

# АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОБОРАТОВ В СУБМИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

*А. М. Кузьменко<sup>a</sup>, А. А. Мухин<sup>a\*</sup>, В. Ю. Иванов<sup>a</sup>,  
А. М. Кадомцева<sup>b</sup>, С. П. Лебедев<sup>a</sup>, Л. Н. Безматерных<sup>c</sup>*

<sup>a</sup> *Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

<sup>b</sup> *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119991, Москва, Россия*

<sup>c</sup> *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 ( $3-20\text{ см}^{-1}$ ). 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  $3-20\text{ см}^{-1}$  при температурах 3–300 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

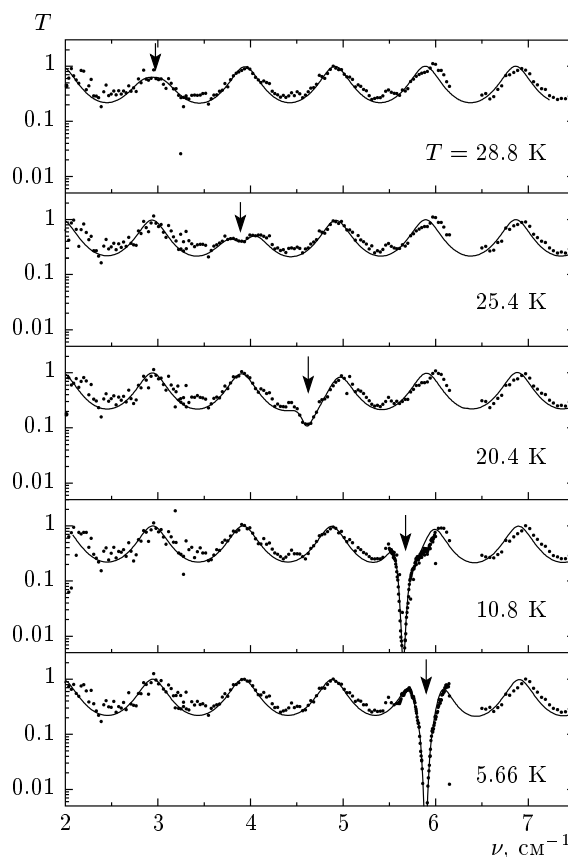


Рис. 1. Эволюция спектров пропускания и высокочастотной АФМР-моды, обозначенной стрелками, в легкоплоскостном  $EuFe_3(VO_3)_4$  в поляризации  $h \parallel b, e \parallel c$ . Точки — эксперимент, линии — теория

таких осцилляций в области антиферромагнитного упорядочения ( $T < T_N = 35-40\text{ К}$ ) 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  $\nu_k$ ,  $\Delta\nu_k$  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  $\epsilon$  (рис. 3) и параметров АФМР-мод (рис. 4, 5).

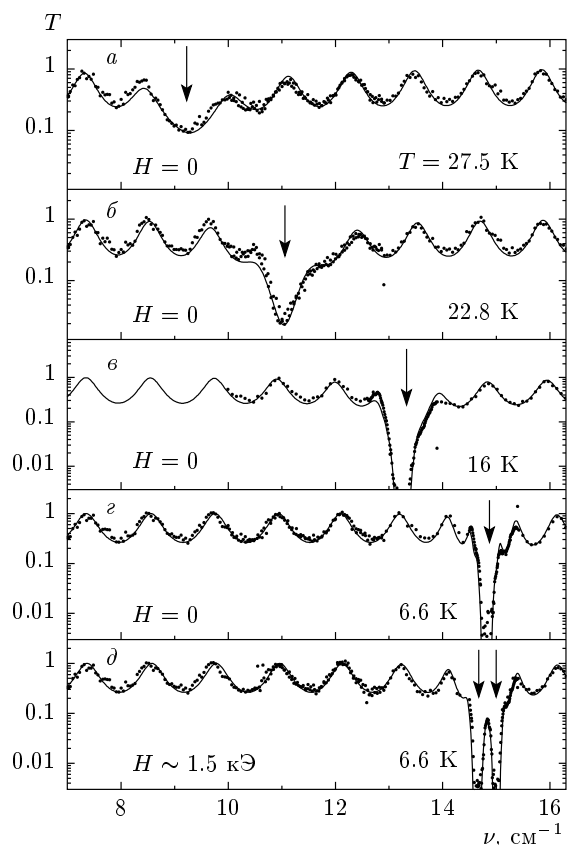


Рис. 2. Спектры пропускания легкоосного  $TbFe_3(BO_3)_4$  в поляризации  $h \parallel b$ ,  $e \parallel c$ , иллюстрирующие температурное поведение АФМР-моды при  $H = 0$  (a–г). Нижний спектр д демонстрирует расщепление резонансной линии в небольшом магнитном поле  $H \parallel c$ . Точки — эксперимент,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

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим сначала диэлектрические свойства. Как видно на рис. 3, на температурных зависимостях действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  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  $\epsilon'_c$  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-

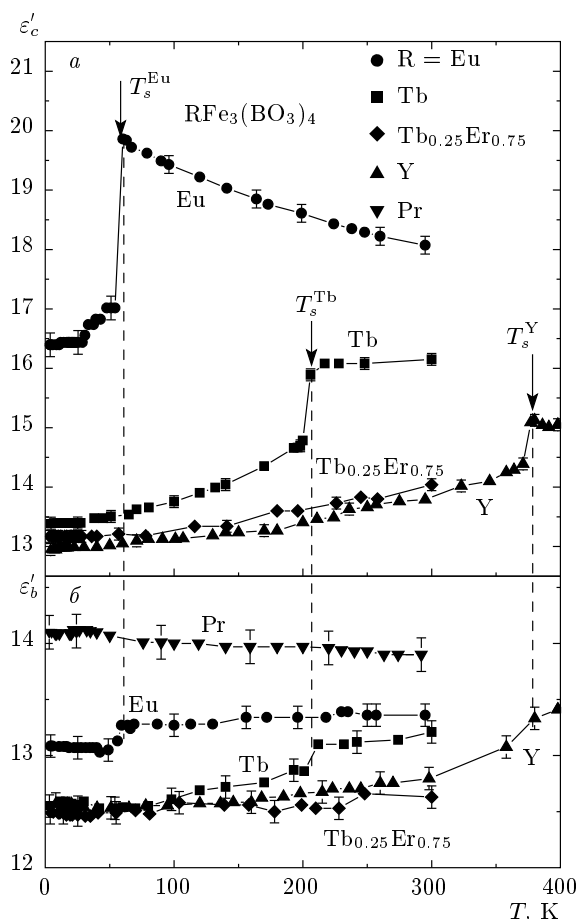
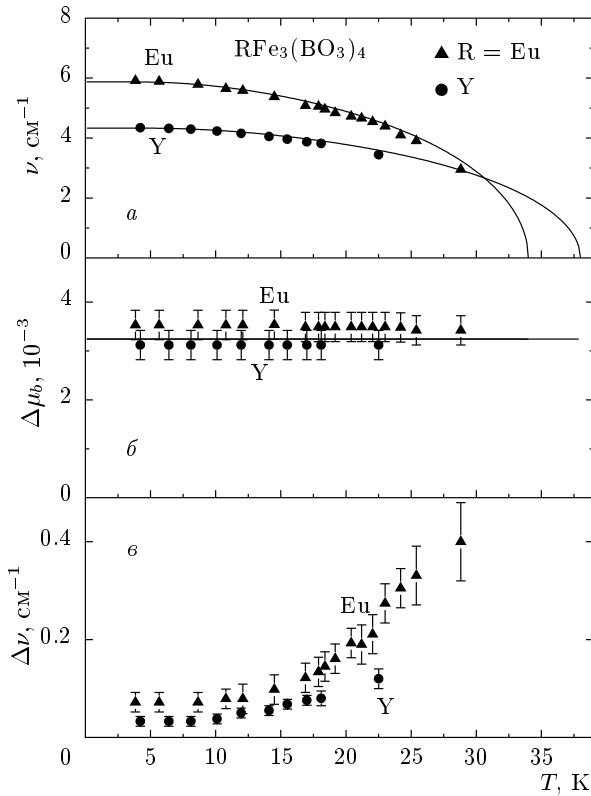


Рис. 3. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости на частоте  $13 \text{ см}^{-1}$  ( $390 \text{ ГГц}$ ) вдоль  $c$ -оси (a) и в перпендикулярном направлении (б) ферроборатов с  $R = Y$ ,  $Eu$ ,  $Pr$ ,  $Tb$ ,  $Tb_{0.25}Er_{0.75}$ . Стрелками указаны температуры 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  $\epsilon'_c$  соответствует низкотемпературной фазе  $P3_121$  уже при  $T \leq 300 \text{ К}$ , 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 ( $2\text{--}16 \text{ см}^{-1}$ ), то она практически отсутствовала или



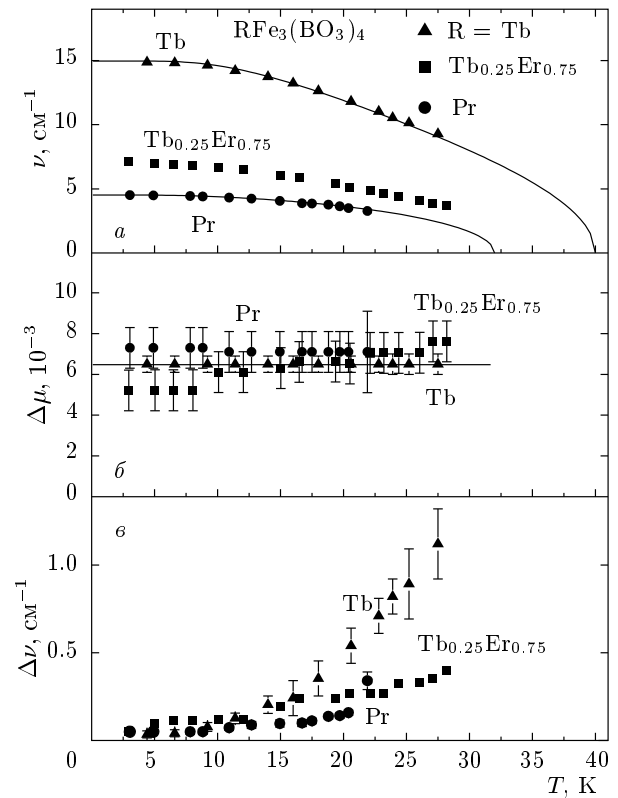
**Рис. 4.** Температурные зависимости резонансных частот  $\nu$ , вкладов мод в магнитную проницаемость  $\Delta\mu_b$  и ширин линий  $\Delta\nu$  высокочастотных АФМР-мод ( $h \parallel b$ ) в легкоплоскостных ферроборатах  $YFe_3(BO_3)_4$  и  $EuFe_3(BO_3)_4$ . Точки — значения, полученные из спектров 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  $\nu$ , 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  $\varphi$  ( $\mathbf{H} \perp \mathbf{L}$ ),  $\chi_{\perp}$  — 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 ( $H_{A6}^{Fe} \ll H_A^{Fe} \ll H_E$ ),  $\gamma$  — 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  $\text{Fe}^{3+}$  (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  $H_{A6}^{\text{Fe}}$ ). 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  $\nu_2$  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  $\nu_2$  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  $\omega_R$  значительно больше частот

АФМР Fe-подсистемы,  $\omega_{\text{Fe}}$ , можно полагать, что динамические переменные R-подсистемы на частотах порядка  $\omega_{\text{Fe}}$  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  $K_{\text{eff}}$ , 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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\nu_2$  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  $\text{Eu}^{3+}$  в энергию анизотропии. Полагая, что этот вклад связан в основном с анизотропией ван-флековской магнитной восприимчивости иона  $\text{Eu}^{3+}$ , для которой, согласно данным [4],  $\chi_{\perp c}^{VV} > \chi_c^{VV}$ , получаем естественное объяснение возрастания эффективной константы анизотропии  $K_{\text{eff}} = K_{\text{Fe}} + (\chi_{\perp c}^{VV} - \chi_c^{VV}) H_{\text{Eu-Fe}}^2$  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  $\nu_2$ , данные по анизотропии магнитной восприимчивости  $\text{EuFe}_3(\text{VO}_3)_4$  [4], а также найденное выше значение  $K_{\text{Fe}}$ , можно определить  $H_{\text{Eu-Fe}} \approx 140$  кЭ. Наблюдаемая температурная зависимость частоты  $\nu_2$  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  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  [12],  $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$  [10, 13, 24] и  $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$  [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  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  основное состояние иона  $\text{Pr}^{3+}$  в кристаллическом поле является синглетом, а энергия следующего возбужденного уровня соответствует  $48 \text{ см}^{-1}$ , 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  $\chi_{\perp}$  и  $H_E$ , близкие к соответствующим параметрам для  $\text{YFe}_3(\text{VO}_3)_4$ . 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  $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$  обнаружено значительное возрастание частоты АФМР-моды (рис. 5а),

которое свидетельствует не только об изменении знака эффективной константы анизотропии  $K_{\text{eff}}$ , но и ее большой величине за счет анизотропного вклада ионов  $\text{Tb}^{3+}$ , поляризованных вдоль их изинговской оси, совпадающей с тригональной осью кристалла. Легкоосный характер магнитного упорядочения в  $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$  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  $\text{Tb}^{3+}$  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  $\Phi_{\text{Tb}}$  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  $\chi_{\perp}$  для  $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ , 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  $\omega_0$  при низкой температуре и значение  $K_{\text{Fe}}$ , 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  $\text{Tb}^{3+}$  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  $\text{Tb}^{3+}$  в эффективную анизотропию даже при их четырехкратном разбавлении. Вклад  $\text{Er}^{3+}$  здесь не очень существен из-за меньшего обменного расщепления, составляющего по данным работы [10] около  $1.9 \text{ см}^{-1}$ .

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  $\Phi_{ME}$ , 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  $\omega_0$  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  $4 \text{ см}^{-1}$  дает  $\Delta\theta_{me} = 0.5^{\circ}-5^{\circ}$  при толщине  $0.5 \text{ мм}$ . 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

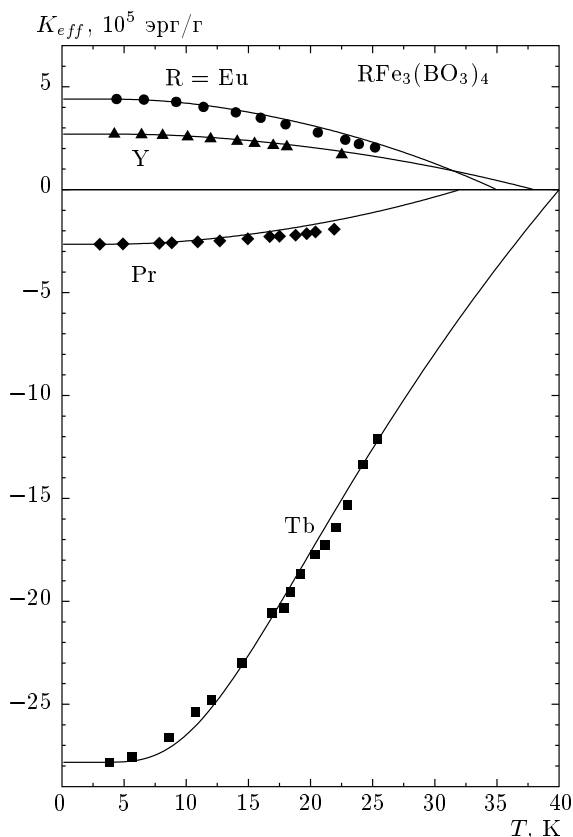


Рис. 6. Температурные зависимости эффективных констант анизотропии легкоплоскостных ( $R = Y, Eu$ ) и легкоосных ( $Pr, Tb$ ) ферроборатов. Точки — значения, полученные из пересчета экспериментальных значений частот АФМР и вкладов, линии — теория

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  $\epsilon'$ , 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).