

05,06,10

Моды поляризации в мультиферроике $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$

© Г.А. Командин¹, А.С. Прохоров^{1,2}, В.И. Торгашев³, Е.С. Жукова^{1,2}, Б.П. Горшунув^{1,2}, А.А. Буш⁴¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия² Московский физико-технический институт (Государственный университет),
Долгопрудный, Московская обл., Россия³ Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия⁴ Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики,
Москва, Россия

E-mail: gorshunov@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 15 июля 2010 г.)

В окончательной редакции 30 сентября 2010 г.)

С целью определения динамических параметров фононной и магнитной подсистем в терагерцевом и инфракрасном диапазонах частот ($3\text{--}4500\text{ см}^{-1}$) в широком интервале температур ($10\text{--}300\text{ К}$) измерены спектры комплексной диэлектрической проницаемости монокристалла $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$, принадлежащего к семейству гексаферритов Y -типа. Выполнен фактор-групповой анализ колебательных мод и проведено сопоставление полученных результатов с экспериментально наблюдаемыми резонансами. Вычислены осцилляторные параметры всех девятнадцати фононных мод симметрии E_u , разрешенных симметрией кристаллической решетки $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$. При температурах ниже 195 и 50 К в спектральном отклике обнаружено возникновение новых линий поглощения, природа которых связывается с магнитными возбуждениями.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 09-02-00280-а.

1. Введение

Новый класс мультиферроиков, характеризующийся наличием одновременно геликоидального магнитного порядка и сегнетоэлектричества, в последнее время привлек к себе повышенное внимание, в основном благодаря открытию гигантского магнитоэлектрического эффекта в $TbMnO_3$ [1]. В этих материалах небольшие магнитные поля (порядка единиц тесла) способствуют формированию нескольких фаз, часть из которых проявляет сегнетоэлектрические свойства. Однако до сих пор природа и механизмы конкурирующих магнитоэлектрических взаимодействий во многих деталях остаются невыясненными. Типичными представителями таких соединений являются гексаферриты (гексагональные ферриты), которые образуют обширное семейство магнитных оксидов со слоистой структурой и весьма большим периодом решетки (до 1500 \AA) вдоль гексагональной оси. Термин „гексаферриты“ используется в противовес кубическим (или шпинельным) ферритам для особой группы соединений, генетически связанных с минералом магнетоплумбит (magnetoplumbite), приблизительный состав которого $Pb[Fe,Mn]_{12}O_{19}$. Основными представителями семейства являются [2,3]: M -тип — $AFe_{12}O_{19}$, Y -тип — $A_2B_2Fe_{12}O_{22}$, W -тип — $AMe_2Fe_{16}O_{27}$, Z -тип — $A_3Me_2Fe_{24}O_{41}$, X -тип — $A_2Me_2Fe_{28}O_{46}$, U -тип — $A_4Me_2Fe_{36}O_{60}$ ($A = Sr, Pb, Ba$; $Me = Zn, Fe, Co, Mg, Mn$).

Особого внимания заслуживает подсемейство Y -типа, поскольку именно в нем недавно обнаружены уникаль-

ные свойства мультиферроиков [4–9]; в частности, в кристалле $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ магнитоэлектрическое переключение может быть реализовано практически в нулевом магнитном поле [4–6]. Кроме того, установлено, что на магнитной фазовой диаграмме $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ стабильными являются четыре магнитно-упорядоченные фазы, три из которых к тому же являются сегнетоэлектрическими. Сходное поведение демонстрирует и соединение $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$, где магнитная $B-T$ -фазовая диаграмма насчитывает пять фазовых состояний (в магнитном поле $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$) с изменяющимся характером магнитной спирали [7–9]. Таким образом, гексаферриты с длиннопериодическими магнитными структурами при температурах выше точки кипения жидкого азота демонстрируют значительный магнитоэлектрический отклик в сравнительно низком магнитном поле \mathbf{B} , и это открывает большие возможности для их применения в магнитоэлектрических системах.

Структурные особенности гексаферритов Y -типа впервые обсуждались в работе [10] при анализе соединений $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ ($Me = Zn, Fe, Co, Mg, Mn$). Элементарная ячейка симметрии $R\bar{3}m$ с параметром $c \approx 43.6\text{ \AA}$ включает 18 кислородных слоев и может быть подразделена на три части. Каждая часть содержит четыре последовательных слоя из атомов кислорода, которые перемежаются аналогичными слоями, но с четвертью атомов кислорода, замещенных барием (рис. 1, a). Последовательность двух стыкующихся единиц (обозначаемых Брауном [2] символами S и T) можно еще более „расщепить“. Так, S -блок можно рассматривать

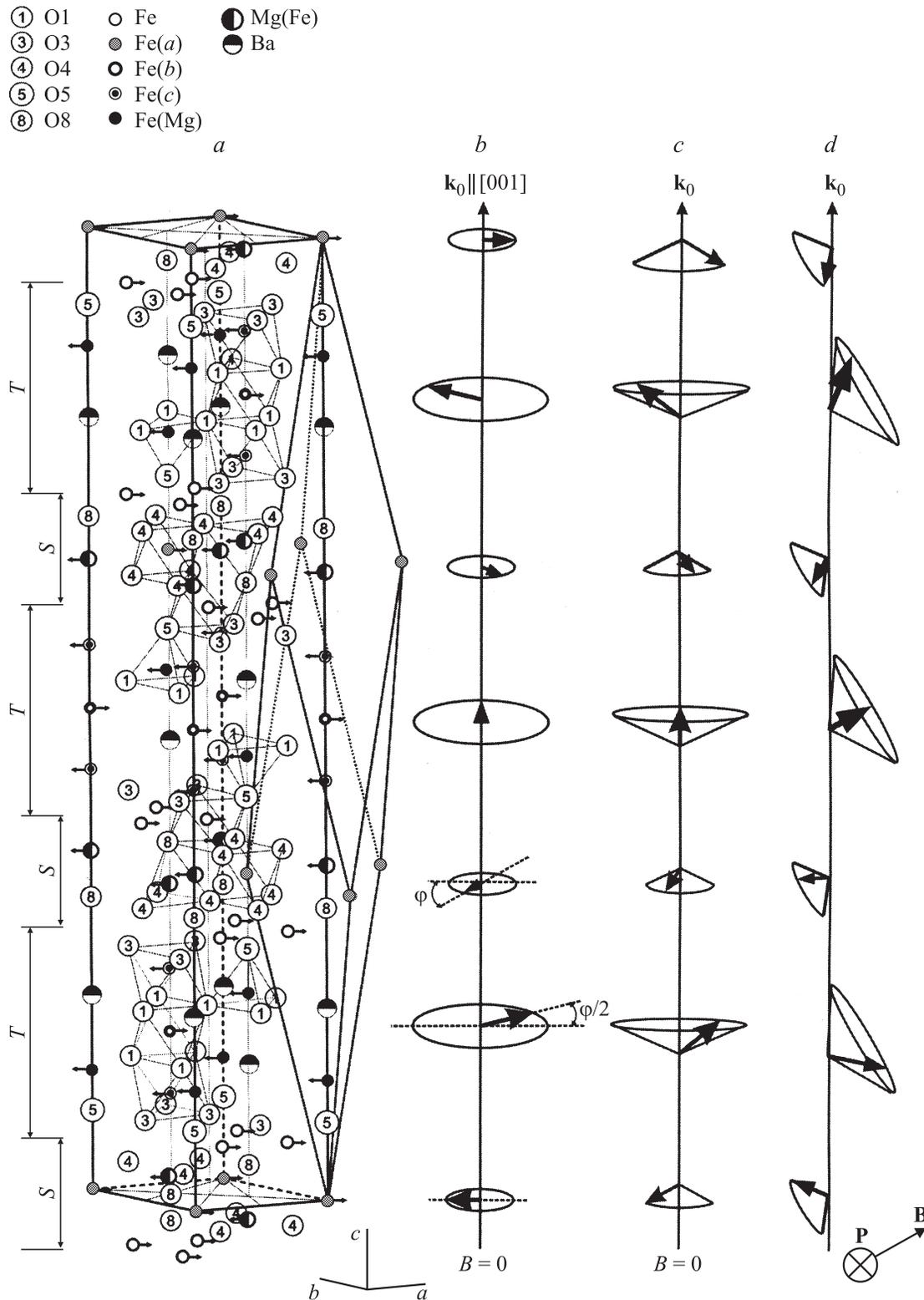


Рис. 1. *a* — элементарная (гексагональная) и примитивная (ромбоэдрическая) ячейки кристалла $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ гексаферрита. Показаны координационные многогранники некоторых катионов в различных позициях решетки. Выделены *T*- и *S*-блоки. Ориентация спинов в ферримагнитной фазе указана стрелками. *b–d* — иллюстрации геликоидального упорядочения спинов (стрелки) в разных магнитных фазах: *b* — правильный винт ($50 < T < 195$ К), *c*, *d* — продольная коническая ($T < 50$ К) и наклонная коническая ($T < 195$ К, $B \neq 0$) спиновые структуры соответственно.

Таблица 1. Фактор-групповой анализ для гексаферрита $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$

Атом	Кристаллографическая позиция	Местная симметрия	Колебательное представление подрешетки	Ближайшее окружение атома
O1	18h	$m[C_s(6)]$	$2A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 2A_{2u} + 3E_g + 3E_u$	Копланарный треугольник Fe_3
Fe2	18h	$m[C_s(6)]$	$2A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 2A_{2u} + 3E_g + 3E_u$	Октаэдр O_6
O3	18h	$m[C_s(6)]$	$2A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 2A_{2u} + 3E_g + 3E_u$	Некопланарный треугольник Fe_3
O4	18h	$m[C_s(6)]$	$2A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 2A_{2u} + 3E_g + 3E_u$	Тетраэдр $MgFe_3$
O5	6c	$3m[C_{3v}(2)]$	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$	Тетраэдр Fe_4
M6	6c	$3m[C_{3v}(2)]$	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$	Тетраэдр O_4
Ba7	6c	$3m[C_{3v}(2)]$	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$	Девятивершинный полиэдр O_9
O8	6c	$3m[C_{3v}(2)]$	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$	Тетраэдр $MgFe_3$
M9	6c	$3m[C_{3v}(2)]$	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$	Тетраэдр O_4
Fe10	6c	$3m[C_{3v}(2)]$	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$	Октаэдр O_6
Fe11	3b	$\bar{3}m[D_{3d}(1)]$	$A_{2u} + E_u$	Октаэдр O_6
Fe12	3a	$\bar{3}m[D_{3d}(1)]$	$A_{2u} + E_u$	Октаэдр O_6

Примечание. В первой колонке число за символом атома соответствует порядковому номеру подрешетки. Местная симметрия приведена в символике Герман–Могена и Шёнфлиса (в квадратных скобках). Числа в круглых скобках указывают на кратность позиции для примитивной ромбоэдрической ячейки. Позиции (6c), обозначенные как M6 и M9, неупорядоченно заняты атомами Mg и Fe, их примерное заполнение $M6 = 0.75Fe + 0.25Mg$; $M9 = 0.75Mg + 0.25Fe$. Полные составы механического (Γ_m), акустического (Γ_{ac}) и колебательного (Γ_{vib}) представлений для примитивной ячейки: $\Gamma_m = 14A_{1g} + 4A_{1u} + 4A_{2g} + 16A_{2u} + 18E_g + 20E_u$, $\Gamma_{ac} = A_{2u} + E_u$, $\Gamma_{vib} = 15A_{2u}(IR : z) + 19E_u(IR : x, y) + 14A_{1g}(Raman : (\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz})) + 18E_g(Raman : (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}); (\alpha_{xz}, \alpha_{yz})) + 4A_{1u}$ (неактивно) $+ 4A_{2g}$ (неактивно). В квадратных скобках за символом неприводимого представления указана активность моды IR — инфракрасное поглощение, Raman — комбинационное рассеяние света.

как состоящий из двух слоев от (111)-среза шпинельной структуры. В нем две тетраэдрические и четыре октаэдрические поры (междоузлия) между кислородными слоями заняты атомами металлов. С другой стороны, магнетолумбитный T-блок состоит из четырех кислородных слоев. В двух внутренних слоях одна четверть атомов кислорода замещена Ba. „Маленькие“ катионы распределены по пяти междоузлиям: двум тетраэдрическим и трем октаэдрическим. Катионы в октаэдрических позициях лежат на оси третьего порядка, их координационные октаэдры сочленены ребрами с двумя сопряженными пустыми октаэдрами. Химический состав и внутренняя организация S- и T-блоков не зависят от стехиометрии индивидуального соединения, поэтому их можно рассматривать как жесткие единицы [11,12].

Особенности магнитного устройства гексаферритов обсуждаются уже более 50 лет. Горгером [13] была предложена коллинеарная модель спинового упорядочения, частично согласующаяся с наблюдавшимися магнитными свойствами. Позже Энс [14] высказал предположение о существовании геликоидального спинового упорядочения в $(Sr,Ba)_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$, существование которого в дальнейшем было подтверждено в экспериментах по дифракции нейтронов [9,15,16]. Момозава с соавторами [9] исследовали монокристалл $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ и пришли к выводу, что в нем магнитная структура является геликоидальной ниже 195 K с вектором распространения $\mathbf{k}_0 \parallel [001]$ (рис. 1, b), но оказывается коллинеарной ферримагнитной в области 195–553 K. При наложении магнитного поля \mathbf{V} (величиной менее 1 T) перпендикулярно \mathbf{k}_0 можно индуцировать последовательности фазовых переходов. В $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ в фазах, индуцированных полями порядка 1 T, вектор сегнетоэлек-

трической поляризации \mathbf{P} перпендикулярен как \mathbf{V} , так и \mathbf{k}_0 , причем его можно вращать вокруг гексагональной оси [001] путем поворота вектора магнитной индукции \mathbf{V} вокруг той же оси [4–6]. Отличие $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ от $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ состоит лишь в том, что ниже 50 K в первом гексаферрите присутствует продольное коническое спиновое состояние (рис. 1, c), причем численные значения полей, индуцирующих сегнетофазы, в которых спиновое состояние предположительно квазипоперечное (рис. 1, d) [5,17], существенно меньше по сравнению со вторым гексаферритом. Согласно модели спиновых токов [18], неколлинеарное упорядочение спинов может породить локальную поляризацию $\mathbf{p}_{i,j} = A\mathbf{e}_{i,j} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ (здесь A — скаляр, определяемый обменным и спин-орбитальным взаимодействиями, спины \mathbf{S}_i и \mathbf{S}_j находятся на сопряженных местах вдоль единичного вектора $\mathbf{e}_{i,j} = \mathbf{k}_0/|\mathbf{k}_0|$), но на макроскопической шкале она нейтрализуется. Чтобы „создать“ сегнетоэлектрическую поляризацию в рамках этой модели, ось конуса (винтовая ось) должна быть отклонена от \mathbf{k}_0 как в поперечной конической спиновой картине, описанной выше [17,19,20]. Важно, что на уровне микроструктуры должны произойти такие изменения, чтобы скаляр A не был равен нулю.

В настоящей работе была поставлена задача исследовать механизмы образования магнитной и сегнетоэлектрической фаз в $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ с применением метода терагерцевой-инфракрасной спектроскопии. Действительно, при наличии взаимодействий (пусть даже незначительных) между спиновой и фононной подсистемами кристаллической решетки в оптических спектрах гексаферритов можно ожидать эволюционных температурных изменений, по крайней мере в окрестности

магнитных переходов даже в нулевых магнитных полях. Как видно из рис. 1, а, структура обсуждаемых соединений довольно сложна, что может осложнить проведение дисперсионного анализа инфракрасных (ИК) спектров. Согласно выполненному нами фактор-групповому анализу, результаты которого приведены в табл. 1, в ИК-спектрах $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ должны проявляться тридцать четыре длинноволновые полярные фононные моды $15A_{2u}[\text{IR} : z] + 19E_u[\text{IR} : x, y]$. При этом невырожденные моды типа A_{2u} возбуждаются полем $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, а двукратно вырожденные моды типа E_u — полем $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. В настоящей работе нами проведены температурные измерения терагерцевых-инфракрасных диэлектрических спектров монокристаллического образца $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и выполнен их дисперсионный анализ.

2. Детали эксперимента и моделирование спектрального отклика

Образцы $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ готовились в виде пластинок толщиной около 0.5 mm с осью c , перпендикулярной развитой грани (001). Как результат в оптических экспериментах регистрировались только двукратно вырожденные моды типа E_u . Моды A_{2u} не исследовались в силу геометрических ограничений, обусловленных формой использованного образца.

Измерения были выполнены при температурах от комнатной до 10 K с использованием двух спектрометров. В инфракрасной области, на частотах 1–150 THz, использовался инфракрасный Фурье-спектрометр Bruker IFS-113v, а на более низких частотах — терагерцевый (THz) спектрометр на основе ламп обратной волны, детально описанный в работе [21]. Измеренные на двух спектрометрах спектры объединялись в широкополосные панорамы, которые и анализировались с целью получения информации о линиях поглощения. Дисперсионный анализ спектров выполнялся в несколько этапов. На первом этапе были подобраны осцилляторные параметры девятнадцати фононных мод (моды типа E_u), „разрешенных“ ромбоэдрической симметрией кристаллической решетки $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ для процесса первого порядка. При этом использовались модель аддитивных осцилляторов и модель связанных осцилляторов. Соответствующие выражения для комплексной диэлектрической проницаемости имеют следующий вид. Для аддитивных осцилляторов

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_j \nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_j}, \quad (1)$$

где ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, $\Delta\varepsilon_j$ — диэлектрический вклад в статическую диэлектрическую проницаемость, ν_j — собственная частота, γ_j — затухание j -го осциллятора. Для связанных

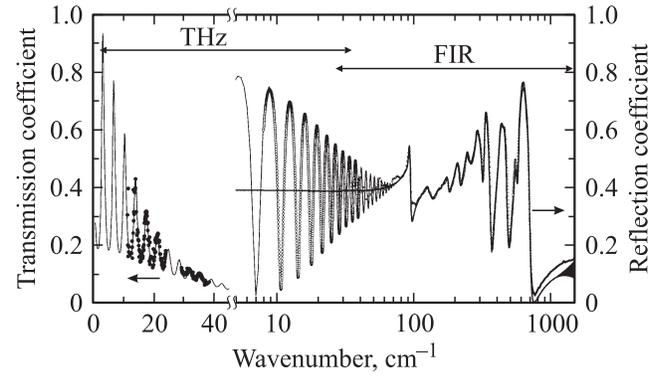


Рис. 2. Спектры коэффициентов пропускания (измерения на терагерцевом ЛОВ-спектрометре, область частот 10–40 cm^{-1}) и отражения (измерения на инфракрасном Фурье-спектрометре Bruker IFS-113v, область частот 30–1000 cm^{-1}) образца монокристалла $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, полученные при $T = 300$ K в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (точки) и их модельная обработка (линии). Двойными стрелками показаны рабочие области двух спектрометров. $T = 300$ K. Темные точки в левой части — измеренный спектр коэффициента пропускания образца $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. Светлые точки в правой части — значения коэффициента отражения „массивного образца“, рассчитанные из величин диэлектрической проницаемости, определенных по интерференционным максимумам коэффициента пропускания пластинки $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$.

осцилляторов [22]

$$\varepsilon(\nu) = \frac{s_1(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) + s_2(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1) - 2\sqrt{s_1 s_2}(\alpha + i\nu\delta)}{(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1)(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) - (\alpha + i\nu\delta)^2}, \quad (2)$$

где $j = 1, 2$; $s_j = \Delta\varepsilon_j \nu_j^2$ — сила j -го осциллятора с собственной частотой ν_j , α — действительная, а δ — мнимая константа связи.

Примеры спектров, полученных для монокристаллического образца $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, представлены на рис. 2. Здесь точками показаны экспериментальные результаты, полученные при измерениях на THz- и Фурье-спектрометрах, а линиями — результаты обработки спектров по методу наименьших квадратов с применением формул (1) и (2). Спектры коэффициента пропускания плоскопараллельного образца $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ в наиболее низкочастотном THz-диапазоне содержат характерные осцилляции (рис. 2), возникающие благодаря интерференции излучения при его переотражениях от граней образца (эффект Фабри–Перо). Обработка осциллирующих спектров коэффициента пропускания позволяет напрямую рассчитать диэлектрические параметры материала — спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, коэффициента преломления и т. д. [21]. Процесс получения информации о параметрах наблюдаемых линий поглощения состоял в достижении наилучшего одновременного описания спектров коэффициентов пропускания и отражения во

Таблица 2. Параметры осцилляторных мод кристалла $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$, полученные при температуре $T = 300$ К с помощью дисперсионного анализа спектров пропускания и отражения: собственная частота мод ν_j [cm^{-1}], затухание γ_j [cm^{-1}], диэлектрический вклад $\Delta\epsilon_j$

Осцилляторы и их тип	ν_j, cm^{-1}	γ_j, cm^{-1}	$\Delta\epsilon_j$	α	δ	$\Delta\epsilon_j\nu_j^2$	Отнесение; участвующие ионы и тип моды
Связанные лоренцианы 1	33.5	59.1	0.73	0	3.5	820	Магнон-фононный континуум » »
	72.0	88.6	0.53			2750	
Лоренциан 2	87.5	11.7	0.70			5360	Оптический магнон
Лоренциан 3	92.0	3.1	0.83			7030	Ba–O
Лоренциан 4	127.3	11.9	0.44			7130	Fe–O–Fe, (FeO ₆)
Лоренциан 5	134.5	12.0	0.10			1810	Оптический магнон
Лоренциан 6	153.9	11.9	0.10			2370	Fe–O–Fe, (FeO ₆)
Лоренциан 7	167.1	12.0	0.09			2510	Fe–O–Fe, (FeO ₆)
Лоренциан 8	175.4	10.4	0.41			12610	Fe–O–Fe, (FeO ₆)
Связанные лоренцианы 9	196.9	30.0	0.12	0	–2.1	4650	Fe–O–Fe, (FeO ₆) Fe–O–Fe, (FeO ₆)
	210.0	13.6	0.89			39250	
Лоренциан 10	236.3	23.8	0.70			39090	Оптический магнон
Связанные лоренцианы 11	242.7	17.5	0.69	0	–43.4	40640	Fe–O, (FeO ₆), изгиб связи Fe–O, (FeO ₆), изгиб связи
	288.5	20.4	1.07			89060	
Связанные лоренцианы 12	299.5	43.4	2.35	0	7.5	210800	Fe–O, (FeO ₆), изгиб связи ν_2 (FeO ₄), изгиб связи
	326.0	11.3	1.03			109500	
Связанные лоренцианы 13	353.5	58.3	0.10	0	53.52	12500	Fe–O, (FeO ₆), изгиб связи Fe–O, (FeO ₆), изгиб связи
	404.0	32.0	0.72			117500	
Связанные лоренцианы 14	418.0	25.7	0.69	0	–22.2	120600	ν_4 (Fe/Mg)O ₄ , изгиб связи ν_4 (Fe/Mg)O ₄ , изгиб связи
	428.6	45.1	0.28			51440	
Связанные лоренцианы 15	442.3	31.4	0.28	0	–7.5	54780	Fe–O, (FeO ₆), растяжение связи Fe–O, (FeO ₆), растяжение связи
	518.0	40.5	0.21			56350	
Связанные лоренцианы 16	538.5	32.1	0.58	0	–5.7	168200	ν_3 (Fe/Mg)O ₄ , растяжение связи ν_3 (Mg/Fe)O ₄ , растяжение связи
	578.0	25.4	0.45			150300	
Лоренциан 17	600.0	37.4	0.06			21600	Смещения только атомов кислорода

Примечание. Для связанных лоренцианов α [cm^{-2}] и δ [cm^{-1}] действительная и мнимая константы связи между модами, $\Delta\epsilon_j\nu_j^2$ — сила осциллятора. В последней колонке приведено отнесение резонансов к типу движения структурообразующих атомов. Величина высокочастотной диэлектрической проницаемости при всех температурах составляла $\epsilon_\infty = 4.8$. Погрешности в определении частоты моды ν_j составляют $\pm 0.02 cm^{-1}$, затухания γ_j и диэлектрического вклада $\Delta\epsilon_j \pm 5\%$, сил осцилляторов $f = \Delta\epsilon_j\nu_j^2 \pm 10\%$. Просуммированный полный диэлектрический вклад в статическую диэлектрическую проницаемость от высокочастотных мод: $\Delta\epsilon(0) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^{25} \Delta\epsilon_j = 19$.

всем интервале частот. На рис. 3 представлены примеры конечных продуктов такого описания в виде спектров действительной и мнимой частей комплексных диэлектрической проницаемости и показателя преломления $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$. Рассчитанные при этом параметры мод приведены в табл. 2.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Фононный спектр. Качественная идентификация девятнадцати фононных мод типа E_u , допускаемых симметрией кристаллической решетки $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ и

геометрией измерений, может быть сделана на основе сравнения структуры данного гексаферрита со спектрами магнетоплюмбита и шпинелей [23–29].

Два типа тетраэдров, (Fe/Mg)O₄ и (Mg/Fe)O₄ (M6 и M9 в табл. 1), занимающих в кристаллической ячейке $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ позицию (6c) с симметрией C_{3v} , должны приводить к возникновению в спектрах трех групп мод типа E_u . Идеальный тетраэдр FeO₄ с симметрией T_d имеет четыре фундаментальные колебательные моды [30]: $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(F_2)$ и $\nu_4(F_2)$. Из них только ν_3 и ν_4 являются ИК-активными. В кристалле $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ из-за более низкой местной симметрии ИК-активными становятся также и моды ν_2 (рис. 4). Мы полагаем, что

полосы на частотах 539 и 580 см^{-1} должны быть отнесены к валентным колебаниям типа ν_3 , а деформационные моды ν_4 тетраэдров $(\text{Fe}/\text{Mg})\text{O}_4$ и $(\text{Mg}/\text{Fe})\text{O}_4$ должны группироваться в сложной по структуре полосе поглощения с максимумом в районе 419 см^{-1} . Моды ν_2 , не обладающие сильнополярным характером, скорее всего, должны иметь частоты в районе $300\text{--}350\text{ см}^{-1}$. Колебание ν_1 не является активным в ИК-спектрах. Сложный характер контуров полос ν_3 и ν_4 может быть обусловлен, с одной стороны, LO–TO-расщеплением мод поляризации, а с другой — тем, что позиции (6с) внутри тетраэдра заняты двумя разными катионами (Fe/Mg и Mg/Fe), что приводит к некоторой разупорядоченности и, следовательно, к разным частотам колебаний.

Неискаженный октаэдр FeO_6 с симметрией O_h порождает шесть фундаментальных колебательных мод: $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$, $\nu_3(F_{1u})$, $\nu_4(F_{1u})$, $\nu_5(F_{2g})$ и $\nu_6(F_{2u})$. Колебания ν_1 , ν_2 и ν_5 активны в спектрах комбинационного рас-

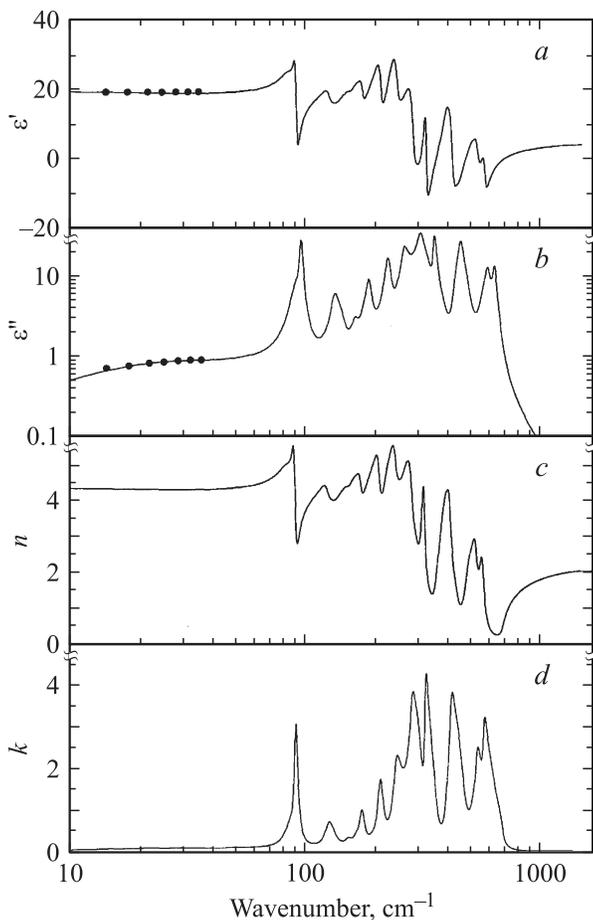


Рис. 3. Спектры действительной ϵ' (a) и мнимой ϵ'' (b) частей диэлектрической проницаемости, а также действительной n (c) и мнимой k (d) частей показателя преломления кристалла $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, рассчитанные из спектров пропускания и отражения, приведенных на рис. 2. Темные точки — данные, полученные при обработке осциллирующих спектров коэффициента пропускания на низких частотах (см. рис. 2 и текст). $T = 300\text{ К}$.

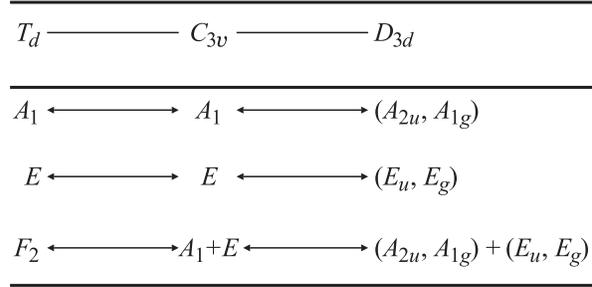


Рис. 4. Корреляционная диаграмма, связывающая неприводимые представления идеального тетраэдра и его фактор-групповую симметрию в кристалле $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$.

сеяния света, два колебания ν_3 и ν_4 являются ИК-активными, а колебание ν_6 неактивно. Центральные позиции в октаэдрах кристалла $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ заняты катионами Fe, которые, как следует из табл. 1, распределены по четырем подрешеткам: Fe12 (3a) и Fe11 (3b) с местной симметрией D_{3d} , Fe10 с местной симметрией C_{3v} (6c) и Fe2 с местной симметрией C_s (18h). Кристаллическое поле расщепляет вырожденные колебательные моды октаэдров по схемам корреляций, приведенным на рис. 5.

Поскольку в кристалле $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ группы FeO_6 не являются изолированными, а объединены в цепочки, связанные гранями и ребрами, и занимают четыре типа позиций, очевидно, что однозначное отнесение полос в спектрах к молекулярным типам октаэдрических мод $\nu_1\text{--}\nu_6$ проблематично. Как следует из приведенной на рис. 5 схемы корреляций, мода ν_1 октаэдра (Fe_2O_6) может наблюдаться в ИК-спектре из-за низкой (C_s) местной симметрии позиции (18h). Поэтому в табл. 2 дано лишь ориентировочное отнесение полос без их идентификации по позициям. Несмотря на это, можно утверждать, что наблюдаемые нами полосы поглощения на частотах $240\text{--}300$, $350\text{--}400$ и 442 см^{-1} соответствуют колебаниям ν_3 и ν_4 октаэдров. Полосы в области $150\text{--}210\text{ см}^{-1}$ преимущественно характеризуют изгибные колебания связей в цепочках O–Fe–O–Fe–O сопряженных октаэдров и также должны быть связаны с ν_3 и ν_4 молекулярными колебаниями октаэдров. Авторы работы [26] полагают, что полосы вблизи 150 и 175 см^{-1} в спектрах гексаферритов M-типа ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) обусловлены колебаниями в бипирамидах. Следует учесть, однако, что подобные бипирамиды в структуре $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ отсутствуют, а спектральный отклик в этой области частот аналогичен гексаферритам M-типа. Поэтому наше отнесение линий в этой спектральной области к изгибным колебаниям связей цепочек представляется более корректным. Наконец, линию на частоте 92 см^{-1} мы относим к колебаниям Ba–O-связей. В $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ эта частота несколько выше ($100\text{--}102$ и $123\text{--}125\text{ см}^{-1}$ согласно [24,26,27]).

3.2. Влияние температуры. Результаты некоторых низкотемпературных измерений в интервале от 10 до 300 К в качестве примеров приведены на рис. 6–8,

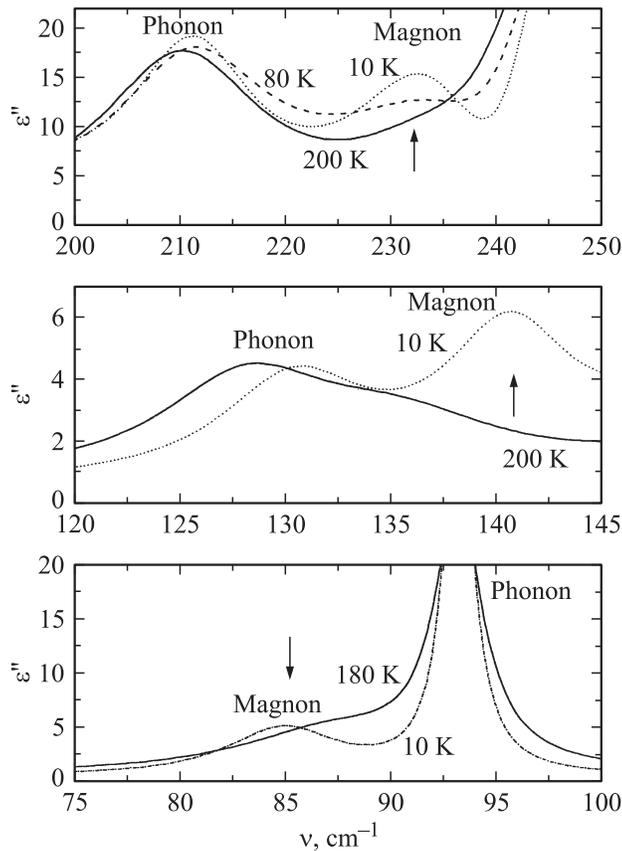


Рис. 7. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости монокристалла $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, демонстрирующие возникновение новых решеточных (phonon) и магнитных (magnon) линий ниже температуры магнитного фазового перехода при $T \approx 195$ К. Стрелками показаны линии поглощения, возникающие в спектрах при охлаждении.

где изображены спектры мнимой части диэлектрической проницаемости $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ в нескольких узких спектральных диапазонах при различных температурах. Общий вид спектрального отклика меняется незначительно. Суммарный диэлектрический вклад на низкой частоте (около 0.1 THz) составляет $\Delta\epsilon \approx 19$ и оказывается практически не зависящим от температуры. Это обстоятельство свидетельствует в пользу того, что существенных структурных изменений в решетке кристалла $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ при температурах ниже комнатной не происходит.

В то же время при охлаждении ниже 195 К нами были зарегистрированы новые линии поглощения, возникающие на частотах 85, 140 и 232 cm^{-1} . Эти линии показаны стрелками на рис. 6 и 7. Особенность кристаллов $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ состоит в том, что при температуре $T = 195$ К происходит [9] изменение конфигурации внутреннего магнитного поля от коллинеарной ферри-магнитной при $T > 195$ К к несоразмерной геликоидальной ниже 195 К с вектором распространения \mathbf{k}_0 , параллельным кристаллографическому направлению [001].

Поэтому мы полагаем, что природа новых линий может быть связана с активацией оптических магнитных поляритонов. Для проверки такой трактовки планируется проведение оптических измерений в магнитном поле.

В наиболее низкочастотной области — ниже 2 THz — нами была обнаружена еще одна особенность в спектрах $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. Как видно из рис. 8, при температуре $T = 100$ К на частотах ниже 80 cm^{-1} присутствует широкое крыло поглощения, преобразующееся в более выраженную полосу при $T = 10$ К. Мы полагаем, что эта полоса имеет электромагнитное происхождение, поскольку именно в этой частотной области (на частоте 22 cm^{-1}) в работе [31] методом времяпролетной THz-спектроскопии было зарегистрировано электромагнитное возбуждение. В [31] это возбуждение возникало ниже температуры магнитного фазового перехода, происходящего при $T = 50$ К в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, в то время как в наших экспериментах линия поглощения проявляется в поляризации, когда электрическое поле излучения перпендикулярно \mathbf{c} . Можно предположить, что изменения магнитной структуры $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ приводят к искажениям структуры кристаллической решетки (по крайней мере на локальном уровне) и к снятию запрета на возбуждение магнитной моды в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Для проверки этого предполагается

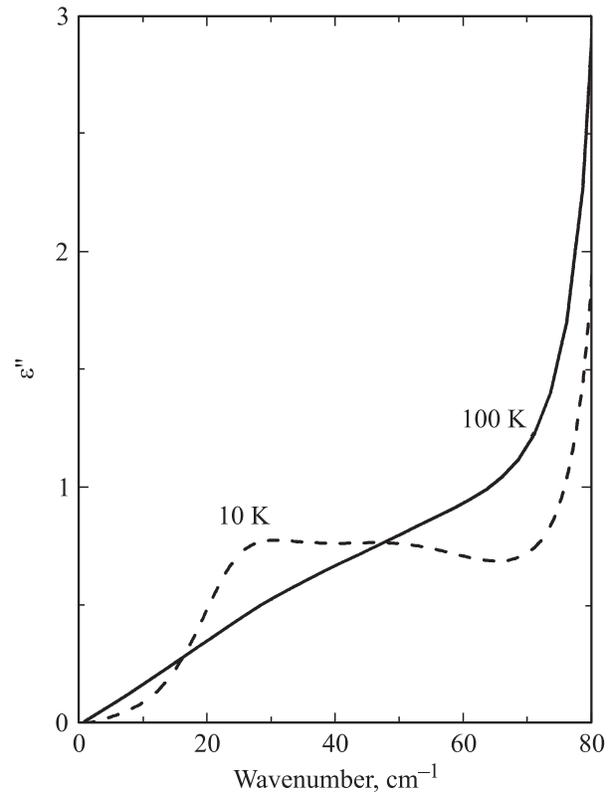


Рис. 8. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости кристалла $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ на низких частотах при двух температурах. При температурах ниже 50 К в районе 20–30 cm^{-1} возникает дополнительное поглощение (широкий пик при 10 К).

проведение измерений на монокристаллических образцах с осью c , лежащей в плоскости образца.

4. Заключение

В диапазоне частот от 3 до 4500 см^{-1} и при температурах 10–300 К измерены спектры коэффициентов пропускания и отражения образцов гексаферрита Y -типа состава $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$.

Выполнен дисперсионный анализ диэлектрических спектров и получены спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Определены осцилляторные параметры всех девятнадцати (допустимых $R\bar{3}m$ симметрией среды) фононных линий поглощения типа E_u . Проведено их сопоставление с колебательными модами структурных фрагментов кристаллической решетки.

Установлено, что суммарный диэлектрический вклад в статическую проницаемость от полярных фононов практически не зависит от температуры в интервале 10–300 К, что свидетельствует об отсутствии значительных структурных искажений кристаллической решетки $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ в указанном температурном диапазоне.

При температурах ниже 195 и 50 К, когда в $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ происходит изменение конфигурации внутреннего магнитного поля, обнаружено возникновение новых линий поглощения, природа которых связывается с магнитными возбуждениями. Сделано предположение, что деформационные фононные моды $Fe-O-Fe$ воздействуют на величину и характер сверхобменных магнитных взаимодействий (в частности, на стыке ST-структурных блоков), что проявляется в изменении низкотемпературных магнитных состояний кристалла $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$.

Список литературы

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. *Nature* **426**, 55 (2003).
- [2] P.B. Braun. *Philips Res. Rep.* **12**, 491 (1957).
- [3] T. Siegrist, T.A. Vanderah. *Eur. J. Inorg. Chem.* **8**, 1483 (2003).
- [4] T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 137 201 (2005).
- [5] S. Ishiwata, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Onose, Y. Tokura. *Science* **319**, 1643 (2008).
- [6] K. Taniguchi, N. Abe, S. Ohtani, H. Umetsu, T. Arima. *Appl. Phys. Express* **1**, 031 301 (2008).
- [7] N. Momozawa, Y. Yamaguchi, H. Takei, M. Mita. *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 771 (1985).
- [8] N. Momozawa, Y. Yamaguchi, H. Takei, M. Mita. *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 3895 (1985).
- [9] N. Momozawa, Y. Yamaguchi, M. Mita. *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 1350 (1986).
- [10] J.A. Kohn, D.W. Eckart. *J. Phys. Chem.* **67**, 957 (1963).
- [11] H.S. Shin, S.J. Kwon. *Powder Diffraction* **8**, 98 (1993).
- [12] A. Collomb, J. Muller, J.C. Guitel, J.M. Desvignes. *J. Magn. Magn. Mater.* **78**, 77 (1989).
- [13] E.W. Gorter. *Proc. Inst. Elec. Eng. Suppl.* **104B**, 255 (1957).
- [14] U. Enz. *J. Appl. Phys.* **32**, S 22 (1961).
- [15] В.А. Сизов, Р.А. Сизов, И.И. Ямзин. *Письма в ЖЭТФ* **6**, 690 (1967).
- [16] N. Momozawa, Y. Yamaguchi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 1292 (1993).
- [17] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207 204 (2006).
- [18] H. Katsura, N. Nagaosa, A.V. Balatsky. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057 205 (2005).
- [19] K. Siratori, E. Kita. *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 1443 (1980).
- [20] H. Murakawa, Y. Onose, K. Ohgushi, S. Ishiwata, Y. Tokura. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 043 709 (2008).
- [21] G.V. Kozlov, A.A. Volkov. *Topics Appl. Phys.* **74**, 52 (1998).
- [22] A.S. Barker, J.J. Hopfield. *Phys. Rev.* **135**, A 1732 (1964).
- [23] P.M. Nikolic, L. Zivanov, O.S. Aleksic, D. Samaras, G.A. Gledhill, J.D. Collins. *Infrared Phys.* **30**, 265 (1990).
- [24] M. Bellotto, G. Busca, C. Cristiani, G. Groppi. *J. Solid State Chem.* **117**, 8 (1995).
- [25] S. Ram. *Phys. Rev. B* **51**, 6280 (1995).
- [26] M.V. Rane, D. Bahadur, C.M. Srivastava. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, 2001 (1999).
- [27] W.Y. Zhao, P. Wei, X.Y. Wu, W. Wang, Q.J. Zhang. *J. Appl. Phys.* **103**, 063 902 (2008).
- [28] R.D. Waldron. *Phys. Rev.* **99**, 1727 (1955).
- [29] R.A. Candeia, M.A.F. Souza, M.I.B. Bernardi, S.C. Maestrelli, I.M.G. Santos, A.G. Souza, E. Longo. *Ceram. Int.* **33**, 521 (2007).
- [30] K. Nakamoto. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 3rd ed. Wiley, N. Y. (1978), 484 p.
- [31] N. Kida, D. Okuyama, S. Ishiwata, Y. Taguchi, R. Shimano, K. Iwasa, T. Arima, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **80**, 220 406 (2009).