

АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОБОРАТОВ В СУБМИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

А. М. Кузьменко^а, А. А. Мухин^{а}, В. Ю. Иванов^а,
А. М. Кадомцева^б, С. П. Лебедев^а, Л. Н. Безматерных^с*

^а *Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^б *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

^с *Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 10 декабря 2010 г.

Выполнены исследования магниторезонансных и диэлектрических свойств ряда кристаллов нового семейства мультиферроиков — редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ с $R = Y, Eu, Pr, Tb, Tb_{0.25}Er_{0.75}$ в субмиллиметровом ($\nu = 3\text{--}20\text{ см}^{-1}$) диапазоне частот. В ферроборатах с $R = Y, Tb, Eu$ обнаружены скачки диэлектрической проницаемости при температурах соответственно 375 К, 198 К, 58 К, обусловленные структурным фазовым переходом $R32 \rightarrow P3_121$. В области антиферромагнитного упорядочения ($T < T_N = 30\text{--}40\text{ К}$) во всех исследованных ферроборатах, имеющих либо легкоплоскостную (Y, Eu), либо одноосную ($Pr, Tb, Tb_{0.25}Er_{0.75}$) магнитную структуру, обнаружены моды антиферромагнитного резонанса (АФМР) подсистемы ионов Fe^{3+} . Выявлена сильная зависимость частот АФМР от магнитной анизотропии редкоземельного иона и его обменного взаимодействия с Fe-подсистемой, определяющих тип магнитной структуры, знак и величину эффективной константы анизотропии. Определены основные параметры магнитных взаимодействий исследованных ферроборатов и проанализирован магнитоэлектрический вклад в АФМР.

1. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, La\text{--}Lu$) привлекают в последнее время значительный интерес в связи с обнаружением в них мультиферроэлектрических явлений [1, 2], а также интересных магнитных, оптических и других свойств, обусловленных обменным взаимодействием между железной и редкоземельной магнитными подсистемами [3, 4]. При достаточно высоких температурах все редкоземельные ферробораты имеют нецентросимметричную тригональную структуру, принадлежащую пространственной группе $R32$ [5, 6], которая в ряде ферроборатов с большим ионным радиусом R-иона ($La\text{--}Sm$) сохраняется вплоть до низких тем-

ператур. В ферроборатах с меньшим ионным радиусом R-иона ($Eu\text{--}Er, Y$) с понижением температуры происходит фазовый переход в более низкосимметричную тригональную кристаллическую структуру симметрии $P3_121$ [7, 8].

При температурах ниже $T_N = 30\text{--}40\text{ К}$ в ферроборатах происходит антиферромагнитное упорядочение в подсистеме ионов железа, спины которых в зависимости от типа R-иона ориентируются либо в ab -плоскости кристалла ($R = Nd, Sm, Eu, Er, Y$) [4, 9, 10], либо вдоль тригональной c -оси ($R = Pr, Tb, Dy$) [11–14]. При этом в редкоземельной подсистеме также индуцируется магнитный порядок за счет R–Fe-обмена, который играет важную роль в стабилизации легкоплоскостной или одноосной магнитной структуры, а роль весьма слабого R–R-взаимодействия при этом незначительна.

*E-mail: mukhin@ran.gpi.ru

О сильном влиянии анизотропии редкоземельной подсистемы на магнитную структуру, спонтанные и индуцированные магнитным полем фазовые переходы свидетельствуют недавние исследования замещенных ферроборатов $Tb_{1-x}Er_xFe_3(VO_3)_4$ [15], $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(VO_3)_4$ [16] с конкурирующими обменными R–Fe-взаимодействиями.

Очевидно, что эти особенности взаимодействующих Fe- и R-подсистем должны проявляться не только в статических магнитных и магнитоэлектрических свойствах, но и в высокочастотных магниторезонансных явлениях, которые в ферроборатах исследованы пока сравнительно мало. В частности, проведенные недавно магниторезонансные исследования в миллиметровом диапазоне частот ферроборатов системы $Y_{1-x}Gd_xFe_3(VO_3)_4$ обнаружили моды АФМР спинов ионов железа и заметное влияние Gd-подсистемы на их частоту и энергию магнитной анизотропии [17].

В данной работе представлены результаты исследований антиферромагнитного резонанса и диэлектрических свойств ферроборатов $RFe_3(VO_3)_4$ ($R = Y, Eu, Pr, Tb, Tb_{0.25}Er_{0.75}$) в субмиллиметровом диапазоне частот ($3\text{--}20\text{ см}^{-1}$). Основная цель работы — выяснить зависимость частот АФМР от характера магнитной анизотропии редкоземельных ионов и определить их вклад в эффективную энергию анизотропии кристалла, а также изучить поведение диэлектрической проницаемости, в частности, при структурном фазовом переходе.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы ферроборатов размером до 1 см были выращены методом кристаллизации из расплава на затравках [18]. Образцы для квазиоптических исследований были приготовлены в форме плоскопараллельных пластинок *a*-среза ($R = Y, Eu, Tb, Tb_{0.25}Er_{0.75}$) и *c*-среза ($R = Pr$) толщиной 0.5–1 мм. Поляризационные измерения спектров пропускания $T(\nu)$ были выполнены с помощью техники квазиоптической ЛОВ-спектроскопии (ЛОВ — лампа обратной волны) [19] в диапазоне частот $3\text{--}20\text{ см}^{-1}$ при температурах $3\text{--}300\text{ К}$.

Примеры температурной эволюции спектров $T(\nu)$ для легкоплоскостного ферробората $EuFe_3(VO_3)_4$ и легкоосного $TbFe_3(VO_3)_4$ приведены соответственно на рис. 1 и 2. Характерной особенностью всех спектров является наличие осцилляций, обусловленных интерференцией излучения в плоскопараллельном образце. На фоне

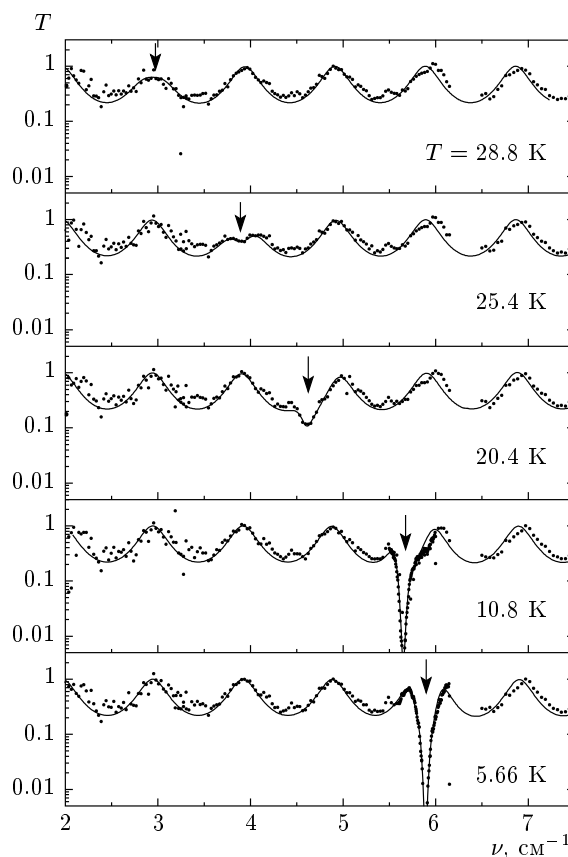


Рис. 1. Эволюция спектров пропускания и высокочастотной АФМР-моды, обозначенной стрелками, в легкоплоскостном $EuFe_3(VO_3)_4$ в поляризации $h \parallel b, e \parallel c$. Точки — эксперимент, линии — теория

таких осцилляций в области антиферромагнитного упорядочения ($T < T_N = 35\text{--}40\text{ К}$) обнаружены резонансные линии поглощения, которые наблюдались только в поляризации переменного магнитного поля перпендикулярно оси *c* и идентифицированы как АФМР-моды Fe-подсистемы (см. ниже). Полученные спектры моделировались с помощью формул Френеля для плоскопараллельного слоя с учетом дисперсии магнитной проницаемости вблизи линии резонансного поглощения

$$\mu(\nu) = 1 + \sum_k \Delta\mu_k \nu_k^2 / (\nu_k^2 - \nu^2 + i\nu\Delta\nu_k),$$

где ν_k , $\Delta\nu_k$ и $\Delta\mu_k$ — соответственно частота, ширина линии и вклад АФМР-моды в магнитную проницаемость. В результате такой обработки спектров $T(\nu)$ были получены температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости ϵ (рис. 3) и параметров АФМР-мод (рис. 4, 5).

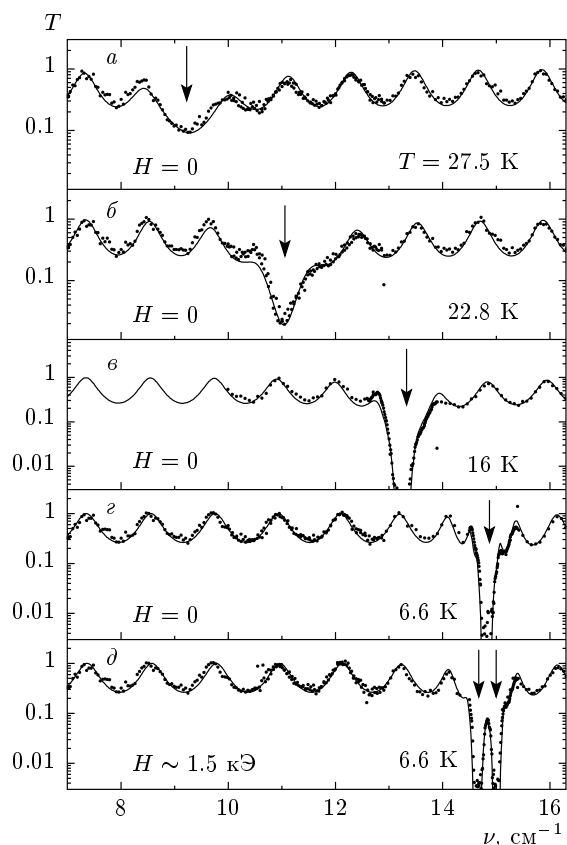


Рис. 2. Спектры пропускания легкоосного $TbFe_3(BO_3)_4$ в поляризации $h \parallel b$, $e \parallel c$, иллюстрирующие температурное поведение АФМР-моды при $H = 0$ (а-г). Нижний спектр д демонстрирует расщепление резонансной линии в небольшом магнитном поле $H \parallel c$. Точки — эксперимент, линии — теория

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим сначала диэлектрические свойства. Как видно на рис. 3, на температурных зависимостях действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' ферроборатов $YFe_3(BO_3)_4$, $TbFe_3(BO_3)_4$, $EuFe_3(BO_3)_4$ наблюдается сильная анизотропия вдоль и перпендикулярно тригональной оси c . Наблюдающиеся в виде скачков аномалии ϵ'_c и $\epsilon'_{\perp c} \equiv \epsilon'_b$ соответствуют переходам из высокотемпературной структурной фазы $R32$ в фазу $P3_121$ с более низкой симметрией. Значения температур структурного перехода T_s составляют 375 К в $YFe_3(BO_3)_4$, 198 К в $TbFe_3(BO_3)_4$ и 58 К в $EuFe_3(BO_3)_4$, что хорошо согласуется с данными, полученными из теплоемкости в работах [6, 13]. Наиболее заметные скачки диэлектрической про-

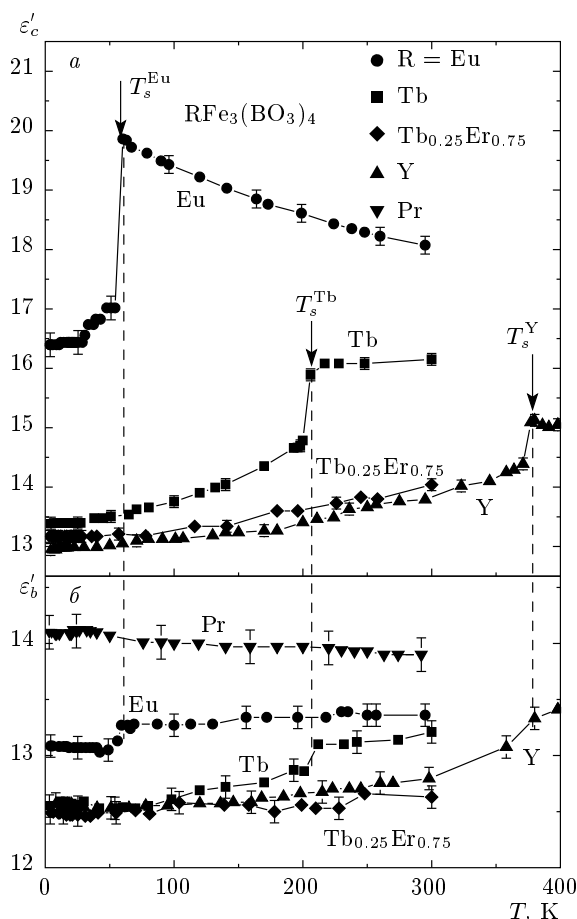


Рис. 3. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости на частоте 13 см^{-1} (390 ГГц) вдоль c -оси (а) и в перпендикулярном направлении (б) ферроборатов с $R = Y, Eu, Pr, Tb, Tb_{0.25}Er_{0.75}$. Стрелками указаны температуры структурного фазового перехода

ницаемости наблюдались вдоль тригональной оси. С понижением температуры зависимость $\epsilon'_c(T)$ меняет характер ниже точки структурного перехода T_s и становится убывающей, тогда как выше T_s возрастает или практически не изменяется. В составе $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$ поведение ϵ'_c соответствует низкотемпературной фазе $P3_121$ уже при $T \leq 300$ К, что свидетельствует, по-видимому, о наличии структурного фазового перехода выше комнатной температуры. Величина $\epsilon'_{\perp c}$ слабо меняется с температурой, имеет небольшой скачок при структурном переходе и для всех исследованных составов лежит в пределах $12 < \epsilon'_{\perp c} < 14$. Что касается частотной зависимости диэлектрической проницаемости в исследованном диапазоне частот ($2\text{--}16$) см^{-1} , то она практически отсутствовала или

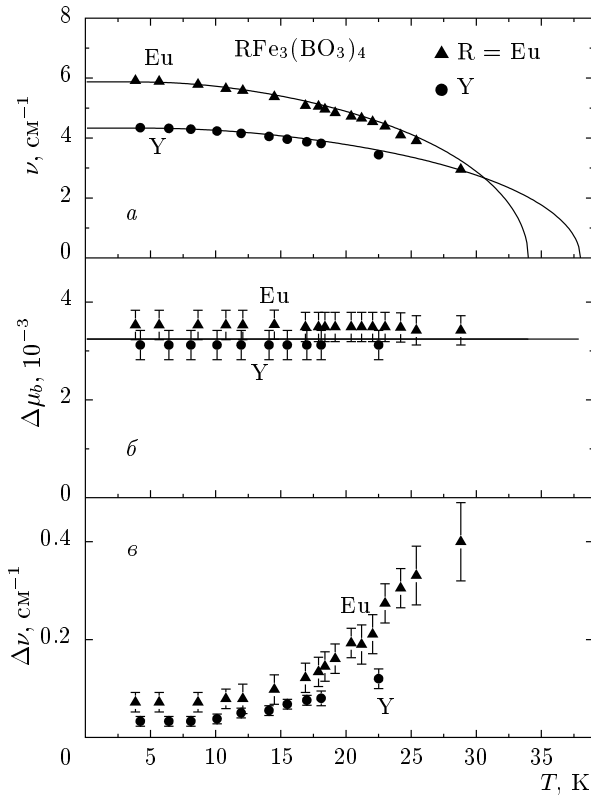


Рис. 4. Температурные зависимости резонансных частот ν , вкладов мод в магнитную проницаемость $\Delta\mu_b$ и ширин линий $\Delta\nu$ высокочастотных АФМР-мод ($h \parallel b$) в легкоплоскостных ферроборатах $YFe_3(BO_3)_4$ и $EuFe_3(BO_3)_4$. Точки — значения, полученные из спектров пропускания, линии — теория

была весьма слабой. Мнимая часть диэлектрической проницаемости (рис. 3б) для всех исследованных ферроборатов имеет величину менее 0.1–0.2 при комнатной температуре и заметно уменьшается с понижением температуры, претерпевая небольшие аномалии при структурных фазовых переходах. Подобный характер температурных зависимостей диэлектрической проницаемости наблюдался и при низких (радио) частотах [4, 7].

Обратимся теперь к магниторезонансным свойствам. В легкоплоскостном антиферромагнитном состоянии имеются две АФМР-моды [20]: низкочастотная, в которой колебания вектора антиферромагнетизма \mathbf{L} происходят в легкой ab -плоскости и возбуждаются полем, параллельным оси c ,

$$\left(\frac{\omega_1}{\gamma}\right)^2 \approx H^2 + 2H_E H_A^{Fe} \cos 6\varphi, \quad (1)$$

и высокочастотная, — соответствующая колеба-

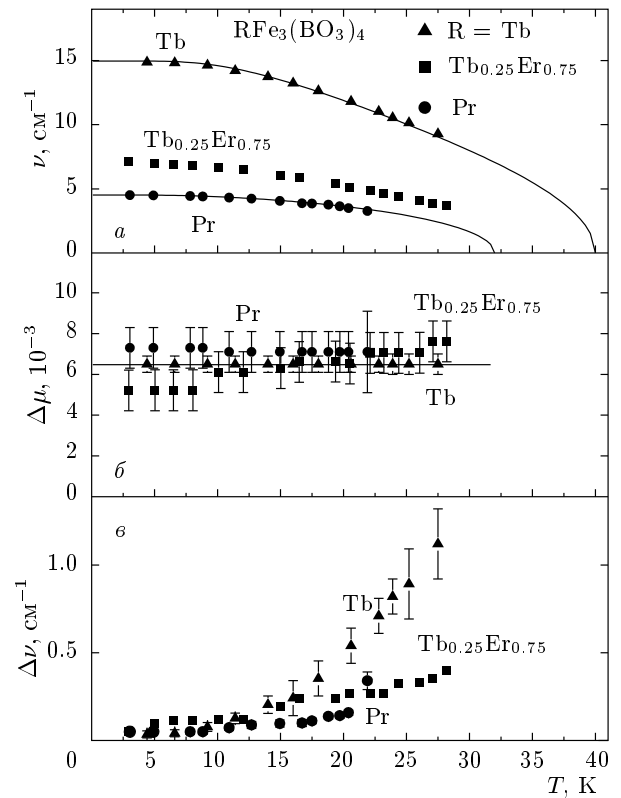


Рис. 5. Температурные зависимости резонансных частот ν , вкладов мод в магнитную проницаемость $\Delta\mu_b$ и ширин линий $\Delta\nu$ АФМР-моды в одноосных $PrFe_3(BO_3)_4$, $TbFe_3(BO_3)_4$ и $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$. Точки — значения, полученные из спектров пропускания, линии — теория

ям антиферромагнитного момента \mathbf{L} с отклонением от базисной (легкой) плоскости и возбуждаемых полем, перпендикулярным оси c и вектору \mathbf{L} ,

$$\left(\frac{\omega_2}{\gamma}\right)^2 \approx 2H_E H_A^{Fe} \equiv \frac{K_{Fe}}{\chi_{\perp}}. \quad (2)$$

В выражении (1) внешнее магнитное поле лежит в базисной плоскости и при $H \gg H_{A6}^{Fe}$ определяет ориентацию \mathbf{L} в этой плоскости, задаваемую углом φ ($\mathbf{H} \perp \mathbf{L}$), χ_{\perp} — поперечная восприимчивость антиферромагнитно упорядоченных спинов железа, M_0 — намагниченность их подрешеток, $H_E = M_0/2\chi_{\perp}$ — поле изотропного Fe–Fe-обмена, $H_A^{Fe} = K_{Fe}/M_0$ — поле анизотропии железной подсистемы, стабилизирующее легкоплоскостное состояние, H_{A6}^{Fe} — поле анизотропии в базисной плоскости ($H_{A6}^{Fe} \ll H_A^{Fe} \ll H_E$), γ — гиромагнитное отношение.

В легкоплоскостных ферроборатах $YFe_3(BO_3)_4$ и $EuFe_3(BO_3)_4$ обнаруженные моды, которые возбуждаются полем, параллельным оси b , идентифи-

цированы как высокочастотные АФМР-моды ионов Fe^{3+} (рис. 1). В $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с немагнитным Y полученные значения частоты $\nu_2 = \omega_2/2\pi$ и вклада $\Delta\mu$ (рис. 4а,б) определяются лишь подсистемой железа. Величина вклада высокочастотной моды, возбуждаемой переменным магнитным полем \mathbf{h} вдоль любого направления \mathbf{n} в базисной плоскости, определяется выражением ($H = 0$)

$$\Delta\mu_n = 4\pi\chi_\perp [1 - \langle (\mathbf{L} \cdot \mathbf{n})^2 \rangle] = 4\pi\chi_\perp/2, \quad (3)$$

где проведено усреднение по всем направлениям векторов \mathbf{L} с учетом равномерного распределения в ab -плоскости по шести направлениям естественной анизотропии. (Это выражение справедливо также и для непрерывного распределения \mathbf{L} в плоскости за счет случайных упругих напряжений, если их магнитоупругий вклад в наведенную энергию анизотропии в базисной плоскости превышает естественную анизотропию H_{A6}^{Fe}). Такое распределение подтверждается анизотропией статической магнитной восприимчивости $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, где восприимчивость в базисной плоскости в два раза меньше, чем вдоль оси c [4]. Отметим также, что полученная величина вклада (рис. 4б) практически не зависит от температуры в полном соответствии с формулой (3). Полученное значение вклада моды ν_2 позволяет определить статическую восприимчивость $\chi_\perp \approx (1.2-1.3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$ и соответствующее обменное поле ($H_E = M_0/2\chi_\perp = 680 \text{ кЭ}$), которые хорошо согласуются с результатами статических измерений [4]. Значение частоты этой моды ν_2 позволяет получить величину константы анизотропии $K_{\text{Fe}} = 2.7 \cdot 10^5 \text{ эрг/г}$ железной подсистемы, согласующееся с данными [17]. Наблюдаемую температурную зависимость частот $\nu_2(T)$ (рис. 4а) удалось описать, используя приближение молекулярного поля для намагниченности подрешеток железа.

Вторая (низкочастотная) мода АФМР, определяемая анизотропией в легкой ab -плоскости, имеет намного меньшую частоту, не проявляясь в исследованном диапазоне. Частота этой моды возрастает при приложении внешнего магнитного поля $H \perp c$, благодаря чему она наблюдалась в работах [17] на фиксированной частоте с разверткой по полю.

При анализе ферроборатов с магнитными редкими землями нужно рассматривать, вообще говоря, две взаимосвязанные магнитные подсистемы, динамика которых существенным образом зависит от соотношения собственных резонансных частот подсистем. В случае исследуемых ферроборатов, когда характерные частоты электронных переходов в редкоземельной системе ω_R значительно больше частот

АФМР Fe-подсистемы, ω_{Fe} , можно полагать, что динамические переменные R-подсистемы на частотах порядка ω_{Fe} мгновенно следуют за спинами ионов железа и определяются соответствующими эффективными полями. Это позволяет исключить переменные R-подсистемы и описывать их вклад с помощью эффективного термодинамического потенциала, зависящего только от переменных Fe-подсистемы, что использовалось при анализе динамических свойств других подобных систем, например, ортоферритов [19, 21]. Если обменное расщепление (сдвиг) уровней R-ионов за счет R-Fe-взаимодействия значительно меньше характерных расстояний между уровнями R-иона $\hbar\omega_R$ в кристаллическом поле, то свободную энергию можно представить в виде

$$\Phi \approx \Phi_{\text{Fe}} - \frac{1}{4} \sum_{\alpha=\pm} \mathbf{H}_{\text{eff}}^\alpha \hat{\chi}^R \mathbf{H}_{\text{eff}}^\alpha, \quad (4)$$

где $\hat{\chi}^R$ — тензор статической магнитной восприимчивости редкоземельного иона в кристаллическом поле, $\mathbf{H}_{\text{eff}}^\pm = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{\text{ex}}^\pm$, $\mathbf{H}_{\text{ex}}^\pm \approx \pm(\lambda_\perp L_x, \lambda_\perp L_y, \lambda_\parallel L_z)$ — поле R-Fe-обмена, в котором опущен вклад, пропорциональный ферромагнитному моменту M Fe-подсистемы; так как $M \ll L$, знаки « \pm » соответствуют двум R-подрешеткам. Энергию анизотропии в этом случае можно описать эффективной константой анизотропии K_{eff} , включающей как анизотропию подсистемы спинов железа, так и вклад редкоземельной подсистемы,

$$\Phi_A = \frac{1}{2} K_{\text{Fe}} L_z^2 - \frac{1}{2} (\chi_\parallel^R \lambda_\parallel^2 - \chi_\perp^R \lambda_\perp^2) L_z^2 \equiv \frac{1}{2} K_{\text{eff}} L_z^2. \quad (5)$$

Такой подход может быть использован для анализа АФМР в $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$, поскольку основное состояние иона Eu^{3+} является немагнитным ($J = 0$) и отделено от возбужденных мультиплетов значительным энергетическим интервалом $\Delta^{\text{Eu}} \approx 400 \text{ см}^{-1}$ [22], а его магнитные свойства определяются примешиванием возбужденных состояний (ван-флековский магнетизм) [23]. Наблюдаемое увеличение частоты ν_2 в $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ по сравнению с $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис. 4а) свидетельствует о дополнительном вкладе ионов Eu^{3+} в энергию анизотропии. Полагая, что этот вклад связан в основном с анизотропией ван-флековской магнитной восприимчивости иона Eu^{3+} , для которой, согласно данным [4], $\chi_{\perp c}^{\text{VV}} > \chi_c^{\text{VV}}$, получаем естественное объяснение возрастания эффективной константы анизотропии $K_{\text{eff}} = K_{\text{Fe}} + (\chi_{\perp c}^{\text{VV}} - \chi_c^{\text{VV}}) H_{\text{Eu-Fe}}^2$ за счет положительного вклада от европиевой подсистемы, где $H_{\text{Eu-Fe}}$ — поле изотропного Eu-Fe-обмена. Используя полученные выше значения частоты и

вклада моды ν_2 , данные по анизотропии магнитной восприимчивости $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [4], а также найденное выше значение K_{Fe} , можно определить $H_{\text{Eu-Fe}} \approx 140$ кЭ. Наблюдаемая температурная зависимость частоты ν_2 качественно не отличается от аналогичной для ферробората иттрия и также описывается в приближении молекулярного поля (рис. 4а).

В легкоосном антиферромагнитном состоянии ($\mathbf{L} \parallel \mathbf{c}$), которое реализуется в других исследованных ферроборатах $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [12], $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [10, 13, 24] и $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [15], в поляризации $h \perp c$ возбуждаются две АФМР-моды [20], частоты которых при $H \parallel c$ равны

$$\omega^\pm \approx \gamma \left(\sqrt{2H_E H_A^{\text{eff}} \pm H} \right), \quad (6)$$

где $H_A^{\text{eff}} = -K_{\text{eff}}/M_0$ — эффективное поле анизотропии, которое стабилизирует легкоосное состояние при $K_{\text{eff}} < 0$. В отсутствие поля резонансные частоты вырождены, $\omega_0 = \omega^+ = \omega^-$, и наблюдается одна линия поглощения в поляризации $h \perp c$ (рис. 2); величина ее вклада определяется поперечной восприимчивостью спинов железа $\Delta\mu_{\perp c} = 4\pi\chi_{\perp}$.

Согласно оптическим данным [11], в $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ основное состояние иона Pr^{3+} в кристаллическом поле является синглетом, а энергия следующего возбужденного уровня соответствует 48 см^{-1} , что позволяет проанализировать АФМР в железной подсистеме на основе эффективного термодинамического потенциала (4) и энергии анизотропии (5). Величина вклада наблюдаемой моды в магнитную проницаемость (рис. 5б) дает значения χ_{\perp} и H_E , близкие к соответствующим параметрам для $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Частота наблюдаемой моды (рис. 5а) и полученное значение H_E позволяют определить константу $K_{\text{eff}} = -2.7 \cdot 10^5$ эрг/г и соответствующее поле спин-флоп-перехода $H_{sf} = [-K_{\text{eff}}/\chi_{\perp}]^{1/2} \approx 48$ кЭ, что хорошо согласуется с данными, полученными из низкотемпературных кривых намагничивания [12]. Согласно магнитным измерениям, восприимчивость ионов Pr сильно анизотропна, причем $\chi_c^{\text{Pr}} > \chi_{\perp c}^{\text{Pr}}$, что, по-видимому, является основной причиной изменения знака эффективной константы анизотропии и стабилизации одноосного состояния. В то же время нельзя исключать и вклада от анизотропной части Pr-Fe-обмена, выявленного из анализа оптических данных [11].

В ферроборате $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ обнаружено значительное возрастание частоты АФМР-моды (рис. 5а),

которое свидетельствует не только об изменении знака эффективной константы анизотропии K_{eff} , но и ее большой величине за счет анизотропного вклада ионов Tb^{3+} , поляризованных вдоль их изинговской оси, совпадающей с тригональной осью кристалла. Легкоосный характер магнитного упорядочения в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ подтверждается тем фактом, что АФМР-мода, наблюдаемая в поляризации $h \perp c$, при приложении внешнего магнитного поля H расщепляется на две моды (рис. 2д) в соответствии с выражением (6). Основным состоянием иона Tb^{3+} в кристаллическом поле является квазидублет, расщепление которого практически полностью определяется обменным полем [13, 15]

$$2\Delta_{\text{Tb}} = 2\mu_{\text{Tb}}^z H_{\text{Tb-Fe}}^z = 2\mu_{\text{Tb}}^z (\lambda_{\parallel} L_z),$$

а вклад в свободную энергию равен

$$\Phi_{\text{Tb}} \approx -NTk_B \ln 2 \text{ch}(\Delta_{\text{Tb}}/k_B T),$$

где N — число ионов Tb. Учитывая большую величину этого обменного расщепления ($2\Delta_{\text{Tb}} \approx 30 \text{ см}^{-1}$ [13, 15]) по сравнению с наблюдаемыми частотами АФМР (рис. 5а), можно рассчитать последние на основе уравнений Ландау–Лифшица с учетом редкоземельного вклада Φ_{Tb} в полный термодинамический потенциал системы. Это дает для резонансных частот выражение, совпадающее по форме с (6), в котором эффективная константа анизотропии содержит отрицательный вклад Tb,

$$K_{\text{eff}} \equiv K_{\text{Fe}} - N\Delta_{\text{Tb}} \text{th}(\Delta_{\text{Tb}}/k_B T) < 0.$$

Значения поля H_E и χ_{\perp} для $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, определяемые вкладом АФМР-моды в магнитную проницаемость $\Delta\mu_{\perp c}$ (рис. 5б), оказались близки к соответствующим значениям в остальных рассмотренных ферроборатах. Используя эти данные, а также значение частоты АФМР ω_0 при низкой температуре и значение K_{Fe} , найденное для ферробората иттрия, можно непосредственно определить величину обменного расщепления

$$2\Delta_{\text{Tb}} = [\chi_{\perp} (\omega_0/\gamma)^2 - K_{\text{Fe}}] / N \approx 30 \text{ см}^{-1}$$

и соответствующего обменного поля $H_{\text{Tb-Fe}}^c \approx 35$ кЭ, которые хорошо согласуются с результатами статических исследований [13, 15], в частности, со значением поля спин-флоп-перехода [15, 24]. Отметим, что из-за изинговского характера иона Tb^{3+} прямое наблюдение резонансных переходов основного квазидублета невозможно.

Подтверждением рассмотренной выше картины формирования магнитной анизотропии в $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ является наблюдаемое поведение АФМР в разбавленной системе $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$. Обнаруженное в ней уменьшение в два раза частоты АФМР (рис. 5а) подтверждает превалирующий вклад ионов Tb^{3+} в эффективную анизотропию даже при их четырехкратном разбавлении. Вклад Er^{3+} здесь не очень существен из-за меньшего обменного расщепления, составляющего по данным работы [10] около 1.9 см^{-1} .

Приведенный выше анализ магниторезонансных свойств ферроборатов проведен без учета магнитоэлектрического взаимодействия, поскольку нам не удалось обнаружить проявления соответствующих магнитоэлектрических явлений в исследованном диапазоне частот. Тем не менее, ниже мы кратко обсудим эти интересные тонкие эффекты и проанализируем условия их наблюдения.

Магнитоэлектрический вклад от Fe-подсистемы в термодинамический потенциал имеет вид [1, 2]

$$\begin{aligned} \Phi_{ME} = & -c_1 (P_x L_y L_z - P_y L_x L_z) - \\ & -c_2 [P_x (L_x^2 - L_y^2) - 2P_y L_x L_y] - \\ & -c_6 P_z L_x L_z (L_x^2 - 3L_y^2), \quad (7) \end{aligned}$$

где \mathbf{P} — электрическая поляризация, $c_{1,2,6}$ — константы. Добавляя Φ_{ME} , а также диэлектрическую часть $\Phi_E = -\mathbf{P} \cdot \mathbf{E} + (1/2)\mathbf{E} \hat{\chi}^E \mathbf{E}$ к полному термодинамическому потенциалу и используя уравнения движения для динамических переменных \mathbf{M} , \mathbf{L} и \mathbf{P} , можно определить полный линейный отклик системы на переменное магнитное и электрическое поле:

$$\mathbf{m} = \hat{\chi}^m \mathbf{h} + \hat{\chi}^{me} \mathbf{e}, \quad \mathbf{p} = (\hat{\chi}^{me})^* \mathbf{h} + \hat{\chi}^e \mathbf{e},$$

где $\hat{\chi}^m$, $\hat{\chi}^e$, $\hat{\chi}^{me}$ — соответственно магнитная, электрическая и магнитоэлектрическая восприимчивости системы. В одноосном состоянии восприимчивости являются диагональными и имеют резонансный вклад:

$$\begin{aligned} \chi_{xx,yy}^m & \equiv \chi_{\perp}^m = \chi_{\perp} R(\omega), \\ \chi_{xx,yy}^e & \equiv \chi_{\perp}^e = \chi_{\perp}^E + \Delta\chi_{rot}^e R(\omega), \\ \chi_{xx,yy}^{me} & = i\chi_{\perp}^{me} \equiv \frac{i\omega}{\omega_0} \sqrt{\chi_{\perp} \Delta\chi_{rot}^e} R(\omega), \end{aligned}$$

где $\Delta\chi_{rot}^e = P_1^2 / |K_{eff}|$ — магнитоэлектрический вклад вращения в электрическую восприимчивость, $P_1 = c_1 \chi_{\perp}^E L_{z_0}^2$, $\chi_{\perp}^E = (\varepsilon_{\perp} - 1) / 4\pi$ — решеточная часть электрической восприимчивости, $R(\omega) = \omega_0^2 / (\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Delta\omega)$, а ω_0 и $\Delta\omega$ — соответствен-

но частота и ширина АФМР-моды. Наиболее интересным следствием, обусловленным магнитоэлектрической восприимчивостью, является появление двух собственных право- и левоциркулярно поляризованных электромагнитных мод, характеризующихся показателем преломления, $n_{\pm} = n_0 \pm 4\pi\chi_{\perp}^{me}$, при их распространении вдоль оси c , где $n_0 = \sqrt{\varepsilon_{\perp}\mu_{\perp}}$, $\varepsilon_{\perp} = 1 + 4\pi\chi_{\perp}^e$, $\mu_{\perp} = 1 + 4\pi\chi_{\perp}^m$. Это приводит к вращению плоскости поляризации волны на угол $\Delta\theta_{me} = (\omega d/c)4\pi\chi_{\perp}^{me}$ при прохождении слоя толщиной d , где c — скорость света. Ориентируясь на данные магнитоэлектрических исследований $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [12] и $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [15], которые позволяют оценить $P_1 = (1-10) \text{ мкКл/м}^2$ ($0.3-3$ ед. СГСЕ), получим для магнитоэлектрического вклада в диэлектрическую и магнитоэлектрическую проницаемости $4\pi\Delta\chi_{rot}^e = 1.1(10^{-6}-10^{-4})$ и $4\pi\sqrt{\chi_{\perp} \Delta\chi_{rot}^e} = 0.88(10^{-4}-10^{-3})$ для $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$. В результате оценка значения резонансного угла вращения плоскости поляризации при частоте АФМР около 4 см^{-1} дает $\Delta\theta_{me} = 0.5^{\circ}-5^{\circ}$ при толщине 0.5 мм . Проведенные нами квазиоптические исследования $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$ c -среза в скрещенных поляризаторах, к сожалению, не выявили вращения плоскости поляризации, видимо, из-за сравнительно небольшой величины эффекта и недостаточно высокой чувствительности спектрометра.

В легкоплоскостном состоянии также имеется резонансный вклад в электрическую и магнитоэлектрическую восприимчивости, который в области высокочастотной (квазиантиферромагнитной) АФМР-моды также определяется восприимчивостью вращения $\Delta\chi_{rot}^e$ и приводит к электроактивности этой моды (т. е. возбуждению электрическим полем), а также к эллиптической поляризации соответствующих собственных электромагнитных мод в кристалле и вращению плоскости поляризации распространяющейся волны. Однако в отличие от предыдущего случая все эти эффекты оказываются квадратичными по малой магнитоэлектрической константе c_1 , чем, видимо, и осложняется возможность их наблюдения. Более реалистичным представляется проявление магнитоэлектрического вклада в области низкочастотной АФМР-моды, анализ которого является предметом отдельного рассмотрения. Отметим также, что поскольку в ряде ферроборатов редкоземельная подсистема может давать значительный вклад в магнитоэлектрическое взаимодействие (поляризацию), можно ожидать более сильного проявления рассмотренных выше динамических эффектов в области соответствующих редкоземельных мод, обусловленных

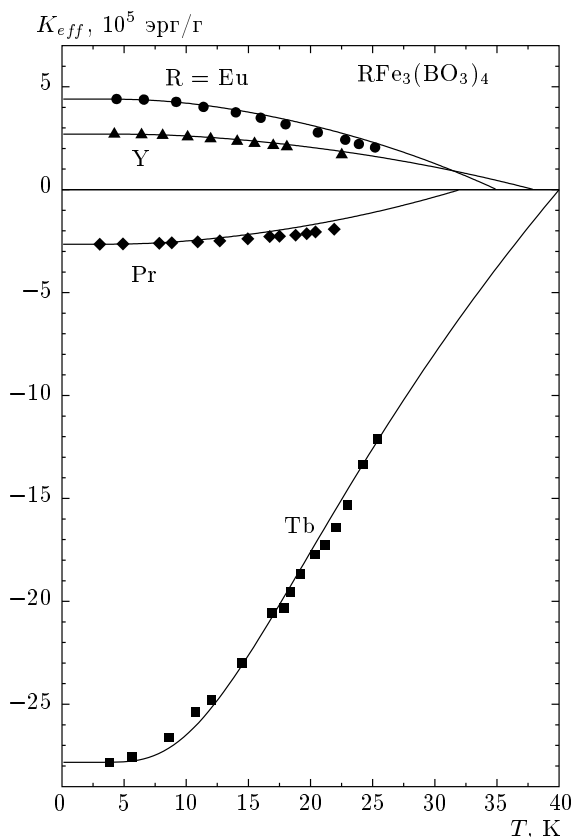


Рис. 6. Температурные зависимости эффективных констант анизотропии легкоплоскостных ($R = Y, Eu$) и легкоосных (Pr, Tb) ферроборатов. Точки — значения, полученные из пересчета экспериментальных значений частот АФМР и вкладов, линии — теория

переходами между энергетическими уровнями R-иона.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные квазиоптические исследования монокристаллов редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ с $R = Y, Eu, Pr, Tb$ и $Tb_{0.25}Er_{0.75}$ в субмиллиметровом диапазоне ($\nu = 3-20 \text{ см}^{-1}$) позволили определить анизотропную диэлектрическую проницаемость ϵ' , выявить ее аномалии при структурных фазовых переходах, а также обнаружить и изучить АФМР в подсистеме ионов железа. Установлено сильное влияние на частоты АФМР магнитной анизотропии и характера основного состояния редкоземельного иона в кристаллическом и обменном полях. Из полученных данных для частот АФМР и вкладов мод в магнитную проницаемость определе-

ны основные параметры магнитных взаимодействий исследованных ферроборатов (поле Fe–Fe-обмена, H_E , и эффективная константа анизотропии K_{eff} , эффективные поля R–Fe-обмена, H_{R-Fe} , и обменное расщепление основного состояния редкоземельного иона). Показано, что значения обменного поля H_E близки для всех исследованных составов, тогда как эффективные константы анизотропии, температурные зависимости которых приведены на рис. 6, значительно отличаются для составов с разными R-ионами. Найденные значения параметров обмена, анизотропии и расщепления основного состояния редкой земли хорошо согласуются с данными статических и оптических измерений. Показано, что учет магнитоэлектрического взаимодействия приводит к ряду новых интересных эффектов, обнаружение которых требует дополнительных экспериментальных усилий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-00846).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
2. А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).
3. А. Н. Васильев, Е. А. Попова, ФНТ **32**, 968 (2006).
4. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., ФНТ **36**, 640 (2010).
5. J. A. Campá, C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla et al., Chem. Mater. **9**, 237 (1997).
6. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, and A. Alemi, J. Sol. St. Chem. **172**, 438 (2003).
7. D. Fausti, A. A. Nugroho, P. H. M. van Loosdrecht et al., Phys. Rev. B **74**, 024403 (2006).
8. M. N. Popova, J. Rare Earths **27**, 607 (2009).
9. Е. А. Попова, Н. Тристан, Х. Хесс и др., ЖЭТФ **132**, 121 (2007).
10. M. N. Popova, E. P. Chukalina, T. N. Stanislavchuk, and L. N. Bezmaternykh, J. Magn. Magn. Mater. **300**, e440 (2006).
11. M. N. Popova, T. N. Stanislavchuk, B. Z. Malkin, and L. N. Bezmaternykh, Phys. Rev. Lett. **102**, 187403 (2009); M. N. Popova, T. N. Stanislavchuk, B. Z. Malkin, and L. N. Bezmaternykh, Phys. Rev. B **80**, 195101 (2009).

12. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., Письма в ЖЭТФ **87**, 45 (2008).
13. E. A. Popova, D. V. Volkov, A. N. Vasiliev et al., Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).
14. E. A. Popova, N. Tristan, A. N. Vasiliev et al., Eur. Phys. J. B **62**, 123 (2008).
15. А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов и др., ЖЭТФ **136**, 80 (2009).
16. Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев и др., Письма в ЖЭТФ **89**, 405 (2009).
17. А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, Л. Н. Безматерных, В. Л. Темеров, ФТТ **50**, 77 (2008); А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, Л. Н. Безматерных, О. А. Баюков, ЖЭТФ **126**, 887 (2004).
18. A. D. Balaev, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim et al., J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 532 (2003).
19. *Субмиллиметровая диэлектрическая спектроскопия твердого тела*, под ред. Г. В. Козлова, Труды ИОФАН, Т. 25, Наука, Москва (1990); G. V. Kozlov and A. A. Volkov, Topics in Applied Phys. **74**, 51 (1998).
20. А. Г. Гуревич, *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1973).
21. А. М. Балбашов, А. А. Волков, С. П. Лебедев, А. А. Мухин, А. С. Прохоров, ЖЭТФ **88**, 974 (1985).
22. G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, John Wiley and Sons Inc., New York (1969).
23. К. Тейлор, М. Дарби, *Физика редкоземельных соединений*, Мир, Москва (1974), с. 37.
24. C. Ritter, A. Balaev, A. Vorotynov et al., J. Phys.: Condens. Mat. **19**, 196227 (2007).