

# Исследование особенностей низкоэнергетических электронных возбуждений иона тербия в кристалле $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ методом рамановского рассеяния света

А.В. Песчанский, В.И. Фомин, А.В. Еременко

*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 29 декабря 2011 г.

Исследован спектр рамановского рассеяния света в монокристалле  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  в области частот 3–950  $\text{см}^{-1}$  при температуре 5 К. Обнаружены все компоненты основного мультиплета  ${}^7F_6$  иона  $\text{Tb}^{3+}$ , расщепленного в кристаллическом поле с симметрией  $C_2$ . Установлено, что первый возбужденный электронный квазидублет состоит из двух синглетных уровней с разной симметрией и отделен щелью  $\sim 75 \text{ см}^{-1}$  от основного квазидублета. Исследовано поведение всех экспериментально обнаруженных уровней во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \perp C_2$  и  $\mathbf{H} \parallel C_2$ . Определены факторы спектроскопического расщепления для основного и возбужденных уровней иона тербия в кристалле  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ . Результаты исследований подтверждают, что при низких температурах реализуется случай изинговской анизотропии и исследуемый магнетик можно считать системой двухуровневых магнитных ионов.

Досліджено спектр раманівського розсіювання світла в монокристалі  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  в області частот 3–950  $\text{см}^{-1}$  при температурі 5 К. Виявлено всі компоненти основного мультиплету  ${}^7F_6$  іону  $\text{Tb}^{3+}$ , 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 щілью  $\sim 75 \text{ см}^{-1}$  від основного квазидублету. Досліджено поведінку всіх експериментально виявлених рівней у зовнішньому магнітному полі  $\mathbf{H} \perp C_2$  і  $\mathbf{H} \parallel C_2$ . Визначено фактори спектроскопічного розщеплення для основного та збуджених рівней іону тербію в кристалі  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ . Результати досліджень підтверджують, що при низьких температурах реалізується випадок ізінгівської анізотропії та що магнетик, який досліджується, можна вважати системою двоурівневих магнітних іонів.

PACS: 71.70.Ch Поля кристаллов и лигандов;

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. Из результатов резонансных исследований [1] в  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  известно, что электронный спектр некрамерсовского иона  $\text{Tb}^{3+}$  ( $4f^8$ ) вблизи основного состояния представлен квазидублетом из двух состояний, разделенных энергетической щелью  $\delta \approx 1 \text{ К}$ . В предположении, что остальная часть спектра отделена достаточно большой ( $\sim 35 \text{ К}$ ) энергетической щелью, рассматриваемый магнетик при низких температурах и при не слишком больших магнитных полях можно считать системой двухуровневых

магнитных ионов. Указание о наличии возбужденных состояний в области 35 К вытекает из высокотемпературного поведения магнитной восприимчивости [2], которое описывается с использованием трех возбужденных квазидублетов. Экспериментальные результаты исследования статических магнитных свойств  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  позволяют авторам [3] считать данное соединение изинговским антиферромагнетиком с критической температурой  $T_N = 0,65 \text{ К}$ .

Ранее данное соединение изучалось методом рамановского рассеяния света. В нашей предыдущей работе [4] основное внимание уделено изучению колебательного спектра кристалла  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  в широком диапазоне температур. Обнаружены все 36 предсказываемых

теоретико-групповым анализом колебательных возбуждений и определена их симметрия. Температурное поведение спектров рассеяния указывало на отсутствие структурного фазового перехода в интервале температур от комнатной до гелиевой. По температурному поведению и реакции на магнитное поле шесть довольно интенсивных линий отнесены к низкоэнергетическим электронным переходам между уровнями основного мультиплета  ${}^7F_6$  иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Как следовало из результатов работы [4], первый возбужденный электронный квазидублет имел энергию  $\sim 75 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, вопрос о положении первого возбужденного квазидублета оставался открытым, поскольку, по данным работ [1,2], его энергия предсказывалась  $\sim 35 \text{ К}$  ( $\sim 24 \text{ см}^{-1}$ ).

В настоящей работе проведен детальный анализ спектров рамановского рассеяния света в кристалле  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ , включая область энергий самых низкоэнергетических возбуждений, и их поведения во внешнем магнитном поле. Основное внимание уделено изучению как линий, которые ранее [4] были отнесены к электронному рассеянию, так и линий, которые в предыдущей работе не были идентифицированы.

## 2. Образцы и методика измерений

Монокристаллы  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ , полученные методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [2], прозрачны, имеют хорошее оптическое качество. Образец для настоящих исследований изготовлен из монокристалла, обладающего естественной огранкой. Образец вырезан в виде прямоугольного параллелепипеда размерами  $1 \times 1,2 \times 1,5 \text{ мм}$ , грани которого тщательно отполированы. Его ребра параллельны ортогональным осям  $x$ ,  $y$  и  $z$ , выбранным так, что  $z \parallel C_2$ , а  $x$  и  $y$  лежат в плоскости  $\sigma_h$ .

Рамановские спектры возбуждались линией  $632,8 \text{ нм}$  He-Ne лазера мощностью  $35 \text{ мВт}$ . Свет, рассеянный образцом под углом  $90^\circ$ , анализировался с помощью двойного монохроматора Ramanog U-1000 и регистрировался охлаждаемым фотоумножителем со схемой счета фотонов. Образец помещался в специальный оптический криостат, позволяющий проводить измерения при температуре  $5 \text{ К}$  в магнитном поле напряженностью до  $30 \text{ кЭ}$ , создаваемом сверхпроводящим соленоидом.

Спектры представлены в стандартных обозначениях  $k(ij)q$ , 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 индексам  $i$  и  $j$ .

Кристалл  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  при комнатной температуре относится к классу моноклинной сингонии  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ ) [2] и обладает структурой типа  $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$  [5]. Эле-

ментарная ячейка содержит четыре формульные единицы и имеет параметры  $a = 10,653 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,402 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,573 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 130,76^\circ$ ,  $b \parallel C_2$ . 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. 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  $B_g$  —  $XZ$ ,  $YZ$ ,  $ZX$ ,  $ZY$  [6].

## 3. Экспериментальные результаты

В настоящей работе в первую очередь исследовались поляризованные спектры рамановского рассеяния в монокристалле  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  в области энергий, в которой ожидалось низкоэнергетические электронные переходы между уровнями основного мультиплета  ${}^7F_6$  иона  $\text{Tb}^{3+}$ , а также их поведение в магнитном поле (в двух геометриях).

В области энергий  $3\text{--}70 \text{ см}^{-1}$  в спектре рассеяния при любой геометрии рассеяния мы не обнаружили никаких линий.

На рис. 1 приведена полевая зависимость наиболее низкоэнергетического перехода с энергией  $74,4 \text{ см}^{-1}$  и  $B_g$ -симметрией. Внешнее магнитное поле приложено вдоль оси второго порядка. Как видно на рисунке, линия «2», соответствующая переходу из основного состояния на этот уровень, смещается в высокоэнергетическую область по мере увеличения поля. Кроме этого, в малых полях наблюдается линия «1», соответствующая термоактивированному переходу с более высокоэнергетического уровня основного квазидублета. Энергия и интенсивность этой линии по мере увеличения поля уменьшаются. Зависимость частоты от поля для этих двух электронных переходов и фоновой линии с энергией  $76,6 \text{ см}^{-1}$  представлена на рис. 2,а. Полевая зависимость интегральной интенсивности этих линий, а также сумма их интенсивностей показаны на рис. 2,б. На рис. 2,в представлена схема наблюдаемых переходов с основного квазидублета на электронный уровень с энергией  $74,4 \text{ см}^{-1}$ .

Отметим, что для анализа интенсивностей линий как в этом диапазоне, так и при записи спектров в других частотных диапазонах и с другими геометриями рассеяния, при многократном сканировании одновременно с исследуемым спектром рассеяния записывался участок спектра, содержащий интенсивные фоновые линии в высокочастотной области спектра, которые не могут зависеть от магнитного поля. Это позволило нормировать интенсивность изучаемых спектров и исключить влияние нестабильности интенсивности лазера, разъюстировку спектрометра во времени и влияние качества входной поверхности образца.

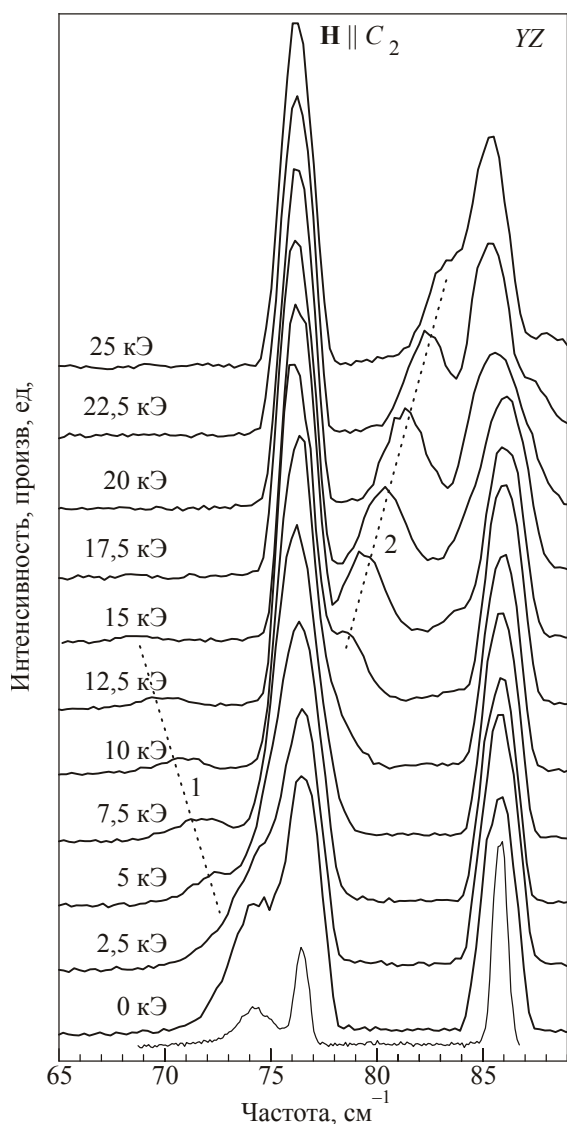


Рис. 1. Поведение рамановского спектра во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel C_2$  при температуре 5 К. Экспериментальная геометрия  $Z(YZ)X$ , симметрия переходов  $B_g$ . Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$ .

Нами предпринята попытка спектрально разрешить расщепление основного квазидублета при исследовании перехода на уровень  $74,4 \text{ см}^{-1}$ . Для этого в нулевом поле при 2 К спектр записывался со спектральным разрешением  $0,6 \text{ см}^{-1}$  (тонкая линия на рис. 1). Как видно на рисунке, наблюдается одна широкая полоса, связанная с тем, что линии, соответствующие переходам с компонент основного квазидублета на первый возбужденный уровень даже при 2 К имеют собственные полуширины  $\sim 1,5 \text{ см}^{-1}$  и спектрально не разрешаются.

Значение частоты электронного перехода в нулевом поле (рис. 2,а) получено аппроксимацией одной линией. Разделение интенсивностей линий, соответствующих переходам «1» и «2», на рис. 2,б имеет условный характер. Оно получено из аппроксимации двумя линиями с близкими частотами и фиксированными полуширинами со значениями из спектров, в которых параметры этих линий однозначно определяются. Погрешность опреде-

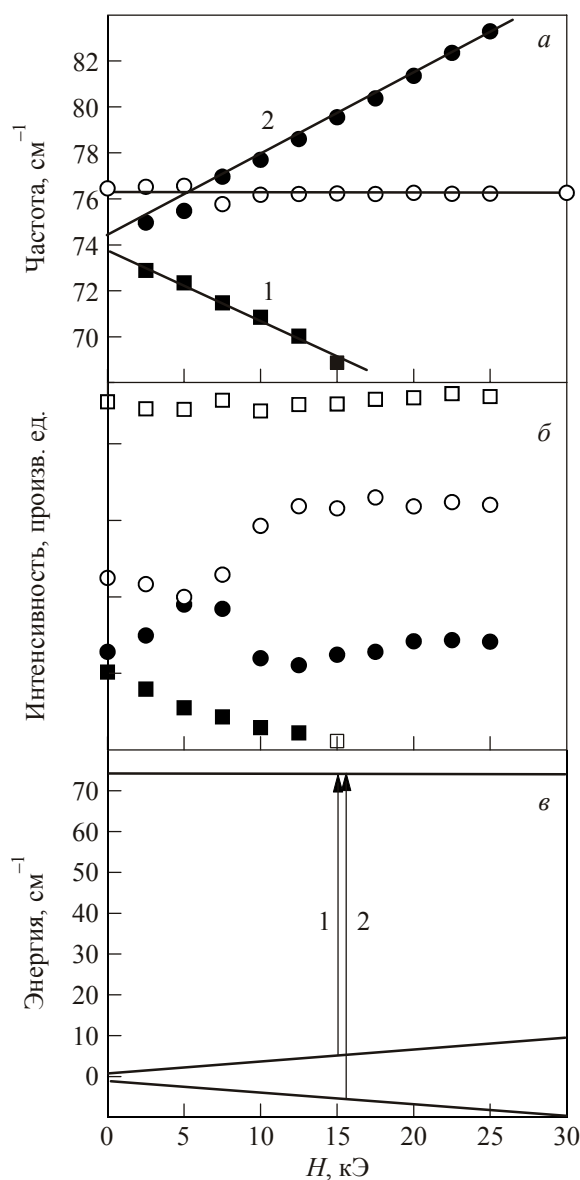


Рис. 2. Поведение частоты (а), интегральной интенсивности (б) для линий рамановского спектра во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel C_2$  при температуре 5 К (■ — электронный переход 1, ● — электронный переход 2, ○ — фоновая линия с энергией  $76,6 \text{ см}^{-1}$ , □ — суммарная интенсивность указанных линий). Экспериментальная геометрия  $Z(YZ)X$ , симметрия переходов  $B_g$ . Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$ . Схема наблюдаемых электронных переходов (в).

ления параметров линии «1», соответствующей термоактивированному процессу, которая при  $2,5 \text{ кЭ}$  находится в крыле линии «2», ответственной за переход из основного состояния (рис. 1), превышает размеры символов на рис. 2,а,б. Поэтому для экстраполяции частоты и интенсивности основной вклад вносят точки в диапазоне  $5\text{--}15 \text{ кЭ}$  для перехода «1» и  $12,5\text{--}25 \text{ кЭ}$  для перехода «2». По частотно-полевой зависимости (рис. 2,а) можно сделать оценку расщепления в нулевом поле, которая составляет  $(0,7 \pm 0,2) \text{ см}^{-1}$ , а по их наклону определить фактор спектроскопического расщепления, который для основного квазидублета равен  $13,5 \pm 0,3$ . Обе эти оценки

хорошо совпадают с данными работы [1]. По симметричному расхождению частот линий «1» и «2» можно сказать, что  $g$ -фактор электронного уровня с энергией  $74,4 \text{ см}^{-1}$  близок к нулю в этой ориентации поля.

Фононная линия с энергией  $86,1 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1) проявляется в спектрах рассеяния с недиагональными компонентами тензора рассеяния вследствие аппаратной деполаризации. Ее зависимость от поля — следствие изменений, которые происходят со спектрами рассеяния с диагональными компонентами тензора рассеяния и будут рассмотрены на следующем рисунке.

На рис. 3 приведены полевые зависимости спектров рамановского рассеяния света с  $YY$ -компонентой тензора рассеяния, соответствующей  $A_g$ -симметрии. Ли-

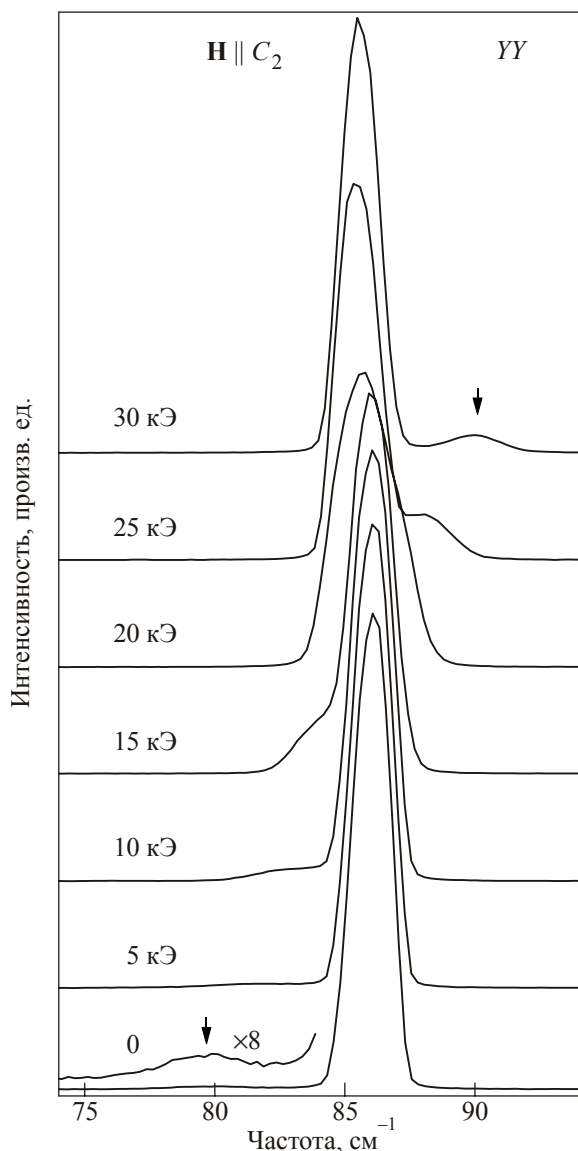


Рис. 3. Поведение рамановского спектра во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel C_2$  при температуре 5 К. Экспериментальная геометрия  $Z(YY)X$ , симметрия переходов  $A_g$ . Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$ . Расчетные значения, полученные из аппроксимации спектров набором лоренцианов, для энергий электронных переходов на данном рисунке и последующих рисунках показаны стрелками.

ния, соответствующая электронному переходу с энергией  $79,5 \text{ см}^{-1}$ , по мере увеличения поля смещается в высокочастотную область. Наблюдается сильное взаимодействие этого электронного уровня с фоном  $86,1 \text{ см}^{-1}$ , заключающееся в значительной переигровке интенсивности обеих линий.

В более высокочастотной области спектра (рис. 4,*a*) наблюдаются две линии с энергиями  $216,8$  и  $221 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие низкоэнергетическим электронным переходам иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Эти линии также смещаются в высокочастотную область при увеличении поля и, по-

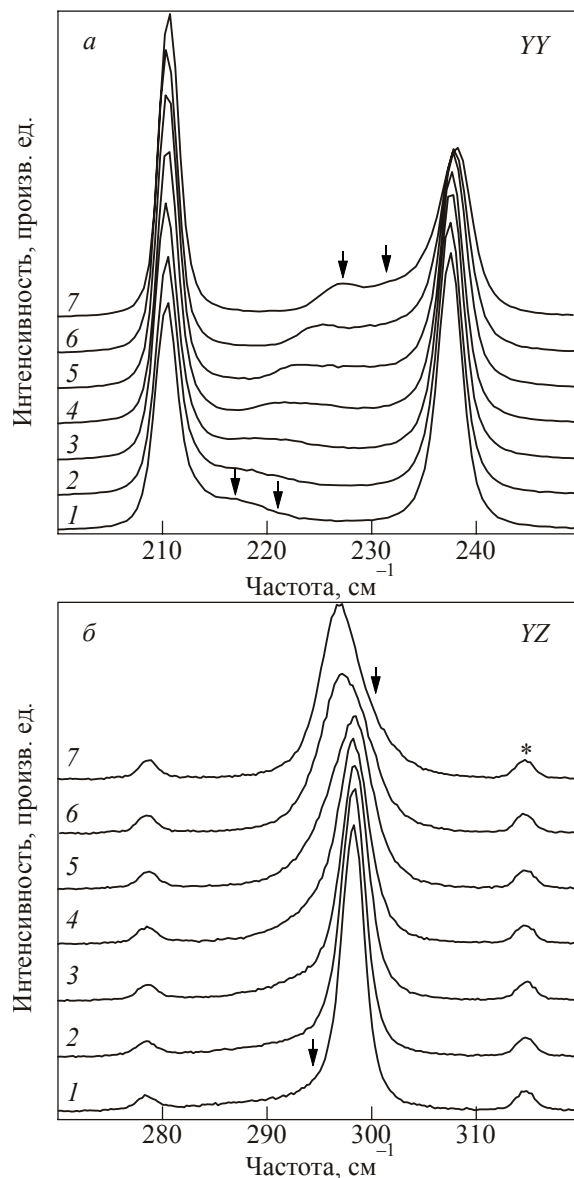


Рис. 4. Поведение рамановского спектра во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel C_2$  при температуре 5 К: 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6), 30 (7) кЭ. Экспериментальные геометрии  $Z(YY)X$  (а) и  $Z(YZ)X$  (б) соответствуют симметрии переходов  $A_g$  и  $B_g$  соответственно. Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$ . На данном и последующих рисунках звездочками обозначены линии, которые «просачиваются» за счет аппаратной деполаризации и не принадлежат к колебаниям, соответствующим данной симметрии.

видимому, переигровка их интенсивностей — результат электрон-фононного взаимодействия.

Другая картина наблюдается для полевого поведения спектров рассеяния в области  $\sim 300 \text{ см}^{-1}$  с недиагональной компонентой тензора рассеяния  $YZ$  (рис. 4,б). Как видно на рисунке, при нулевом поле асимметрия фононной линии с энергией  $298,2 \text{ см}^{-1}$  связана с присутствием в низкочастотном крыле линии, соответствующей электронному рассеянию. По мере увеличения поля низкоэнергетическое крыло фононной линии, т.е. ее асимметрия, увеличивается за счет смещения линии, соответствующей электронному рассеянию, в высокочастотную область. На этом участке спектра линия, соответствующая электронному переходу, не имеет четко выраженного максимума, поэтому на рис. 5 показано поведение параметров линий, полученных из аппроксимации спектра двумя лоренцианами. Для частот, интенсивностей и полуширин наблюдается ти-

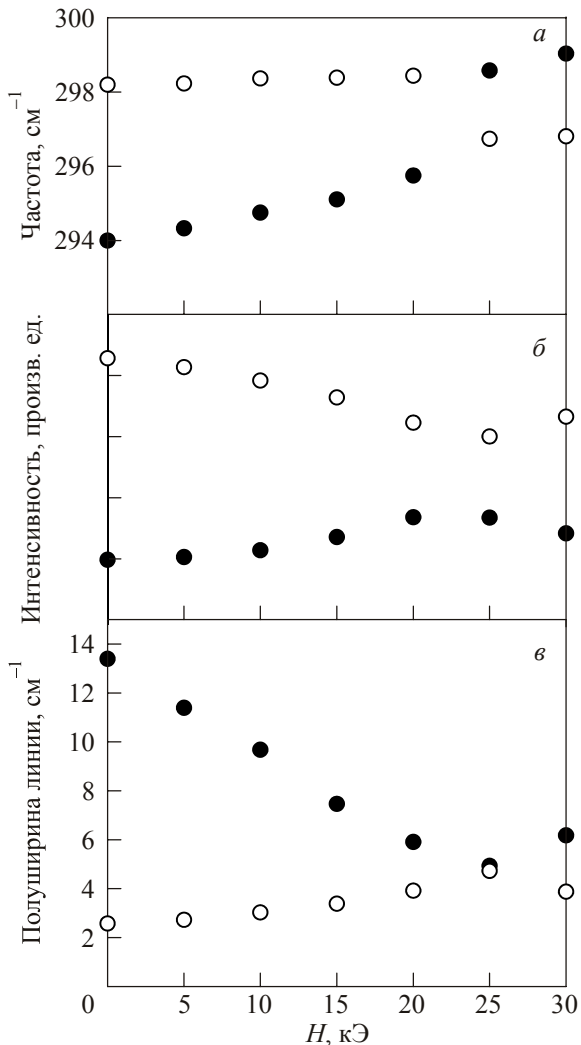


Рис. 5. Поведение частоты (а), интегральной интенсивности (б) и полуширины (в) линий рамановского спектра во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel C_2$  при температуре 5 К (● — электронный переход с энергией  $294 \text{ см}^{-1}$ , ○ — фононная линия с энергией  $298,2 \text{ см}^{-1}$ ). Экспериментальная геометрия  $Z(YZ)X$ , симметрия переходов  $B_g$ .

пичное поведение двух взаимодействующих осцилляторов.

На рис. 6 приведена полевая зависимость спектров рамановского рассеяния света в области энергий  $120\text{--}215 \text{ см}^{-1}$  с недиагональными компонентами тензора рассеяния  $XZ$  и  $YZ$ , соответствующими  $B_g$ -симметрии. Спектры в этом диапазоне накапливались с двумя компонентами тензора рассеяния. Это связано с тем, что интенсивность как фононных линий, так и линий, относящихся к электронному рассеянию, могут значительно отличаться в спектрах с различными компонентами тензора рассеяния, соответствующими даже одной симметрии. Как видно на рис. 6,а в геометрии с  $XZ$ -компонентой интенсивными являются фононные линии с энерги-

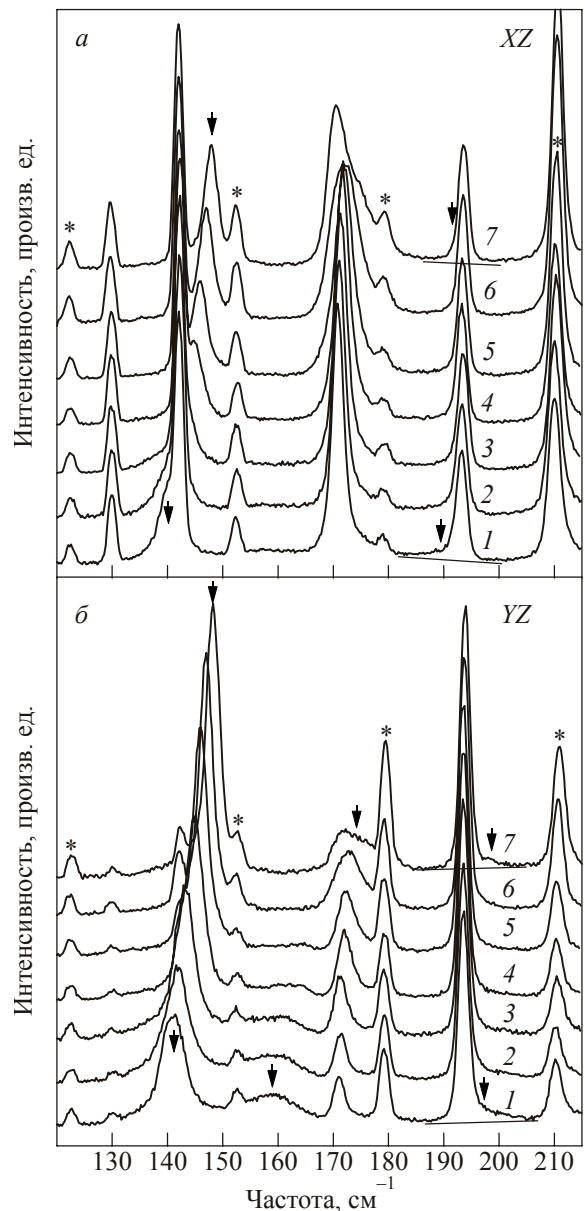


Рис. 6. Поведение рамановского спектра во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel C_2$  при температуре 5 К: 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6), 30 (7) кЭ. Экспериментальная геометрия  $Z(XZ)X$  (а) и  $Z(YZ)X$  (б), симметрия переходов  $B_g$ . Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$ .

ями  $142,4$  и  $171,1 \text{ см}^{-1}$ , а в геометрии с  $YZ$ -компонентой тензора рассеяния интенсивными являются линии, соответствующие электронному рассеянию с энергиями  $140,8$  и  $159 \text{ см}^{-1}$ . Эти моды попарно взаимодействуют между собой, и для корректного обсчета необходимо параметры фоннных линий из  $XZ$ -спектров вкладывать в  $YZ$ -спектры. При этом профиль фоннной линии с энергией  $171,1 \text{ см}^{-1}$  наилучшим образом описывается формулой Фано.

В нашей предыдущей работе отмечалось, что, кроме фоннного спектра первого порядка и набора довольно интенсивных линий, соответствующих электронному рассеянию, были обнаружены несколько слабых по интенсивности широких линий, которые в этой работе не идентифицированы. Нами проведено сравнение спектров рамановского рассеяния света изучаемого кристалла с изоморфными соединениями  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в соответствующих поляризациях. Ион иттрия вообще не имеет низкоэнергетических электронных переходов, а у диспрозия наблюдаются собственные низкоэнергетические переходы в изучаемом диапазоне, но они имеют другие энергии и свои поляризационные правила отбора. Сравнение спектров трех соединений показало, что линии с энергиями  $189,8 \text{ см}^{-1}$  ( $XZ$ ),  $195,2 \text{ см}^{-1}$  ( $YZ$ ) и  $\sim 283 \text{ см}^{-1}$  ( $ZZ$ ) присутствуют только в соединении  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  и могут быть отнесены к рассеянию на низкоэнергетических электронных переходах иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Кроме этого, для указанных линий изучалось влияние внешнего магнитного поля.

Как видно на рис. 6,а, в спектрах с  $XZ$ -компонентой тензора рассеяния при нулевом поле наблюдается плечо с низкочастотной стороны фоннной линии с энергией  $193,4 \text{ см}^{-1}$ . Это вызвано присутствием широкой линии с энергией  $189,8 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей электронному переходу иона тербия. По мере увеличения внешнего магнитного поля указанное плечо постепенно уменьшается и при  $30 \text{ кЭ}$  фактически исчезает (рис. 6,а). Обработка рамановских спектров показала, что наблюдаемая в нулевом поле линия с энергией  $189,8 \text{ см}^{-1}$  не исчезает, а по мере увеличения поля смещается в высокочастотную область и при высоких полях маскируется фоннной линией.

Кроме того, в спектрах с  $YZ$ -компонентой тензора рассеяния при нулевом поле наблюдается линия с энергией  $195,2 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6,б), которая также нами отнесена к рассеянию на низкоэнергетических электронных переходах иона тербия. По мере увеличения внешнего магнитного поля интенсивность этой линии падает, а энергия увеличивается, и при  $30 \text{ кЭ}$  можно увидеть выраженный максимум этой линии с высокочастотной стороны от фоннной линии с энергией  $193,4 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6,б). Следует отметить, что при уменьшении интенсивности линии, соответствующей электронному рассеянию, при увеличении поля интенсивность фоннной линии возрастает. Это связано с уменьшением

взаимодействия между этими возбуждениями при смещении энергии электронного перехода в более высокоэнергетическую область при увеличении поля.

В связи с экспериментальными ограничениями из-за возможности выбора между ориентацией сверхпроводящего соленоида и направлениями в образце не представлялось возможным провести измерения в поле  $\mathbf{H} \parallel C_2$  для спектра с  $ZZ$ -компонентой тензора рассеяния, в котором наблюдается еще одна дополнительная линия с энергией  $283 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому полевые измерения для этой геометрии рассеяния проводились в поле  $\mathbf{H} \perp C_2$ . Полученные спектры после длительного накопления представлены на рис. 7,а. Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр монокристалла  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в нулевом поле с аналогичной компонентой тензора рассеяния, в котором наблюдаются только фоннные линии. Как видно из полевого поведения спектров монокристалла  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ , широкая линия с энергией  $\sim 283 \text{ см}^{-1}$  состоит из двух компонент, что

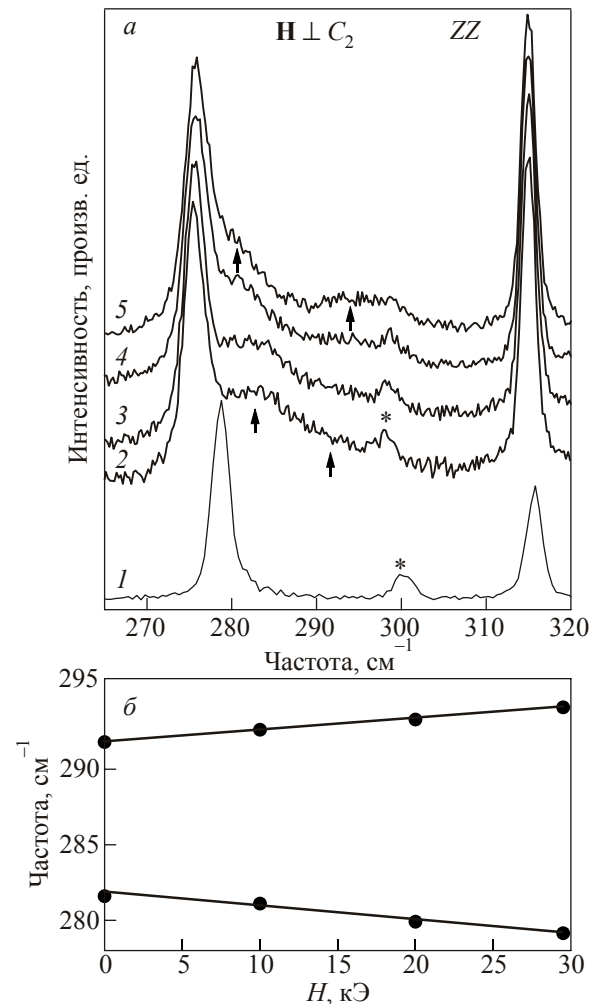


Рис. 7. Поведение рамановского спектра (а) и частоты наблюдаемых электронных переходов (б) во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \perp C_2$  при температуре  $5 \text{ К}$ : для  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  —  $0 \text{ кЭ}$  (1); для  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  —  $0$  (2),  $10$  (3),  $20$  (4),  $30$  (5)  $\text{кЭ}$ . Экспериментальная геометрия  $X(ZZ)Y$ , симметрия переходов  $A_g$ . Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$ .



четко проявляется при полях 20 и 30 кЭ (рис. 7,а). Результаты обработки в рамках двух линий приведены на рис. 7,б. На рис. 7,а,б видно, что две линии, отнесенные нами к электронному рассеянию, по мере увеличения поля до 30 кЭ смещаются на  $\sim 2 \text{ см}^{-1}$  в противоположные стороны.

Результаты измерений в поле  $\mathbf{H} \perp C_2$  для всех остальных обнаруженных электронных переходов иона  $\text{Tb}^{3+}$  показали, что, кроме двух нижайших по энергии электронных переходов, остальные имеют слабую реакцию на поле в такой ориентации. Для них при нулевом поле и поле 25 кЭ спектры рамановского рассеяния практически совпадают и выделить влияние поля на электронные переходы с энергиями 140,8; 159,0; 189,8; 195,2; 216,8; 221,0 и  $294 \text{ см}^{-1}$  в этой геометрии поля не удалось.

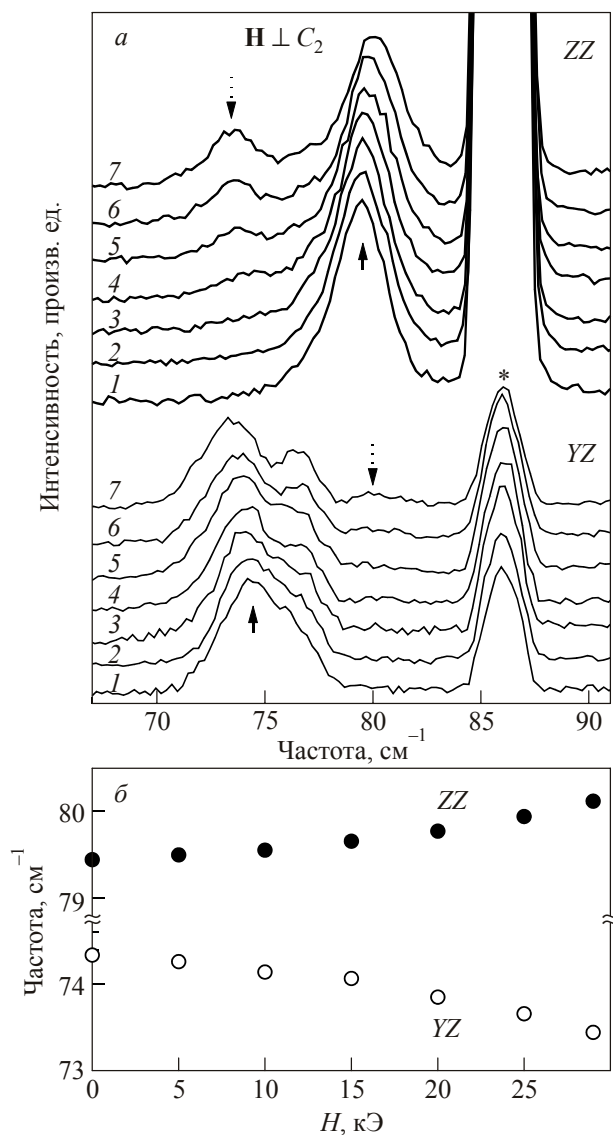


Рис. 8. Поведение рамановского спектра (а) и частоты наблюдаемых электронных переходов (б) во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \perp C_2$  при температуре 5 К: 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6), 30 (7) кЭ. Экспериментальные геометрии  $X(ZZ)Y$  и  $X(YZ)Y$  соответствуют симметрии переходов  $A_g$  и  $B_g$  соответственно. Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$ .

Влияние поля  $\mathbf{H} \perp C_2$  на первый возбужденный квазидублет показано на рис. 8,а. Линии, соответствующие этим электронным переходам, незначительно смещаются в разные стороны. Смещение электронного перехода с ZZ-компонентой тензора рассеяния (симметрия  $A_g$ ) составляет  $\sim 0,7 \text{ см}^{-1}$  в высокоэнергетическую область, а с YZ-компонентой (симметрия  $B_g$ )  $\sim 1,0 \text{ см}^{-1}$  в низкоэнергетическую область при приложении поля 29,2 кЭ. Для обеих компонент первого возбужденного квазидублета наблюдается нелинейная зависимость смещения от поля (рис. 8,б).

Кроме этого, для такой ориентации поля наблюдается нарушение правил отбора для  $A_g$  и  $B_g$  электронных переходов. Это проявляется в появлении линий, соответствующих электронным переходам, в запрещенных поляризациях (на рис. 8,а показаны штриховыми стрелками). Для спектров с ZZ-компонентой тензора рассеяния интенсивность линии с энергией  $74,4 \text{ см}^{-1}$ , которая запрещена в этой поляризации и «просачивается» из YZ-спектров, имеет нелинейную зависимость от поля. В спектрах, соответствующих  $B_g$ -модам, это просачивание не выражено (рис. 8,а). При этом никакой дополнительной деполяризации для фоновых линий не наблюдается как при приложении внешнего

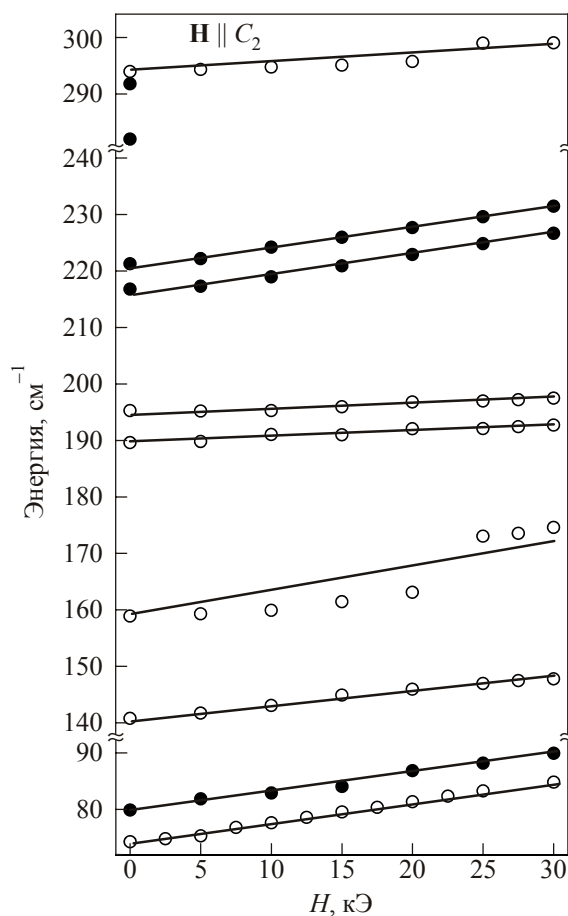


Рис. 9. Поведение электронных уровней во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel C_2$  при температуре 5 К: ● — симметрия переходов  $A_g$ , ○ — симметрия переходов  $B_g$ .

поля  $\mathbf{H} \perp C_2$ , так и в поле, параллельном оси второго порядка.

На рис. 9 показаны все обнаруженные электронные переходы в нулевом поле и полевая зависимость для  $\mathbf{H} \parallel C_2$ . Учитывая поведение основного состояния в поле  $\mathbf{H} \parallel C_2$  (рис. 1) и полученный фактор спектроскопического расщепления, из приведенных полевых зависимостей (рис. 9) можно вычесть полевое поведение основного состояния и определить  $g$ -факторы для возбужденных уровней в указанной геометрии поля.

Результаты такой обработки, а также энергия низкоэнергетических электронных переходов иона тербия в кристалле  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  и их симметрия приведены в табл. 1. Показано также предполагаемое разделение на квазидублеты.

Таблица 1. Энергия электронных переходов в нулевом поле, их симметрия и фактор спектроскопического расщепления в поле  $\mathbf{H} \parallel C_2$ . Показано предполагаемое разделение на квазидублеты

Энергия в нулевом поле, $\text{см}^{-1}$	Симметрия электронного перехода	$g$ -фактор
0		13,5
~0,7		13,5
74,4	$B_g$	0
79,5	$A_g$	0
140,8	$B_g$	2,6
159,0	$B_g$	~3,7
189,8	$B_g$	9,4
195,2	$B_g$	10,3
216,8	$A_g$	2,4
221,0	$A_g$	2,4
283,0	$A_g$	–
292,0	$A_g$	–
294,0	$B_g$	7,4

#### 4. Обсуждение

В исследуемом частотном диапазоне наблюдаются электронные переходы между уровнями основного мультиплета  ${}^7F_6$  иона  $\text{Tb}^{3+}$ , расщепленного в кристаллическом поле с симметрией  $C_2$ . Мультиплет расщепляется на 13 синглетных уровней. Известно, что в некоторых случаях в низкосимметричных позициях некрамерсовых ионов наблюдается квазидублетная структура [7]. Квазидублет образуют два близко расположенных синглетных уровня, волновые функции которых могут относиться к одному или к разным представлениям. Энергия электронного возбуждения, соответствующего переходу между компонентами основного квазидублета в  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ , по данным работы [1], составляет 1 К. При  $H = 0$  этот переход не наблюдается из-за маскирующего крыла упругого рассеяния. В поле 30 кЭ, параллельном оси второго порядка, по оценкам, его энергия должна составлять  $\sim 19 \text{ см}^{-1}$ . За-

регистрировать непосредственно переход между компонентами основного квазидублета нам не удалось, по всей видимости, из-за его малой интенсивности. Поэтому поведение в поле основного квазидублета изучалось при помощи термически заселенных переходов, т.е. переходов с возбужденного уровня квазидублета на один из более высоколежащих уровней. Как показано на рис. 1 и 2,а, оценка энергии электронного перехода между компонентами квазидублета в основном состоянии составляет  $\sim 0,7 \text{ см}^{-1}$ , или  $\sim 1 \text{ К}$ , что хорошо согласуется с данными работы [1]. Определенный нами по такой методике  $g$ -фактор составляет 13,5 и также практически совпадает со значением 13,3, полученным в работе [1]. Было показано (рис. 1), что переходы из основного состояния и возбужденного уровня основного квазидублета наблюдаются с одной компонентой тензора рассеяния. Это указывает на то, что обе компоненты основного квазидублета имеют одинаковую симметрию.

Проанализировать численно поведение интенсивностей компонент основного квазидублета в поле в рамках двухуровневой модели затруднительно. Это связано с тем, что мода, соответствующая переходу из основного состояния на возбужденный уровень первого квазидублета, в области полей от 0 до 12,5 кЭ (рис. 1 и 2,а) взаимодействует с фононом. Для перехода с термически заселенной компоненты основного квазидублета определение интенсивности в нулевом поле условное, а в поле 2,5 кЭ имеет довольно большую погрешность. Поэтому для этой линии можно говорить о качественном поведении интенсивности, которая по мере увеличения поля падает и выше 15 кЭ не наблюдается, поскольку с увеличением поля расщепление основного квазидублета увеличивается и, соответственно, уменьшается заселенность его возбужденной компоненты.

Максимальное число линий, соответствующих электронным переходам, которые можно наблюдать в рамановском спектре, не считая основного квазидублета, составляет 11. Как видно из табл. 1, мы обнаружили все ожидаемые электронные переходы. Таким образом, можно однозначно утверждать, что первый возбужденный квазидублет имеет энергию  $\sim 75 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку из тензора рассеяния можно определить симметрию перехода с одного уровня на другой, а не представление, по которому преобразуются волновые функции уровней, в таблице указана лишь симметрия переходов с основного состояния на возбужденные.

Обсудим более подробно поведение линий электронной природы в области их перекрытия с фоновыми возбуждениями. На рис. 9 показаны результаты, полученные методом разложения компонент спектра, благодаря которому воспроизведено поведение уровней. Часть электронных переходов имеют линейную зависимость от поля, некоторые испытывают скачки,



которые связаны с пересечением фононной моды. При этом за счет взаимодействия происходит «расталкивание» линий, ответственных за электронные переходы, и линий фононной природы. Наиболее явно это видно для электронного перехода с энергией  $159 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6, 9). На рис. 6,б линия, соответствующая этому электронному переходу, по мере увеличения внешнего магнитного поля сдвигается в сторону больших энергий и взаимодействует с фононной модой с энергией  $171,1 \text{ см}^{-1}$ . Ее интенсивность перекачивается в фононную линию, которая уширяется и смещается по частоте. В области 20–30 кЭ уже наблюдается гибридное состояние. При полях 25 кЭ и выше можно сказать, что линия, соответствующая электронному переходу, находится выше по энергии относительно фононной линии.

Как видно из поведения частот и интенсивностей фононной линии и линии, соответствующей переходу «2» (рис. 1 и 2,а,б), в области полей от 0 до 10 кЭ между этими модами наблюдается взаимодействие. Это проявляется в перекачке интенсивности фононной линии в интенсивность линии, соответствующей электронному переходу (рис. 2,б), а также в расталкивании частот (рис. 2,а) при пересечении частот этих двух осцилляторов. Возможно, фононная мода в нулевом поле взаимодействует и с термоактивированным переходом, который должен отличаться от основного уровня на  $\sim 0,7 \text{ см}^{-1}$  [1].

Кроме значительной «переигровки» интенсивности электронной линии наблюдается расталкивание частот при пересечении фонона  $86,1 \text{ см}^{-1}$  модой электронного рассеяния, которое явно видно для фононной линии (рис. 3). При этом для значения полей 0 и 30 кЭ в первом приближении можно считать, что мода, соответствующая электронному переходу, не взаимодействует с фононом, и значение энергий при этих полях является определяющим для частотно-полевой зависимости.

На рис. 4,а видно, что по мере увеличения поля интенсивность фононной линии с энергией  $210,2 \text{ см}^{-1}$  увеличивается, а ее частота незначительно смещается в высокоэнергетическую область (рис. 3,а). Интенсивность линии с энергией  $221 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей электронному переходу, при увеличении поля возрастает по мере приближения к фононной линии с энергией  $237,4 \text{ см}^{-1}$ . В то же время за счет взаимодействия интенсивность фононной линии падает, а частота незначительно смещается в высокочастотную область (рис. 3,а). Смещение энергий фононных линий в процессе взаимодействия незначительное, поэтому следует ожидать небольшой перенормировки энергий для мод электронного рассеяния, которые находятся в указанном диапазоне.

В области  $300 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4,б), как показало разложение спектра на две линии, интенсивность фононной линии за счет взаимодействия уменьшается, полуширина увеличивается. Для линии, соответствующей

электронному рассеянию, в полях до 20 кЭ интенсивность увеличивается, а полуширина уменьшается и приближается к полуширине фононной линии (рис. 5,б,в). В поле между 20 и 25 кЭ происходит пересечение энергий этих мод, и в поле выше 25 кЭ электронный переход находится выше по энергии относительно фонона (рис. 4,б, 5,а). При этом вследствие расталкивания происходит скачок частоты как для линии, соответствующей электронному переходу, так и для фононной линии. При полях 25, 30 кЭ тенденция в поведении интенсивностей и полуширин для обеих линий начинает приобретать обратную зависимость по сравнению с поведением в полях 0–20 кЭ (рис. 5,б,в). Это связано с уменьшением степени взаимодействия между этими модами по мере дальнейшего увеличения поля.

Таким образом, мы проанализировали поведение частотного положения линий и их интенсивностей в условиях электрон-фононного взаимодействия. Однако основная информация, которая использована нами в данной работе, — это определение  $g$ -факторов электронных уровней.

Ранее для монокристалла  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  были исследованы угловые зависимости магнитной восприимчивости [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, вдоль которого спектроскопическое расщепление  $g$  максимально, совпадает с осью  $C_2$  ( $g \approx 13,3$ ), а в направлении, перпендикулярном  $C_2$ ,  $g \approx 0$  [1]. Результаты настоящих исследований подтверждают эти данные. При  $\mathbf{H} \parallel C_2$  для всех обнаруженных линий наблюдается значительное смещение в высокоэнергетическую область с различным  $g$ -фактором (рис. 1–6, 9, табл. 1). При  $\mathbf{H} \perp C_2$  наблюдается незначительное смещение некоторых линий, отнесенных к электронным переходам (рис. 5, 6). Остальные из исследуемых линий не реагируют на поле в этом направлении в пределах точности эксперимента. Поведение электронных переходов во внешнем магнитном поле ( $\mathbf{H} \parallel C_2$  и  $\mathbf{H} \perp C_2$ ) является дополнительным подтверждением того, что в  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  в достаточно слабых полях при низких температурах реализуется практически чистый случай изинговской анизотропии.

Исследование восприимчивости монокристалла  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  при высоких температурах проявляет интересную особенность: величина  $\chi(T)$  слабо монотонно убывает в интервале 20–100 К, что должно быть связано с вкладом высоколежащих возбужденных состояний [2]. Описание экспериментальной зависимости выполнено в работе [2] в предположении набора квазидублетов  $E_n$  с энергиями [0; 0,7], [23,6; 24,3], [54,2; 55,6],

[83,4; 86,9] в  $\text{см}^{-1}$ . Из наших экспериментальных данных следует, что первый возбужденный квазидублет [74,4; 79,5  $\text{см}^{-1}$ ] лежит значительно выше основного по энергии, чем предполагалось в работе [2]. Это указывает на то, что данный магнетик при низких температурах можно считать системой двухуровневых магнитных ионов.

Наконец, отметим особенность поведения компонент первого возбужденного квазидублета в поле  $\mathbf{H} \perp C_2$ . Как упоминалось ранее, зависимости энергий этих компонент от поля имеют разный знак и нелинейный характер (рис. 8). Такое поведение характерно для квазидублета, а не для независимых синглетных уровней. Как показано в работе [1], для квазидублета начальное расщепление определяется щелью, а при больших полях уже основной вклад вносит расщепление, связанное с  $g$ -фактором.

Кроме того, по мере увеличения поля в этом направлении наблюдается значительное просачивание линий, соответствующих электронному рассеянию, в запрещенных поляризациях (рис. 8). На фоновых линиях изменение степени деполаризации не наблюдается, что указывает на отсутствие изменений локальной кристаллографической симметрии иона тербия. Изменение же тензора рассеяния для электронных возбуждений в магнитных полях, по-видимому, связано с отклонением магнитного момента иона тербия от оси  $C_2$  при приложении значительного магнитного поля в перпендикулярном направлении.

Такой поворот магнитных моментов ионов тербия в поперечном поле должен привести к появлению поперечного магнитного момента. Именно при приложении поля в этом направлении (с точностью не менее  $1^\circ$ ) при полях порядка 50 кЭ наблюдался индуцированный магнитным полем фазовый переход (ФП) [1]. Авторы работы обсуждают возможные механизмы этого ФП. Согласно полученным данным, первый возбужденный квазидублет отделен от основного значительной щелью и практически не имеет в этом направлении поля полевой зависимости. Поэтому, на наш взгляд, основной вклад в механизм этого ФП должна вносить магнитострикция и смягчение некоторых силовых постоянных решетки при деформации, а не гибридизация основного и первого возбужденного квазидублетов. В изоморфном соединении  $\text{KDu}(\text{WO}_4)_2$  ранее также наблюдался ФП, индуцированный магнитным полем [8]. Для этого соединения авторы также сделали вывод о влиянии магнитострикции и смягчении некоторых упругих модулей. По имеющимся оценкам  $g$ -факторов они исключили смену основного состояния или влияние возбужденного дублета на основной [8].

## 5. Заключение

Исследования рамановского рассеяния в монокристалле  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  в области частот 3–950  $\text{см}^{-1}$  при температуре 5 К позволили обнаружить и определить симметрию всех 11 ожидаемых в данном энергетическом диапазоне низкоэнергетических электронных переходов между уровнями основного мультиплета  $^7F_6$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  в кристалле. Исследовано поведение низкоэнергетических электронных переходов в магнитном поле, параллельном и перпендикулярном оси  $C_2$ . Определены спектроскопические  $g$ -факторы электронных уровней и основного квазидублета. Установлено, что основной квазидублет иона  $\text{Tb}^{3+}$  состоит из уровней с одинаковой симметрией, а первый возбужденный электронный квазидублет образован двумя синглетными уровнями разной симметрии и отделен достаточно большой ( $\sim 75 \text{ см}^{-1}$ ) энергией от основного квазидублета. Результаты исследований подтверждают, что при низких температурах изучаемый магнетик можно считать системой двухуровневых магнитных ионов.

Авторы выражают благодарность В.В. Еременко, В.А. Пашенко и Н.М. Нестеренко за полезное обсуждение результатов работы и замечания.

1. К.Г. Дергачев, М.И. Кобец, А.А. Логинов, Е.Н. Хацько, *ФНТ* **31**, 1130 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 862 (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) [*Low Temp. Phys.* **32**, 68 (2006)].
3. E. Khatsko, C. Paulsen, and A. Rykova, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 1315 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 1048 (2011)].
4. В.В. Еременко, В.С. Курносков, А.В. Песчанский, В.И. Фомин, Е.Н. Хацько, *ФНТ* **33**, 1206 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 915 (2007)].
5. С.В. Борисов, Р.Ф. Клевцова, *Кристаллография* **13**, 517 (1968).
6. А. Пуле, Ж.-П. Матье, *Колебательные спектры и симметрия кристаллов*, Мир, Москва (1973).
7. А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
8. И.Б. Крынецкий, А.Ф. Попков, А.И. Попов, М.Т. Воронiewicz, A. Nabitak, T. Zayamyuk, and H. Szymczak, *ФТТ* **48**, 1467 (2006).

The Raman scattering investigation of low-energy electronic excitations features of the terbium ion in the  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  single crystal

A.V. Peschanskii, V.I. Fomin, and A.V. Yeremenko

Raman light scattering in the  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  single crystal is investigated in the frequency range of 3–950  $\text{см}^{-1}$

at 5 K. The ground multiplet  ${}^7F_6$  of  $\text{Tb}^{3+}$  ion is splitting by the crystal field with symmetry  $C_2$ , and all the multiplet components are detected. It is founded that the first excited electronic quasidoublet consists of two singlet levels of different symmetry, and it is separated from the ground quasidoublet by the gap of  $\sim 75 \text{ cm}^{-1}$ . The behavior of all detected levels is investigated in external magnetic fields  $\mathbf{H} \perp C_2$  and  $\mathbf{H} \parallel C_2$ . The factors of spectroscopic splitting are determined for the ground and excited levels of the  $\text{Tb}^{3+}$  ion in the

$\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  crystal. The experimental data support the view that at low temperatures the case of Ising anisotropy is realized, and the crystal under study should be considered as a system of two-level magnetic ions.

PACS: 71.70.Ch Crystal and ligand fields;  
**78.30.-j** Infrared and Raman spectra.

Keywords: low-energy electronic excitation, phonon.