КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

Новые эффекты электрон-фононного взаимодействия в диэлектриках

(к 50-летию Института спектроскопии РАН)

М.Н. Попова, К.Н. Болдырев

Исследовано электрон-фононное взаимодействие ($\Im \Phi B$) в мультиферроике $\Pr Fe_3(BO_3)_4$ методами отражения в дальней инфракрасной (терагерцовой) области спектра, а также теоретического моделирования. Особенность $\Pr Fe_3(BO_3)_4$ состоит в том, что 4f-электронное возбуждение иона \Pr^{3+} попадает в область между частотами продольных (LO) и поперечных (TO) мод фонона. При этом электронный осциллятор инвертируется: его LO-частота становится меньше TO-частоты. При понижении температуры формируется связанная электрон-фононная мода и наблюдается новый эффект — расщепление полосы остаточных лучей, соответствующей невырожденной фононной моде. Ещё один наблюдавшийся новый эффект, обусловленный $\Im \Phi B$, — образование щели в спектре электронных возбуждений легкоосного антиферромагнетика во внешнем магнитном поле, направленном вдоль лёгкой оси намагничивания.

Ключевые слова: инвертированный электронный осциллятор, электрон-фононное взаимодействие, связанная электрон-фононная мода, бифуркации в магнитном поле, терагерцовая спектроскопия

PACS numbers: 63.20.kd, 71.70.-d, 75.50.Ee, 75.85.+t, 78.20.Bh, 78.30.-j DOI: https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.06.038413

Содержание

- 1. Введение (292).
- Кристаллическая и магнитная структура, фононы и 4f-электронные возбуждения ферробората празеодима (293).
- 3. Методы исследования (293).
- Инвертированный электронный осциллятор в спектре отражения PrFe₃(BO₃)₄ (293).
- 5. Связанная электрон-фононная мода в PrFe₃(BO₃)₄ (294).
- 6. Связанная электрон-фононная мода PrFe₃(BO₃)₄ в магнитном поле. Точки бифуркаций (295).
- 7. Заключение (297).

Список литературы (298).

1. Введение

Электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ) ответственно за многие фундаментальные явления в твёрдом теле, такие как классическая сверхпроводимость, различные виды эффекта Яна-Теллера, расщепление вырожденных фононных мод в концентрированных соединениях переходных металлов во внешнем магнитном поле, делокализация электронных состояний в области энергий оптических фононов и, как следствие, наблюдаемое

М.Н. Попова, К.Н. Болдырев. Институт спектроскопии РАН, ул. Физическая 5, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация E-mail: kn.boldyrev@gmail.com

Статья поступила 12 августа 2018 г.

электронное давыдовское расщепление. ЭФВ играет важную роль в сегнетоэлектричестве, тепло- и электропроводности, а также диссипации энергии в электронных устройствах. Узкие бесфононные линии в кристаллах сдвигаются и сильно уширяются при повышении температуры в основном из-за электрон-фононного взаимодействия. ЭФВ ответственно за релаксацию штарковских уровней редкоземельных (РЗ) ионов в кристаллах и, следовательно, за времена жизни, что, в частности, существенно для лазерных приложений.

В случае резонанса между фононом и электронным возбуждением ЭФВ приводит к формированию связанных электрон-фононных мод, сопровождающемуся перенормировкой энергий и появлением новых ветвей в спектре возбуждений [1-7]. Щель в спектре элементарных возбуждений вследствие расталкивания дисперсионных ветвей электронной и фононной подсистем (так называемый эффект антипересечения) наблюдалась в различных экспериментах на соединениях переходных металлов. В измерениях комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасного (ИК) отражения, зондирующих Γ -точку (**k** = 0) зоны Бриллюэна, антипересечения и перекачка интенсивностей между компонентами связанных электрон-фононных возбуждений наблюдались при подстройке электронного уровня в резонанс с фононом с помощью магнитного поля [1-3, 7, 8]. В экспериментах по рассеянию нейтронов в TmVO₄ в постоянном магнитном поле (определявшем энергию нижайшего штарковского уровня иона Tm³⁺) были измерены антипересекающиеся дисперсионные ветви $\omega_1(\mathbf{k}), \, \omega_2(\mathbf{k})$ и изучена зависимость ЭФВ от волнового вектора k [5].

Недавно в спектрах ИК-отражения ферробората празеодима PrFe₃(BO₃)₄ мы наблюдали ряд новых эффектов такого типа, обусловленных ЭФВ [9, 10]. Ферроборат празеодима относится к семейству новых мультиферроиков с общей формулой $RFe_3(BO_3)_4$ (R = Pr - Er, Y). Эти соединения интенсивно изучаются в последние годы благодаря их интересным физическим свойствам и потенциалу для применений (см., например, [11-18]). Взаимодействие между зарядовой, спиновой и фононной системами играет ключевую роль в большом разнообразии фаз и явлений, наблюдаемых в мультиферроиках [19, 20]. В то время как спин-фононное взаимодействие в мультиферроиках изучалось, в том числе и оптическими методами [21-24], данные о взаимодействии электронных возбуждений с фононами в мультиферроиках отсутствовали.

2. Кристаллическая и магнитная структура, фононы и 4f-электронные возбуждения ферробората празеодима

Ферробораты RFe₃(BO₃)₄ имеют нецентросимметричную тригональную структуру природного минерала хантита, которая состоит из винтовых цепочек октаэдров FeO_6 , идущих вдоль оси *c* и соединённых между собой треугольниками ВО3 и искажёнными призмами RO_6 [25]. В случае $RFe_3(BO_3)_4$ (R = Pr, Nd, Sm) структура описывается пространственной группой R32 при всех температурах [15-17, 26, 27], в примитивной ячейке содержится одна формульная единица, т.е. 20 атомов. Соответственно фононный спектр состоит из 60 ветвей. 57 оптических фононов Г-точки характеризуются неприводимыми представлениями фактор-группы 32 следующим образом [15]: $\Gamma_{\text{vibr}} = 7A_1 + 12A_2(z) + 19E(xy)$. Фононы А₂ ИК-активны для поляризации Е || с, фононы моды Е — для Е $\perp c$. Моды Е так же активны в КРС, как и моды А1. Фононы А1 и А2 — невырожденные, Е двукратно вырожденные. Самый низкочастотный фонон $(45 \text{ см}^{-1} \text{ для } \Pr Fe_3(BO_3)_4)$ имеет симметрию A₂, за ним следует фонон Е (84 см $^{-1}$).

РЗ-ион занимает одну позицию в кристаллической решётке, она обладает симметрией 32. Штарковские уровни некрамерсовского иона (т.е. иона с чётным числом электронов, как у Pr³⁺) характеризуются невырожденными неприводимыми представлениями $\Gamma_1(A_1)$ и $\Gamma_2(A_2)$ и дважды вырожденным Г₃(Е) точечной группы симметрии 32 (в скобках приведены обозначения, принятые в колебательной спектроскопии). PrFe₃(BO₃)₄ упорядочивается в легкоосную антиферромагнитную (АФМ) структуру при $T_{\rm N} = 32 \pm 1$ К [16, 17, 26]. Низкотемпературные магнитные и магнитоэлектрические свойства ферробората празеодима определяются главным образом основным Г₂ и первым возбуждённым (с энергией около 48 см⁻¹) Γ_1 синглетными состояниями иона Pr^{3+} [16–18, 26], ближайший следующий штарковский уровень расположен на 192 см⁻¹ и имеет симметрию Γ_3 [16, 17].

Энергия штарковского уровня празеодима 48 см⁻¹ близка к энергии $\hbar\omega_0$ самого низкочастотного ИК-активного фонона (A₂), соответствующего смещениям иона Pr³⁺ в кристаллической решётке PrFe₃(BO₃)₄ [28]. Так как точечная группа симметрии позиции РЗ-иона совпадает с фактор-группой пространственной группы кристалла, немедленно получаем, что кристаллические колебания симметрии A₂ могут взаимодействовать с электрон-

ными возбуждениями, возникающими при переходах $\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma_2$. Таким образом, можно было ожидать выраженных эффектов ЭФВ в дальней ИК (терагерцовой) спектральной области около 50 см⁻¹ (1,5 ТГц).

3. Методы исследования

Монокристалл $\Pr Fe_3(BO_3)_4$ хорошего оптического качества был выращен Л.Н. Безматерных раствор-расплавным методом в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН (г. Красноярск). Подробности роста можно найти в [17]. Кристалл был ориентирован по габитусу и с использованием поляризационно-оптической методики. Из него был приготовлен образец с размерами $5 \times 5 \times 10$ мм.

Исследование спектров отражения в диапазоне 20-100 см⁻¹ (0,6-3 ТГц) и широком интервале температур (4-300 К) проводилось в Институте спектроскопии РАН (Троицк, Москва) на фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR с гелиевым болометром (4,2 К) в качестве приёмника и криостатом замкнутого цикла Cryomech ST403. Совместно с сотрудниками Технологического института Нью-Джерси (США) Т.Н. Станиславчуком и А.А. Сиренко были также выполнены измерения спектров отражения (фурье-спектрометр Bruker IFS-113v) при температурах 1,5–50 К в магнитных полях $\mathbf{B}_{\text{ext}} \parallel c$ до 8 Тл на линии U4IR Национального синхротронного источника света Брукхейвенской национальной лаборатории (США). Спектры отражения в сильных магнитных полях (до 30 Тл) были зарегистрированы в Лаборатории сильных магнитных полей (Ниймеген, Нидерланды) с участием сотрудника Лаборатории Д. Каменского.

4. Инвертированный электронный осциллятор в спектре отражения PrFe₃(BO₃)₄

В верхней части рис. 1а показаны спектры отражения $\Pr Fe_3(BO_3)_4$ при нескольких температурах, а в нижней части — карта интенсивностей с плавным сканированием по температуре. При комнатной температуре наблюдается сильная полоса остаточных лучей, типичная для оптического фонона. Моделирование спектра отражения в поляризации $\mathbf{E} \| c \|$ в широкой спектральной обла-



Рис. 1. Спектры отражения в поляризации **Е** || *с* (верхние панели) и соответствующие карты интенсивностей (нижние панели) для (а) $\Pr Fe_3(BO_3)_4$ и (б) $\operatorname{Sm} Fe_3(BO_3)_4$. $T_N = 32 \pm 1$ К для обоих соединений. Ясно видно расщепление полосы остаточных лучей в спектре $\Pr Fe_3(BO_3)_4$ ниже ~ 100 К. Вставка на рис. б показывает ступеньку при T_N в зависимости $\omega(T)$ для фононной моды A_2^2 в $\operatorname{Sm} Fe_3(BO_3)_4$.

сти, охватывающей все $12\,\mathrm{mod}\,\mathrm{симметрии}\,A_2,$ с помощью соотношений

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2,\tag{1}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{i} \frac{\Delta \varepsilon_{i} \omega_{0i}^{2}}{\omega_{0i}^{2} - \omega^{2} - \mathrm{i}\omega\gamma_{i}}, \qquad (2)$$

где ω_{0i} — ТО-частота, γ_i — константа затухания, $\Delta \varepsilon_i$ сила осциллятора *i*-й поперечной фононной моды, ε_{∞} высокочастотная диэлектрическая проницаемость, дало следующие параметры для интересующего нас низкочастотного фонона A_2^1 при комнатной температуре: $\omega_{\rm TO} \approx \omega_{01} \equiv \omega_0 = 44,6 \,\,{\rm cm}^{-1}, \omega_{\rm LO} = 58,8 \,\,{\rm cm}^{-1}$ (частоты продольных LO-мод находились как нули функции $\varepsilon(\omega)$), $\gamma = 2,8 \text{ см}^{-1}, \Delta \varepsilon = 3,6.$ Эти параметры близки к соответствующим параметрам для изоструктурного соединения SmFe₃(BO₃)₄, $\omega_{TO} = 48.6 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{LO} = 61.5 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma =$ $=2,4\ {\rm cm^{-1}},\ \Delta\epsilon=2,9.$ При температуре около 100 К наблюдается расщепление полосы остаточных лучей в спектре PrFe₃(BO₃)₄. Компоненты расщеплённой полосы смещаются в противоположные стороны при дальнейшем понижении температуры и демонстрируют выраженную особенность при температуре магнитного упорядочения $T_{\rm N}$. В противоположность этому, в спектрах $SmFe_3(BO_3)_4$ та же фононная мода почти не меняется с температурой. При T_N в зависимостях $\omega(T)$ некоторых мод можно увидеть небольшую особенность (рис. 1б), связанную со спин-фононным взаимодействием, как и в ранее изученном случае $EuFe_3(BO_3)_4$ [24]. Единственная разница между соединениями Sm и Pr состоит в том, что в SmFe₃(BO₃)₄ ближайшее по энергии 4f-электронное возбуждение той же симметрии, что и обсуждаемый фонон A_2^1 с частотой около 50 см⁻¹, лежит намного выше (на 220 см⁻¹ [29]), в то время как в $PrFe_3(BO_3)_4$ оно попадает в ТО-LО-интервал этого фонона. Это решающий аргумент в пользу утверждения, что в спектрах PrFe₃(BO₃)₄ мы наблюдаем взаимодействие между фононом и 4f-электронным возбуждением.

Ранее расщепление полос остаточных лучей наблюдалось в ИК-спектрах отражения в случаях, когда сравнительно слабое колебание оказывалось в TO-LO-интервале сильного фонона одинаковой с ним симметрии. Впервые такую ситуацию обсуждали Скотт и Порто, анализируя спектры кварца [30]. Они обратили внимание, что при этом LO-частота слабой моды оказывается меньше её ТО-частоты, происходит инверсия ТО- и LOчастот. Другие примеры были отмечены в работах Виноградова [31] и Жервэ с сотрудниками [32-35]. В последующих работах Виноградова с сотрудниками инвертированные фононы наблюдались в ИК-спектрах отражения семейства кристаллов $ZnSe_xS_{1-x}$ при малых x. В этом случае инверсия ТО- и LO-частот происходит в квазирезонансной моде примеси атомов Se в ZnS, расположенной внутри продольно-поперечного расщепления основного фонона ZnS (см. [36] и ссылки там).

Такую инверсию ТО- и LO-частот слабой моды при её попадании в область продольно-поперечного расщепления сильной моды, где действительная часть диэлектрической проницаемости кристалла отрицательна, легко понять с физической точки зрения. Пусть силы осцилляторов сильной (1) и слабой (2) моды, $\Delta \varepsilon_1$ и $\Delta \varepsilon_2$, таковы, что выполняется соотношение $\Delta \varepsilon_2 \ll \Delta \varepsilon_1$. В этом случае

отрицательную диэлектрическую проницаемость ε'_1 , создаваемую модой 1 в области $TO_2 - LO_2$ расщепления моды 2, можно считать приблизительно постоянной и, пренебрегая затуханием, записать следующим образом выражение для ω_{LO_2} из условия обращения в нуль функции $\varepsilon(\omega)$:

$$\omega_{\mathrm{TO}_2}^2 - \omega_{\mathrm{LO}_2}^2 \approx -\frac{\Delta \varepsilon_2 \omega_{\mathrm{TO}_2}^2}{\varepsilon_1'} \,. \tag{3}$$

Так как величина ε'_1 отрицательна в интервале между ω_{TO_1} и ω_{LO_1} , приходим к выводу, что LO₂-частота слабой моды меньше её TO₂-частоты (*инвертированный* фонон). Более подробно вопрос был рассмотрен в теоретической работе Жервэ [37], где частота слабого фонона плавно изменялась, пересекая TO – LO-интервал сильной моды.

Для PrFe₃(BO₃)₄ мы имеем математически ту же самую ситуацию: сильная (фононная) мода с силой осциллятора $\Delta \varepsilon_{ph}$ создаёт отрицательную диэлектрическую проницаемость в области своего TO–LO-расщепления, и слабый (электронный) осциллятор с $\Delta \varepsilon_{el} \ll \Delta \varepsilon_{ph}$ инвертируется, попав внутрь TO–LO-интервала сильного фонона. Настоящая работа — первое наблюдение инвертированного электронного осциллятора.

5. Связанная электрон-фононная мода в PrFe₃(BO₃)₄

Усиление электрон-фононного взаимодействия с понижением температуры приводит к формированию связанной электрон-фононной моды и перераспределению сил осцилляторов между её квазифононной и квазиэлектронной составляющими. На рисунке 2 представлены зависимости $\omega_{TO}(T)$ и $\omega_{LO}(T)$ для квазифононной A_2^1 и квазиэлектронной мод, полученные из анализа спектров отражения в поляризации вдоль оси *с*. Для сравнения на вставке приведена температурная зависимость TO- и LOчастот моды A_2^1 в SmFe₃(BO₃)₄. Никаких особенностей в её поведении, как и в поведении следующей по частоте



Рис. 2. (В цвете онлайн.) Температурные зависимости ТО (красные звёздочки) и LO (синие кружки) частот, полученные из спектров ИК-отражения $PrFe_3(BO_3)_4$ и SmFe_3(BO_3)_4 (вставка). Точками показано положение штарковского уровня Pr^{3+} , найденное ранее из данных оптической спектроскопии [16, 17]. Вычисленные по формуле (6) ТО-частоты связанных электрон-фононных мод представлены светлыми кружками с жирными зелёными линиями между ними.

дважды вырожденной фононной моды E (рис. 2), не наблюдается.

Мы провели моделирование связанной электронфононной моды в рамках теории, построенной в работе [4]. Частоты связанных возбуждений находились как корни уравнения

$$\omega^{2} - \omega_{\rm ph}^{2} - \frac{2\omega_{\rm ph}\omega_{\rm el}(n_{0} - n) |W|^{2}}{\omega^{2} - \omega_{\rm el}^{2}} = 0, \qquad (4)$$

где $\omega_{\rm ph}$ и $\omega_{\rm el}$ — частоты (в см⁻¹) фонона и электронного возбуждения соответственно в отсутствие взаимодействия, n_0 и n — относительные населённости основного и возбуждённого штарковских состояний соответственно, W — константа ЭФВ. Эта константа определяет изменение энергии РЗ-иона вследствие модуляции кристаллического поля (КП) колебанием. В интересующем нас случае фонона A_2^1 и электронного возбуждения, соответствующего переходу из основного состояния $|\Gamma_2\rangle$ иона \Pr^{3+} в первое возбуждённое $|\Gamma_1\rangle$, константа может быть представлена в виде [8]

$$W \equiv W_{12}(\mathbf{A}_2^{-1}) =$$

= $\langle \Gamma_1 | \bar{B}_3^4 O_3^4 + \bar{B}_3^6 O_3^6 + \bar{B}_{-6}^6 O_{-6}^6 | \Gamma_2 \rangle = W_0 \exp(i\eta) .$ (5)

Здесь O_q^p — операторы Стивенса симметрии Γ_2 (или A_2 в обозначениях, принятых для фононов), $\bar{B}_q^p = \bar{B}_q^p (A_2^1)$ — константы взаимодействия иона \Pr^{3+} в $\PrFe_3(BO_3)_4$ с оптическим фононом A_2^1 точки Γ , они могут быть вычислены как производные от параметров КП по ионным смещениям в данной фононной моде [8]. Решение уравнения (4) даёт частоты связанных электронфононных мод:

$$\omega_{\pm}^{2} = \frac{\omega_{\rm ph}^{2} + \omega_{\rm el}^{2}}{2} \pm \frac{\sqrt{(\omega_{\rm el}^{2} - \omega_{\rm ph}^{2})^{2}}}{4} + 2\omega_{\rm ph}\omega_{\rm el}(n_{0} - n) |W|^{2}.$$
 (6)

При высоких температурах $n \approx n_0$, ЭФВ пропадает, и мы имеем чистое фононное и электронное возбуждение с частотами $\omega_+ = \omega_{\rm el}$ и $\omega_- = \omega_{\rm ph}$ соответственно.

Используем соотношение (6) для моделирования экспериментальных данных рис. 2. В случае больцмановского распределения населённостей электронных уровней $n_0 - n = \tanh(\omega_{\rm el}(T)/2kT)$. Функция $\omega_{\rm el}(T)$ — это зависящее от температуры положение штарковского уровня иона \Pr^{3+} , ранее определённое из данных оптической спектроскопии [16, 17]. Константа взаимодействия W, определяемая соотношением (5), может зависеть от температуры в области ниже $T_{\rm N}$ из-за смешивания состояний $|\Gamma_1\rangle$ и $|\Gamma_2\rangle$ внутренним магнитным полем $B_{\rm int}(T)$, создаваемым упорядоченными магнитными моментами Fe. Пренебрегая более высокими электронными состояниями, получаем следующее соотношение [38]:

$$W^{2}(T) = W_{0}^{2} \left[1 - \frac{2|\alpha(T)|^{2}(\cos 2\varphi + 1)}{\left(1 + |\alpha(T)|^{2}\right)^{2}} \right].$$
 (7)

Здесь W_0 — константа взаимодействия в парамагнитной фазе $\Pr Fe_3(BO_3)_4$, $\alpha(T) = V_{12}(T)/\omega_{12}(T_N)$, где

$$V_{12}(T) = \mu_{\rm B} g_0 B_{\rm ex}(T) \langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_2 \rangle = V_0 \exp\left(\mathrm{i}\zeta\right) \tag{8}$$

— матричный элемент зеемановского взаимодействия ($\mu_{\rm B}$ — магнетон Бора, g_0 — фактор Ланде), $\varphi = \eta - \zeta$. Ранее вычисленный матричный элемент $\langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_2 \rangle$ действительная величина [16, 17], откуда следует, что $\zeta = 0$. Из соображений симметрии по отношению к обращению времени и сравнения соотношений (8) и (5) следует, что W — чисто мнимая величина и $\eta = \pi/2$. Таким образом, $2\varphi = \pi$ и, согласно (7), смешивание состояний $|\Gamma_1\rangle$ и $|\Gamma_2\rangle$ внутренним магнитным полем ниже температуры $T_{\rm N}$ не влияет на константу ЭФВ в нашем случае.

Константа взаимодействия W_0 и начальная частота фонона $\omega_{\rm ph}$ при 300 К варьировались для достижения наилучшего согласия с экспериментальными данными. Кроме того, мы ввели линейное по температуре смещение $\omega_{\rm ph}$, не зависящее от ЭФВ, такое же как в изоструктурном соединении SmFe₃(BO₃)₄ (см. вставку на рис. 2). Вычисленные по формуле (6) с параметрами $W_0 =$ = 14,6 см⁻¹, $\omega_0 = 45,5$ см⁻¹ зависимости представлены на рис. 2. Они хорошо согласуются с измеренными температурными зависимостями ТО-частот.

Таким образом, две полосы с частотами около 50 см⁻¹ в спектре ИК-отражения $\Pr Fe_3(BO_3)_4$ соответствуют двум ветвям связанной 4f-электрон-фононной моды, формирующейся ниже температуры ~ 100 К, при которой населённость первого возбуждённого штарковского уровня иона \Pr^{3+} заметно уменьшается. При понижении температуры высокочастотная квазиэлектронная ветвь заимствует интенсивность из низкочастотной квазифононной ветви. Надо отметить, что чистые 4f-электронные возбуждения не видны в спектрах отражения вследствие малой силы осциллятора (~ $10^{-6} - 10^{-8}$).

6. Связанная электрон-фононная мода PrFe₃(BO₃)₄ в магнитном поле. Точки бифуркаций

В результате формирования связанных электрон-фононных мод происходят заметные изменения низкоэнергетической части спектра кристалла, которая определяет термодинамические и магнитные свойства соединения. Поэтому важно, в частности, понимать поведение связанных мод во внешних магнитных полях.

На рисунке За, в показаны спектры отражения кристалла $\Pr Fe_3(BO_3)_4$ в магнитных полях $\mathbf{B}_{ext} \| c$ величиной до 8 Тл при температурах 1,5 К (рис. 3а) и 40 К > $T_{\rm N} = 32$ К (рис. 3в). Соответствующие карты интенсивности представлены на рис. 3б, г. В легкоосной АФМ-фазе (T = 1,5 К, $B_{ext} < B_{SF}$) (индекс "SF" относится к spin-flop переходу), магнитные моменты железа, направленные вдоль оси с, создают внутреннее знакопеременное поле на ионах празеодима, $\mathbf{B}_{int} \parallel c$, величина которого достигает $B_{int} \approx 10,5$ Тл при 1,5 К [16, 17]. Внешнее магнитное поле $\mathbf{B}_{\text{ext}} \| c$ векторно складывается с этим полем, так что половина ионов Pr³⁺ "чувствует" эффективное поле $B_{\text{eff}}^{(1)} = B_{\text{int}} + B_{\text{ext}}$ (Рг-подсистема 1), а другая половина — $B_{\text{eff}}^{(2)} = B_{\text{int}} - B_{\text{ext}}$ (Рг-подсистема 2), как схематически показано на рис. 46. В отсутствие ЭФВ имеются две электронные ветви с энергиями $\omega_{el,1}$ и $\omega_{\rm el,2}$, соответствующие этим двум подсистемам празеодима:

$$\omega_{\text{el},i}^{2} = E^{2} + 4\mu_{\text{B}}^{2}g_{0}^{2} |\langle \Gamma_{1}|J_{z}|\Gamma_{2}\rangle|^{2} |B_{\text{eff}}^{(i)}|^{2}, \quad i = 1, 2$$
(9)



Рис. 3. (В цвете онлайн.) Спектры отражения в поляризации $\mathbf{E} \parallel c$ кристалла $\Pr Fe_3(BO_3)_4$ в магнитных полях $\mathbf{B}_{ext} \parallel c$ и соответствующие карты интенсивности в координатах частота – магнитное поле для (a, б) T = 1,5 К и (в, г) T = 40 К. В спектрах при 1,5 К виден спин-флоп переход в поле $B_{SF} \approx 4,5$ Тл. Сплошные голубые линии на (б, г) показывают поведение фононной и двух электронных ветвей в отсутствие ЭФВ. Пунктирные линии соответствуют результатам вычислений согласно соотношениям (9) и (10) со следующим набором параметров: (a – г) |W| = 14,8 см⁻¹, $\omega_{ph} = 40$ см⁻¹, E = 49 см⁻¹, $g_0 \langle \Gamma_1 | J_2 | \Gamma_2 \rangle = 1,9$ и (a, б) $B_{int} = 10,5$ Тл для $B_{ext} < B_{SF}$ (см. текст).

(здесь $E = 49 \text{ см}^{-1}$ — энергия первого возбуждённого штарковского уровня Γ_1 иона \Pr^{3+} в парамагнитном ферроборате празеодима). Эти ветви показаны сплошными голубыми линиями на рис. 36. Их энергии сходятся к одной и той же величине ω_{el} при $B_{\text{ext}} \to 0$, $\omega_{\text{el}}^2 = E^2 + 4\mu_{\text{B}}g_0^2 |\langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_2 \rangle |^2 B_{\text{int}}^2$. Как видно из рис. 3а, б, две наблюдаемые в эксперименте электронные ветви (в области от 50 до 60 см⁻¹) сходятся к разным значениям при $B_{\text{ext}} \to 0$, между ними существует щель в сколь угодно малом поле. Такое поведение вызвано электрон-фононным взаимодействием.

Для того чтобы найти частоты связанных электронфононных мод в случае взаимодействия невырожденной фононной моды с невозмущённой частотой ω_{ph} и двух электронных возбуждений с частотами $\omega_{el,1}$ и $\omega_{el,2}$, запишем уравнение, аналогичное уравнению (4) для случая взаимодействия с одним электронным возбуждением:

$$(\omega^{2} - \omega_{\rm ph}^{2}) - 2\omega_{\rm ph}|W|^{2} \left(\frac{\omega_{\rm el,1}(n_{01} - n_{1})}{\omega^{2} - \omega_{\rm el,1}^{2}} + \frac{\omega_{\rm el,2}(n_{02} - n_{2})}{\omega^{2} - \omega_{\rm el,2}^{2}}\right) = 0.$$
(10)

Здесь n_{0i} и n_i — относительные населённости основного и, соответственно, первого возбуждённого состояний ионов \Pr^{3+} в *i*-й \Pr -подсистеме, i = 1, 2. Для нашего



случая T = 1,5 К, $n_1 \approx n_2 \approx 0$, а $n_{01} \approx n_{02} \approx 1/2$, тогда (10) запишем в следующем виде:

$$(x - x_{\rm ph}) = \sqrt{x_{\rm ph}} |W|^2 \left(\frac{\sqrt{x_{\rm el,1}}}{x - x_{\rm el,1}} + \frac{\sqrt{x_{\rm el,2}}}{x - x_{\rm el,2}} \right),$$
(11)

где введены обозначения $x_{\rm ph} \equiv \omega_{\rm ph}^2$, $x_{{\rm el},i} \equiv \omega_{{\rm el},i}^2$. На рисунке 5 представлено графическое решение уравнения (11). Правая часть уравнения как функция x состоит из трёх ветвей, обозначенных 0, *l* и *2* на рис. 5, с сингулярностями в точках $x_{{\rm el},1}$ и $x_{{\rm el},2}$. Эти ветви пересекаются с прямой, представляющей собой левую часть уравнения (11), в трёх точках, x_0 , x_1 и x_2 , которые являются корнями уравнения (11). Ветвь 2 пропадает, когда $x_{{\rm el},1} = x_{{\rm el},2}$, и кубическое уравнение (11) переходит в квадратное. В наших экспериментах с PrFe₃(BO₃)₄ есть три случая, соответствующих этой ситуации, а именно: 1) АФМфаза, $B_{\rm ext} = 0$, 2) парамагнитная фаза ($B_{\rm int} = 0$), любое $B_{\rm ext}$ и 3) АФМ спин-флоп фаза, $B_{\rm ext} \ge B_{\rm SF}$.

Первый случай уже был рассмотрен в разделе 5 настоящей статьи. Во втором случае парамагнитного кристалла $\Pr Fe_3(BO_3)_4$ (T=40 K, $B_{int}=0$, см. рис. 3в, г) внешнее магнитное поле $\mathbf{B}_{ext} \| c$ сдвигает вверх возбуждённый штарковский уровень Γ_1 , $\omega_{el}^2 = E^2 + 4\mu_B^2 g_0^2 |\langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_2 \rangle|^2 B_{ext}^2$ из-за недиагонального зеемановского взаимодействия с основным уровнем Γ_2 . Наблюдается соответствующий сдвиг обеих ветвей электрон-фононной моды. Мы про-



Рис. 4. Схема, иллюстрирующая формирование эффективного магнитного поля для двух празеодимовых подсистем в различных областях фазовой диаграммы B-T в случае $\mathbf{B}_{\text{ext}} \| c.$ (а) АФМ-фаза, $B_{\text{ext}} = 0$, (б) АФМ-фаза, $B_{\text{ext}} < B_{\text{SF}}$, (в) спин-флоп фаза, $B_{\text{ext}} \ge B_{\text{SF}}$.

Рис. 5. Графическое решение уравнения (11). Корни уравнения находим как абсциссы точек пересечения прямой линии и ветвей 0, *I* и 2. Ветвь 2 исчезает в случае $x_{el,1} = x_{el,2}$, $x_{el} \equiv \omega_{el}^2 = E^2 + 4\mu_B g_0^2 |\langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_2 \rangle|^2 B_{int}^2$. Обозначения определены в тексте.

моделировали это поведение в рамках того же, что и в первом случае, подхода, с тем же набором параметров $(|W| = 14.8 \text{ см}^{-1}, \omega_{\text{ph}}(40 \text{ K}) = 40 \text{ см}^{-1}$ и $E = \omega_{\text{el}}(40 \text{ K}, B_{\text{ext}} = 0) = 49 \text{ см}^{-1})$. Результат показан пунктирными линиями на рис. 3в, г.

В третьем случае антиферромагнитного $PrFe_3(BO_3)_4$ во внешнем магнитном поле $\mathbf{B}_{\text{ext}} \| c, B_{\text{ext}} \ge B_{\text{SF}} = 4,5$ Тл (T = 1,5 K), основная компонента внутреннего магнитного поля от Fe-подсистемы лежит в плоскости ab (рис. 4в) и не влияет на Pr-подсистему (так как матричные элементы операторов J_x , J_y между состояниями Γ_1 и Γ_2 иона \Pr^{3+} равны нулю). *z*-компонента внутреннего магнитного поля, как показывают оценки на основании данных по измерению намагниченности [26], много меньше, чем B_{ext} в интервале между B_{SF} и 30 Тл. Поэтому поведение ионов Pr³⁺ в спин-флоп фазе определяется внешним полем $\mathbf{B}_{\text{ext}} \parallel c$. Полевое поведение частот в связанной электрон-фононной моде $\Pr Fe_3(BO_3)_4$ (T = 1,5 K) во внешнем магнитном поле $\mathbf{B}_{\text{ext}} \| c$ от 4,5 до 22 Тл представлено на рис. За, б, ба. Когда магнитное поле возрастает, увеличивается также разность энергий между электронным уровнем и фононом, взаимодействие электронного и фононного возбуждений ослабевает, и квазиэлектронная мода заимствует всё меньше интенсивности у квазифононной моды, пока не исчезает полностью в поле ~ 22 Тл (рис. 6а). Слабый след квазиэлектронной моды появляется снова в поле ~ 25 Тл, когда эта мода приближается к нижайшей по частоте фононной Е-моде (рис. 6б). Слабое взаимодействие между этими двумя возбуждениями имеет место из-за примешивания к волновым функциям уровня Г₁ волновых функций уровня Γ_3 на 192 см⁻¹ *аb*-компонентой внутреннего магнитного поля на ионах Pr³⁺ в спин-флоп фазе. Магнитная структура соединения не меняется в диапазоне полей $B_{\rm SF} < B_{\rm ext} < 30$ Тл, более слабых, чем Fe-Fe-обменное поле $B_{\rm Fe-Fe} \sim 100$ Тл [18]. Следует отметить тот факт, что одна и та же константа ЭФВ $|W| = 14.8 \text{ см}^{-1}$ работает в широком интервале магнитных полей от нуля до



Рис. 6. (а) Карта интенсивности ИК-отражения неполяризованного света кристаллом PrFe₃(BO₃)₄ во внешних полях **B**_{ext} || *с* до 30 Тл, при T = 1,5 К. Пунктирные линии соответствуют результатам вычислений согласно соотношениям (9) и (10) со следующим набором параметров: $|W| = 14,8 \text{ см}^{-1}, E = 49 \text{ см}^{-1}, \omega_{\rm ph} = 40 \text{ см}^{-1}, g_0 \langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_2 \rangle = 1,9$. (б) Увеличенный фрагмент в области ТО-частоты *E*-фонона в поле 22–30 Тл. Красной штрихпунктирной линией показана ТО-частота фонона.

30 Тл. Эксперименты в полях до 30 Тл позволили найти точную величину матричного элемента $\langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_2 \rangle$, а именно, величина $g_0 \langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_2 \rangle = 1,9$ дала наилучшее согласие с экспериментальными данными.

В случае ЭФВ в легкоосном антиферромагнетике, помещённом во внешнее магнитное поле, направленное вдоль оси лёгкого намагничивания, в спектре возбуждений имеются две точки бифуркаций, как это видно на рис. За, б. Первая из них соответствует приложению поля $B_{\text{ext}} \neq 0$, что немедленно конвертирует квадратное уравнение для связанной электрон-фононной моды в кубическое. В спектре появляется новое возбуждение с частотой $\omega_2^2 \equiv x_2 < x_{\rm el} \equiv \omega_{\rm el}^2 = E^2 + 4\mu_{\rm B}^2 g_0^2 |\langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_2 \rangle|^2 B_{\rm int}^2.$ При $B_{\text{ext}} \rightarrow 0, x_2 \rightarrow x_{\text{el}}$, тогда как корень x_1 , который существовал при $B_{\text{ext}} = 0$, стремится к $x_{\text{el}} + O(|W|)$, так что $x_1 > x_{el}$ при любом $|W| \neq 0$. Таким образом, при любом $|W| \neq 0$ и $0 < B_{\text{ext}} < B_{\text{SF}}$ в спектре связанной моды в легкоосной АФМ-фазе PrFe₃(BO₃)₄ имеются две квазиэлектронные ветви со щелью между ними.

Вторая точка бифуркаций — при B_{SF} . Ослабление B_{ext} ниже этой величины трансформирует квадратное уравнение ((11) с $\omega_{el,1} = \omega_{el,2}$) в кубическое ((11) с $\omega_{el,1} \neq \omega_{el,2}$), и одно квазиэлектронное возбуждение расщепляется на два с резким скачком частот.

7. Заключение

В настоящей работе исследовано электрон-фононное взаимодействие в мультиферроике PrFe₃(BO₃)₄ методом отражения в дальней инфракрасной (терагерцовой) области спектра и теоретического моделирования. Для сравнения исследовался также изоструктурный кристалл $SmFe_3(BO_3)_4$. Особенность $PrFe_3(BO_3)_4$ состоит в том, что 4f-электронное возбуждение, соответствующее переходу на первый возбуждённый штарковский уровень иона Pr³⁺, попадает в область между ТО- и LO-частотами фонона той же симметрии, что и электронное возбуждение. При этом электронный осциллятор инвертируется: его LO-частота становится меньше ТО-частоты. Наша работа — первое наблюдение инвертированного электронного осциллятора. Мы продемонстрировали выраженные спектроскопические проявления зависящего от температуры электрон-фононного взаимодействия. В частности, наблюдался новый эффект расщепление полосы остаточных лучей, соответствующей невырожденной фононной моде. Его природа — в формировании связанной электрон-фононной моды. В результате моделирования найдена константа ЭФВ. Её сравнительно большая величина (около 15 см⁻¹) указывает на существенную роль ЭФВ в физике мультиферроиков.

Исследование поведения связанной электрон-фононной моды во внешнем магнитном поле позволило обнаружить ещё один новый эффект, обусловленный ЭФВ, а именно, существование щели в спектре электронных возбуждений легкоосного антиферромагнетика в сколь угодно малом внешнем магнитном поле, направленном вдоль лёгкой оси намагничивания. В результате полевое поведение спектра возбуждений качественно отличается от такового в отсутствие ЭФВ.

В заключение заметим, что наша работа демонстрирует новые нетривиальные проявления электрон-фононного взаимодействия в твёрдом теле и объясняет их, используя сравнительно простую модель. Мы благодарим Е.А. Виноградова, Б.З. Малкина и А.В. Попова за полезные обсуждения.

Список литературы

- 1. Dahl M, Schaack G Phys. Rev. Lett. 56 232 (1986)
- Купчиков А К и др. ФТТ 29 3335 (1987); Kupchikov A K et al. Sov. Phys. Solid State 29 1913 (1987)
- 3. Kraus J et al. Z. Phys. B 74 247 (1989)
- Купчиков А К и др. ФТТ 24 2373 (1982); Kupchikov A K et al. Sov. Phys. Solid State 24 1348 (1982)
- 5. Kjems J K, Hayes W, Smith S H Phys. Rev. Lett. 35 1089 (1975)
- 6. Fennell T et al. *Phys. Rev. Lett.* **112** 017203 (2014)
- 7. Brinzari T V et al. Phys. Rev. Lett. 111 047202 (2013)
- Купчиков А К и др., в сб. Спектроскопия кристаллов (Отв. ред. А А Каплянский) (Л.: Наука, 1989) с. 85
- 9. Boldyrev K N et al. Phys. Rev. B 90 121101(R) (2014)
- 10. Boldyrev K N et al. Phys. Rev. Lett. 118 167203 (2017)
- 11. Yen F et al. *Phys. Rev. B* **73** 054435 (2006)
- 12. Chaudhury R P et al. *Phys. Rev. B* **80** 104424 (2009)
- 13. Adem U et al. Phys. Rev. B 82 064406 (2010)
- 14. Popov A I, Plokhov D I, Zvezdin A K Phys. Rev. B 87 024413 (2013)
- 15. Fausti D et al. Phys. Rev. B 74 024403 (2006)
- 16. Popova M N et al. Phys. Rev. Lett. 102 187403 (2009)
- 17. Popova M N et al. *Phys. Rev. B* **80** 195101 (2009)
- Костюченко Н В, Попов А И, Звездин А К ФТТ 54 1493 (2012);
- Kostyuchenko N V, Popov A I, Zvezdin A K *Phys. Solid State* **54** 1591 (2012)
- 19. Cheong S-W, Mostovoy M Nature Mater. 6 13 (2007)

- 20. van den Brink J, Khomskii D I J. Phys. Condens. Matter 20 434217 (2008)
- 21. Haumont R et al. Phys. Rev. B 73 132101 (2006)
- 22. Kang T D et al. Phys. Rev. B 82 014414 (2010)
- 23. Bhadram V S et al. Europhys. Lett. 101 17008 (2013)
- 24. Boldyrev K N et al. Phys. Lett. A 376 2562 (2012)
- Leonyuk N I, Leonyuk L I Progr. Cryst. Growth Charact. Mater. 31 179 (1995)
- Кадомцева А М и др. Письма в ЖЭТФ 87 45 (2008); Kadomtseva A M et al. JETP Lett. 87 39 (2008)
- 27. Chukalina E P et al. *Phys. Lett. A* **374** 1790 (2010)
- Чернышев В А и др. ФТТ 58 1587 (2016); Chernyshev V A et al. Phys. Solid State 58 1642 (2016)
- Попова М Н и др. ЖЭТФ 145 128 (2014); Popova M N et al. JETP 118 111 (2014)
- 30. Scott J F, Porto S P S Phys. Rev. 161 903 (1967)
- Виноградов Е А "Исследование оптических фононов в полупроводниковых соединениях А²В⁶", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: МФТИ, 1973)
- 32. Gervais F, Piriou B, Cabannes F Phys. Status Solidi B 55 143 (1973)
- 33. Gervais F, Piriou B J. Phys. C 7 2374 (1974)
- 34. Gervais F, Piriou B Phys. Rev. B 10 1642 (1974)
- 35. Gervais F, Piriou B Phys. Rev. B 11 3944 (1975)
- 36. Виноградов E A и др. *УФН* **179** 313 (2009); Vinogradov E A et al. *Phys. Usp.* **52** 290 (2009)
- 37. Gervais F Opt. Commun. 22 116 (1977)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М Квантовая механика. Нерелятивистская теория (М.: Физматлит, 1963); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory (Oxford: Pergamon Press, 1965)

New effects of the electron-phonon interaction in dielectrics

M.N. Popova, K.N. Boldyrev

Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences, ul. Fizicheskaya 5, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation E-mail: kn.boldyrev@gmail.com

We have studied the electron–phonon interaction (EPI) in multiferroic $PrFe_3(BO_3)_4$ using far-infrared (terahertz) reflection and theoretical simulation. A specific feature of $PrFe_3(BO_3)_4$ is that the 4f electronic excitation of the Pr^{3+} ion falls into a range between the longitudinal (LO) and transverse (TO) phonon frequencies. Inversion of the electronic oscillator occurs: its LO frequency becomes smaller than the TO frequency. As temperature diminishes, a coupled electron–phonon mode emerges, and a new effect is observed: the reststrahlen band corresponding to a nondegenerate phonon mode splits. Another effect caused by the EPI is the existence of a gap in the spectrum of electronic excitations of a stoichiometric rare-earth easy-axis antiferromagnet placed into an arbitrarily weak external magnetic field directed along the easy magnetization axis.

Keywords: inverted electronic oscillator, electron-phonon interaction, coupled electron-phonon mode, bifurcations in magnetic field, terahertz spectroscopy

PACS numbers: 63.20.kd, 71.70.-d, 75.50.Ee, 75.85.+t, 78.20.Bh, 78.30.-j

Bibliography — 38 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk 189 (3) 292-298 (2019)

DOI: https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.06.038413

Received 12 August 2018

Physics – Uspekhi 62 (3) (2019)

DOI: https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.06.038413