

# Анализ низкочастотного спектра кубического нецентросимметричного ферримагнетика $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$

В.С. Курносов, В.П. Гнездилов, В.В. Цапенко

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

P. Lemmens

*Institute for Condensed Matter Physics, TU Braunschweig, D-38106 Braunschweig, Germany*

H. Berger

*Institute of Condensed Matter Physics, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne  
CH-1015, Lausanne, Switzerland*

Статья поступила в редакцию 8 февраля 2012 г.

Проведены исследования низкочастотных спектров ИК отражения кубического нецентросимметричного ферримагнетика  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  ( $T_C \approx 60$  К) в интервале температур 10–80 К. На основании данных рамановского рассеяния света и настоящих исследований проведен детальный анализ состава и симметрии колебательных мод. Обнаружено 68 мод из 69-ти допустимых симметрией кристаллической решетки. Изучены особенности спектров, проявляющиеся в магнитоупорядоченной фазе. Выявлены полосы с частотами 280 и  $421 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к спектру двухмагنونного рассеяния света. Обнаружено, что динамическое магнитоэлектрическое взаимодействие проявляется в перераспределении интенсивностей линий, соответствующих трехкратно вырожденным модам  $F$ -симметрии, в рамановских и ИК спектрах (моды 84, 205 и  $269 \text{ см}^{-1}$ ). Изменений симметрии кристаллической структуры при магнитном упорядочении не обнаружено.

Проведено дослідження низькочастотних спектрів ІЧ відбиття кубічного нецентросимметричного ферримагнетика  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  ( $T_C \approx 60$  К) в інтервалі температур 10–80 К. На підставі даних раманівського розсіювання світла та теперішніх досліджень проведено детальний аналіз складу та симетрії коливальних мод. Знайдено 68 мод із 69-ти, що дозволено симетрією кристалічної ґратки. Вивчено особливості спектрів, що проявляються в магнітоупорядкованій фазі. Виявлено смуги з частотами 280 та  $421 \text{ см}^{-1}$ , які відносяться до спектра двухмагنونного розсіювання світла. Знайдено, що динамічна магнітоелектрична взаємодія проявляє себе в перерозподілі інтенсивностей ліній, що відповідають трикратно виродженим модам  $F$ -симетрії, в раманівських та ІЧ спектрах (моди 84, 205 та  $269 \text{ см}^{-1}$ ). Змін симетрії кристалічної структури при магнітному упорядкуванні не знайдено.

PACS: **78.30.-j** Инфракрасные и рамановские спектры;  
75.50.Gg Ферримагнетики;  
77.84.Bw Элементы, оксиды, нитриды, бориды, карбиды, халькогениды и т.д.;  
**63.20.-e** Фононы в кристаллической решетке.

Ключевые слова: ферримагнетизм, магнитоэлектрический эффект, симметричный анализ, инфракрасные и рамановские спектры, фононы, магноны.

## 1. Введение

Мультиферроики в последнее время продолжают привлекать внимание исследователей как в теоретическом, так и в экспериментальном плане с точки зрения

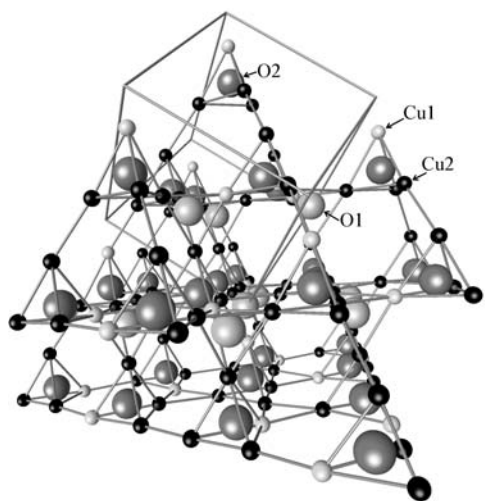
условий реализации разнообразных механизмов, ответственных за взаимосвязь электрических и магнитных свойств этих материалов. Этим проблемам посвящено большое количество обзоров, среди которых можно отметить недавно опубликованную работу [1].

К немногочисленному семейству мультиферроиков и линейных магнитоэлектриков относится и исследуемый в настоящей работе кубический нецентросимметричный ферримагнетик  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ .

Структура кристалла впервые была описана в работе [2], где пространственная группа симметрии установлена как  $P2_13$  или  $P4_232$  с параметром ячейки  $a = 8,928(3) \text{ \AA}$  и  $Z = 8$  формульными единицами в элементарной ячейке. Впоследствии симметрия  $P2_13$  была уточнена в рентгенографических и нейтронных исследованиях при различных температурах [3].

На рис. 1 приведен фрагмент структуры, не включающий группы  $\text{SeO}_3$ . Нумерация ионов следует схеме, описанной в работе [3]. В структуре хорошо различимы связанные вершинами тетраэдрические комплексы, состоящие из ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , внутри которых располагаются ионы  $\text{O}^{2-}$ . Примечательным фактом является то, что тетраэдры вокруг  $\text{O}1$  сжаты вдоль оси 3-го порядка, проходящей через  $\text{Cu}1$ . Расстояния между вершинами в них составляют:  $l_1(\text{Cu}1-\text{Cu}2) = 3,057 \text{ \AA}$ ,  $l_1(\text{Cu}2-\text{Cu}2) = 3,220 \text{ \AA}$ . Тетраэдры же вокруг  $\text{O}2$ , наоборот, вытянуты:  $l_2(\text{Cu}1-\text{Cu}2) = 3,300 \text{ \AA}$ ,  $l_2(\text{Cu}2-\text{Cu}2) = 3,039 \text{ \AA}$ . Столь сильные искажения, причем различного знака, должны существенным образом влиять на константы обменного взаимодействия между соответствующими соседними парами парамагнитных ионов [3,4].

Магнитные свойства впервые исследовались в работе [5], где была установлена температура перехода в магнитоупорядоченное состояние  $T_C = (58,8 \pm 0,5) \text{ К}$ . Там же было показано, что соединение, вероятнее всего, относится к коллинеарным ферримагнетикам. Значение намагниченности насыщения при низких температурах в  $1,0 \mu_B$  на формульную единицу дает отношение ферромагнитно и антиферромагнитно упорядоченных атомных моментов  $3/1$ . Эта же модель подтверждена в работе [3].



*Рис. 1.* Структурный мотив кристалла  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ , построенный по данным работы [3] при  $T = 10 \text{ К}$ . Комплексы  $\text{SeO}_3$  не показаны.

По данным нейтронографических исследований, магнитная ячейка совпадает с кристаллографической, магнитные группы —  $R3$  или  $P2_12'_12'_1$ , направления векторов спонтанной намагниченности, соответствующие этим группам, — вдоль осей  $[1,1,1]$  и  $[1,0,0]$  [3].

Наиболее интересным фактом оказалось то, что кристалл остается кубическим метрически, по крайней мере до температуры  $10 \text{ К}$  [3]. Исследования, проведенные в последнее время различными экспериментальными методами, такими как упомянутая выше рамановская спектроскопия [4], инфракрасная (ИК) фурье-спектроскопия [6], ферромагнитный резонанс [7], мюонный резонанс [8] и  $^{77}\text{Se}$  ядерный магнитный резонанс [9], не смогли установить никаких следов структурной деформации, связанной с магнитным упорядочением. Несмотря на то, что уже в кубическом магнитном классе  $23$  разрешен пьезомагнетизм, нет наблюдаемого стрикционного искажения решетки, связанного с появлением спонтанной намагниченности. Кроме того, для всех предполагаемых классов магнитной симметрии  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  ( $23, 3, 22'_2'$ ) разрешен линейный магнитоэлектрический эффект, пьезоэлектричество, а в классе  $3$  возможна еще и спонтанная электрическая поляризация [10].

Несмотря на всесторонние исследования этого объекта, в том числе и оптическими методами [4,6], остались не полностью освещенными некоторые аспекты, связанные с проявлением магнитного упорядочения в спектрах низкоэнергетических элементарных возбуждений (диапазон, включающий частоты спиновых волн и колебаний кристаллической решетки). Цель данной работы — восполнить этот пробел. Авторы работы воспользовались данными рамановской спектроскопии кристалла [4] и оригинальными измерениями ИК спектров отражения в низкочастотном диапазоне колебаний решетки кристалла.

## 2. Эксперимент

Методика приготовления монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  и рамановский эксперимент описаны в работе [4].

Измерения ИК спектров отражения проведены на пластине, полученной механической шлифовкой и последующей полировкой монокристалла. Площадь отражающей поверхности составила  $\sim 6,2 \text{ мм}^2$ . Спектры регистрировались в диапазоне  $20\text{--}600 \text{ см}^{-1}$  с помощью фурье-спектрометра ЛАФС 1000. Измерения проводились в криостате, оборудованном сверхпроводящим соленоидом Гельмгольца с поперечной геометрией поля. Образец монтировался в вакууме на хладопроводе с системой термостабилизации и термометрии, позволяющей поддерживать постоянную температуру с точностью не хуже  $0,5 \text{ К}$ .

### 3. Детали расчета спектров и поляризационные правила отбора

Спектры отражения  $R(\omega)$  рассчитывались из спектральной зависимости комплексной диэлектрической функции  $\varepsilon(\omega)$ , которая, в свою очередь, аппроксимировалась набором осцилляторов в модели Друде–Лоренца:

$$R(\omega) = |r(\omega)|^2 = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(\eta - 1)^2 + \kappa^2}{(\eta + 1)^2 + \kappa^2},$$

$$\varepsilon(\omega) = \sum_j \frac{S_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} + \varepsilon(\infty),$$

где  $S_j$  — сила осциллятора дипольного колебательного перехода (ИК-активного фонона),  $\omega_j, \gamma_j$  — частота и параметр затухания для этого перехода;  $\eta$  и  $\kappa$  — действительная и мнимая части комплексного показателя преломления,  $\varepsilon(\infty)$  — асимптотическое значение диэлектрической константы на частотах, превышающих максимальную из учитываемых в расчете частот переходов. Рамановские спектры аппроксимировались набором лоренцианов, форма которых была приближенно исправлена на аппаратную функцию спектрального прибора сверткой с гауссианой.

Состав колебательных спектров  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  обсуждался в работах [4,6]. Колебательное представление в рамках кристаллического класса 23 имеет вид

$$\Gamma_{\text{optic}} = 14A + 14(E1 + E2) + 41F, \quad \Gamma_{\text{acoustic}} = F.$$

Все представления активны в рассеянии света, и только моды  $F$ -симметрии — еще и в ИК поглощении. Соответственно, только для  $F$ -мод можно ожидать так называемое  $LO$ – $TO$ -расщепление, связанное с полярной природой колебаний. Поскольку рамановский эксперимент проводился в геометрии «обратного»  $180^\circ$ -го рассеяния (back scattering), квазиимпульс фонона, порождаемого в акте рассеяния, практически вдвое больше импульсов падающей и рассеянной световых волн. В области столь больших волновых векторов речь будет идти о различии в частотном положении нижней поляритонной  $TO$ -ветви ( $\omega_T$ ) и недиспергирующей  $LO$ -ветви ( $\omega_L$ ) такого колебания [11,12]. Большой величины расщепления можно ожидать только для наиболее мощных полярных мод, поскольку из соотношения Лиддейна–Сакса–Теллера для одиночного осциллятора непосредственно следует

$$\omega_L^2 - \omega_T^2 = \omega_T^2 \frac{S}{\varepsilon(\infty)},$$

где  $S$  — сила осциллятора дипольного перехода.

В экспериментах по рассеянию света использовалась грань (1,1,1) кристалла [4]. Для такой геометрии эксперимента декартову лабораторную систему координат, в которой задаются направления волновых векторов и поляризаций падающей и рассеянной световых волн, целесообразно связать с кристаллографическими направлениями образца следующим образом:  $Z \parallel [1,1,1]$ ,  $X \perp (\bar{1},1,0)$ . В такой установке тензоры поляризуемости для  $E$ - и  $F$ -мод приобретут вид

$$\mathbf{P}(E1) = \begin{pmatrix} b + \sqrt{3}c & \cdot & \cdot \\ \cdot & b - \sqrt{3}c & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2b \end{pmatrix} \rightarrow \mathbf{P}'(E1) = \begin{pmatrix} c & -b & -b - c \\ -b & -c & -b + c \\ -b - c & -b + c & \cdot \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{P}(E2) = \begin{pmatrix} c - \sqrt{3}b & \cdot & \cdot \\ \cdot & c + \sqrt{3}b & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2c \end{pmatrix} \rightarrow \mathbf{P}'(E2) = \begin{pmatrix} -b & -c & b - c \\ -c & b & -b - c \\ b - c & -b - c & \cdot \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{P}(F, z) = d \begin{pmatrix} \cdot & 1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \rightarrow \mathbf{P}'(F, z) = \frac{d}{3} \begin{pmatrix} -1 & 2 & -1 \\ 2 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{P}(F, y) = d \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \rightarrow \mathbf{P}'(F, y) = \frac{d}{3} \begin{pmatrix} \sqrt{3} + 1 & 1 & \frac{\sqrt{3} - 1}{2} \\ 1 & -\sqrt{3} + 1 & \frac{-\sqrt{3} - 1}{2} \\ \frac{\sqrt{3} - 1}{2} & \frac{-\sqrt{3} - 1}{2} & -2 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{P}(F, x) = d \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix} \rightarrow \mathbf{P}'(F, x) = \frac{d}{3} \begin{pmatrix} -\sqrt{3}+1 & 1 & \frac{-\sqrt{3}-1}{2} \\ 1 & \sqrt{3}+1 & \frac{\sqrt{3}-1}{2} \\ \frac{-\sqrt{3}-1}{2} & \frac{\sqrt{3}-1}{2} & -2 \end{pmatrix}.$$

Изотропный тензор для  $A$ -мод не зависит от выбора ортогональной системы координат:

$$\mathbf{P}(A) = \mathbf{P}'(A) = \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & a \end{pmatrix}.$$

Легко показать, что в рассматриваемом случае (back scattering) наблюдается изотропия интенсивности рассеяния света как в параллельной\* ( $I_{\parallel}$ ), так и в скрещенной ( $I_{\perp}$ ) поляризациях относительно вращения вокруг оси  $Z$  для всех типов мод:

$$I_{\parallel}(A) \propto a^2, \quad I_{\perp}(A) \equiv 0, \quad I_{\parallel}(E) = I_{\perp}(E) \propto (b^2 + c^2), \\ I_{\parallel}(F) = \frac{3}{2} I_{\perp}(F) \propto d^2.$$

Из последних выражений непосредственно следует, что полосы в рамановских спектрах могут быть легко разделены по типу симметрии соответствующих мод составлением дифференциальной комбинации  $I_{\Delta} = I_{\parallel} - \alpha(3/2)I_{\perp}$ . В такой комбинации, теоретически при значении параметра  $\alpha = 1$ , интенсивность полос, относящихся к модам симметрии  $F$ , обнулится. Полосы  $A$ -симметрии останутся неизменными, а интенсивность полос  $E$ -симметрии станет отрицательной  $I_{\Delta}(E) = -I_{\parallel}(E)/2$ . Параметр  $\alpha$  подбирали для получения полного «гашения»  $F$ -полос в дифференциальном спектре, поскольку экспериментально трудно соблюсти условия идентичности освещения образца при смене поляризации падающего светового пучка. Кроме того, небольшое отклонение геометрии эксперимента от строгого  $180^{\circ}$ -го рассеяния также приводит к отклонению значения этого параметра от 1. Полученное расчетное значение, использованное в данной работе, составило величину  $\sim 1,3$ .

Для  $LO-TO$ -компонент полярных  $F$ -мод приведенные выше рассуждения также применимы, поскольку добавка к тензорам поляризуемости для продольной ( $LO$ ) компоненты за счет эффекта Поккельса имеет тот же вид, что и сами тензоры [12]. Эта добавка приводит лишь

к перенормировке относительных интенсивностей в компонентах  $LO-TO$  «дублетов» для каждого типа поляризации.

#### 4. Экспериментальные результаты и их анализ

Как было подчеркнуто в работе [4], возможное структурное искажение кристаллической решетки, связанное с переходом в ферримагнитную фазу без изменения объема элементарной ячейки, может слабо сказаться на общем виде спектров рамановского рассеяния. В любой из предполагаемых низкотемпературных фаз, будь то ромбоэдрическая  $R3$  или орторомбическая  $P2_12_12_1$ , все колебательные представления соответствующих групп активны в рассеянии. Поэтому эффект понижения симметрии должен наблюдаться лишь в расщеплении трехкратно вырожденных  $F$ -мод на  $E$ - и  $A$ -моды, в случае реализации симметрии  $R3$ , или в расщеплении  $E$ -мод на две  $A$ -моды и  $F$ -мод на три синглета с симметрией  $B_1 + B_2 + B_3$ , в случае  $P2_12_12_1$ . В  $R3$  все

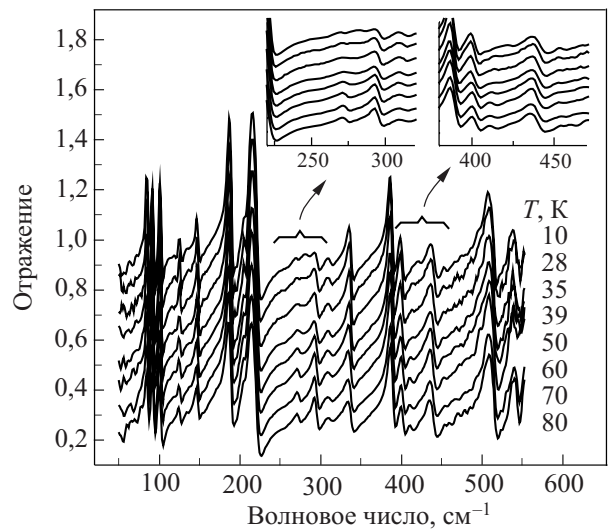


Рис. 2. Температурная зависимость спектров отражения кристалла  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ . Начиная с температуры 70 К спектры смещены в область увеличения коэффициента отражения с шагом 0,1.

\* В дальнейшем будем оперировать терминами *параллельной* и *скрещенной (перпендикулярной)* поляризациями в отношении взаимной ориентации электрических векторов падающей и рассеянной световых волн.

моды формально становятся активными в ИК, в то время как в случае  $P2_12_12_1$  только  $B$ -моды активны в ИК как наследники активных же мод  $F$ -симметрии кубической группы. В частности, в случае реализации орторомбического слабого искажения решетки в ИК спектрах новые, ранее запрещенные линии не появятся, а расщепление трехкратно вырожденных колебаний может оказаться экспериментально необнаружимым. В связи с этим установление наиболее полного набора мод экспериментально наблюдаемого фоннного спектра достаточно актуально.

Экспериментальные спектры ИК отражения приведены на рис. 2. Пример аппроксимации спектра отражения в модели Друде–Лоренца для нижней температуры 10 К представлен на рис. 3.

Анализ колебательных спектров рассеяния и ИК отражения проводился с применением аппроксимации, описанной в разд. 3. Полученные в результате расчета спектральные линии анализировались с точки зрения их принадлежности к той или иной симметрии, основываясь на положениях разд. 3. Так, линии, которые присутствуют только в параллельной поляризации рамановских спектров, сразу могут быть отнесены к модам  $A$ -симметрии. Линии же в скрещенной поляризации могут иметь как  $E$ -, так и  $F$ -симметрию. Последние идентифицируются по совпадению с соответствующими линиями в ИК спектрах. Использовались как собственные экспериментальные данные, так и приведенные в работе [6].

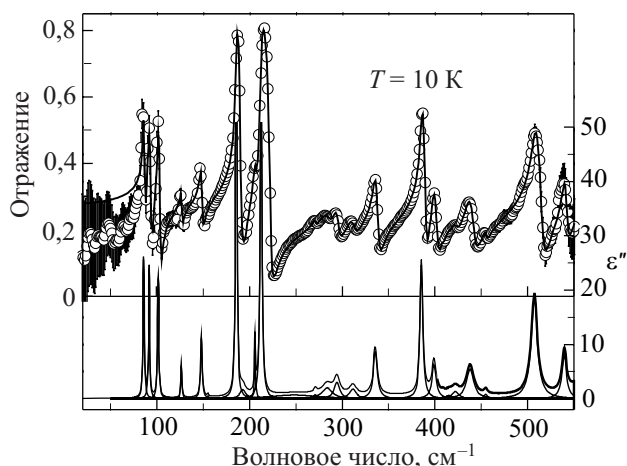


Рис. 3. Аппроксимация спектра отражения  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  при температуре 10 К: кружками показаны экспериментальные значения, сплошная линия — расчет.

Для идентификации линий, соответствующих  $E$ -модам, применена схема разделения спектральных полос по интенсивностям, как описано в разд. 3 (рис. 4). Анализ проводился для спектров, полученных при температуре, превышающей точку магнитного упорядочения. Из рассмотрения таким образом исключались возбуждения магнитной природы, поляризационные правила отбора для которых могут существенно отличаться от описанных выше.

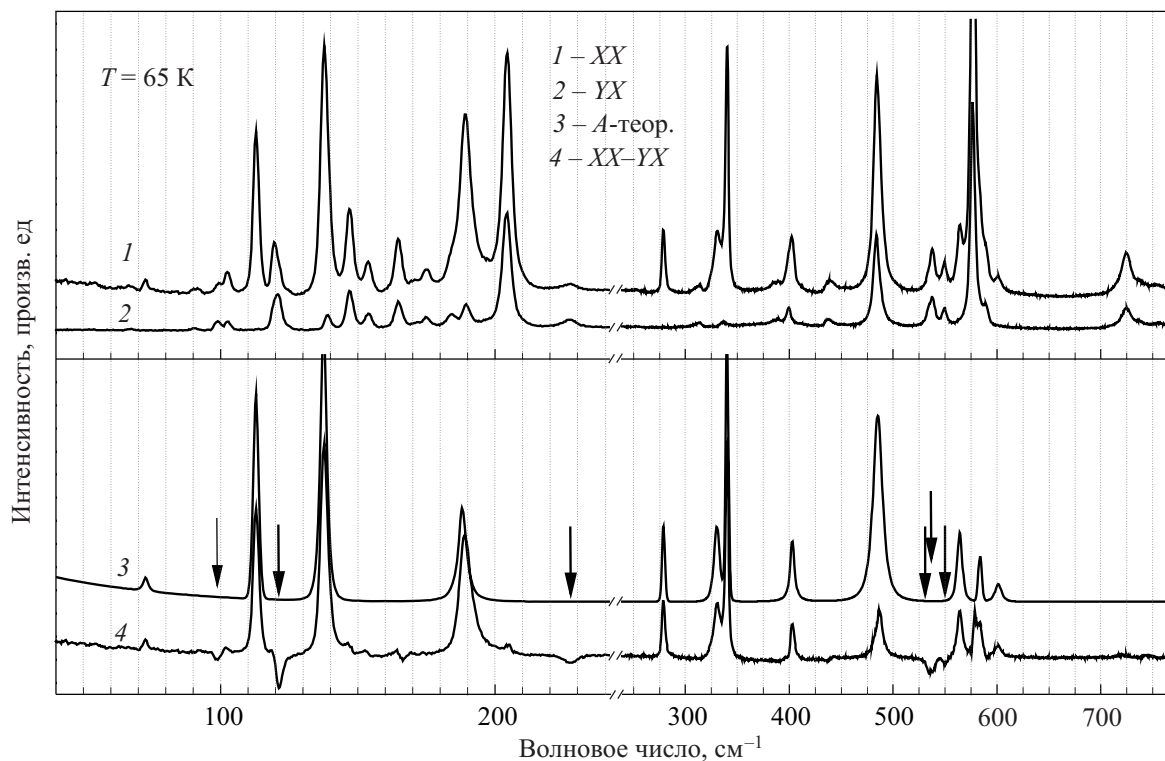


Рис. 4. Схема получения дифференциального рамановского спектра ( $T = 65$  К) для выделения линий  $A$ - и  $E$ -симметрии. Цифрами обозначены спектры: 1 — в параллельной поляризации, 2 — в скрещенной поляризации, 3 — расчетный спектр мод  $A$ -симметрии, 4 — дифференциальный спектр. Стрелками указано положение  $E$ -мод. Пояснение см. в тексте.

Таблица 1. Симметрия и частоты колебательных мод, наблюдаемых в спектрах рамановского рассеяния и ИК отражения, при температуре 10 К

Симметрия / описание	Число мод	Частоты мод, см <sup>-1</sup>
<i>A</i>	14	73, 113, 138, 189, 279, 332, 340, 403, 485, 565, 584, 602, 818, 828
<i>E</i>	6	100, 122, 229, 536, 538, 550
<i>F</i>	39	<b>68*</b> , <b>84</b> , <b>91</b> , <b>103</b> , 120, <b>125</b> , 140, <b>148</b> , <b>155</b> , 165, 176, <b>184</b> , 190, <b>193</b> , (205–206), <b>212</b> , <b>269</b> , <b>294</b> , <b>311</b> , 315, <b>336</b> , (385–389), <b>399</b> , <b>416</b> , (438–439), 443, <b>453</b> , 483, <b>507</b> , <b>540</b> , <b>550*</b> , (577*–578), <b>590*</b> , (714*–726), 739, <b>754*</b> , <b>778*</b> , <b>814*</b> , <b>831*</b>
Слабые полосы	9	52, 93, 171, 172, 199, 326, 544, 635, 693
«Аномальные» полосы	8	84, 201, 205, 255, 260, 269, 280, 421

\* Значения частот ИК полос из работы [6]. Жирным шрифтом выделены частоты мод, наблюдаемых в ИК спектрах, подчеркнутые наблюдаются только в ИК. В скобках указаны наиболее вероятные *TO-LO* «дублеты» *F*-мод.

При понижении температуры от 80 до 10 К рамановские и ИК спектры Cu2OSeO3 в основном не претерпевают существенных модификаций ни в поведении частот, ни в поведении параметров затухания фоновых мод. Лишь некоторые полосы, которые будем называть «аномальными» и о которых речь пойдет ниже, проявляют существенную реакцию с переходом кристалла в магнитоупорядоченное состояние.

Частоты и симметрия мод, полученных в результате анализа спектров рамановского рассеяния и ИК поглощения, перечислены в табл. 1. Температурные зависимости частот линий рамановского и ИК спектров приведены на рис. 5 и 6.

В колебательном спектре Cu2OSeO3 наблюдались все 14 мод *A*-симметрии. Из 14-ти мод *E*-типа, обусловленных симметрией  $P2_13$  кристалла, однозначно идентифи-

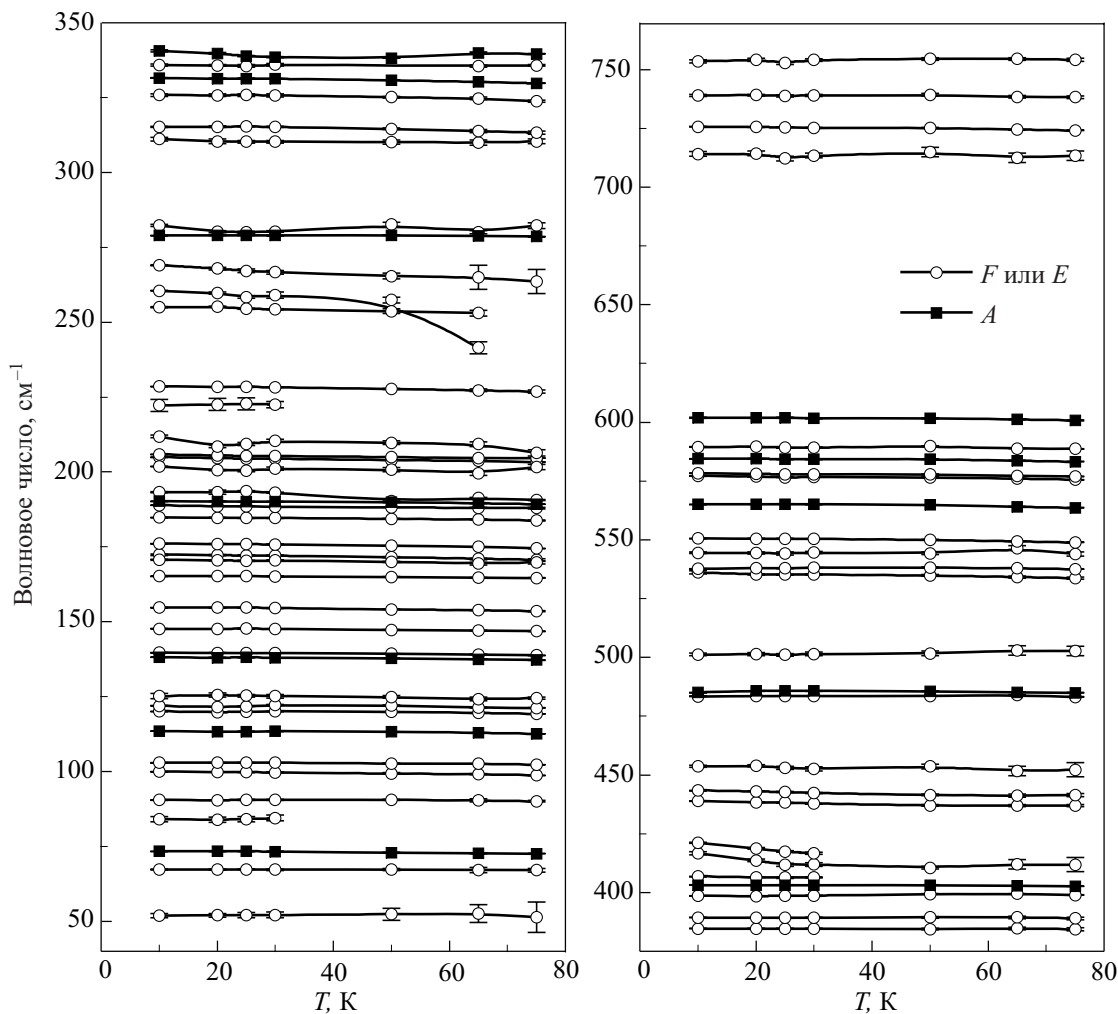


Рис. 5. Температурная зависимость частот линий в рамановском спектре Cu2OSeO3: кружками обозначены линии, относящиеся к модам *F*- или *E*-симметрии, черными квадратами — к модам *A*-симметрии.

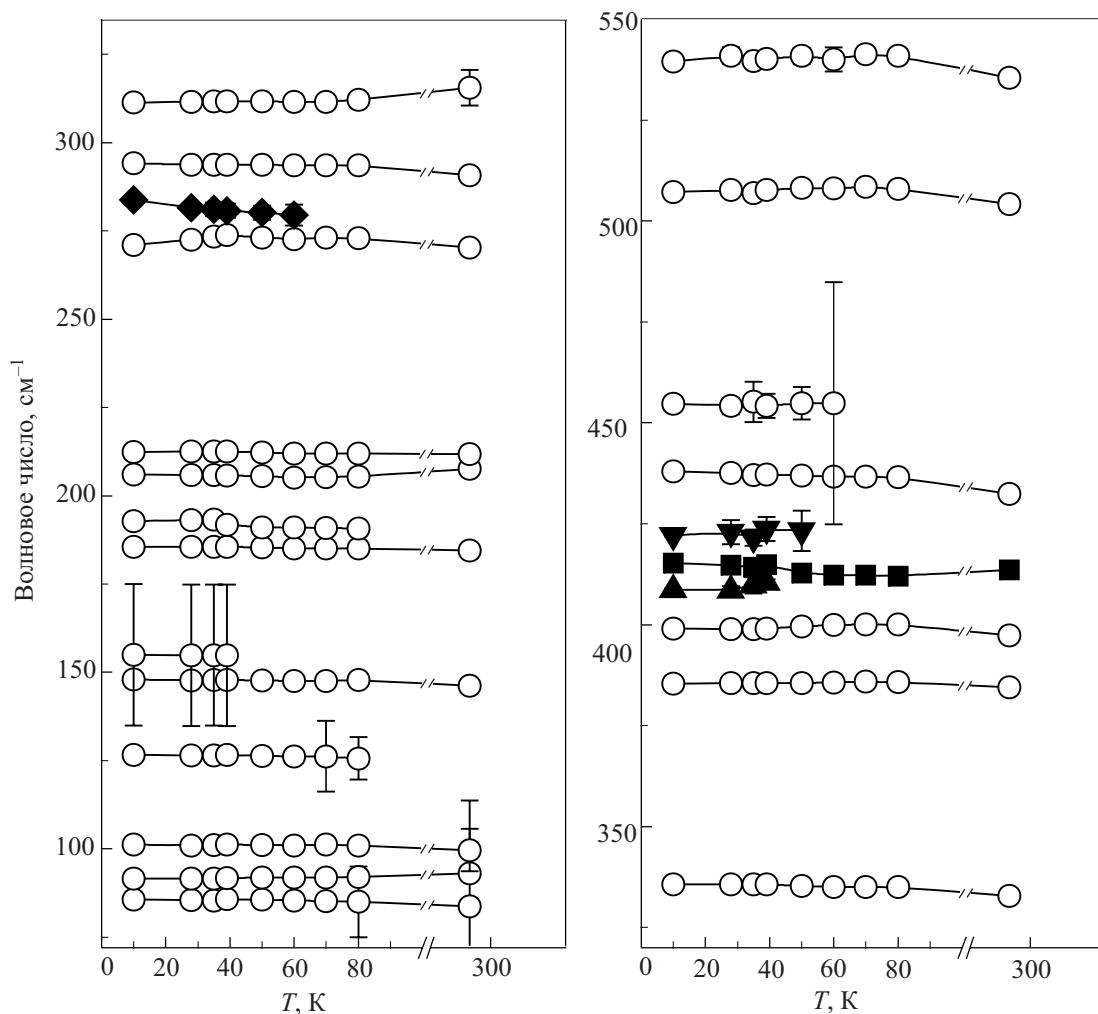


Рис. 6. Температурная зависимость частот линий в спектре ИК отражения  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ : черными символами обозначены моды, проявляющие «аномальное» поведение ниже температуры магнитного упорядочения.

цируются только 6, из 41-й моды  $F$ -симметрии установлены 39. Возможное расщепление  $TO$  и  $LO$  компонент оценивалось по интенсивности соответствующей полосы в ИК спектрах (см. разд. 3). Общее количество обнаруженных полос колебательного спектра, включая малоинтенсивные линии рамановского спектра, составило 68 из 69-ти, допустимых симметрией.

К «аномальным» (см. табл. 1) отнесены полосы, которые возникают в диапазоне температур вблизи и ниже точки магнитного упорядочения (рис. 7). Некоторые из них проявляют такое поведение только в рамановской «части» спектра кристалла (моды с частотами 84, 205, 269  $\text{см}^{-1}$ ). Другие, моды с частотами 280 и 421  $\text{см}^{-1}$ , ведут себя подобно, как в рамановских, так и ИК спектрах. Аномальные моды с частотами 201, 255 и 260  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются только в спектрах рассеяния света.

### 5. Обсуждение

Отсутствие операции инверсии в группе симметрии кристалла  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  и, соответственно, отсутствие «альтернативного запрета» [12] делает рамановский экспе-

римент самодостаточным для полного исследования колебательного и низкоэнергетического магнетонного спектров. Однако при сравнении рамановских и ИК спектров ситуация оказывается несколько более сложной. В частности, многие интенсивные линии ИК спектра весьма слабы в рамановском рассеянии (см., например, линии с частотами 84, 212, 385  $\text{см}^{-1}$  на рис. 7). Очень слабая линия 84  $\text{см}^{-1}$ , которая по рамановским данным [4] исчезает при температурах выше 20 К и первоначально была ассоциирована с обменной магнетонной модой, на самом деле является фононной и сохраняется до комнатных температур в ИК спектре (рис. 7, 8).

Объяснение такого феномена вытекает из особенности структуры кристалла  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ . В разд. 1 мы уже обращали внимание на тот факт, что кристалл состоит из двух сортов тетраэдров, построенных из ионов меди, с разным знаком искажения вдоль оси 3-го порядка. Макроскопическая поляризуемость, ответственная за интенсивность рамановского рассеяния, равно как и дипольный момент колебательного перехода в ИК поглощении, формируется из микроскопических (локальных) поляри-



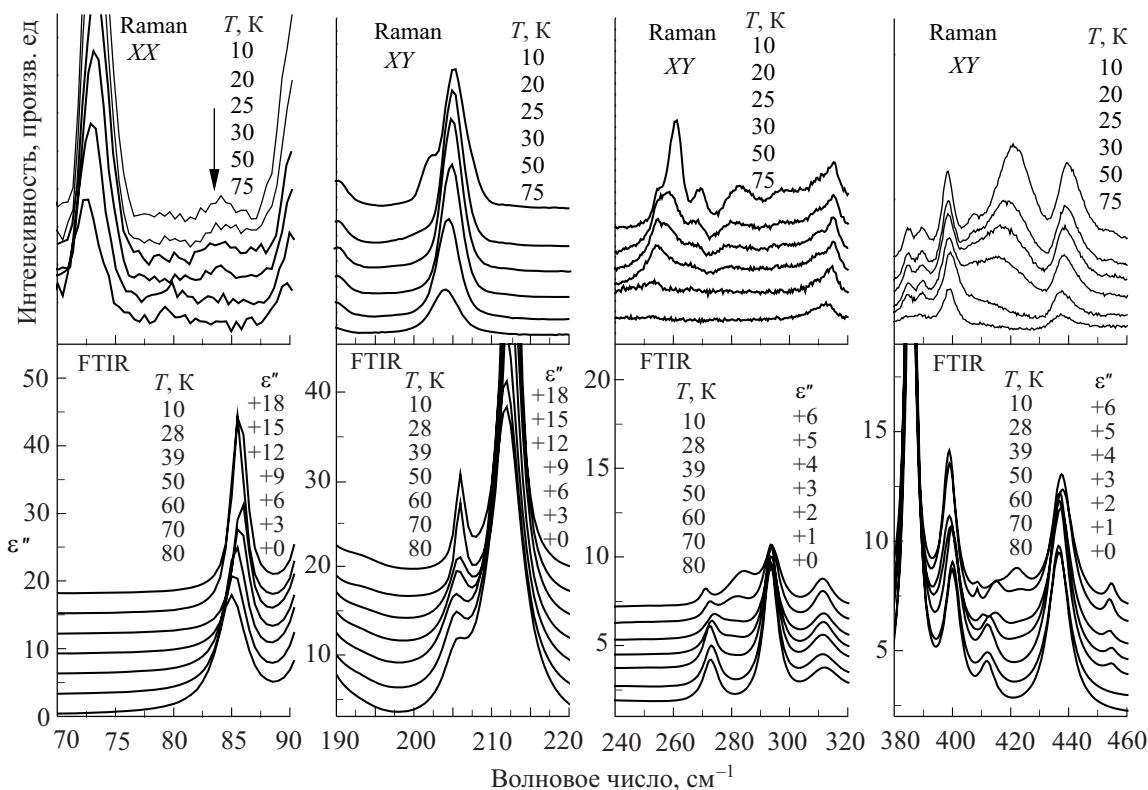


Рис. 7. Сравнение температурной эволюции участков рамановских спектров (верхние панели) и частотной зависимости мнимой части диэлектрической функции  $\epsilon''$ , полученной из аппроксимации спектров ИК отражения (нижние панели) в областях «аномальных» мод.

зуюностей и дипольных моментов, связанных с одними и теми же относительными смещениями ионов в нормальной моде. При этом для двух тетраэдров, связанных общей вершиной (рис. 1), например синфазные и противофазные колебания «заключенных внутри них» ионов кислорода, будут приводить к различным знакам вкладов в локальные составляющие поляризуемостей и дипольных моментов. Отсутствие полного интерференционного гашения каждого из типов локальных составляющих — результат неконгруэнтности тетраэдров. Если бы геометрии последних в бипирамиде стали идентичными, это было бы эквивалентно появлению локального центра симметрии в позиции общей вершины и строгому разделению спектральной активности таких колебаний на «чистые» рамановские и «чистые» ИК. Для мод, формирующихся по такому принципу, можно ожидать эффекта взаимного перераспределения интенсивности между ИК и рамановским спектральным проявлением в зависимости от величины неэквивалентности.

Такой сценарий, по-видимому, реализуется в поведении «аномальных» мод 84, 205 и 269  $\text{см}^{-1}$  (рис. 7–9). Аналогичное поведение, но без полного исчезновения в рамановском спектре, демонстрируют и моды 294, 416 и 438  $\text{см}^{-1}$ , не отнесенные к «аномальным» (рис. 7, 9). Вопрос в том, какого рода неэквивалентности развиваются в температурном интервале вблизи и ниже точки магнитного упорядочения. Отсутствие каких-либо указаний

на структурные изменения как локального, так и глобального характера в экспериментах [3,8,9] позволяет считать, что рост неэквивалентностей, а с ними и перенормировку интенсивностей некоторых мод в рамановских и ИК спектрах, можно связать с добавлением в общую поляризуемость дополнительного спинзависимого (магнитоэлектрического) вклада при магнитном упорядочении [13].

К аномалиям другого сорта относятся полосы с частотами 280 и 421  $\text{см}^{-1}$ . Они наблюдаются как возбуждения  $F$ -симметрии, поскольку присутствуют как в рамановских, так и ИК спектрах. Предварительно полоса 421  $\text{см}^{-1}$  была отождествлена с возбуждением двухмаглонной природы [4]. Для каждой из обсуждаемых полос температурное поведение интенсивности в обоих типах спектров идентично (рис. 7, 9). Однако эти зависимости для разных полос существенно различаются между собой. Интенсивность полосы 280  $\text{см}^{-1}$  уменьшается практически линейно к температуре магнитного упорядочения (рис. 9), в то время как интенсивность полосы 421  $\text{см}^{-1}$  вполне следует температурной зависимости магнитного параметра порядка [8]. На рис. 9,б в качестве аппроксимирующей зависимости использована функция из работы [8]

$$B_1(T) = B_1(0)[1 - (T/T_C)^\alpha]^\beta$$



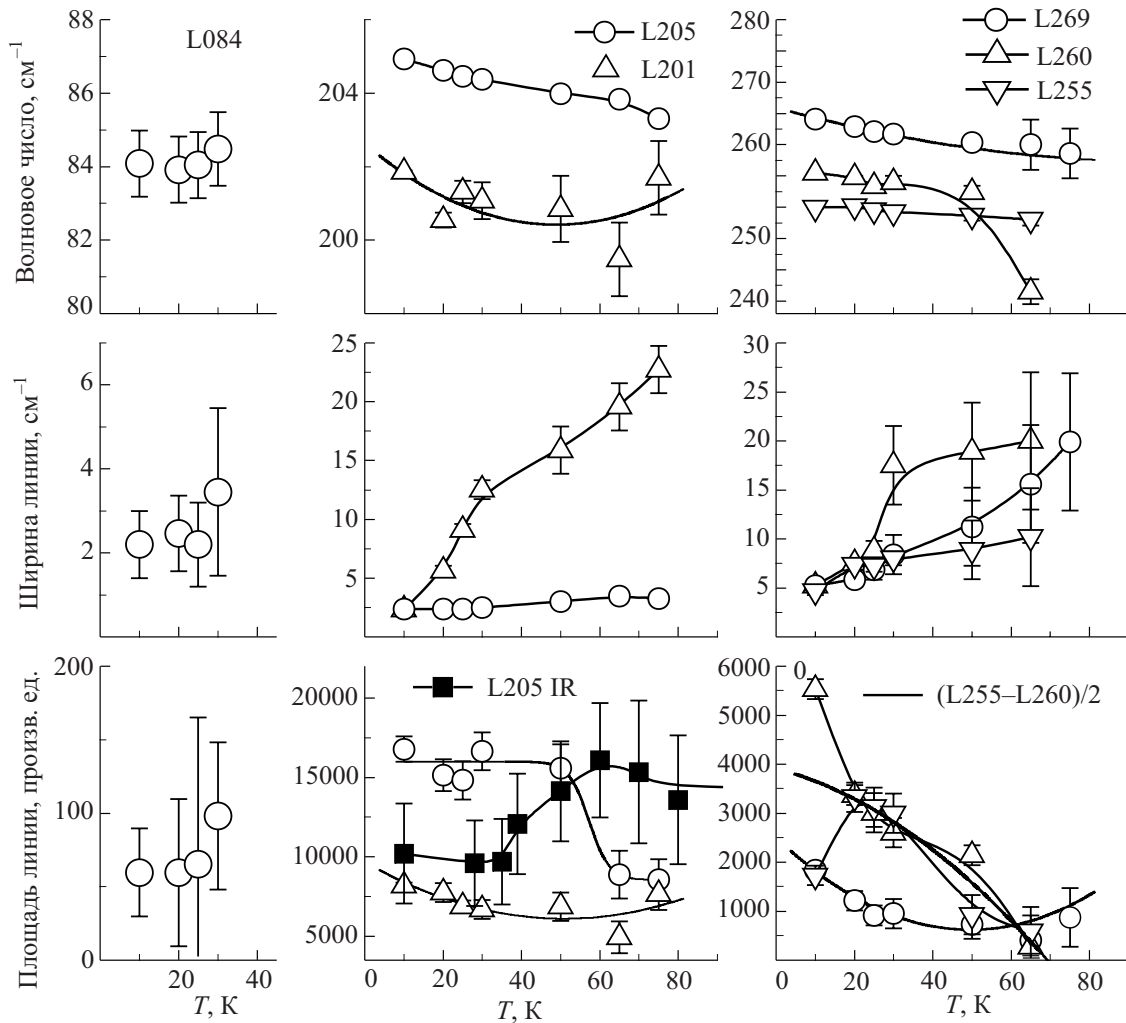


Рис. 8. Температурное поведение частот (верхние панели), полных ширин на половине высоты (средние панели) и площадей (нижние панели) «аномальных» линий в рамановском спектре  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ . Сплошные линии проведены для удобства восприятия. Черными квадратами показано поведение площади линии  $205 \text{ см}^{-1}$  в спектре ИК поглощения в относительных единицах. На правой нижней панели сплошной жирной линией показано поведение полусуммы площадей линий с частотами  $255$  и  $260 \text{ см}^{-1}$ .

со значениями параметров: температура перехода  $T_C = 57,0(1) \text{ К}$ , критические индексы  $\alpha = 2,00(9)$ ,  $\beta = 0,39(1)$ ;  $B_1(T)$  — индукция внутреннего поля в одной из позиций локализации мюонов.

Мода с частотой  $201 \text{ см}^{-1}$  присутствует только в рамановском спектре. Температурная зависимость параметров спектральной полосы, соответствующей этой моде, приведена на рис. 8. К особенностям температурной эволюции этой полосы можно отнести ее быстрое уширение с ростом температуры. Фактически при температурах выше  $40 \text{ К}$  говорить о присутствии этой полосы в спектре рассеяния затруднительно, поскольку она маскируется увеличивающимися по мере повышения температуры крыльями соседних, достаточно интенсивных линий  $193$  и  $205 \text{ см}^{-1}$ .

Линии с частотами  $255$  и  $260 \text{ см}^{-1}$ , которые также присутствуют только в спектре рассеяния, претерпевают сложную температурную эволюцию интенсивностей в интервале температур ниже точки магнитного

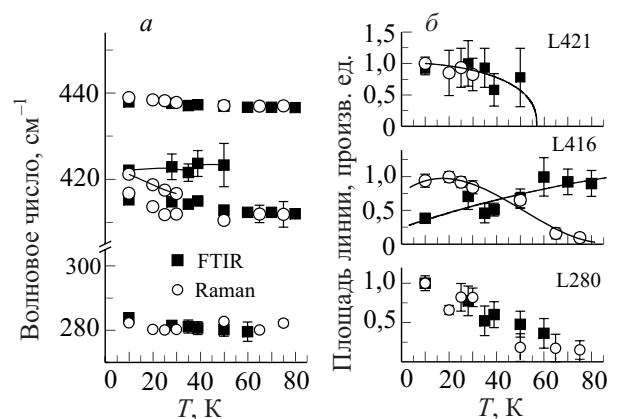


Рис. 9. Температурное поведение частот (а) и приведенных площадей (б) линий в рамановском (кружки) и ИК (черные квадраты) спектрах  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ . На верхней панели (б) сплошная кривая соответствует поведению параметра порядка [8], на остальных графиках сплошные кривые проведены для удобства восприятия.

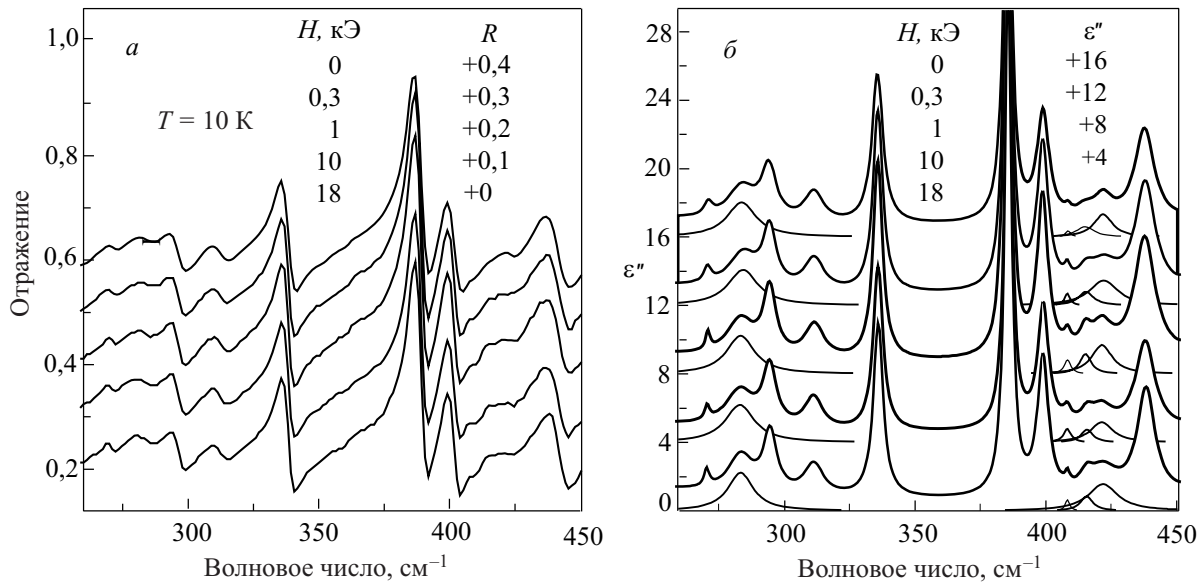


Рис. 10. Полевая зависимость участка спектра ИК отражения (а) и расчетной мнимой части диэлектрической функции  $\epsilon''$  (б) кристалла  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ .

упорядочения (рис. 7, 8). Однако сумма площадей этих двух линий (рис. 8) демонстрирует вполне гладкую зависимость, спадающую к  $T_C$  наподобие зависимости для полосы  $280 \text{ см}^{-1}$  (рис. 9). В данном случае явно просматривается взаимодействие между соответствующими модами, изменяющееся в зависимости от температуры. По характерному температурному интервалу присутствия в спектре эти моды также можно отнести к возбуждениям магнонной природы.

Вопрос о различных типах температурной зависимости параметров перечисленных выше «аномальных» спектральных линий остается открытым, требующим более детального анализа возможных механизмов проявления соответствующих им мод в рассеянии и поглощении света.

Магнитная природа возбуждений в области  $280, 421 \text{ см}^{-1}$  апробировалась реакцией на внешнее магнитное поле в спектрах ИК отражения (рис. 10). Полевые зависимости частот и площадей спектральных линий в областях «аномальных» участков спектра приведены на рис. 11. Рисунок демонстрирует отсутствие существенных частотных смещений линий. Зависимость площадей частично перекрывающихся линий в области  $420 \text{ см}^{-1}$  немонотонна и слаба. Возможно, она лишь отражает изменения параметров взаимодействия близких по частотам возбуждений, связанных с ориентационными магнитными переходами, наблюдающимися в этом соединении в малых полях [3,6,14]. Отсутствие реакции на магнитное поле для возбуждений, которые предварительно были ассоциированы с магнонами, характерно

для двухчастичных переходов с суммарным магнитным моментом равным нулю [15].

В работе [9] в приближении среднего поля проведен расчет температурной зависимости намагниченности подрешеток в модели с учетом всего двух констант обменного взаимодействия между ближайшими парамагнитными ионами\* (ср. схему обменных путей в работе [4]). Наилучшая подгонка экспериментальных данных получена при значениях обменных интегралов:  $J_{afm}(\text{Cu1-Cu2}) \cong 68 \text{ К}$ ,  $J_{fm}(\text{Cu2-Cu2}) \cong -50 \text{ К}$ . При этом в магнитной структуре  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  определены комплексы обменно-связанного окружения двух

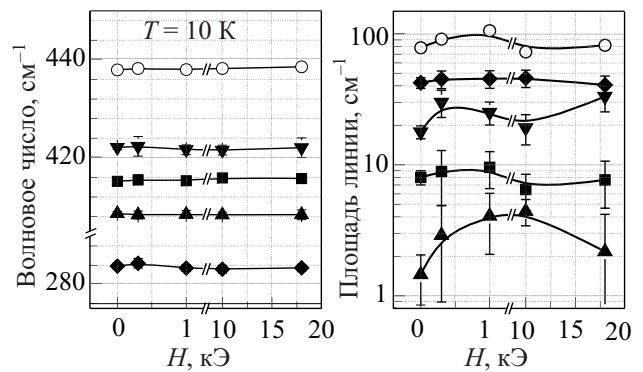


Рис. 11. Зависимость от внешнего магнитного поля частот (левая панель) и площадей (правая панель) лоренцианов, аппроксимирующих мнимую часть диэлектрической функции в областях «аномальных» мод. Сплошные линии проведены для удобства восприятия.

\* Это упрощение магнитной структуры фактически означает уравнивание геометрий Cu-тетраэдров двух типов, о чем шла речь выше.

типов: каждый  $\text{Cu}1$  связан с шестью  $\text{Cu}2$ -соседями, а каждый  $\text{Cu}2$  связан с четырьмя  $\text{Cu}2$  и двумя  $\text{Cu}1$ . Эти данные позволяют оценить энергии «перевернутого» спина в таких комплексах, как  $E_1 = S(6J_{afm}) = 204 \text{ K} = 145 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_2 = S(2J_{afm} + 4|J_{fm}|) = 168 \text{ K} = 120 \text{ cm}^{-1}$ . Если эти оценки верны, то одночастичные обменные магнронные возбуждения [4] не могут наблюдаться в спектре с энергиями выше  $E_1$ . С этой позиции возбуждения  $280$  и  $421 \text{ cm}^{-1}$  можно также идентифицировать как двухмагнронные. Однако энергия возбуждения  $421 \text{ cm}^{-1}$  оказывается гораздо выше, чем верхняя граница двухмагнронного спектра  $2E_1 = 290 \text{ cm}^{-1}$ ! Возможно, оценки обменных констант, полученные в [9], все же весьма ориентировочные вследствие использования сильно упрощенной схемы обменных взаимодействий между ближайшими соседними парамагнитными ионами.

Для спина  $1/2$ , которым обладает ион  $\text{Cu}^{2+}$ , не характерна малая ширина двухмагнронной полосы, которую в нашем кристалле демонстрируют линии  $280$  и  $421 \text{ cm}^{-1}$ . Известно, что двухмагнронная полоса рассеяния или поглощения не описывается просто функцией двухчастичной плотности состояний, взвешенной структурным фактором [16]. Эффект «взаимодействия» магнронов тем больше, чем меньше значение спина (в классическом пределе  $S = \infty$  взаимодействие не проявляется вовсе). В результате двухмагнронная полоса купратного магнетика должна иметь достаточно большую ширину — порядка 30% верхней граничной энергии двухмагнронных состояний [16]. Такие полосы действительно присутствуют в спектре  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  (рис. 12) в составе многочастичного континуума, который всегда существует в рамановских спектрах. Он формируется, в частности, многофононными процессами рассеяния. Однако с ростом температуры фононный механизм предполагает возрастание общей площади континуума в спектре рассеяния света, поскольку появляется больше каналов формирования таких переходов по мере термического заселения колебательных состояний. В нашем случае ситуация обратная: широкие пики с максимумами около  $540$  и  $310 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 12) уменьшают свою интенсивность и сливаются с многофононным континуумом при повышении температуры до и выше  $T_C$ . Возможно, именно эти широкие полосы и являются «основной» частью двухмагнронного спектра. Двухпиковая форма связана, скорее всего, со сложной магнитной структурой, объединяющей 16 магнитных подрешеток [4]. Наличие по крайней мере 15-ти обменных магнронных ветвей создает большое количество максимумов в магнронной плотности состояний, с которыми, по-видимому, и связаны достаточно узкие спектральные полосы  $280$  и  $421 \text{ cm}^{-1}$ . Фактически их нужно рассматривать совместно с широкими полосами  $540$  и  $310 \text{ cm}^{-1}$  для представления экспериментального вида двухмагнронного спектра. Окончательное разъяснение природы обсуждаемых аномалий может дать только сравнение с теоретическим расчетом

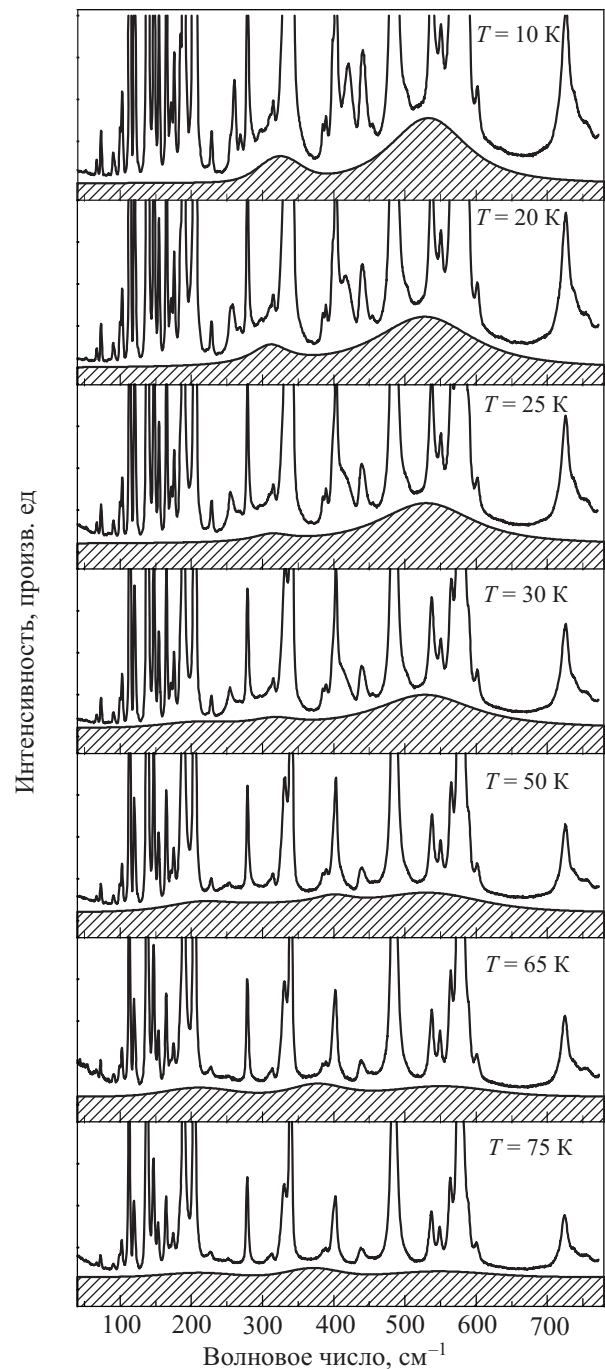


Рис. 12. Температурная зависимость многочастичного континуума (заштрихованная область) в спектрах рамановского рассеяния  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  в параллельной поляризации.

двухмагнронного спектра, при условии надежных оценок значений обменных интегралов.

### Заключение

Приведены результаты исследования низкочастотных спектров ИК отражения кубического нецентросимметричного ферримагнетика  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  ( $T_C \approx 60 \text{ K}$ ) в интервале температур  $10$ – $80 \text{ K}$ . Для интерпретации спектров авторы постарались учесть весь накопленный

к настоящему времени экспериментальный материал, касающийся данного соединения.

Установлены частоты и симметрия большинства колебательных мод в этом кристалле. Из 69-ти мод, допустимых теоретико-групповым анализом, установлено 68, для 59-ти мод определена симметрия.

Обнаружено проявление динамического магнито-электрического эффекта [4,6] в перераспределении интенсивностей некоторых фононных полос в спектрах ИК поглощения и рассеяния света ниже температуры магнитного упорядочения (моды 84, 205 и 269  $\text{cm}^{-1}$ ).

Высказаны аргументы в пользу возможного отнесения наблюдаемых в спектрах рамановского рассеяния и ИК отражения полос с частотами 280 и 421  $\text{cm}^{-1}$  к особенностям в плотности магнитных состояний, проявляющихся в спектре двухмагнонного рассеяния и поглощения света в кристалле  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ .

Приведено подробное описание температурного поведения параметров исследованных «аномальных» спектральных полос, часть из которых имеет явно магнитную природу: полосы 201, 255–260, 280 и 421  $\text{cm}^{-1}$ .

Рассмотренные в настоящей работе спектральные аномалии вряд ли можно связать с проявлением искажений кристаллической решетки  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  в магнитоупорядоченной фазе, что согласуется с выводами многих авторов, исследовавших этот объект [3,4,6–9,14].

Авторы благодарны В.И. Фомину и А.В. Песчанскому за полезные обсуждения и конструктивную критику, которая позволила лучше представить материалы работы.

1. K.F. Wang, J.-M. Liu, and Z.F. Ren, *Adv. Phys.* **58**, 321 (2009).
2. G. Meunier and M. Bertraud, *J. Appl. Cryst.* **9**, 364 (1976).
3. Jan-Willem G. Bos, Claire V. Colin, and Thomas T.M. Palstra, *Phys. Rev.* **B78**, 094416 (2008).
4. V.P. Gnezdilov, K.V. Lamonova, Yu.G. Pashkevich, P. Lemmens, H. Berger, F. Bussy, and S.L. Gnatchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 688 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 550 (2010)].
5. K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **42**, 2056 (1977).
6. K.H. Miller, X.S. Xu, H. Berger, E.S. Knowles, D.J. Arenas, M.W. Meisel, and D.B. Tanner, *Phys. Rev.* **B82**, 144107 (2010).
7. M.I. Kobets, K.G. Dergachev, E.N. Khatsko, A.I. Rykova, P. Lemmens, D. Wulferding, and H. Berger, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 223 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 176 (2010)].
8. A. Maisuradze, Z. Guguchia, B. Graneli, H.M. Rønnow, H. Berger, and H. Keller, *Phys. Rev.* **B84**, 064433 (2011).
9. M. Belesi, I. Rousochatzakis, H.C. Wu, H. Berger, I.V. Shvets, F. Mila, and J.P. Ansermet, *Phys. Rev.* **B82**, 094422 (2010).

10. *International Tables for Crystallography*, **D**, A. Authier (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht–Boston–London (2003).
11. Ю.Н. Поливанов, *УФН* **126**, 185 (1978).
12. А. Пуле, Ж.-П. Матье, *Колебательные спектры и симметрия кристаллов*, Мир, Москва (1973) [H. Poulet, J.-P. Mathieu, *Spectres de vibration et symétrie des cristaux*, Gordon and Breach, Paris–London–New York (1970)].
13. N. Suzuki and H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 985 (1973).
14. C.L. Huang, K.F. Tseng, C.C. Chou, S. Mukherjee, J.L. Her, Y.H. Matsuda, K. Kindo, H. Berger, and H.D. Yang, *Phys. Rev.* **B83**, 052402 (2011).
15. Tôru Moriya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 926 (1966).
16. R.F. Elliott and M.F. Thorpe, *J. Phys.: Solid State Phys.* **2**, 1630 (1969).

### Analysis of the low-frequency spectrum of the cubic noncentrosymmetric ferrimagnet $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$

V.S. Kurnosov, V.P. Gnezdilov, V.V. Tsapenko, P. Lemmens, and H. Berger

The IR reflectance spectra of the cubic noncentrosymmetric ferrimagnet  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  ( $T_C \approx 60$  K) were investigated in the temperature range 10–80 K. The detailed analysis of the symmetry and composition of vibrational modes was made on the basis of Raman scattering data and those of the investigations under consideration 68 out of 69 modes consistent with the crystal lattice symmetry were revealed. The spectral features appeared in the magnetically ordered phase are investigated. The 280 and 421  $\text{cm}^{-1}$  bands related to the spectrum of two-magnon light scattering were observed. The dynamic magnetoelectric coupling is found to be responsible for the intensity redistribution in the Raman and IR spectra for the threefold degenerate modes of  $F$  symmetry (modes 84, 205, and 269  $\text{cm}^{-1}$ ). No modification of the crystal structure symmetry at the magnetic ordering was found.

PACS: **78.30.-j** Infrared and Raman spectra;  
**75.50.Gg** Ferrimagnetics;  
**77.84.Bw** Elements, oxides, nitrides, borides, carbides, chalcogenides, etc.;  
**63.20.-e** Phonons in crystal lattices.

Keywords: ferrimagnetism, magnetoelectric effect, symmetry analysis, infrared and Raman spectra, phonons, magnons.