

© 1992

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭКВАТОРИАЛЬНОГО ЭФФЕКТА КЕРРА В FeVO_3

В. Е. Зубов

Впервые в широких спектральном и температурном интервалах измерен экваториальный эффект Керра (ЭЭК) в FeVO_3 . Величина большинства пиков ЭЭК с ростом температуры спадает значительно быстрее, чем намагниченность, а сами пики сдвигаются при этом в низкоэнергетическую область спектра. Пик 2.8 эВ связывается с парным кристаллическим переходом ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$. 2E_g (4G) в ионах Fe^{3+} . Природа особенностей ЭЭК с более высокими энергиями обсуждается с привлечением двух механизмов: механизма парных кристаллических переходов и переходов с переносом заряда. Сделан вывод о том, что взаимодействие типа «спин—чужая орбита», введенное Москвиным и Зенковым для переходов с переносом заряда, определяет магнитооптические свойства FeVO_3 не только в области переходов с переносом заряда, но и в области кристаллических переходов.

Несмотря на многочисленные исследования ферритов с ионами Fe^{3+} вопрос о природе оптического поглощения и магнитооптической активности этих кристаллов, в частности антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом (СФ), еще далек от окончательного разрешения. В настоящее время признано, что поглощение кристаллов с ионами Fe^{3+} при энергиях квантов света $E \leq 3$ эВ определяется в основном кристаллическими переходами в ионах Fe^{3+} в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении [1], а выше 3 эВ оно обусловлено переходами с переносом заряда от ионов O^{2-} к ионам Fe^{3+} [1, 2]. Особое место среди кристаллов с ионами Fe^{3+} занимает борат железа (FeVO_3), который прозрачен в видимой области спектра. Оптические и магнитооптические свойства FeVO_3 интенсивно исследовались от инфракрасной до ближней ультрафиолетовой (~ 4 эВ) области спектра [3–5]. Спектр отражения методом модуляции длины волны света при $E = 2.6 \div 5.5$ эВ измерен Блэйзи [6]. Экваториальный эффект Керра (ЭЭК) в диапазоне 2–5.2 эВ при комнатной температуре был измерен в работе [7]. Оптические переходы от 3.5 эВ и выше связываются в [6] с переходами с переносом заряда. Однако корреляции между интенсивностью оптических переходов, наблюдавшихся в [6], и величиной ЭЭК при $E > 3$ эВ не наблюдается.

Важную информацию о природе магнитооптических эффектов дает исследование их температурной зависимости. Зависимость от температуры ряда магнитооптических эффектов в FeVO_3 — магнитного линейного и кругового дихроизма [8], эффекта Фарадея (ЭФ) [3] — изучалась в области прозрачности. В настоящей работе измерены спектральные зависимости ЭЭК в диапазоне 2–4.8 эВ при изменении температуры (T) от 80 К до $T_N = 348$ К. Намагниченность кристалла изменялась при этом практически от своего максимально возможного значения при $T = 0$ до нуля при $T = T_N$.

1. Образцы и особенности эксперимента

Измерения ЭЭК проводились на естественных гранях объемных кристаллов FeVO_3 , синтезированных из газовой фазы. В эксперименте использовались плоские зеркальные грани площадью 10–20 мм². Перемагничивание осуществлялось в

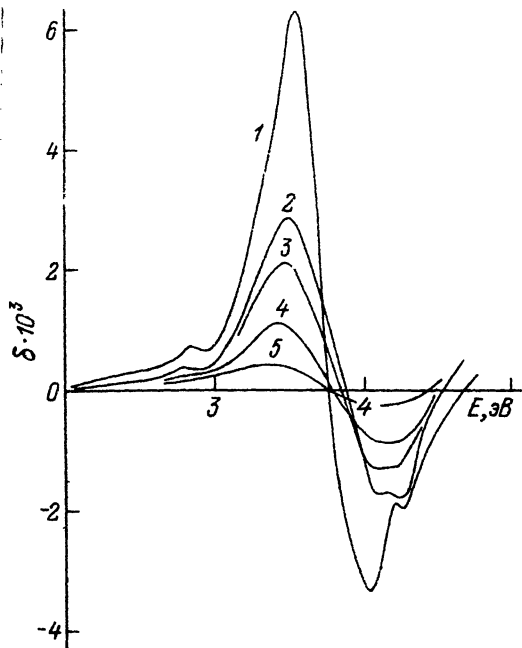


Рис. 1. ЭЭК в FeVO_3 при $T = 80$ (1), 295 (2), 323 (3), 338 (4), 345 К (5).

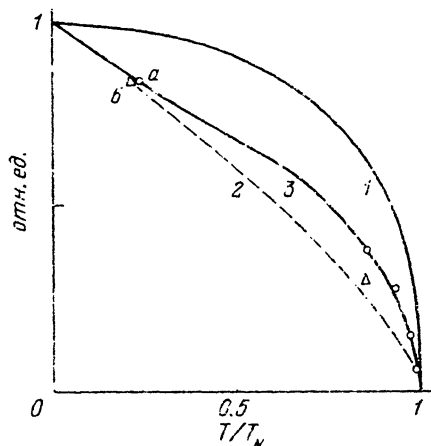


Рис. 2. Температурная зависимость ЭЭК. a — ЭЭК при $E = 3,55$ эВ, b — ЭФ при $E = 2,8$ эВ [³]. 1 — $m_s(T)$ [¹⁰], 2 — m_{sp} , 3 — $i(T)$ для $\nu = 600 \text{ см}^{-1}$.

переменном поле амплитудой 200 Э, достаточном для намагничивания образцов до насыщения.

В работе использовалась динамическая магнитооптическая установка с автоматической регистрацией сигнала, описанная в [9]. Исследования при азотной температуре проводились в вакуумном оптическом криостате. От комнатной до температуры Нееля измерения выполнялись в продувном термостате в потоке подогреваемого воздуха. Температура измерялась приклеенной к образцу медь-константановой термопарой. Угол падения света на образец составлял 40° и определялся конструкциями криостата и термостата.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектральные зависимости ЭЭК при различных температурах. Все наблюдаемые пики на кривых ЭЭК (2,8, 3,55 и 4,05 эВ), за исключением пика 4,25 эВ, быстро спадают с ростом температуры. Кроме того, пики 2,8 и 3,55 эВ сдвигаются в низкоэнергетическую область при увеличении температуры. Относительно сдвига пиков 4,05 и 4,25 эВ трудно получить количественную информацию из-за их сильного перекрытия и различных температурных зависимостей их амплитуд. Сдвиг пика 3,55 эВ при возрастании T от 80 до 340 К составляет $\sim 0,1$ эВ.

Температурная зависимость амплитуды пика 3,55 эВ показана на рис. 2. Там же представлена зависимость от температуры спонтанной намагниченности (m_s) FeVO_3 , взятая из работы [10]. Температурные зависимости амплитуд других пиков трудно описать количественно, поскольку их поведение вуалируется соседними переходами.

Для определения типа магнитооптического перехода (имеются в виду диамагнитные и парамагнитные переходы (см. [1])) и его частоты нужно знать спектральные зависимости действительной ϵ'_1 и мнимой ϵ'_2 частей недиагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}$ [11], а также частоту оптического перехода, обуславливающего магнитооптический переход. Для получения спектральных зависимостей ϵ'_1 и ϵ'_2 необходимо измерять ЭЭК при изменении угла падения света в достаточно широком диапазоне [9], что при температурных исследованиях сделать сложно. Кроме того, на основе имеющихся в литературе данных по оптическим измерениям в FeBO_3 трудно провести идентификацию магнитооптических переходов. Только пик 2.8 эВ можно определенно связать с кристаллическим переходом ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g (4G)$, расположенным вблизи 2.8 эВ [4, 6]. Поэтому ниже мы ограничимся анализом температурной зависимости ЭЭК в спектральных максимумах.

При исследовании ЭЭК в гематите ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и ортоферрите иттрия (YFeO_3) было установлено, что в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в диапазоне 1—5.5 эВ [9], а в YFeO_3 при $E < 3$ эВ [12] величина эффекта в экстремумах с ростом температуры спадает существенно быстрее, чем намагниченность (пик 1.55 эВ в спектре YFeO_3 , спадающий с ростом T медленнее, чем другие при $E < 3$ эВ, не является самостоятельным переходом, а образуется на стыке двух соседних переходов [13]). Быстрое спадание интенсивности оптического поглощения при возрастании температуры характерно для парных (экситон-магнитных и двухэкситонных) переходов в антиферромагнитных диэлектриках [14]. Для парных переходов снимается запрет по спину и четности, существующий для $d-d$ переходов [15]. Петровым и Гайдидеем [14] показано, что интенсивность переходов в обменно-связанной паре пропорциональна множителю $p = \sin^4 [(\theta_A - \theta_B)/2]$, где θ_A, θ_B — углы, которые составляют спины соседних магнитных ионов с каким-либо выбранным направлением. Температурная зависимость интенсивности перехода в паре может быть получена путем усреднения p по всем возможным значениям углов θ_A и θ_B в интервале температур от 0 до T_N , которое было проведено в [12] в приближении молекулярного поля. Так как линейные магнитооптические эффекты пропорциональны намагниченности, то ЭЭК, обусловленный парными переходами, должен быть пропорционален $m_s \bar{p}$. Нормированная зависимость $m_s \bar{p}$ приведена на рис. 2.

Амплитуды пиков 2.8, 3.55, 4.05 эВ с ростом T спадают значительно быстрее, чем намагниченность. Переход 2.8 эВ естественно связать с магнитным спутником экситонного перехода ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$. На рис. 2 приведены результаты измерения ЭФ для пика 2.8 эВ при азотной и комнатной температурах из работы [3]. Видно, что зависимость ЭФ от T близка к кривой $m_s \bar{p}$. С ростом T от 30 до 200 К наблюдалось также быстрое спадание величины магнитного кругового и линейного дихроизма в области экситон-магнитной линии, обусловленной переходом ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_g (E \sim 1.3 \text{ эВ})$ в ионах Fe^{3+} FeBO_3 .

Относительно магнитооптических переходов с $E > 3$ эВ, более мощных чем переход 2.8 эВ, могут быть рассмотрены два механизма. Один из них — механизм парных кристаллических переходов. Увеличение силы осциллятора кристаллических переходов при сближении их частот с частотами переходов с переносом заряда, согласно [16], может происходить благодаря примешиванию к волновым функциям возбужденных кристаллических состояний волновых функций уровня ${}^6T_{1u}$, на который разрешены переходы с переносом заряда. Помимо температурной зависимости величины эффекта механизм парных переходов объясняет и сдвиг ΔE максимумов ЭЭК в сторону меньших энергий при возрастании температуры. Сдвиг связывается с уменьшением намагниченности подрешеток FeBO_3 и с соответствующим уменьшением обменного поля $H_{\text{обм}}$.

При изменении T от 0 до T_N ΔE должен составить $2g\mu_B H_{обм} \equiv 0.07$ эВ ($H_{обм} = 3 \cdot 10^6$ Э при $T=0$ [17]). Наблюдаемый сдвиг пиков ЭЭК ($\Delta E \sim 0.1$ эВ) в интервале от 80 К до T_N (рис. 1), а также сдвиг пиков ЭФ [3] ($\Delta E = 0.06 \div 0.08$ эВ) в интервале от 77 до 293 К согласуются с приведенной оценкой.

В кристаллах с центросимметричным расположением магнитных ионов, к которым относится борат железа [18], в снятии запрета по четности могут играть роль нецентросимметричные колебания кристаллической решетки. В этом случае амплитуда магнитооптического перехода пропорциональна выражению [12]

$$i = m_p \bar{p} \operatorname{cth}(h\nu/2kT),$$

где $h\nu$ — энергия фонона, который разрешает переход. На рис. 2 представлена зависимость $i(T)$ при $\nu = 600$ см⁻¹, которая хорошо описывает температурную зависимость пика 3.55 эВ. Фононы с $\nu = 600$ см⁻¹ наблюдались в спектрах поглощения и рамановского рассеяния бората железа [18].

Другой механизм, объясняющий быстрое спадание ЭЭК в СФ с ионами Fe³⁺ в области переходов с переносом заряда, недавно предложили Москвин и Зенков [19]. Это взаимодействие типа «спин—чужая орбита», возникающее в результате совместного учета спин-орбитального взаимодействия комплексов Fe₆²⁺ и обменного взаимодействия их с окружающими комплексами и приводящее к появлению антисимметричного антиферромагнитного вклада в недиагональные компоненты тензора $\hat{\epsilon}$. Вклады во взаимодействие «спин—чужая орбита», связанные с примешиванием термов ⁶Г_u и ⁴Г_u к возбужденному состоянию октакомплекса FeO₆²⁻, имеют различные температурные зависимости. Комбинации этих вкладов с разным удельным весом каждого из них могут, вообще говоря, объяснить разные температурные зависимости ЭЭК, в том числе и быстрое спадание с ростом T . Так как частотные зависимости вкладов в ЭЭК, связанных с термами ⁶Г_u и ⁴Г_u, различны, то температурная зависимость ЭЭК, обусловленного взаимодействием «спин—чужая орбита» в возбужденных октакомплексах FeO₆²⁻, должна быть различной на разных участках спектра. Отсюда можно сделать вывод о том, что только на основе переходов с переносом заряда сложно объяснить магнитооптические свойства СФ, поскольку, например, в гематите все пики ЭЭК в диапазоне 1—5.5 эВ с ростом температуры ведут себя практически одинаково [9].

Результаты, полученные в [19] для переходов с переносом заряда, можно обобщить и на область кристаллических переходов. Структура выражения, описывающего антисимметричную часть взаимодействия «спин—чужая орбита» [19]

$$\Delta V_{SO}^z(mn) = \lambda(mn) [L(m) \cdot S(n)], \quad (1)$$

аналогична структуре выражения для взаимодействия Дзялошинского—Мория [20]

$$V_D = d(mn) [S(m) \cdot S(n)],$$

где $\lambda(mn)$, $d(mn)$ — векторные параметры, характеризующие взаимодействие между магнитными ионами в узлах m и n ; $L(m)$, $S(m)$, $S(n)$ — орбитальный момент и спины соответствующих ионов. Выражение (1) имеет настолько общий вид, что для СФ его можно записать, вообще говоря, на основе симметричных соображений и предположения о спин-орбитально-обменной природе линейных магнитооптических эффектов. Следовательно, соотношение (1) должно быть справедливо и для парных кристаллических переходов, поскольку кристаллические переходы в паре магнитных ионов разрешаются благодаря обменному

взаимодействию между ними, а спин-орбитальное взаимодействие является основной причиной возникновения линейных магнитооптических эффектов в магнетиках [11] (параметр λ в случае парных кристаллических переходов определяется, естественно, другими микроскопическими механизмами). Этот вывод полностью согласуется с результатами работы [21], в которой экспериментально показано, что аномально большие магнитооптические эффекты в СФ обусловлены вектором антиферромагнетизма, и сделано заключение о том, что микроскопические механизмы, которые приводят к появлению взаимодействия Дзялошинского—Мория в СФ, тесно связаны с механизмами, которые обуславливают возникновение аномально больших недиагональных компонент тензора $\hat{\epsilon}$. Согласно [19, 22], в кристаллах с пространственной группой D_{3d}^5 , к которой относятся FeVO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и др., взаимодействие «спин—чужая орбита» (1) определяет их магнитооптические свойства в области переходов с переносом заряда. Результаты исследования свойств симметрии тензора $\hat{\epsilon}$, проведенные в работах [19, 22], позволяют сделать заключение, что и для парных кристаллических переходов взаимодействие типа (1) является основным взаимодействием, ответственным за линейные магнитооптические эффекты в этих СФ.

Автор приносит благодарность Г. С. Кринчику за плодотворные дискуссии, В. Н. Селезневу и М. Б. Стругацкому за предоставленные монокристаллы бората железа.

Список литературы

- [1] Scott G. B. // *Proceed. International School of Physics «Enrico Fermi»*. 1978. Course 70. P. 445—466.
- [2] Лихтенштейн А. И., Москвин А. С., Губанов В. А. // *ФТТ*. 1982. Т. 24. № 12. С. 3596—3605.
- [3] Эдельман И. С., Малаховский А. В., Васильева Т. И., Селезнев В. Н. // *ФТТ*. 1972. Т. 14. № 9. С. 2810—2813.
- [4] Malakhovskii A. V., Edelman I. S. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1976. V. 74. P. K145—K149.
- [5] Малаховский А. В., Эдельман И. С., Заблуда В. Н. // *ФТТ*. 1979. Т. 21. № 7. С. 2164—2166.
- [6] Blazey K. W. // *J. Appl. Phys.* 1974. V. 45. N 5. P. 2273—2280.
- [7] Зубов В. Е., Кринчик Г. С., Селезнев В. Н., Стругацкий М. Б. // *ЖЭТФ*. 1988. Т. 94. № 10. С. 290—300.
- [8] Заблуда В. Н., Малаховский А. В., Эдельман И. С. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. № 1. С. 133—139.
- [9] Зубов В. Е., Кринчик Г. С., Лысков В. А. // *ЖЭТФ*. 1981. Т. 81. № 4 (10). С. 1489—1497.
- [10] Кадомцева А. М., Левитин Р. З., Попов Ю. Ф., Селезнев В. Н., Усков В. В. // *ФТТ*. 1972. Т. 14. № 1. С. 214—217.
- [11] Кринчик Г. С. *Физика магнитных явлений*. М., 1985. 336 с.
- [12] Зубов В. Е., Лысков В. А., Кринчик Г. С. // *ФТТ*. 1984. Т. 26. № 8. С. 2335—2337.
- [13] Кринчик Г. С., Зубов В. Е., Лысков В. А. // *ФТТ*. 1982. Т. 24. № 12. С. 3716—3718.
- [14] Petrov E. G., Gaididei Yu. B. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1971. V. 46. P. 103—106.
- [15] Tanabe Y., Moriya T., Sugano S. // *Phys. Rev. Lett.* 1965. V. 15. № 26. P. 1023—1025.
- [16] Kahn F. G., Pershan P. S., Remeika J. P. // *Phys. Rev.* 1969. V. 186. N 3. P. 891—918.
- [17] Eibshutz M., Lines M. E. // *Phys. Rev. B*. 1973. V. 7. N 11. P. 4907—4915.
- [18] Diehl R., Jantz W., Nolang B. I., B. I., Wettling W. // *Current Topics in Materials Science*. V. 11. Amsterdam e. a., 1984. P. 241—387.
- [19] Москвин А. С., Зенков А. В. // *Деп. в ВИНТИ*. 1986. № 8305-86. 26 с.
- [20] Moriya T. // *Phys. Rev.* 1960. V. 120. N 1. P. 91—99.
- [21] Кринчик Г. С., Зубов В. Е. // *Письма в ЖЭТФ*. 1974. Т. 20. № 5. С. 307—312.
- [22] Зенков А. В., Кричевцов Б. Б., Москвин А. С., Мухомов К. М., Писарев Р. В., Рувинштейн М. М. // *ЖЭТФ*. 1989. Т. 96. № 4 (10). С. 1397—1405.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
18 октября 1991 г.
В окончательной редакции
26 января 1992 г.