтение, как правило, отводится низким температурам. При этом в спектрах наблюдаются узкие линии, которые легко разделяются по частоте и поляризации. Небольшое фоновое безструктурное рассеяние, вызванное многофононными процессами, позволяет более четко регистрировать слабые по интенсивности линии. Первоначально спектры раманов-

ского рассеяния света в кристалле $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ были получены во всех экспериментальных геометриях при 5 К в интервале частот $3\text{--}950\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Для сопоставления спектры во всех геометриях приведены в одном масштабе, за исключением низкоэнергетических спектров с XZ - и YZ -компонентами тензора рассеяния, соответствующими B_g колебательным модам, линии в которых имеют слабую интенсивность. Большинство наблюдаемых линий узкие, их интенсивность отличается в пределах нескольких порядков. Спектры хорошо поляризованы, деполяризация от интенсивных линий не превышает 2–3%. Поэтому несложно определить число наблюдаемых линий и отнести их к определенной симметрии.

При низких температурах наблюдается избыточное число линий. Дополнительные линии могут быть свя-

заны как электронными переходами, так и появиться вследствие фазового перехода. При 80 и 300 К измерения спектров рассеяния во всех геометриях показали, что основная часть линий сохраняется до комнатной температуры. При этом они незначительно уширяются и смещаются в низкочастотную область на несколько обратных сантиметров при повышении температуры. Эти линии отнесены нами к фононному спектру первого порядка. К B_g колебательным модам отнесена также линия с энергией $95,8\text{ см}^{-1}$. При 5 К она четко наблюдается в спектре с YZ -компонентой тензора рассеяния, при 80 К эту линию можно выделить при достаточном времени накопления, при комнатной температуре она маскируется уширенной линией с энергией $102,4\text{ см}^{-1}$. Таким образом были обнаружены и идентифицированы все предсказываемые теоретико-груп-

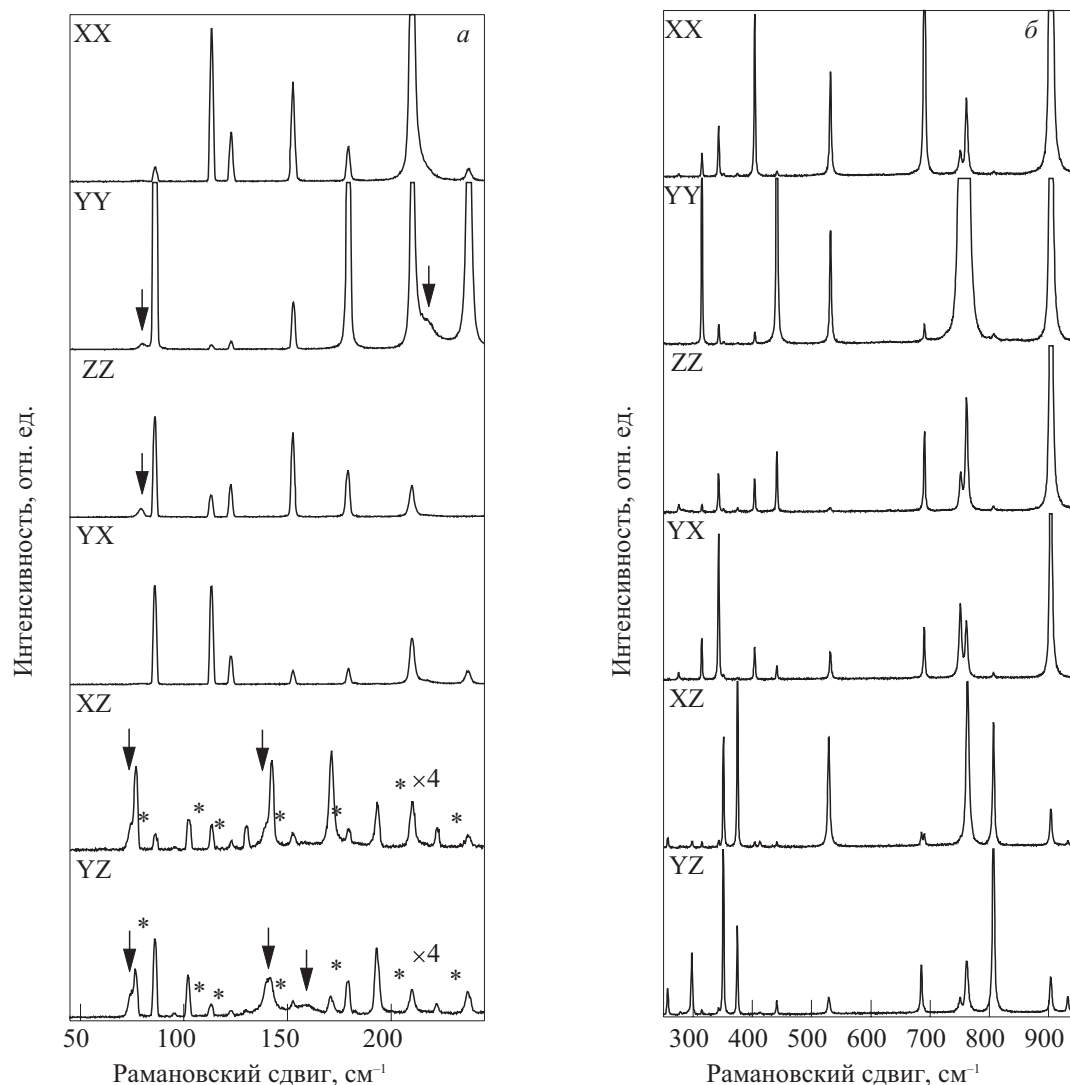


Рис. 1. Рамановский спектр $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ при температуре 5 К с различными поляризациями. Область спектра, содержащая электронные переходы (отмечены стрелками) между расщепленными уровнями основного мультиплета 7F_6 иона Tb^{3+} в кристаллическом поле с симметрией C_2 . «*» обозначены линии, которые наблюдаются вследствие деполяризации (а). Высокоэнергетическая область спектра (б).

повым анализом фундаментальные колебания. Наблюдаемые при 5 К 17 A_g колебательные моды имеют энергии: 86,1, 113,3, 122,8, 152,7, 179,3, 210,2, 237,4, 275,7, 314,8, 343,1, 404,0, 441,5, 531,9, 690,7, 751,4, 761,7 и 904,2 $см^{-1}$. Соответственно энергии 19 B_g колебательных мод: 76,8, 95,8, 102,4, 130,2, 142,4, 171,1, 193,4, 222,3, 257,2, 278,8, 298,3, 351,3, 375,0, 413,0, 529,0, 685,9, 763,5, 807,4 и 932,9 $см^{-1}$. Точность определения энергий составляет от $\pm 0,2$ до $\pm 0,5$ $см^{-1}$ в зависимости от интенсивности линии.

Кроме перечисленных выше колебательных мод, наблюдается ряд дополнительных слабых поляризованных линий, которые указаны на рис. 1 стрелками. Их энергии и симметрия: $74,7 \pm 0,3$ (B_g), $80,0 \pm 0,3$ (A_g), $141,0 \pm 0,5$ (B_g), $159,0 \pm 0,5$ (B_g) и ~ 217 (A_g) $см^{-1}$. Следует отметить, что две нижайшие из этих линий узкие, а более высокоэнергетические — широкие даже при гелиевой температуре (рис. 1, а). При 80 К эти линии значительно уширяются и практически не наблюдаются. Такая сильная температурная зависимость поведения интенсивности и полуширины характерна для электронных переходов. Наблюдается также смещение энергии дополнительных линий в низкоэнергетическую область при повышении температуры до 80 К. Причем для двух нижайших линий это смещение значительно (~ 14 $см^{-1}$). Для более высокоэнергетических оно составляет несколько обратных сантиметров. Хотя в поведении спектров рамановского рассеяния не видно признаков фазового перехода, для окончательной интерпретации дополнительных линий было исследовано их поведение в магнитном поле.

Исследования во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \perp C_2$ показали, что две нижайшие линии, отнесенные нами к электронным переходам, незначительно реагируют на поле. Наблюдается (рис. 2) смещение этих линий приблизительно на $0,6$ $см^{-1}$ в противоположные стороны при увеличении поля до 25 кЭ. Следует отметить, что при такой ориентации поля наблюдается нарушение правил отбора для наблюдаемых электронных переходов. Это проявляется в появлении этих линий в запрещенных поляризациях с интенсивностями, увеличивающимися при возрастании магнитного поля (рис. 2). В то же время для линий фононного спектра аналогичное просачивание не наблюдается. В качестве примера можно привести поведение интенсивности линии с энергией 86 $см^{-1}$, которая наблюдается в запрещенной для нее поляризации YZ (рис. 2) вследствие аппаратной деполяризации. Такое просачивание в первую очередь является следствием ненулевого угла собираемых лучей рассеянного света, а также может быть связано с неточностью огранки образца по отношению к оси C_2 , точностью установки поляризатора и анализатора и точностью установки образца относительно падающего луча. Как видно на

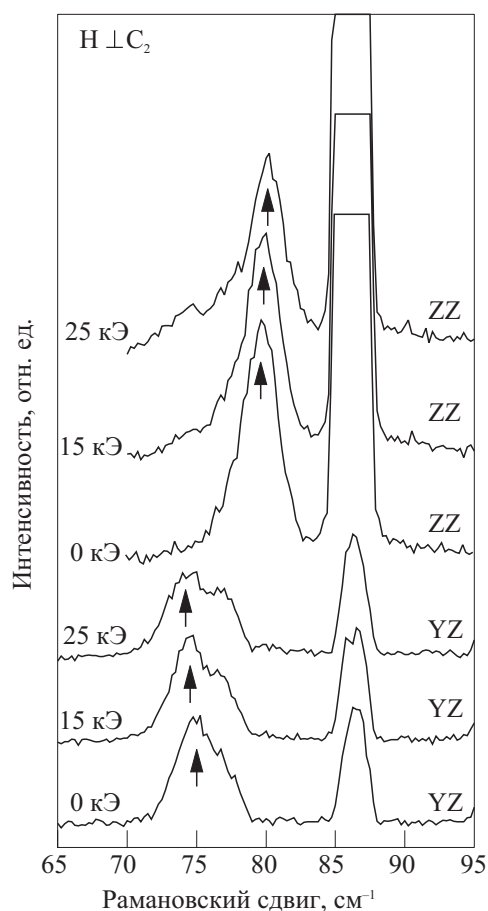


Рис. 2. Поведение рамановского спектра во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \perp C_2$ при температуре 5 К. Экспериментальные геометрии $X(ZZ)Y$ и $X(YZ)Y$ соответствуют симметрии переходов A_g и B_g соответственно. Спектральное разрешение $3,0$ $см^{-1}$.

рис. 2, эта линия в спектре YZ не изменяется по интенсивности по мере увеличения поля.

В поле $\mathbf{H} \perp C_2$ исследованы спектры рассеяния, содержащие более высокоэнергетические линии, отнесенные к электронным переходам. Никаких отличий между спектрами при $H = 0$ и $H = 25$ кЭ в эксперименте не было обнаружено.

При внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel C_2$ для линий, соответствующих низколежащим электронным переходам, наблюдается совершенно другое поведение. На рис. 3 приведены спектры рамановского рассеяния света в области двух нижайших электронных переходов при этой ориентации магнитного поля. Видно, что линии, соответствующие электронным переходам, при приложении внешнего магнитного поля испытывают значительное смещение в высокоэнергетическую область. При этом явно видно их взаимодействие с фононами той же симметрии. Признаков изменения просачивания в запрещенных поляризациях при этой геометрии поля не наблюдается ни для фононных, ни для электронных линий. Аналогичная картина наблю-

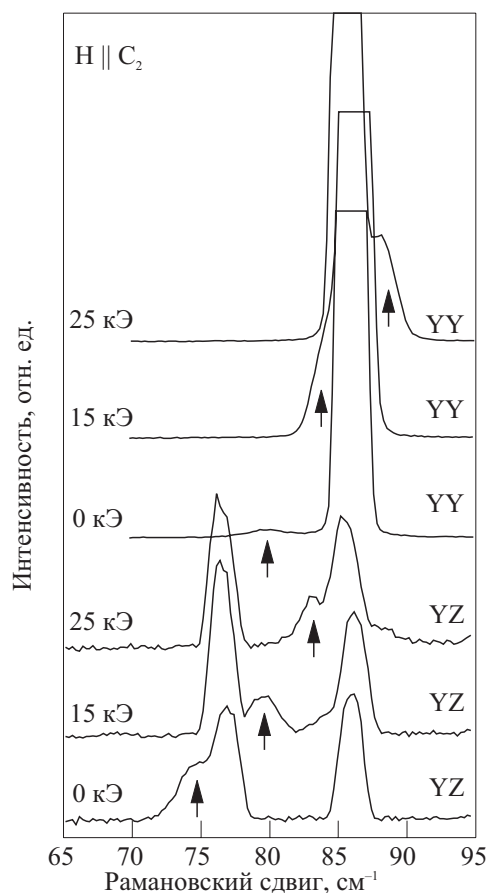


Рис. 3. Поведение рамановского спектра во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel C_2$ при температуре 5 К. Экспериментальные геометрии $Z(YY)X$ и $Z(YZ)X$ соответствуют симметрии переходов A_g и B_g соответственно. Спектральное разрешение $1,8 \text{ см}^{-1}$.

дается в спектрах рассеяния, содержащих следующую пару линий (рис. 4). Как видно на рисунке, линии, отнесенные к электронным переходам, при увеличении поля также испытывают смещение в высокоэнергетическую область. Наблюдается значительное электрон-фононное взаимодействие. Отличие от самых низлежащих электронных переходов заключается в том, что в данном случае при взаимодействии наблюдается перераспределение интенсивности из линий, соответствующих электронным переходам ($141,0$ и $159,0 \text{ см}^{-1}$), в линии, соответствующие колебательным модам ($142,4$ и $171,1 \text{ см}^{-1}$) (рис. 4).

Если при $H = 0$ в области $\sim 217 \text{ см}^{-1}$ линии спектрально не разрешимы и спектр можно описать в первом приближении как одной линией, так и двумя, то полевая эволюция показала (рис. 5), что при 15 и 25 кЭ эту особенность описать можно как минимум двумя линиями. Это приводит к тому, что описание спектра в нулевом поле предпочтительней сделать в рамках двух линий с энергиями $\sim 217 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 220 \text{ см}^{-1}$. В этой области энергий также наблюдается электрон-фононное взаимодействие (рис. 5). Как

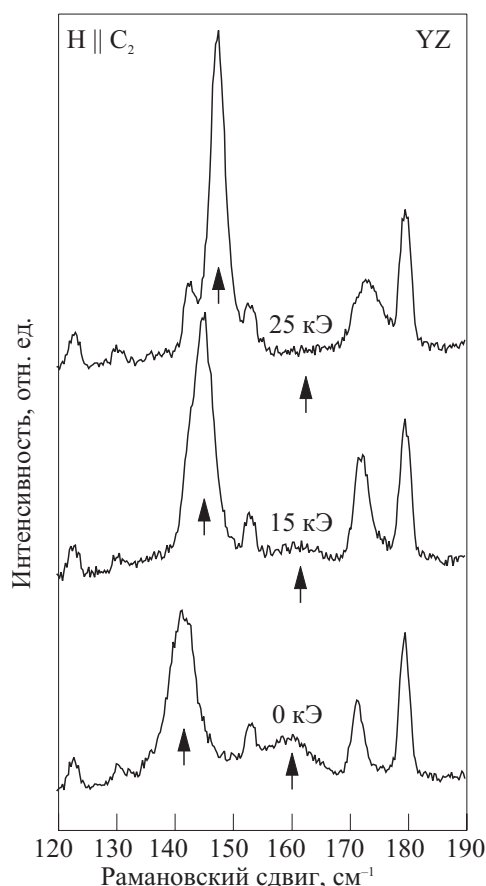


Рис. 4. Поведение рамановского спектра во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel C_2$ при температуре 5 К. Экспериментальная геометрия $Z(YZ)X$, симметрия переходов B_g . Спектральное разрешение $1,8 \text{ см}^{-1}$.

видно на рисунке, при увеличении внешнего магнитного поля и смещении в высокоэнергетическую область линий, соответствующих электронным переходам, интенсивность фононной линии с энергией $210,2 \text{ см}^{-1}$ возрастает, а интенсивность линии с энергией $237,4 \text{ см}^{-1}$ уменьшается из-за изменения степени взаимодействия.

Была также проверена реакция на магнитное поле линии с энергией $95,8 \text{ см}^{-1}$, которая была отнесена к фононному спектру, но ее эволюцию до комнатной температуры проследить не удалось. Отсутствие реакции на магнитное поле как при $\mathbf{H} \perp C_2$, так и при $\mathbf{H} \parallel C_2$ подтверждает правильность интерпретации природы этой линии.

4. Обсуждение

В исследуемом частотном диапазоне могут наблюдаться электронные переходы между уровнями основного мультиплетта 7F_6 иона Tb^{3+} , расщепленного в кристаллическом поле с симметрией C_2 . Мультиплет расщепляется на 13 синглетных уровней. В некоторых случаях в низкосимметричных позициях некрамеровских ионов наблюдается квазидублетная структура

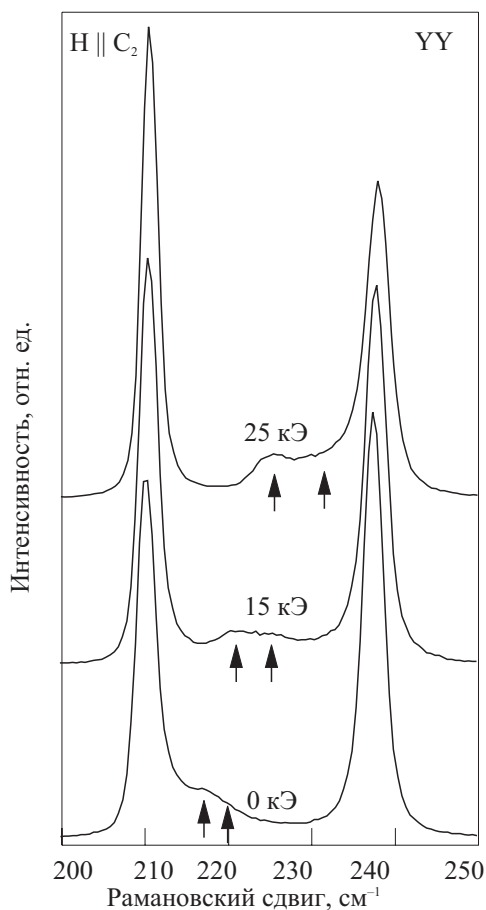


Рис. 5. Поведение рамановского спектра во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel C_2$ при температуре 5 К. Экспериментальная геометрия $Z(YY)X$, симметрия переходов A_g . Спектральное разрешение $1,8 \text{ см}^{-1}$.

ра [8]. Квазидублет образуют два близко расположенных синглетных уровня, волновые функции которых могут относиться к одному или к разным представлениям. Энергия электронного перехода между компонентами квазидублета в основном состоянии составляет 1 К или $\sim 0,7 \text{ см}^{-1}$ [1]. Поэтому в нулевом поле в эксперименте этот переход мы наблюдать не можем, поскольку он сильно маскируется крылом упругого рассеяния света. Изучение этого перехода в рамановском рассеянии при ненулевых полях непосредственно или при помощи термически заселенных переходов, т.е. переходов с возбужденного уровня основного квазидублета, не являлось целью этой работы. Таким образом, максимальное число линий, соответствующих электронным переходам, которые мы можем наблюдать в рамановском спектре составляет 11. Реально мы обнаружили 6 электронных переходов. Кроме того, в спектрах рамановского рассеяния при 5 К наблюдается ряд дополнительных еще более слабых широких линий (в масштабе рис. 1 они не видны). Эти линии поляризованы и имеют энергии: ~ 179 , ~ 196 , $\sim 295 \text{ см}^{-1}$ (B_g) и $\sim 283 \text{ см}^{-1}$ (A_g). Их малая интенсив-

ность, соизмеримая с шумом даже при 5 К, не позволяет провести ни температурные, ни полевые измерения. Поэтому в данный момент нельзя определить природу этих возбуждений, т.е. относятся ли они к электронным переходам или связаны с двухчастичными фононными.

Ранее для нахождения главных осей тензора магнитной восприимчивости монокристалла $KTb(WO_4)_2$ были исследованы ее угловые зависимости [2]. Установлено, что главная магнитная ось совпадает с осью второго порядка C_2 , направленной вдоль оси b кристалла. В плоскости ac восприимчивость, с точностью, достижимой в эксперименте, равна нулю. Эти результаты согласуются с результатами резонансных измерений, в которых установлено, что направление максимального спектроскопического расщепления g совпадает с осью C_2 ($g \approx 13,3$) [1]. Результаты настоящих исследований согласуются с этими данными. При $\mathbf{H} \perp C_2$ наблюдается незначительное смещение самых низкоэнергетических линий, отнесенных к электронным переходам (рис. 2). Более высокоэнергетические из исследуемых линий не реагируют в этом случае на поле в пределах точности эксперимента. При $\mathbf{H} \parallel C_2$ для всех обнаруженных линий наблюдается значительное смещение в высокоэнергетическую область (рис. 3–5). Как видно на этих рисунках, все обнаруженные линии взаимодействуют с фононными линиями. При таком взаимодействии перенормируется не только интенсивность, но и энергия. Поэтому оценка g -факторов для этих электронных переходов не приводится. В дальнейшем, используя расчет, включающий учет взаимодействия между функциями откликов осцилляторов и более подробную полевую зависимость, такие оценки возможно удастся получить. Качественное поведение наблюдаемых электронных переходов во внешнем магнитном поле ($\mathbf{H} \perp C_2$ и $\mathbf{H} \parallel C_2$) подтверждает, что в $KTb(WO_4)_2$ в достаточно слабых полях при низких температурах реализуется практически чистый случай изинговской анизотропии.

Исследование восприимчивости монокристалла $KTb(WO_4)_2$ при высоких температурах (в парамагнитной фазе) проявляет интересную особенность — величина $\chi(T)$ слабо монотонно убывает в интервале от 20 до 100 К, что должно быть связано с проявлением высоколежащих возбужденных состояний [2]. Описание экспериментальной зависимости было выполнено в работе [2] в предположении набора квазидублетов E_n с энергиями: [0; 1], [34; 35], [78; 80], [120; 125] в градусах К или [0; 0,7], [23,6; 24,3], [54,2; 55,6], [83,4; 86,9] в см^{-1} . В нашем эксперименте мы получили значения трех возбужденных квазидублетов: [74,7; 80,0], [141,0; 159,0], [217,0; 220,0] в см^{-1} . Таким образом, экспериментально наблюдаемый в настоящей работе первый возбужденный квазидублет еще более значи-

тельно отделен от основного, чем предполагалось в работе [2]. Остальные электронные переходы между уровнями основного мультиплета 7F_6 иона Tb^{3+} , которые не были обнаружены в данном эксперименте, находятся по энергии выше по крайней мере 160 см^{-1} . Необычное температурное поведение линий, соответствующих электронным переходам, может быть связано с особенностями динамики решетки изучаемого кристалла и являться задачей для дальнейших исследований.

5. Заключение

Исследования рамановского рассеяния в монокристалле $KTb(WO_4)_2$ в области частот $3\text{--}950\text{ см}^{-1}$ при температурах 5, 80 и 300 К позволили обнаружить и определить симметрию всех 36 предсказываемых теоретико-групповым анализом колебательных возбуждений. Анализ их температурного поведения указывает на сохранение симметрии кристалла $C2/c$ (C_{2h}^6) и объема ячейки в изученном интервале температур. Обнаружены низкоэнергетические электронные переходы между уровнями основного мультиплета 7F_6 иона Tb^{3+} , расщепленного в кристаллическом поле с симметрией C_2 . Установлено, что первый возбужденный электронный квазидублет состоит из двух синглетных уровней с разной симметрией и отделен достаточно большой ($\sim 75\text{ см}^{-1}$) энергией от основного квазидублета. Наблюдаются значительные сдвиги всех экспериментально обнаруженных уровней в высокоэнергетическую область во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel C_2$. Результаты исследований подтверждают, что при низких температурах и при не слишком больших магнитных полях реализуется практически чистый случай изинговской анизотропии и рассматриваемый магнетик можно считать системой двухуровневых магнитных ионов.

1. К.Г. Дергачев, М.И. Кобец, А.А. Логинов, Е.Н. Хацько, *ФНТ* **31**, 1130 (2005).
2. А.А. Логинов, Е.Н. Хацько, А.С. Черный, В.Н. Баумер, А.И. Рыкова, П.С. Калинин, А. Сульпис, *ФНТ* **32**, 91 (2006).
3. Ю.А. Попков, В.И. Фомин, Л.Н. Пелих, *ФНТ* **8**, 1210 (1982).

4. J. Hanuza, *Acta Phys. Pol.* **A70**, 585 (1986).
5. J. Hanuza, M. Maczka, and J.H. van der Maas, *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 10263 (1994).
6. С.В. Борисов, Р.Ф. Клевцова, *Кристаллография* **13**, 517 (1968).
7. А. Пуле, Ж.-П. Матье, *Колебательные спектры и симметрия кристаллов*, Мир, Москва (1973).
8. А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).

Raman light scattering by low-energy electronic excitations of ion Tb^{3+} in $KTb(WO_4)_2$ crystal

V.V. Eremenko, V.S. Kurnosov, A.V. Peschanskii, V.I. Fomin, and E.N. Khatsko

The Raman scattering spectrum of a $KTb(WO_4)_2$ single crystal is investigated in a frequency range $3\text{--}950\text{ см}^{-1}$ at temperatures 5, 80, and 300 K and their symmetry is determined. All 36 vibrational modes predicted by the group theory analysis are detected. The temperature dependence of the scattering spectra suggests that there is no phase transition in the above temperature range. It is found that there are low-energy electron transitions between the levels of main multiplet 7F_6 of ion Tb^{3+} split by the crystal field of symmetry C_2 . The first excited electron quasi-doublet consists of two singlet levels of different symmetry, and it is separated from the main quasi-doublet by rather high energy ($\sim 75\text{ см}^{-1}$). The behavior of all detected levels is investigated in external magnetic fields $\mathbf{H} \perp C_2$ and $\mathbf{H} \parallel C_2$. The experimental results support the view that at low temperatures the case of pure Ising anisotropy is realized, and that the underconsideration magnet may be regarded as a system of two-level magnetic ions.

PACS: 71.70.Ch Crystal and ligands fields;
78.30.-j Infrared and Raman spectra and scattering.

Keywords: low-energy electronic excitation, phonon.