

УДК 537.76

©1993

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ Gd И Tb

Ю.С.Поносов, Г.А.Болотин

Впервые измерены спектры комбинационного рассеяния света в монокристаллах редкоземельных металлов Gd и Tb. Форма линий, температурные зависимости частот и интенсивности E_{2g} оптических фононов указывают на сильное взаимодействие с электронными состояниями, расщепляющимися при магнитном упорядочении.

Особенности электронной структуры редкоземельных элементов, связанные с наличием частично заполненных $4f$ -оболочек и их взаимодействием в кристаллической решетке, являются причиной богатства магнитных структур в тяжелых редкоземельных металлах (РЗМ). Эти особенности определяют разнообразие и других физических свойств, интенсивно изучавшихся в последние годы. Первые измерения комбинационного рассеяния света (КРС) в монокристаллических пленках Dy, Er и Y [1] показали перспективность метода для изучения колебательных и магнитных мод в РЗМ и материалах на их основе.

Авторы [1] обнаружили аномалии в температурных зависимостях поперечных оптических фононов в центре зоны Бриллюэна для Dy и Er, которые не могли быть объяснены ангармонизмом решетки. Причиной более резкого фононного ужесточения в области температур перехода в магнитоупорядоченное состояние была предположена связь E_{2g} фонона с упорядоченными магнитными моментами. Однако механизм взаимодействия допускает различные возможности и поэтому нуждается в дальнейших исследованиях. Так, фононы могут образовывать смешанные с электронами зоны проводимости возбуждения и через s , d - f обменное взаимодействие реагировать на изменения в системе локализованных магнитных моментов. С другой стороны, вклад магнитоупругих членов может изменять силовые константы, приводя к существенным сдвигам частот [1].

Мы представляем первые результаты исследования температурного поведения собственной энергии E_{2g} фононов в объемных монокристаллах Cd и Tb и сравниваем наши данные по Dy с результатами для пленочных образцов [1]. Как известно, при охлаждении ниже комнатных температур Gd, Tb и Dy становятся ферромагнитными при 289, 219 и 88 К соответственно. В Gd это состояние образуется непосредственно из парамагнитного, а локализованные моменты в интервале температур 289–232 К расположены параллельно кристаллографической оси c . Ниже 232 К угол поворота моментов относительно оси c возрастает, достигая максимума

в 75° при 180 К, а затем снова уменьшается до 32° при 4.2 К. В Tb и Dy переход в ферромагнитное состояние происходит через высокотемпературные антиферромагнитные фазы с $T_N = 231$ и 180 К соответственно. При $T_C < T < T_N$ в них наблюдаются спиральные спиновые структуры, при этом винтовой осью спирали является ось c , а моменты вращаются в базисной плоскости. При $T < T_C$ в Tb и Dy имеет место параллельная ориентация моментов в базисной плоскости в направлениях легкой намагниченности, т.е. в направлениях осей b и a соответственно.

Как следует из полученных данных, в Gd и Tb частоты E_{2g} оптических фононов также испытывают аномалии в температурных областях перехода в магнитоупорядоченное состояние. Наблюдаемое ужесточение частот в этих интервалах температур не соответствует изменениям объема элементарной ячейки не только по величине (как в случае Dy [1]), но и по знаку, явно указывая на связь с магнетизмом, и в то же время не зависит от типа упорядочения. Свидетельством прямой связи фононов с электронными возбуждениями вблизи уровня Ферми E_F являются асимметричные профили линий во всех исследованных металлах. Сравнение наших результатов в Dy с данными для пленочных образцов [1] предполагает, что в последних наблюдение эффектов электрон-фононного взаимодействия затруднено вследствие наличия в них определенной степени беспорядка.

1. Эксперимент

Структура гексагональной плотноупакованной решетки исследованных РЗМ, имеющих два атома в элементарной ячейке, описывается пространственной группой D_{6h}^4 . Длинноволновый колебательный спектр содержит три оптические моды $B_{1g} + E_{2g}$, из которых два колебания, представляющих собой сдвиги подрешеток в противофазе в направлениях x и y базисной плоскости, активны в КРС с тензорами рассеяния

$$\begin{vmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

Поскольку для дважды вырожденной E_{2g} моды отличны от нуля лишь компоненты, относящиеся к базисной плоскости, измерения проводились на вырезанных плоскостях (0001) монокристаллов, приготовленных механической полировкой алмазной пастой размером 0.1 мкм.

Спектры возбуждались излучением аргонового лазера с длиной волны 5145 \AA , падающим на поверхность образца под углом $\simeq 70^\circ$ с поляризацией в плоскости падения. Рассеянный свет наблюдался в направлении, близком к нормали к поверхности, и после анализа его поляризации регистрировался спектрометром ДФС-24, снабженным одноканальной системой счета фотонов. Разрешение составляло $1.5\text{--}2 \text{ см}^{-1}$ при измерениях на Gd и $3\text{--}4 \text{ см}^{-1}$ для Tb и Dy. Из-за низкой интенсивности спектра мощность излучения на образце составляла до 400 мВт и для уменьшения локального нагрева была сфокусирована в линию размерами $\simeq 2 \times 0.03 \text{ мм}$. Образец помещался в держателе проточного криостата, охлаждаемого жидким азотом.

2. Результаты и обсуждение

В спектрах КРС всех трех металлов наблюдаются пики равной интенсивности для геометрий $Z(XX)Z$ и $Z(XY)Z$ в области 60 см^{-1} (рис. 1). Их частоты при комнатной температуре равны 58.2 , 59.9 и 62.4 см^{-1} для Gd, Tb и Dy. Результат для Tb близок к величине 60.6 см^{-1} , полученной в эксперименте по рассеянию нейтронов [2], а частота для Dy несколько меньше значения 63 см^{-1} , измеренного в КРС эксперименте на пленках [1]. Данные по Gd получены впервые, так как большое сечение поглощения не позволяет выполнить нейтронные исследования (есть частные ссылки лишь на эксперимент по Gd^{160}).

Температурные зависимости частот E_{2g} фононов в Gd и Tb (рис. 2) показывают, как и в диспрозии [1], более резкое ужесточение в температурном интервале перехода в магнитоупорядоченное состояние ($240\text{--}200 \text{ К}$ в Tb и $300\text{--}200 \text{ К}$ в Gd). Объем элементарной ячейки именно в этих тем-

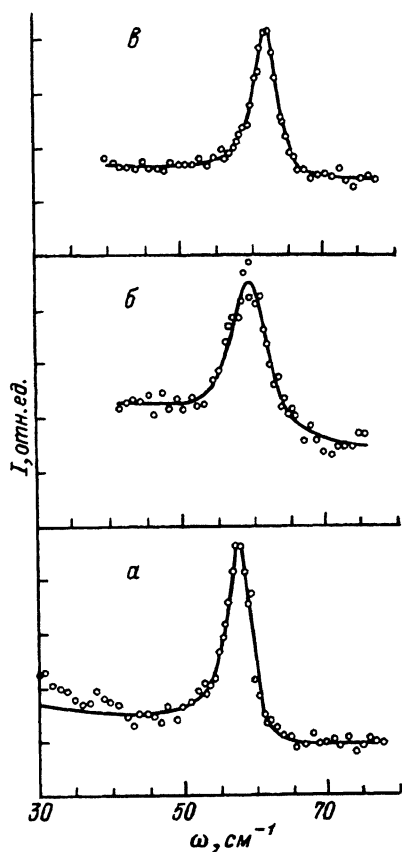


Рис. 1. $Z(XY)Z$ спектры КРС Gd (а), Tb (б) и Dy (е), измеренные при 300 К. Сплошные линии — результат подгонки к выражению (1). Форма линии E_{2g} фонона в Tb, измеренная с невысоким разрешением ($\approx 4 \text{ см}^{-1}$), с равным успехом описывается лоренцевской кривой.

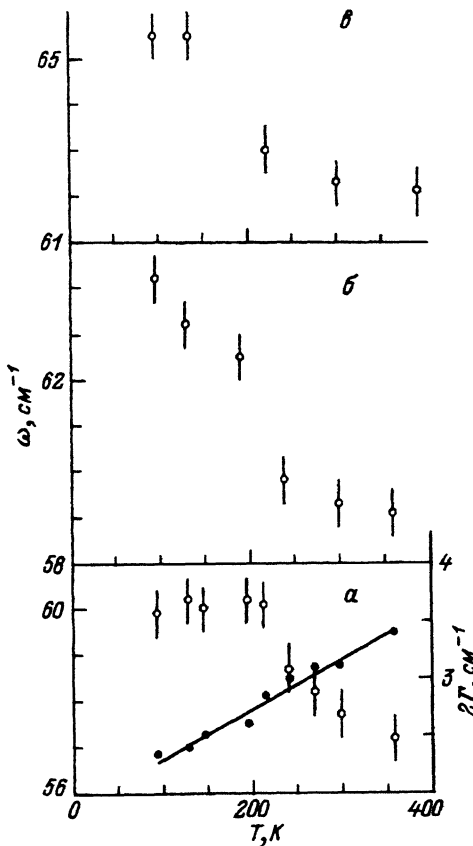


Рис. 2. Температурные зависимости частот E_{2g} фонона в Gd (а), Tb (б) и Dy (е).

Темные точки — поведение ширины линии для Gd, сплошная линия — результат подгонки к выражению $\Gamma(T) = \Gamma(0)[1 + 2n(\omega/2)] + \text{const.}$

пературных областях обнаруживает рост в этих металлах вследствие спонтанной магнитострикции ($\Delta V/V \simeq +1.06 \cdot 10^{-3}$ для Gd и $+1.2 \cdot 10^{-3}$ для Tb [3]), в то время как во всем остальном исследованном температурном диапазоне наблюдается его уменьшение. Для Dy уменьшение объема элементарной ячейки происходит во всем интервале температур [1], однако в области геликоидальной фазы это уменьшение падает на порядок величины вследствие компенсации сжатия вдоль a и b осей расширением по оси c .

Таким образом, наблюдаемая тенденция в температурном поведении частот однозначно указывает на невозможность ее объяснения в рамках простейшей ангармонической теории, связывающей возрастание частоты фонона с уменьшением объема элементарной ячейки. Следует, однако, обратить внимание на корреляцию температурного поведения частот E_{2g} фононов и параметра решетки c , который во всех трех металлах растет по мере понижения температуры в областях перехода в магнитоупорядоченное состояние. Вследствие сильной зависимости обменного взаимодействия от параметра c можно заключить, что механизм фонон-фононного ужесточения связан с электронной системой.

Конкретный механизм этой связи может состоять в изменении электрон-фононного взаимодействия в результате обменного расщепления s , d состояний при переходе в магнитоупорядоченную фазу. Возникновение локальных особенностей в электронном спектре вследствие появления магнитных сверхструктур в антиферромагнитных фазах Tb и Dy, по-видимому, не играет определяющей роли в наблюдаемом эффекте, поскольку он не зависит от типа магнитного упорядочения. Подобная независимость оптических аномалий от распределения магнитных моментов, свидетельствующая о существенных изменениях в электронном спектре вблизи E_F , наблюдалась в [4]. Кроме того, отмеченное выше подобие в температурном поведении частот при различном изменении объема элементарной ячейки делает менее вероятным другой возможный механизм — вклад магнитоупругих членов в динамическую матрицу.

Полученные данные вместе с результатом [1] для Dy и Er указывают на вполне определенную тенденцию увеличения частот E_{2g} фононов в ряду тяжелых РЗМ от Gd до Er. Она не кажется очевидной при грубой оценке, поскольку увеличение частот, связанное с уменьшением объема элементарной ячейки на $\simeq 8\%$, может быть скомпенсировано увеличением массы иона на $\simeq 7\%$. Наблюдаемое ужесточение на $\simeq 15\%$, таким образом, следует считать связанным с возрастанием числа f -электронов либо через изменение межзонного взаимодействия (что достаточно проблематично из-за малого перекрытия f -оболочек), либо через изменение электронного вклада в динамическую матрицу. Поскольку тенденция увеличения частот в ряду РЗМ проявляется уже при комнатных температурах, т.е. в парамагнитном состоянии, трудно усмотреть здесь связь с магнетизмом.

В энергетическом спектре $6s5d$ электронов при движении по ряду тяжелых РЗМ от Gd до Lu и при отсутствии спинового расщепления наблюдаются систематические изменения как в общей структуре (рост занятой части спектра, уменьшение ширины зоны d -состояний в целом и ее занятой части), так и в конкретных особенностях хода дисперсионных кривых в районе уровня Ферми. К числу наиболее примечательных тенденций следует отнести переход от поверхности Ферми Gd-типа с плечами по обе стороны точки симметрии L к поверхности Y-типа, когда пле-

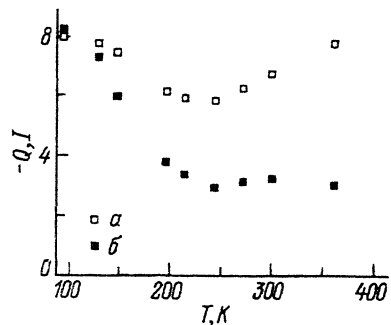


Рис. 3. Температурные зависимости параметра асимметрии Q (а), интегральной интенсивности E_{2g} фонона в Gd (б).

чи соединяются перемычкой и возникает «ленточная» особенность поверхности Ферми, играющая важную роль при установлении спиральной структуры спинового упорядочения [5].

Отмеченные изменения зонной структуры вблизи E_F могут послужить причиной наблюдаемой тенденции в поведении фононных частот. Прямым подтверждением взаимодействия E_{2g} фононов с электронной системой в парамагнитном состоянии является наблюдение асимметричного контура линии во всех исследованных металлах при комнатных температурах (рис. 1). При обработке экспериментальных данных методом наименьших квадратов значения χ^2 при описании формы линий лоренцевским профилем были всегда в 1.5–2 раза выше, чем при подгонке к выражению для интерференционного контура Фано [6], свернутого с разрешающей функцией прибора

$$I(\omega) = A + B \frac{(Q + \varepsilon)^2 n(\omega) + 1}{1 + \varepsilon^2} \frac{1}{\omega}, \quad (1)$$

где $\varepsilon = (\omega - \omega_0)/\Gamma$, ω_0 — частота фонона, Γ — ширина линии, Q — параметр асимметрии, B — масштабный коэффициент, A — величина невзаимодействующего фона, $n(\omega)$ — статистический фактор Бозе-Эйнштейна. Полученные из такой подгонки параметры асимметрии при комнатной температуре для Gd, Tb и Dy равнялись -6.8 , -11 и -11.2 .

Наблюдение асимметрии линий в наших измерениях оставляет открытой возможность связи взаимодействующего с фононом континуума с внутризонными электронными процессами (затухание Ландау [7]), хотя в [1] были приведены аргументы против такой природы континуума, наблюдавшегося в спектрах поляризованного рассеяния Dy и Er. Другая возможность — это межзонные переходы, однако на столь низких частотах такие процессы могут происходить лишь в весьма ограниченных областях зоны Бриллюэна, в основном вблизи точек пересечения вырожденных электронных зон с уровнем Ферми на направлении AL . Обменное расщепление s , d электронных состояний при упорядочении магнитных моментов может создавать новые каналы для межзонных переходов в большей части зоны Бриллюэна, обеспечивая дополнительный источник взаимодействующих с фононами электронных возбуждений, результатом чего могут быть наблюдаемые немонотонности в поведении фононных частот.

Подробно измеренная в Gd температурная зависимость Q (рис. 3,а) показывает немонотонное поведение с минимумом в районе 170 К. Ниже этой температуры наблюдается также рост интегральной интенсивности

линии, оцененной из параметра подгонки как BQ^2 (рис. 3). Поскольку Q пропорциональна амплитуде рассеяния на фоне [6], его рост ниже 170 К, очевидно, определяется увеличением сечения рассеяния, а не падением плотности переходов между электронными состояниями, образующими интерферирующий с фононом континуум. Напротив, увеличение интенсивности рассеяния указывает на изменения в промежуточных электронных состояниях, дающих вклад в механизм рассеяния. В частности, образование новых щелей вследствие обменного расщепления способно привести к возрастанию вклада трехзонного механизма рассеяния [8].

На рис. 1 также показана температурная зависимость ширины линии E_{2g} фонона в Gd, которая хорошо описывается выражением $\Gamma(T) = \Gamma(0)[1 + 2n(\omega/2)] + \text{const}$ для ангармонического распада на два фонона. Из-за низкой интенсивности ширины линий для Tb и Dy были надежно измерены только при температурах выше комнатной и равнялись $3\text{--}3.5 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что для пленочных образцов Dy [1] наблюдалась в 1.5 раза бóльшая ширина линии, а ее контур был симметричным. Кроме того, для пленок Dy характерны существенно меньшая интенсивность электронного рассеяния в деполяризованных спектрах, а также пики на частотах, соответствующих энергиям продольных оптических фононов, наблюдение которых в спектрах КРС первого порядка запрещено правилами отбора. Возможная причина всех отмеченных различий — нарушение трансляционной симметрии решетки имеющимся в пленках беспорядком, ведущее к несохранению волнового вектора исследуемых возбуждений и индуцированному дефектами рассеянию, а также размытию тонкой структуры электронного спектра вблизи E_F , что может затушевывать наблюдение эффектов электрон-фононного взаимодействия, обнаруженных в настоящей работе при измерениях на чистых объемных кристаллах.

Таким образом, в результате исследований неупругого рассеяния света в монокристаллах Gd и Tb обнаружены аномалии в температурном поведении частот E_{2g} фононов, подтверждающие выдвинутое в [1] предположение о влиянии упорядочения магнитных моментов на динамику решетки. Эти аномалии не зависят от типа магнитного упорядочения и, по-видимому, обусловлены обменным расщеплением электронных состояний вблизи уровня Ферми, меняющим электронные вклады в динамическую матрицу. Свидетельство смешивания фононных и электронных возбуждений — асимметрия фононных линий КРС, описываемая интерференционными контурами Фано.

Список литературы

- [1] Demers R.T., Kong S., Klein M.V., Du R., Flynn C.P. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 16. P. 11523-11533.
- [2] Glyden Houmann J.C., Nicklow R.M. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 10. P. 3943-3952.
- [3] Финкель В.А. // Структура редкоземельных металлов. М.:Металлургия, 1978.
- [4] Князев Ю.В., Болотин Г.А. // ФММ. 1984. Т. 58. № 6. С. 1121-1125.
- [5] Keeton S.C., Loucks T.L. // Phys. Rev. 1968. V. 168. N 3. P. 672-678.
- [6] Клейн М.В. // Рассеяние света в твердых телах. В. 1. М.: Мир, 1979.
- [7] Ипатова И.П., Субашиев А.В. // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. № 2. С. 722-733.
- [8] Поносов Ю.С., Болотин Г.А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 986-989.