

УДК 537.614.45

АНТИФЕРРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОФЕРРИТАХ

Д. А. Яблонский, В. Н. Криворучко

Показано, что нечетные относительно инверсии собственные магнитные колебания редкоземельных ортоферритов (РЗО), которые не возбуждаются переменным магнитным полем, можно возбудить переменным электрическим полем (антиферроэлектрический резонанс (АФЭР) в РЗО). Построена теория возбуждения таких колебаний электрическим полем. Обсуждаются особенности наблюдения АФЭР в РЗО.

Элементарная ячейка редкоземельных ортоферритов содержит [1] четыре молекулы $RFeO_3$. В соответствии с этим в системах с немагнитным редкоземельным ионом существуют четыре моды однородных магнитных колебаний Fe-подсистемы. Две из них являются обменными (ОМ) с частотами $\sim 10^3$ см $^{-1}$, а две другие — акустическими (АМ) с частотами ~ 10 см $^{-1}$. В системах с магнитным редкоземельным ионом к ним добавляются еще четыре редкоземельные моды (РЗМ) с частотами ≤ 10 см $^{-1}$.

На характер динамической связи Fe- и R-подсистем существенную роль оказывает то обстоятельство, что четыре иона Fe^{3+} находятся в центросимметричных позициях $4b$ с местной группой симметрии C_i , а четыре иона R^{3+} находятся в позициях $4c$ с местной группой C_s , не содержащей центра инверсии. В результате [2] только две РЗМ (четные относительно инверсии колебания) связаны с колебаниями Fe-подсистемы и с внешним магнитным полем, т. е. являются магнитодипольно-активными колебаниями. Две другие РЗМ являются нечетными относительно инверсии коллективными возбуждениями. Однородные колебания такого типа динамически не связаны с однородными колебаниями Fe-подсистемы и магнитным полем не возбуждаются.

В [3] построена теория возбуждения нечетных относительно инверсии магнитных колебаний внешним высокочастотным (ВЧ) электрическим полем $E(t)$. Соответствующий резонанс был назван антиферроэлектрическим, так как при АФЭР электрическое поле непосредственно связано с векторами антиферромагнетизма L_i [3] (см. ниже).

В настоящей работе показано, что те собственные магнитные колебания РЗО, которые не возбуждаются ВЧ магнитным полем, можно возбудить ВЧ электрическим полем. Таким образом, этот тип колебаний РЗО также доступен экспериментальному исследованию радиочастотными методами. Обсуждаются особенности АФЭР в РЗО.

1. Теория АФЭР в РЗО

Будем пренебрегать взаимодействием внутри R-подсистемы, а Fe-подсистему описывать в двухподрешеточной модели. Ниже мы обсудим допустимость такого описания РЗО.

Плотность энергии системы имеет стандартный вид [1]

$$(2M_0)^{-1} W_{Fe-Fe} = -\frac{1}{2} H_{eG} G^2 - \frac{1}{2} H_{eF} F^2 -$$

$$-H_{D1}F_xG_z - H_{D2}F_zG_x + \frac{1}{2}H_{A1}G_x^2 + \frac{1}{2}H_{A2}G_y^2, \quad (1)$$

$$(2M_0)^{-1}W_{Fe-R} = -H'_{eF}FF_R + H_{DC}(G_xC_{Ry} - G_yC_{Rx}) + H_{DF}(G_xF_{Rx} - G_xF_{Rz}). \quad (2)$$

Здесь обозначено

$$2M_0F = M_{1Fe} + M_{2Fe}, \quad 2M_0G = M_{1Fe} - M_{2Fe}, \\ F_R = S_{1R} + S_{2R} + S_{3R} + S_{4R}, \quad C_R = S_{1R} + S_{2R} - S_{3R} - S_{4R},$$

M_0 — намагниченность Fe-подрешетки; H_e , H'_e — эффективные поля обменного взаимодействия; $H_{D\alpha}$ — поля Дзялошинского; $H_{A1,2}$ — поля анизотропии. Мы предполагаем, что для R-подсистемы эффективные поля берутся с учетом анизотропии g -фактора редкоземельного иона. S_{iR} — динамические переменные R-подсистемы. Для ионов в орбитальном s -состоянии S_{iR} совпадают с операторами ионных спинов; для крамерсовских спинов S_{iR} — операторы эффективных спинов. В (2) учтено изотропное обменное взаимодействие между спинами R- и Fe-подсистем, а из обменно-релятивистских только та часть, в которую входит вектор G — главный вектор антиферромагнетизма в РЗО при $T < T_N$ [1]. Слагаемыми обменно-релятивистского происхождения, не содержащими вектор G , а также всеми членами релятивистского происхождения в W_{Fe-R} мы пренебрегаем.

Таблица 1

Классификация компонент неприводимых векторов Fe- и R-подсистем и компонент электрического E и магнитного H полей по неприводимым представлениям группы D_{2h}^6

	Fe	R	
Γ_1^+	$\cdot G_y \cdot$	$\cdot \cdot C_{Rz}$	—
Γ_2^+	$F_x \cdot G_x$	$F_{Rx} C_{Ry} \cdot$	H_x
Γ_3^+	$\cdot F_y \cdot$	$C_{Rx} F_{Ry} \cdot$	H_y
Γ_4^+	$G_x \cdot F_x$	$\cdot \cdot F_{Rz}$	H_x
Γ_5^-	$\cdot \cdot \cdot$	$G_{Rx} A_{Ry} \cdot$	—
Γ_6^-	$\cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot A_{Rz}$	E_x
Γ_7^-	$\cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot G_{Rz}$	E_y
Γ_8^-	$\cdot \cdot \cdot$	$A_{Rx} G_{Ry} \cdot$	E_x

Примечание. $G_R = S_{1R} - S_{2R} + S_{3R} - S_{4R}$, $A_R = S_{1R} - S_{2R} - S_{3R} + S_{4R}$ — нечетные относительно инверсии неприводимые векторы. Остальные обозначения см. в тексте.

Начнем с учета линейных по электрическому полю инвариантов обменного происхождения, содержащих вектор G . Используя табл. 1, получаем

$$(2M_0)^{-1}W_{ME} = -\pi_G G G_R E_x(t). \quad (3)$$

В W_{ME} вошел вектор R-подсистемы G_R , нечетный относительно инверсии. Из (3) в линейном по спиновым отклонениям приближении для магнитного вклада в электрическую поляризацию системы имеем

$$P_x(t) = 2M_0\pi_G G_0 G_R(t),$$

где G_0 — статическое значение главного вектора антиферромагнетизма Fe-подсистемы в данной фазе.

Решая уравнения движения [2], находим, что переменное электрическое поле $E_x(t) \sim E_\omega \exp(i\omega t)$ вызывает колебания векторов G_R и A_R с амплитудами $G_R, A_R \sim E_\omega$. Вводя тензор электрической поляризации $P(\omega) = \hat{\alpha}(\omega) E_\omega$, получим, что его спиновая часть имеет полюсные особенности, отвечающие резонансам на нечетных относительно инверсии

колебаниях РЗО. Напомним, что из-за нечетности относительно инверсии эти колебания не взаимодействуют ни с внешним магнитным полем, ни с колебаниями Fe-подсистемы.

Конкретный вид тензора $\alpha_{ij}(\omega)$ зависит от магнитной конфигурации РЗО, т. е. от ориентации вектора \mathbf{G} относительно кристаллографических осей. Не останавливаясь на деталях вычислений, приведем окончательные выражения.

Таблица 2

Классификация компонент тензоров магнитной восприимчивости и электрической поляризации по типам симметрии содержащихся резонансных особенностей.
Учены все собственные однородные магнитные колебания РЗО

Симметрия основного состояния	Симметрия однородных колебаний	Тип магнитных колебаний	Компоненты $\chi_{ij}(\omega)$, имеющие полюс	Компоненты $\alpha_{ij}(\omega)$, имеющие полюс
Γ_1	Γ_1	ОМ	—	—
	Γ_2	АМ+РЗМ	χ_{xx}	—
	Γ_3	ОМ+РЗМ	χ_{yy}	—
	Γ_4	АМ	χ_{zz}	—
	Γ_5	РЗМ	—	—
	Γ_6	—	—	—
	Γ_7	—	—	—
	Γ_8	РЗМ	—	α_{zz}
Γ_2	Γ_{12}	ОМ+АМ+РЗМ	χ_{xx}	—
	Γ_{34}	ОМ+АМ+РЗМ	$\chi_{yy}, \chi_{yz}, \chi_{zz}$	—
	Γ_{56}	РЗМ	—	α_{xx}
	Γ_{78}	РЗМ	—	$\alpha_{yy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zz}$
Γ_4	Γ_{14}	ОМ+АМ	χ_{zz}	—
	Γ_{23}	ОМ+АМ+2РЗМ	$\chi_{xx}, \chi_{xy}, \chi_{yx}$	—
	Γ_{58}	2РЗМ	—	α_{zz}
	Γ_{67}	—	—	—

а) В фазе Γ_1 ($\mathbf{G} \parallel y$) спиновая часть электрической поляризации равна ¹

$$\alpha_{zz}(\omega) = 2M_0\gamma^2\pi_G^2 H_{DC} \bar{C}_{Rz} (\omega^2 - \omega_{R8}^2)^{-1}, \quad (4)$$

где частота РЗМ ω_{R8} в рассматриваемом приближении есть

$$\gamma^{-1}\omega_{R8} = H_{DC},$$

γ — гиромангнитное отношение для ионов Fe^{3+} . Входящие в (4) и (5), (7) средние значения неприводимых векторов R-подсистемы определяются температурой и величиной молекулярного поля, действующего на редкоземельные спины со стороны Fe-подсистемы.

б) В фазе Γ_2 ($\mathbf{G} \parallel z$) спиновая часть тензора ВЧ электрической поляризации имеет вид

$$\alpha_{zz}(\omega) = 2M_0\gamma^2\pi_G^2 [(H_{DF} - H_{eF}\bar{F}_x)\bar{F}_{Rx} + H_{DC}\bar{C}_{Ry}] (\omega_{R78}^2 - \omega^2)^{-1}. \quad (5)$$

Здесь $\bar{F}_x = H_{D1}(H_{eG} - H_{eF})^{-1}$, а частота нечетных колебаний R-подсистемы равна

$$\gamma^{-1}\omega_{R78} = \sqrt{H_{DF}^2 + H_{DC}^2}. \quad (6)$$

В данной фазе резонансные особенности на частоте (6) существуют и в $\alpha_{yy}(\omega)$, и $\alpha_{yz}(\omega)$. Кроме того, на частоте РЗМ ω_{R56} (в рассматриваемом приближении $\omega_{R56} = \omega_{R78}$) полюс имеет компонента электрической поляризации $\alpha_{xx}(\omega)$ (эти компоненты указаны в табл. 2; последний столбец).

¹ Нумерация частот РЗМ соответствует индексу неприводимого представления, по которому преобразуются неприводимые векторы, участвующие в данном типе однородных колебаний (табл. 2).

Однако для них интенсивность поглощения при АФЭР обменно ослаблена по сравнению с поляризацией $E(t) \parallel z$

$$\alpha_{xx}(\omega) \sim \alpha_{yy}(\omega) \sim \frac{H_D}{H_e} \alpha_{zy}(\omega) \sim \left(\frac{H_D}{H_e}\right)^2 \alpha_{zz}(\omega),$$

и эти компоненты $\alpha_{ij}(\omega)$ мы не приводим.

Здесь следует иметь в виду, что указанные оценки получены при выборе термодинамического потенциала W_{mE} в виде (3) и справедливы только для редкоземельных ионов в s -состоянии, например для Gd^{3+} . Для ионов с отличным от нуля орбитальным моментом вклад в $\alpha_{xx}(\omega)$, $\alpha_{yy}(\omega)$, $\alpha_{yz}(\omega)$ будут давать и неучитываемые (3) механизмы (см. ниже), и эти компоненты тензора электрической поляризации в принципе могут иметь такую же величину, что и компонента $\alpha_{zz}(\omega)$.

в) Для фазы $\Gamma_4 (G \parallel x)$ аналогичное рассмотрение дает

$$\alpha_{zz}(\omega) = 2M_0\gamma^2\pi_G^2 (H_{DF} + H'_{eF}\bar{F}_z)\bar{F}_{Rz}(\omega^2 - \omega_{1R58}^2)^{-1}, \quad (7)$$

где $F_z = H_{D1}(H_{eG} - H_{eF})^{-1}$. В принятом нами приближении (3) из двух РЗМ с нечетными однородными колебаниями возбуждается только одна с частотой

$$\gamma^{-1}\mu_{1R58} = H_{DF} + H'_{eF}\bar{F}_z.$$

Как видно из выражений (4), (5) и (7), интенсивность резонансного поглощения электрического поля на электродипольно-активных РЗМ определяется величиной антиферроэлектрических констант. Их значения можно оценить из результатов анализа магнитоэлектрических эффектов на редкоземельных ионах. Здесь необходимо отметить следующее.

При рассмотрении АФЭР с РЗО мы учли только обменные межйонные инварианты (3). Однако из результатов исследований магнитоэлектрических эффектов на примесных редкоземельных ионах [4] следует ожидать, что для ряда РЗО одноионный механизм может дать существенный вклад в $\alpha_{ij}(\omega)$. Поэтому в Приложении мы привели полное выражение для энергии взаимодействия РЗО с электрическим полем. Здесь же укажем некоторые работы, где определены значения магнитоэлектрических констант ряда редкоземельных ионов: Pr^{3+} [5], Gd^{3+} [6, 7], Ce^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} [8]. Они получены из магнитоэлектрических эффектов на примесных ионах, поэтому имеют одноионное происхождение.

2. Особенности экспериментального наблюдения АФЭР в РЗО

Как уже отмечалось, в РЗО кроме двух электродипольноактивных РЗМ существуют две магнитодипольно-активные РЗМ, которые связаны с колебаниями Fe-подсистемы. Фактически из-за того, что колебания ОМ Fe-подсистемы находятся очень высоко $\omega_0 \sim 10^2 \div 10^3 \text{ см}^{-1}$, речь идет о связи РЗМ с АМ Fe-подсистемы. Это обстоятельство и позволяет рассматривать Fe-подсистему в двухподрешеточной модели.

Непосредственным указанием на возможность экспериментального наблюдения АФЭР в РЗО являются эксперименты по индуцированию переменным электрическим полем переходов между магнитными уровнями примесных редкоземельных ионов в нецентросимметричных позициях. Такие переходы наблюдались, например, в работе [5] (см. также обзор [4] и приведенные там ссылки).

Исследования на парамагнитных ионах [4] показывают, что максимальное проявление электрических эффектов наблюдается в тех случаях, когда расщепление кристаллическим полем основного терма свободного иона приводит к орбитально вырожденному терму иона в кристалле. Количественной характеристикой степени примеси орбитальных состояний может служить величина отклонения фактора спектроскопического расщепления иона от g -фактора свободного иона. Значительная величина

отклонения характерна для многих редкоземельных ионов. Поэтому системы с редкоземельными магнитными ионами, по-видимому, наиболее благоприятны для наблюдения АФЭР.

Здесь следует, однако, иметь в виду следующее обстоятельство.

В субмиллиметровом диапазоне длин волн, куда попадают линии резонансного поглощения многих РЗО, магнитный спектр кристаллов, как правило [9-11], вычисляется из спектров коэффициента пропускания образца. При этом, если ВЧ поле с поляризацией электрической компоненты $E \parallel z$ имеет поляризацию магнитного поля $h \parallel y$, то, как видно из табл. 2, например, в фазе Γ_1 одна РЗМ возбуждается магнитной компонентой, а другая — электрической. Таким образом, при экспериментальном возбуждении ВЧ полем магнитных колебаний в РЗО следует иметь в виду, что резонансные особенности будут наблюдаться и в компоненте $\chi_{yy}(\omega)$ тензора магнитной восприимчивости, и в компоненте $\alpha_{xz}(\omega)$ тензора электрической поляризации. Ясно, что однозначное экспериментальное разделение этих особенностей возможно только в том случае, если частоты возбуждаемых РЗМ достаточно разнесены.

Перспективными с точки зрения экспериментального разделения магнито- и электродипольных колебаний РЗО могут оказаться исследования резонансных свойств этих соединений при ориентационных фазовых переходах. Как мы уже отмечали, магнитодипольные РЗМ динамически связаны с Fe-подсистемой и поэтому их частотно-полевая зависимость будет существенно меняться в окрестности фазового перехода. Электродипольные колебания динамически не связаны с Fe-подсистемой, их частота определяется только основным состоянием, и в окрестности фазового перехода они будут меняться слабо.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

Используя табл. 1 и правила перемножения неприводимых представлений группы D_{2h}^{16} , можно получить полное выражение для термодинамического потенциала РЗО, квадратичное по спиновым операторам и линейное по электрическому полю W_{mE}

$$W_{mE} = W_{mE}^{(R-Fe)} + W_{mE}^{(R-R)}.$$

Потенциал $W_{mE}^{(R-Fe)}$ обусловлен межионными взаимодействиями, из которых главными будут обменные и обменно-релятивистские инварианты. $W_{mE}^{(R-R)}$ обязано взаимодействием внутри R-подсистемы. Здесь основными будут слагаемые одноионного происхождения. Ввиду громоздкости, W_{mE} представим в следующем виде:

$$\begin{aligned} W_{mE}^{(R-Fe)} = & E_x \{ FG_R; G_y A_{Rx} \mp G_x A_{Ry}, F_x A_{Ry} \mp F_y A_{Rx}, \\ & G_x G_{Rx} \mp G_x G_{Rz}; F_x G_{Rx}, F_y G_{Ry} \} + E_y \{ FA_R; G_y G_{Rx} \mp G_x G_{Ry}, F_x G_{Ry} \mp F_y G_{Rx}, \\ & G_x A_{Rx} \mp G_x A_{Rz}; F_x A_{Rx}, F_y G_{Ry} \} + E_z \{ GG_R; G_y A_{Rx} \mp G_x A_{Ry}, \\ & F_x G_{Rx} \mp F_x G_{Rz}, F_x A_{Ry} \mp F_y A_{Rz}; G_x G_{Rx}, G_y G_{Ry} \}, \\ W_{mE}^{(R-R)} = & E_x \{ C_R A_R, F_R G_R; G_{Rx} C_{Ry} \mp G_{Ry} C_{Rx}, F_{Rx} A_{Ry} \mp F_{Ry} A_{Rx}; \\ & C_{Rx} A_{Rx}, C_{Ry} A_{Ry}, F_{Rx} G_{Rx}, F_{Ry} G_{Ry} \} + \\ & + E_y \{ C_R G_R, F_R A_R; C_{Ry} A_{Rx} \mp C_{Rx} A_{Ry}, F_{Rx} G_{Ry} \mp F_{Ry} G_{Rx}; \\ & C_{Rx} G_{Rx}, C_{Ry} G_{Ry}, F_{Rx} A_{Rx}, F_{Ry} A_{Rz} \} + \\ & + E_z \{ C_{Rx} A_{Rx} \mp C_{Rx} A_{Rz}, C_{Rz} G_{Ry} \mp C_{Ry} G_{Rz}, \\ & F_{Rx} G_{Rx} \mp F_{Rx} G_{Rz}, F_{Rz} A_{Ry} \mp F_{Ry} A_{Rz} \}. \end{aligned}$$

Здесь в фигурных скобках указаны комбинации компонент неприводимых спиновых операторов, произведения которых с соответствующей компонентой электрического поля являются инвариантом относительно операций группы D_{2h}^{16} .

Первыми выписаны инварианты обменного происхождения. Знак минус отвечает обменно-релятивистским инвариантам. Остальные члены имеют релятивистское происхождение.

Л и т е р а т у р а

- [1] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979. 320 с.
- [2] Барьяхтар В. Г., Витебский И. М., Яблонский Д. А. ЖЭТФ, 1979, т. 76, № 4, с. 1381—1391.
- [3] Яблонский Д. А., Криворучко В. Н. Препринт ДонФТИ-88-1 (138). Донецк, 1988. 8 с; ФНТ, 1988, т. 14, № 6, с. 656—658.
- [4] Ройцин А. Б. УФН, 1971, т. 105, № 4, с. 677—705.
- [5] Williams F. I. B. Proc. Phys. Soc., 1967, vol. 91, N 571, p. 111—123.
- [6] Sakudo T., Vnoki H., Fujii Y. J. Phys. Soc. Jap., 1966, vol. 21, N 12, p. 2739.
- [7] Nepsha V. I., Sherstkov Yu. A., Legkikh N. V., Meilman M. L. Phys. St. Sol., 1969, vol. 35, N 2, p. 627—633.
- [8] Mims W. B. Phys. Rev., 1965, vol. 140, N 2A, p. 531—535.
- [9] Балбашов А. М., Волков А. А., Лебедев С. П. и др. ЖЭТФ, 1985, т. 88, № 3, с. 974—987.
- [10] Балбашов А. М., Во Хань Фук, Лебедев С. П. и др. ЖЭТФ, 1986, т. 90, № 1, с. 299—306.
- [11] Aring K. B., Sievers A. J. J. Appl. Phys., 1970, vol. 41, N 3, p. 1197—1198.

Донецкий физико-технический
институт АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
4 марта 1988 г.
В окончательной редакции
23 мая 1988 г.