

УДК 537.632

© 1991

ОБМЕННО-РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЕННОСТИ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРТОФЕРРИТОВ

*Е. А. Ганьшина, А. В. Зенков, Г. С. Криничик,
А. С. Москвин, А. Ю. Грифонов*

Из спектров экваториального эффекта Керра для конфигураций Γ_4 и Γ_2 определена анизотропия вектора гирации для ортоферритов TmFeO_3 и HoFeO_3 в области собственных частот оптических переходов 1.5—4.5 эВ. Анализ полученных результатов проведен на основе представлений о доминирующем вкладе переходов с переносом заряда в октакомплекс FeO_6^{3-} . Показано, что определяющую роль в магнитооптической активности ортоферритов играет антисимметричное обменно-релятивистское взаимодействие, являющееся спин-орбитальным аналогом спин-спинового взаимодействия Дзялошинского—Мория. Соответствующие эффективные орбитальные поля на порядок превышают спиновое поле Дзялошинского и достигают величин ~ 100 Тл.

В результате экспериментальных исследований линейных (циркулярных) магнитооптических эффектов (МОЭ) отражения в редкоземельных ортоферритах (РЗОФ) [1, 2] было установлено, что магнитооптические спектры РЗОФ слабо зависят от редкоземельного иона и имеют общие особенности, которые связаны с присутствием ионов Fe^{3+} в октаэдрических комплексах FeO_6^{3-} . Кроме того, оказалось, что величины МОЭ в слабых ферромагнетиках [1-4] аномально велики и сравнимы в широком спектральном диапазоне с МОЭ в ферритах-гранатах, несмотря на то что спонтанная намагниченность их на два-три порядка меньше, чем намагниченность ферритов-гранатов.

При проведении низкотемпературных исследований МОЭ в ряде РЗОФ была обнаружена большая анизотропия эффекта Фарадея (ЭФ) [5] и эффектов Керра [2] при спиновой переориентации (СП) Γ_4 — Γ_2 .

Вопрос об анизотропии МОЭ в РЗОФ тесно связан с основной проблемой магнитооптики слабых ферромагнетиков, а именно с необходимостью объяснения большой величины этих эффектов. В настоящее время можно считать установленным, что за аномальное поведение МОЭ в слабых ферромагнетиках ответственен большой антиферромагнитный (АФМ) вклад [6, 7]. Авторами [1] в качестве механизма, отвечающего за появление АФМ вклада, рассмотрен механизм «анизотропного орбитального замораживания», но, как показано в [5, 8], этого механизма недостаточно для полного описания МОЭ в РЗОФ и других слабых ферромагнетиках. В [8, 9] для объяснения природы МОЭ предложен новый механизм обменно-релятивистского происхождения — взаимодействия «спин—своя орбита» и «спин—чужая орбита», которые возникают при совместном учете спин-орбитального взаимодействия в комплексе FeO_6^{3-} и обменного взаимодействия с соседними комплексами. Учет таких взаимодействий в состояниях с переносом заряда позволил объяснить поведение ЭФ и большую магнитооптическую активность парамагнитных и магнитоупорядоченных ферритов-гранатов с октакомплексами FeO_6^{3-} [10]. При этом из анализа полевых зависимостей ЭФ сделан вывод, что эффективные орбитальные поля в состояниях с переносом заряда должны на порядок превышать спиновое

поле Дзялошинского. Экспериментальную оценку величины этих полей для конкретных переходов можно получить только при изучении анизотропии дисперсионных зависимостей недиагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} . В настоящей работе представлены результаты измерений ЭЭК до и после СП $\Gamma_4-\Gamma_2$, позволяющие определить анизотропию частотной зависимости ϵ_{ij} в области собственных оптических переходов. Проведено теоретическое рассмотрение особенностей МОЭ на основе представлений о доминирующем вкладе переходов с переносом заряда в октакомплексе FeO_6^{2-} и оценены величины эффективных орбитальных полей, возникающих в слабых ферромагнетиках за счет обменнорелятивистских взаимодействий.

1. Переходы с переносом заряда в октаэдрических комплексах FeO_6^{2-} в ортоферритах

Слабоискаженные октакомплексы FeO_6^{2-} являются основными магнитоактивными и оптически активными центрами в слабых ферромагнетиках. Фрагмент энергетического спектра такого комплекса в решетке RFeO_3 , рассчитанного с помощью спин-поляризованного X_α -метода дискретного варьирования (СП- X_α -ДВ) [11], представлен на рис. 1. Конфигурация основного состояния комплекса соответствует полностью заполненным молекулярным орбиталям (МО), имеющим преимущественно анионный

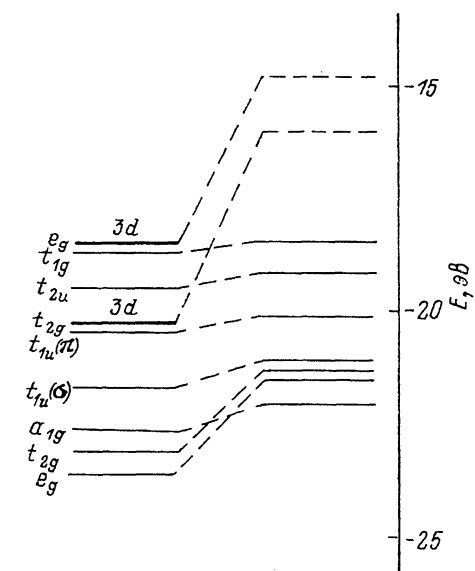


Рис. 1. Фрагмент диаграммы энергетических уровней октаэдрического комплекса FeO_6^{2-} [9]. Слева — уровни электронов со спином «вверх», справа — со спином «вниз».

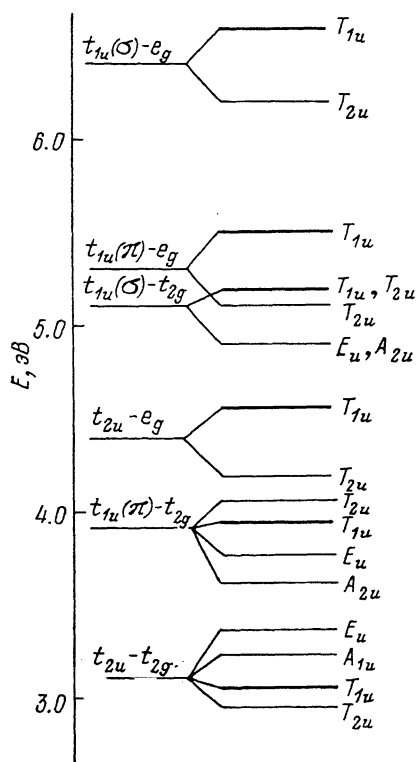


Рис. 2. Фрагмент энергетической структуры конфигурации с переносом заряда в комплексе FeO_6^{2-} при учете кулоновского (квадруполь-квадрупольного) $2p-3d$ -взаимодействия. (Левый индекс у символов термов 4^1T_{1u} и т. п. опущен).

характер ($O_{1s, 2s, 2p}$), заполненным «катионным» МО ($\text{Fe}_{1s, 2s, 2p, 3s, 3p}$) и наполовину заполненным МО $3d$ -типа (t_{2g} и e_g). Основному состоянию комплекса соответствует терм ${}^6A_{1g}$. Возбужденная конфигурация комплекса с переносом заряда (ПЗ) образуется при переходе электрона с преимущественно анионной МО на МО $3d$ -типа. Обозначая через γ_{2p}

дырку в анионном остове, образующуюся при ПЗ, возбужденную конфигурацию можно условно записать в виде $\tilde{\gamma}_{2p}^1 t_{2g}^4 e_g^2$ (для перехода с ПЗ $\gamma_{2p} - t_{2g}$) или $\tilde{\gamma}_{12p}^1 t_{2g}^3 e_g^3$ (для перехода $\gamma_{2p} - e_g$).

Конфигурация с переносом заряда — это конфигурация с двумя незаполненными оболочками: анионной γ_{2p} и $3d(t_{2g}, e_g)$. Многоэлектронное состояние такой конфигурации представимо как $\gamma_{2p}^1 ({}^2\gamma) : 3d^6 ({}^{2s'+1}\Gamma') : {}^{2s'+1}\Gamma$ (здесь использованы стандартные обозначения кубических термов [12]). При фиксированных «промежуточных» квантовых числах γ, S', Γ' зависимость энергии термина ${}^{2s'+1}\Gamma$ от S и Γ определяется относительно небольшим взаимодействием $2p$ -дырки с $3d$ -электроном. На рис. 2 представлен фрагмент энергетической структуры ${}^{2s'+1}\Gamma$ -термов конфигураций с ПЗ при учете только кулоновского квадруполь-квадрупольного $2p-3d$ -взаимодействия.

В соответствии с правилами отбора по четности, спину и квазиугломоменту Γ электродипольные переходы из основного состояния ${}^6A_{1g}$ комплекса FeO_2^+ разрешены только на термы типа ${}^6T_{1u}$ конфигураций с ПЗ. Согласно расчетам [11], имеется 6 таких переходов ${}^6A_{1g} - {}^6T_{1u}$, связанных с одноэлектронными переходами $t_{2u}, t_{1u}(\pi), t_{1u}(\sigma) - t_{2g}$ (расчетные энергии 3.1, 3.9, 5.1 эВ соответственно) и $t_{2u}, t_{1u}(\pi), t_{1u}(\sigma) - e_g$ (расчетные энергии 4.4, 5.3, 6.4 эВ соответственно). Учет взаимодействия γ_{2p} -дырки с $3d(t_{2g}, e_g)$ -электроном приведет к сдвигу энергии перехода ${}^6A_{1g} - {}^6T_{1u}$ по сравнению с соответствующим «одноэлектронным» значением на величину порядка нескольких десятых долей электронвольта (рис. 2).

Наряду с разрешенными ${}^6A_{1g} - {}^6T_{1u}$ -переходами в спектре переходов с ПЗ могут наблюдаться многочисленные запрещенные переходы.

2. Различные взаимодействия в состояниях с переносом заряда

Среди основных взаимодействий, определяющих вклад переходов с ПЗ в различные оптические и магнитооптические эффекты, выделим низкосимметричное кристаллическое поле $V_{\text{нкп}}$, зеemanовское V_z спин-орбитальное V_{so} , обменное $V_{\text{обм}}$ взаимодействия, а также обменно-релятивистские взаимодействия $V_{\text{обм}}^{so}$ [8, 9].

Для определенного ${}^6T_{1u}$ -терма конфигурации с ПЗ эти взаимодействия можно представить в виде

$$V_{\text{нкп}} = \sum_{i,j} B_{ij} \left[\tilde{L}_i \tilde{L}_j - \frac{1}{3} L(L+1) \delta_{ij} \right], \quad (1)$$

$$V_z = \mu_B (g_L \mathbf{L} + g_S \mathbf{S}) \mathbf{H}, \quad (2)$$

$$V_{so} = \lambda \mathbf{L} \mathbf{S}, \quad (3)$$

$$V_{\text{обм}} = -2 \sum_{m,n} \hat{I}_{mn} \mathbf{S}(m) \mathbf{S}(n), \quad (4)$$

$$V_{\text{обм}}^{so} = \sum_{m,n} [\lambda(mn) \mathbf{L}(m) \mathbf{S}(n) + \lambda(mn) (\mathbf{L}(m) \times \mathbf{S}(n)) + \mathbf{L}(m) \hat{\lambda}(mn) \mathbf{S}(n)], \quad (5)$$

где \mathbf{L} — эффективный орбитальный момент T_{1u} -терма ($L=1$); $\tilde{L}_i \tilde{L}_j = (L_i L_j + L_j L_i)/2$; g_L — эффективный орбитальный g -фактор; λ — эффективная константа спин-орбитальной связи; $\hat{I}(mn)$ — обменный интеграл, являющийся, вообще говоря, орбитальным оператором. Обменно-релятивистское взаимодействие $V_{\text{обм}}^{so}$ представлено в виде суммы изотропного, антисимметричного и симметричного анизотропного вкладов типа «спин — своя орбита» ($m=n$) и «спин — чужая орбита» ($m \neq n$). Это взаимодействие по своей природе аналогично известному спин-спиновому взаимодействию Дзялошинского — Мория [13, 14]

$$V_{DM} = \sum_{mn} d(mn) (\mathbf{S}(m) \times \mathbf{S}(n)) \quad (6)$$

($d(mn)$ — вектор Дзялошинского) и появляется во втором порядке теории возмущений при совместном учете V_{so} и $V_{обм}$ [8]

$$V_{обм}^{so} \sim \sum_{S\Gamma} \frac{V_{so} |S\Gamma\rangle \langle S\Gamma| V_{обм}}{\Delta E_{S\Gamma}} + \text{э. с.}, \quad (7)$$

где $\Delta E_{S\Gamma}$ — разность энергий ${}^6T_{1u}$ -терма и терма, примешиваемого к нему за счет V_{so} и $V_{обм}$; сумма берется по всем таким термам. Параметры обменно-релятивистского взаимодействия типа $\lambda(mn)$, $\lambda(mn)$, $\hat{\lambda}(mn)$ могут значительно превосходить по величине соответствующий вектор Дзялошинского $d(mn)$ как за счет меньших значений $\Delta E_{S\Gamma}$, так и вследствие участия в обменном взаимодействии для состояния с ПЗ прямого $2p-3d$ -обмена, более сильного, чем сверхобмен $3d-2p-3d$, определяющий величину $d(mn)$ [14].

3. Циркулярные магнитооптические эффекты в ортоферритах

Циркулярная магнитооптика определяется антисимметричной частью тензора диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}$ или вектором гирации \mathbf{g} [15]

$$g_i = \frac{i}{2} \epsilon_{ijk} \epsilon_{jk}. \quad (8)$$

В линейном приближении вектор гирации двухподрешеточных слабых ферромагнетиков выражается через векторы ферро (m)-, антиферромагнетизма (l) и внешнего магнитного поля \mathbf{H} в виде суммы [6]

$$\mathbf{g} = \hat{a}\mathbf{m} + \hat{\delta}l + \hat{\epsilon}\mathbf{H} \quad (m^2 + l^2 = 1) \quad (9)$$

ферромагнитного (ФМ), антиферромагнитного и полевого вкладов соответственно. Вид тензора \hat{a} , $\hat{\delta}$, $\hat{\epsilon}$ определяется симметрией кристалла. В ромбических слабых ферромагнетиках RFeO_3

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_3 \end{pmatrix}, \quad \hat{\delta} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & b_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \\ b_{zx} & 0 & 0 \end{pmatrix} = \hat{\delta}^{(c)} + \hat{\delta}^{(a)}. \quad (10)$$

Для ромбоэдрических слабых ферромагнетиков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeVO_3

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} a_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & a_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & a_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad \hat{\delta} = \begin{pmatrix} 0 & b_{xy} & 0 \\ b_{yx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \hat{\delta}^{(a)}, \quad (11)$$

т. е. $b_{yx} = -b_{xy}$, и тензор $\hat{\delta}$ антисимметричен в отличие от ортоферритов, где $|b_{yx}| \neq |b_{xy}|$. Свойства симметрии тензоров \hat{a} и $\hat{\epsilon}$ совпадают.

АФМ вклад в вектор гирации, определяемый антисимметричной частью тензора $\hat{\delta}$, можно представить, вводя аксиальный вектор \mathbf{b} в виде

$$\Delta \mathbf{g} = \mathbf{b} \times \mathbf{l}. \quad (12)$$

В ромбоэдрических слабых ферромагнетиках типа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeVO_3 АФМ вклад полностью определяется (12), что предполагает антисимметричную связь вектора гирации со спинами магнитных ионов.

Соотношением

$$\mathbf{g} = 4\pi N L \alpha \quad (13)$$

(N — число магнитооптически активных центров, $L = (n_0^2 + 2)^2/9$ — фактор Лоренц — Лорентца) вектор гирации связан с вектором микрогирации, определяемым антисимметричной частью тензора поляризуемости комплекса типа FeO_6^{9-} через соотношение, аналогичное (8).

В подавляющем большинстве работ микроскопический анализ эффектов циркулярного и линейного двупреломления и дихроизма проводится на основе известной формулы Крамерса — Гайзенберга [16], принимающей следующий вид для вектора микрогирации:

$$\alpha = \frac{1}{h} \sum_{ij} \rho_i F(\omega, \omega_{ij}) d_{ij} \times d_{ji}, \quad (14)$$

$$F(\omega, \omega_{ij}) = \frac{2(\omega + i\Gamma_{ij})}{(\omega + i\Gamma_{ij})^2 - \omega_{ij}^2}, \quad (15)$$

где $|i\rangle, |j\rangle$ — начальное и конечное состояния для перехода; d_{ij} — матричный элемент электрического дипольного момента; ρ_i — статистический вес состояния $|i\rangle$; ω_{ij} — частота перехода; Γ_{ij} — полуширина линии.

Расчет поляризуемости требует знания новых волновых функций и энергий состояний с ПЗ с учетом всех возмущений. Реально эта задача весьма сложна. На практике приходится пользоваться теорией возмущений, выбирая в качестве нулевого приближения энергии и волновые функции термов $2S+1\Gamma_u$ конфигураций с ПЗ и выделяя несколько вкладов в поляризуемость: а) вклад расщепления, связанный с учетом орбитального расщепления конечных состояний $|j\rangle$ под действием различных взаимодействий типа (4) — (5); б) вклад смешивания, определяемый примешиванием к состояниям $|j\rangle$ других состояний под действием различных взаимодействий; в) комбинированные вклады, появляющиеся во втором и высших порядках теории возмущений и связанные с одновременным учетом действия различных вышеупомянутых механизмов.

Вклады «а» и «б» соответствуют механизмам I и II, рассмотренным в работе [1].

4. Ц и р к у л я р н а я м а г н и т о о п т и к а ф е р р и т о в

Основной вклад в вектор микрогирации комплексов FeO_6^{9-} и циркулярную магнитооптику соответствующих ферритов дают механизмы расщепления и смешивания, причем в первом порядке теории возмущений при этом участвуют только взаимодействия типа $V_{so}, V_3, V_{обм}^{so}$, содержащие слагаемые нечетной степени по орбитальному моменту и обеспечивающие орбитальное расщепление и (или) смешивание возбужденных состояний комплекса типа T_{1u} . Все слагаемые такого типа можно свести к взаимодействию орбитального момента электронов комплекса с некоторым эффективным аксиально-векторным полем, приводящим к различию коэффициентов преломления и поглощения для право- и левополяризованных волн. Отметим, что спиновая часть V_3 , а также изотропное чисто спиновое обменное взаимодействие комплекса FeO_6^{9-} с магнитным окружением, характеризующее спиновым обменным полем $H_{обм}$, не дают в первом приближении вклада в циркулярную магнитооптику. Взаимодействия V_3 (2) и V_{so} (3) приводят к ФМ-, АФМ и полевому вкладам в вектор гирации с изотропными тензорами $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$. В первом приближении анизотропная часть тензоров \hat{a} и \hat{b} определяется только обменно-релятивистским взаимодействием (5). Этот факт подчеркивает особую роль анизотропного $V_{обм}^{so}$ в циркулярной магнитооптике слабых ферромагнетиков, где условие $m \ll 1$ приводит к конкуренции ФМ и АФМ вкладов даже при $V_{so} \gg V_{обм}^{so}$. Обратим также внимание на антисимметричные $V_{обм}^{so}$ типа «спин — своя орбита» $\sum_m \lambda(m) L(m) \times S(m)$ и «спин-чужая орбита» $\sum_{mn} \lambda(mn) L(m) \times S(n)$, явля-

ющиеся в первом приближении единственными источниками АФМ вклада в ромбоэдрических слабых ферромагнетиках типа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Во втором порядке теории возмущений отметим два механизма магнитооптической активности ферритов. Первый связан с совместным учетом V_{so} и НКП в возбужденных состояниях (механизм «анизотропного орбитального замораживания», впервые качественно обсуждавшийся в [1]). Этот механизм дает вклад в симметричную анизотропную часть тензоров \hat{a} и \hat{b} , определяющих ФМ и АФМ вклады в вектор гирации, с частотной зависимостью F'' (механизм расщепления), F' (комбинированный вклад) и F (механизм смешивания). Второй механизм связан с совместным учетом V_{so} и $V_{обм}$; он во многом аналогичен вкладу $V_{обм}^{so}$ в первом порядке, за исключением более разнообразной частотной зависимости (F , F' или F'').

5. Моделирование

магнитооптических спектров ортоферритов

Нами предпринята попытка модельного анализа и обработки сложных магнитооптических спектров ортоферритов с целью получения информации о роли тех или иных механизмов циркулярной магнитооптики и про-

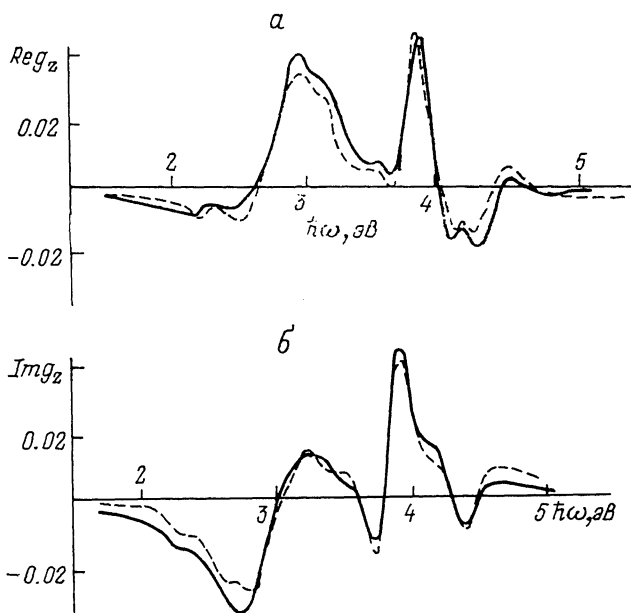


Рис. 3. Спектральная зависимость z -компоненты вектора гирации g в ортоферрите EuFeO_3 .

Штриховая линия — эксперимент [1], сплошная — модельная подгонка.

верки теоретических представлений. На первом этапе мы выбрали ортоферрит EuFeO_3 , для которого в работе [1] приведены оптические и магнитооптические спектры. Моделирование спектральной зависимости z -компоненты вектора гирации $g_z(\omega)$ проводилось на основе разложения

$$g_z(\omega) \approx \sum_j [A_j F(\omega, \omega_j) + B_j F'(\omega, \omega_j) + C_j F''(\omega, \omega_j)], \quad (16)$$

позволяющего, вероятно, учесть все основные механизмы циркулярной магнитооптики. В сумме по j учитывались как разрешенные переходы с ПЗ, так и ряд запрещенных переходов. Обработка экспериментальных спектров позволила найти для каждого перехода набор амплитудных параметров A_j , B_j , C_j , энергию перехода $\hbar\omega_{0j}$, полуширину линии Γ_j . Результаты моделирования спектральной зависимости $g_z(\omega)$ (в области

Переход	Энергия, эВ	Конфигурация возбужденного состояния ${}^6T_{1u}$	Полуширина линии Γ , эВ	Сила осциллятора перехода
$t_{2u} - t_{2g}$	3.0	$t_{2u}^5(t_{2g}^3 e_g^2 {}^5T_2)$	0.4	0.033
$t_{1u}(\pi) - t_{2g}$	3.8	$t_{1u}^5(\pi)(t_{2g}^3 e_g^2 {}^5T_2)$	0.19	0.017
$t_{2u} - e_g$	4.4	$t_{2u}^5(t_{2g}^3 e_g^2 {}^5E)$	0.25	0.076
$t_{1u}(\sigma) - t_{2g}$	5.1	$t_{1u}^5(\sigma)(t_{2g}^3 e_g^2 {}^5T_2)$	0.2	0.066
$t_{1u}(\pi) - e_g$	5.3	$t_{1u}^5(\pi)(t_{2g}^3 e_g^2 {}^5E)$	0.3	0.035
$t_{1u}(\sigma) - e_g$	6.4	$t_{1u}^5(\sigma)(t_{2g}^3 e_g^2 {}^5E)$	0.3	0.111
$t_{1g} - t_{2g}$	2.3	$t_{1g}^5(t_{2g}^3 e_g^2 {}^5T_2)$	0.04	

≤ 2 эВ взяты данные работы [17]) представлены на рис. 3, а найденные значения $\hbar\omega_0$, и Γ , соответствующие разрешенным ${}^6A_{1g} - {}^6T_{1u}$ -переходам, — в таблице. Значения $\hbar\omega_0$, и Γ , были использованы для моделирования спектральной зависимости реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\epsilon_0 = \epsilon'_0 + i\epsilon''_0$ в области полосы с ПЗ, что позволило найти значения соответствующих сил осцилляторов (см. таблицу). Полученные нами величины f_j в несколько раз меньше соответствующих значений, приведенных в [1], где не учитывался, в частности, фактор Лоренц—Лорентца в формуле, определяющей величину f . Отметим, что «подгоночные» значения энергий разрешенных переходов с ПЗ ${}^6A_{1g} - {}^6T_{1u}$ очень хорошо согласуются с данными СП— X_α —ДВ расчета [11]. В целом модель, основанная на описании переходов с ПЗ как чисто электронных, с лоренцевой формой линии, позволяет достичь хорошего согласия с экспериментом.

Значения подгоночных амплитудных параметров позволяют оценить величину констант типа λ , $\hat{\lambda}(mn)$ и т. п., характеризующих различные взаимодействия, которые определяют вклад состояний типа ${}^6T_{1u}$ в магнитооптику. Так, значение амплитудного фактора для перехода с $\hbar\omega_0 = 3.0$ эВ. связанного с F' , позволяет оценить величину

$$\lambda \langle S_x \rangle - \sum_n \lambda_y(mn) \langle S_x \rangle + \sum_n \lambda_{xx}(mn) \langle S_x \rangle \approx 50 \text{ см}^{-1}$$

для соответствующего термина, причем первое слагаемое представляет собой вклад обычного спин-орбитального взаимодействия плюс вклад изотропного обменно-релятивистского взаимодействия, второе слагаемое — вклад антисимметричного $V_{обм}^{so}$, третье слагаемое — вклад симметричного анизотропного $V_{обм}^{so}$. В отсутствие $V_{обм}^{so}$ $\lambda \langle S_x \rangle = 50 \text{ см}^{-1}$, что при учете соотношения $\langle S_x \rangle \approx 0.01 (5/2)$, характерного для RFeO_3 в конфигурации $l_x m_x$ [18], дает $\lambda \approx 2000 \text{ см}^{-1}$. Однако максимальная величина эффективной константы λ для этого термина, по данным нашего расчета, не превышает $0.1 \xi_{sd} \approx 50 \text{ см}^{-1}$. Это указывает на необходимость учета $V_{обм}^{so}$. Предполагая наличие только антисимметричного $V_{обм}^{so}$, имеем $-\sum_n \lambda_y(mn) \langle S_x \rangle \approx 50 \text{ см}^{-1}$, что при $|\langle S_x \rangle| \approx 5/2$ дает $|\sum_n \lambda_y(mn)| \approx 20 \text{ см}^{-1}$ (близкие значения для гелиевого ортоферрита проанализированы ниже). Для других ${}^6T_{1u}$ -термов ситуация аналогична. Проведенный анализ однозначно указывает на важную роль АФМ вклада в ЭФ ортоферритов.

Результаты моделирования магнитооптического спектра ортоферритов показывают, что циркулярная магнитооптика на длинноволновом «хвосте» полосы с ПЗ в основном определяется переходом с $\hbar\omega_0 \approx 3.0$ эВ, причем примерно в равной степени механизмами расщепления ($\sim F'$) и смешивания ($\sim F$).

В ортоферритах $RFeO_3$ ($R = Nd, Sm, Tb, Ho, Er, Tm, Yb$) наблюдается явление спонтанной спиновой переориентации (СП) из высокотемпературной фазы $\Gamma_4 (l_x m_x)$ в низкотемпературную фазу $\Gamma_2 (l_x m_x)$ [18]. Это дает уникальную возможность исследования различных компонент вектора гирации g , так как в ортоферритах

$$\begin{aligned} g_x &= a_{xx} m_x + b_{xx} l_x = a_{xx} m_x + b_{xx}^{(a)} - b_{xx}^{(c)} \quad (\Gamma_2\text{-фаза}), \\ g_z &= a_{zz} m_z + b_{zz} l_z = a_{zz} m_z + b_{zz}^{(a)} + b_{zz}^{(c)} \quad (\Gamma_4\text{-фаза}) \end{aligned} \quad (17)$$

при $l_x \simeq +1, l_z \simeq -1$.

Некоторую информацию о существовании анизотропии вектора гирации $g(\omega)$ можно получить из сравнения экспериментальных данных по эффекту Фарадея для ортоферритов Eu, Tb, Dy, Y (конфигурация Γ_4) и ортоферрита Sm (конфигурация Γ_2), которые различаются примерно в два раза [17]. Такое же соотношение $g_z/g_x \sim 2 \div 3$ было получено при изучении ЭФ до и после спиновой переориентации в $TmFeO_3$ при $\lambda \sim 1.2 \div 1.5$ мкм [5] и при исследовании полевых зависимостей ЭФ в $YFeO_3$ при $\lambda = 0.6$ мкм [9].

Количественные данные об анизотропии спектральной зависимости вектора гирации можно извлечь из измерений магнитооптических эффектов отражения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, т. е. непосредственно в области собственных частот оптических переходов. В работе [2] приведены данные измерений экваториального эффекта Керра в $TmFeO_3$ и $HoFeO_3$ при температурах выше и ниже СП $\Gamma_4 - \Gamma_2$ при одном угле падения света $\varphi = 65^\circ$. В первом случае внешнее магнитное поле прикладывалось по оси c , во втором — по оси a . Мы провели дополнительные измерения экваториального эффекта Керра при различных углах падения света для ортоферритов Tm и Ho в области температур выше и ниже области СП. Эти результаты были использованы для расчета спектральной зависимости недиагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости (вектора гирации). Учитывая слабое изменение оптических констант по ряду ортоферритов, мы воспользовались для расчетов хорошо известными оптическими константами $EuFeO_3$, измеренными при комнатной температуре [1]. Для выяснения зависимости оптических констант от температуры были проведены контрольные измерения спектра оптической проводимости при $T = 300$ и 77 К, которые показали, что при понижении температуры до 77 К оптические константы в спектральном диапазоне $1.5 - 4$ эВ практически не меняются, хотя при более высоких энергиях изменения становятся существеннее, достигая 15% при $\hbar\omega = 4.5$ эВ.

Спектральные зависимости $g_x(\omega)$ и $g_z(\omega)$ для $TmFeO_3$ и $HoFeO_3$ представлены на рис. 4, 5 вместе с результатами модельной обработки для $TmFeO_3$. Как и следовало ожидать, подгоночные значения параметров $\hbar\omega_0, \Gamma$ для переходов ${}^6A_{1g} - {}^6T_{1u}$ хорошо согласуются с данными для $EuFeO_3$ (см. таблицу). Учитывая приближения, принятые при обработке данных по экваториальному эффекту Керра, можно считать, что моделирование спектральных зависимостей $Re g_{x,z}$ и $Im g_{x,z}$ набором лоренцевых кривых (16), соответствующих разрешенным переходам с ПЗ, является вполне удовлетворительным. Более того, оно позволяет найти ряд параметров, характеризующих обменно-релятивистские взаимодействия как для ${}^6T_{1u}$ -термов, так и для ${}^6T_{1u}$ -терма с энергией 3.15 эВ в пренебрежении ФМ вкладом в g :

$$\begin{aligned} \left(- \sum_n \lambda_y(mn) + \sum_n \lambda_{zx}(mn) \right) \langle S_x \rangle &\simeq 48 \text{ см}^{-1}, \\ \left(- \sum_n \lambda_y(mn) - \sum_n \lambda_{zx}(mn) \right) \langle S_z \rangle &\simeq 33 \text{ см}^{-1}, \end{aligned} \quad (18)$$

где суммирование включает в себя как соседние ионы Fe^{3+} (взаимодействие «спин — чужая орбита»), так и центральный ион комплекса (взаимо-

действие «спин — своя орбита»). Эти величины соответствуют эффективному орбитальному полю H_L для ${}^6T_{1u}$ -терма (расчетное значение эффективного орбитального g -фактора для данного терма с конфигурацией $t_{2u}^5 t_{2g}^4 e_g^2$: $g_L = -3/4$), равному 130 Тл (Γ_4 -фаза) и 90 Тл (Γ_2 -фаза), причем

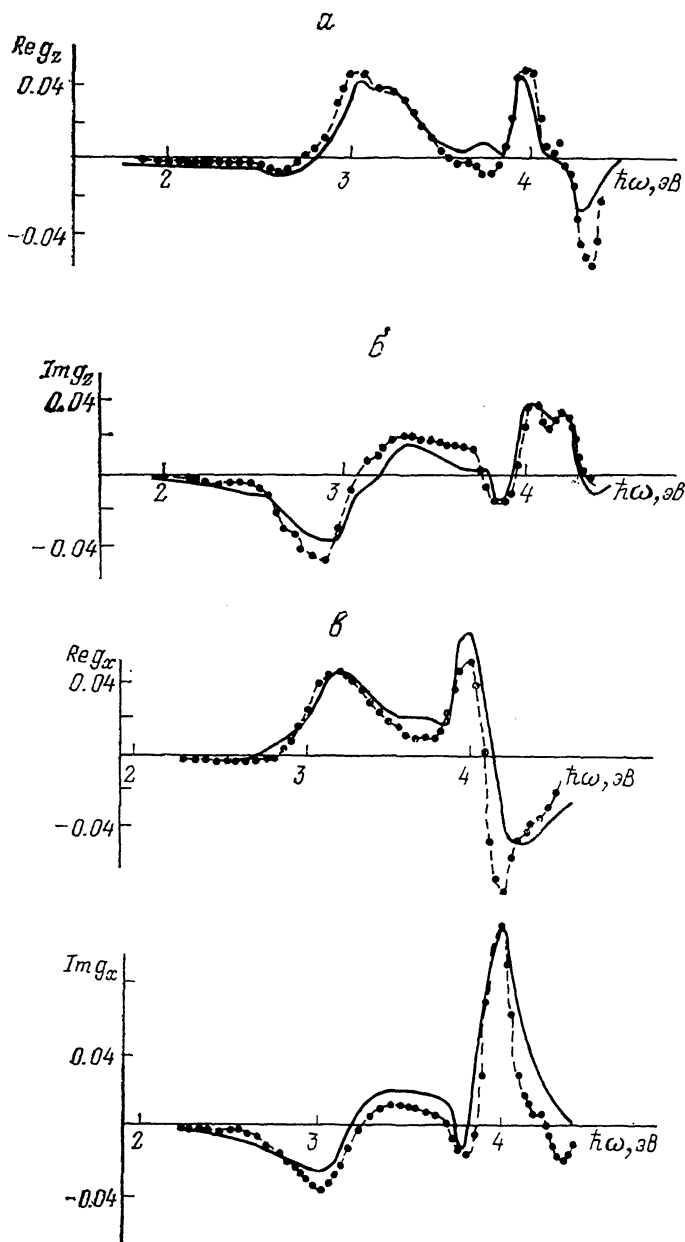


Рис. 4. Спектральные зависимости z - и x -компонент вектора гирации g в ортоферрите $TmFeO_3$.

Точки, штриховая линия — эксперимент, сплошная линия — модельная подгонка.

преобладающий вклад в это поле вносит антисимметричное обменно-релятивистское взаимодействие ($H_L^{ac} = (H_L(\Gamma_4) + H_L(\Gamma_2))/2 = 110$ Тл) и меньший вклад — симметричное $V_{обм}^{so}$ ($H_L^c = (H_L(\Gamma_4) - H_L(\Gamma_2))/2 = 20$ Тл). Величина H_L^{ac} почти на порядок превышает известные значения поля Дзялошинского в ортоферритах ($H_D = 14$ Тл в $YFeO_3$ [19]), что естественно связать с наличием сильного обмена $3d$ -электронов соседних Fe^{3+} -ионов

$\tilde{\gamma}_{2p}$ -дырками в конфигурациях с переносом заряда. Для ${}^6T_{1u}$ -терма с $\hbar\omega_0 = 3.96$ эВ, $g_L = 1/4$

$$\left(-\sum_n \lambda_y(mn) + \sum_n \lambda_{zx}(mn)\right) \langle S_x \rangle \simeq \left(-\sum_n \lambda_y(mn) - \sum_n \lambda_{zx}(mn)\right) \langle S_x \rangle \simeq 20 \text{ см}^{-1} \quad (19)$$

$H_L^a \simeq 170$ Тл, $H_L^c \simeq 0$, т. е. антисимметричный вклад в V_{00m}^a доминирует. Одинаковый знак амплитудных параметров B_j (см. (16)) для вклада в вектор гирации ${}^6T_{1u}$ -термов с энергиями 3.15 и 3.96 эВ соответственно и различный знак соответствующих факторов g_L свидетельствует о противоположной ориентации эффективных орбитальных полей Дзялошинского H_L^a для этих термов.

Отметим, что наблюдаемая экспериментально анизотропия вклада в вектор гирации ${}^6T_{1u}$ -терма с энергией 3.96 эВ полностью обусловлена механизмом смешивания. В целом как в TmFeO_3 , так и в EuFeO_3 вклад в g механизма смешивания различных ${}^6T_{1u}$ -термов ($\sim F$) конкурирует по величине с вкладом расщепления ${}^6T_{1u}$ -термов ($\sim F'$), причем для нижнего ${}^6T_{1u}$ -терма ($\hbar\omega_0 = 3.15$ эВ),

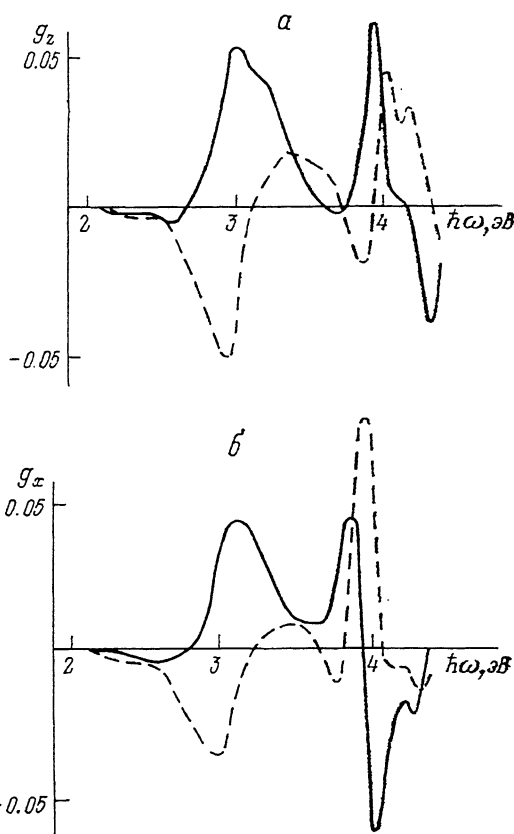


Рис. 5. Экспериментальные спектральные зависимости z - и x -компонент вектора гирации g в ортоферрите HoFeO_3 .

Сплошная линия — действительная часть, штриховая — мнимая часть.

определяющего длинноволновой участок спектральной зависимости $g(\omega)$,

$$g_y^{\text{смеш}}/g_x^{\text{смеш}} \simeq 2, \quad (20)$$

что свидетельствует о сравнимых вкладах симметричных и антисимметричных взаимодействий этого терма с другими ${}^6T_{1u}$ -термами. АФМ вклад смешивания может определяться либо обменно-релятивистским взаимодействием, либо совместным действием $V_{\sigma\sigma}$ и НКП (механизм анизотропного орбитального замораживания). Последний механизм дает вклад только в симметричную часть тензора (напомним, что $V_{\sigma\sigma}$ в первом приближении определяет только ФМ вклад в g).

Отметим, что именно соотношение (20) определяет относительную величину g_y и g_x (следовательно, и относительную величину фарадеевского вращения в конфигурациях Γ_4 и Γ_3 ортоферритов) на длинноволновом «хвосте» полосы с ПЗ. Полученная нами величина отношения (20) хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными для TmFeO_3 [5] и ряда других ортоферритов [17]. При моделировании циркулярной магнитооптики EuFeO_3 и TmFeO_3 был учтен вклад ряда запрещенных переходов — спутников разрешенных ${}^6A_{1g} - {}^6T_{1u}$ -переходов. Соотношение зна-

ков и численных величин амплитудных факторов в конфигурациях Γ_4 и Γ_2 показывает, что вклад запрещенных ${}^6A_{1g} - {}^{2S+1}\Gamma_{1u}$ -переходов в вектор гирации не может быть объяснен без учета V_{00M}^0 , т. е. совместного действия V_{s0} и V_{00M} при ${}^6T_{1u} - {}^{2S+1}\Gamma_{1u}$ -смешивании. Действительно, учет совместного действия V_{s0} и НКП приводит к вкладу только в симметричную часть тензора, определяющего АФМ составляющую вектора гирации. При этом амплитудные факторы A_i, B_i, C_i , определяемые из моделирования спектральных зависимостей $g_x(\omega)$ и $g_y(\omega)$ в RFeO_3 , должны отличаться лишь знаком. В действительности запрещенные переходы вносят существенный вклад и в антисимметричную часть тензора \hat{b} , что является проявлением обменно-релятивистских эффектов.

Представление о доминирующей роли переходов с переносом заряда в октакомплексах FeO_6^{9-} позволяет дать не только качественное, но и разумное количественное описание оптических и магнитооптических спектров ортоферритов в широкой области частот.

Анализ магнитооптических спектров ортоферритов HoFeO_3 и TmFeO_3 выше и ниже точки спин-переориентации однозначно указывает на существенную роль АФМ вклада в вектор гирации. Впервые получены численные оценки эффективных орбитальных магнитных полей обменно-релятивистского происхождения, действующих в состояниях с переносом заряда в комплексах FeO_6^{9-} и определяющих основные вклады в циркулярную магнитооптику ортоферритов.

При этом преобладающим оказывается антисимметричное обменно-релятивистское взаимодействие для ${}^6T_{1u}$ -термов

$$V_{00M}^{90} = \sum_{m,n} (\lambda(mn) \mathbf{L}(m) \times \mathbf{S}(n)),$$

являющееся спин-орбитальным аналогом спин-спинового взаимодействия Дзялошинского—Мория. Соответствующие орбитальные аналоги поля Дзялошинского достигают величин порядка 100 Тл.

Следует также отметить, что в работе [10] удалось с аналогичных позиций описать эффект Фарадея в парамагнитных кристаллах с изолированными октакомплексами FeO_6^{9-} , одноподрешеточных гранатах и ферритах-гранатах. Таким образом, открывается возможность на основе единого подхода объяснить магнитооптическую активность парамагнитных и магнитоупорядоченных кристаллов, содержащих магнитоактивные ионы Fe^{3+} .

Список литературы

- [1] Kahn F. J., Pershan P. S., Remeika J. P. // Phys. Rev. 1969. V. 186. N 3. P. 891—918.
- [2] Балыкина Е. А., Ганьшина Е. А., Кринчик Г. С. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 5 (11). С. 1879—1887.
- [3] Зубов В. Е., Кринчик Г. С., Лысков В. А. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. № 4 (10). С. 1489—1497.
- [4] Malakhovskii A. V., Edelman I. S. // Phys. Stat. Sol. (BO). 1976. V. 6 (74). N 2 P. K145—K149.
- [5] Чёткин М. В., Щербаков Ю. И., Воленко А. П., Шевчук Л. Д. // ЖЭТФ. 1974. Т. 67. № 3 (9). С. 1027—1031.
- [6] Писарев Р. В. // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. № 4. С. 1421—1427.
- [7] Кринчик Г. С., Зубов В. Е. // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 20. № 5. С. 307—312.
- [8] Москвин А. С., Зенков А. В. // Деп. в ВИНТИ. 1986 № 8305-B86.
- [9] Зенков А. В., Кричевцов Б. Б., Москвин А. С., Мужиков К. М., Писарев Р. В., Рувиштейн М. М. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. № 4 (10). С. 1397—1405.
- [10] Гайдуков Ю. П., Зенков А. В., Коцник С. В., Кринчик Г. С., Москвин А. С. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 4. С. 201—203.
- [11] Лихтенштейн А. И., Москвин А. С., Губанов В. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 12. С. 3596—3605.
- [12] Свиридов Д. Т., Смирнов Ю. Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. М.: Наука, 1977. 328 с.
- [13] Дзялошинский И. Е. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. № 6. С. 1547—1562.
- [14] Moriya T. // Phys. Rev. 1960. V. 120. P. 91—99.

- [15] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 624 с.
- [16] Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. М.: ИЛ, 1949. 440 с.
- [17] Tabor W. J., Anderson A. W., Van Uittert L. G. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 7. P. 3018—3021.
- [18] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979. 320 с.
- [19] Jacobs I. S., Burne H. F., Levinson L. M. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 4. P. 1631—1642.

Московский Государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
28 сентября 1990 г.

