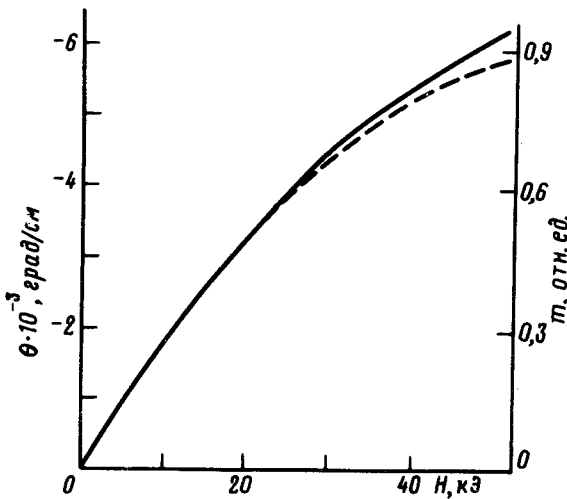


## ПРИРОДА БОЛЬШОЙ МАГНИТООПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КРИСТАЛЛОВ С ИОНАМИ $\text{Fe}^{3+}$

Ю. П. Гайдуков, А. В. Зенков, С. В. Копцик,  
Г. С. Кринчик, А. С. Москвин

Впервые обнаружен и теоретически объяснен несоразмерно большой эффект Фарадея изолированных октаэдрических комплексов  $\text{FeO}_6^{2-}$ . Развитый подход позволяет с единых позиций описать магнитооптическую активность парамагнитных и магнитоупорядоченных кристаллов, в том числе слабых ферромагнетиков.

С целью объяснения природы эффекта Фарадея (ЭФ) в окисных магнитоупорядоченных кристаллах с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , характеризующихся большой величиной магнитооптической активности, экспериментально и теоретически определены вклады, связанные с магнитным моментом ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и с действующими на возбужденные состояния октакомплексов эффективными магнитными полями. Константы магнитооптической активности октакомплексов  $\text{FeO}_6^{2-}$  в парамагнитных и магнитоупорядоченных кристаллах значительно превышают соответствующие константы для  $S$ -ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ . Теоретические расчеты основываются на представлениях о том, что ЭФ обусловлен разрешенными электродипольными переходами с переносом заряда типа  ${}^6A_{1g} - {}^6T_{1u}$ . Аномально большой ЭФ в слабых ферромагнетиках определяется сильными обменно-релятивистскими взаимодействиями типа Дзялошинского–Мория, которые не проявляются в формировании спиновой магнитной структуры.



Измерения ЭФ октакомплексов  $\text{FeO}_6^{2-}$  проводились на монокристалле  $\text{Ca}_3\text{Fe}_{0,15}\text{Ga}_{1,85}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , в котором ионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают только октаэдрические позиции и октакомплексы можно считать практически не взаимодействующими. Оказалось, что ЭФ растет по абсолютной величине при увеличении магнитного поля быстрее, чем намагниченность. Зависимости ЭФ при  $\omega = 3,1$  эВ (сплошная кривая) и намагниченности (пунктирная кривая) от поля при 4,2 К показаны на рис. 1. Следовательно, учитывая гиромагнитный вклад  $C_m m$ , ЭФ можно представить в виде

$$\theta = (C_A + C_m) m + C_H H, \quad (1)$$

где  $H$  — магнитное поле,  $m$  — приведенная намагниченность,  $C_i$  — константы магнитооптической активности. Приведенные к концентрированному кристаллу  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , в котором

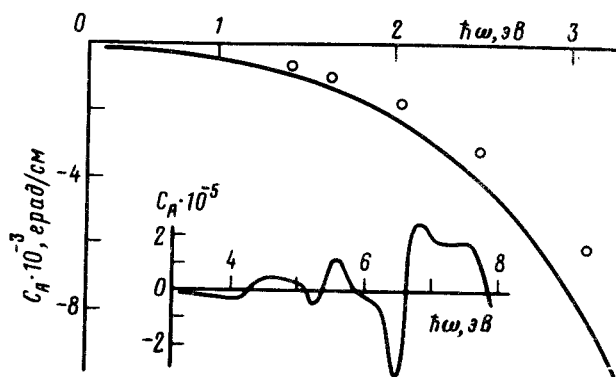
все октапозиции заняты ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , эти константы удовлетворительно аппроксимируются соотношениями

$$C_A = - (4,3 \pm 0,8) \cdot 10^5 \cdot F(\omega, \omega_A) \text{ град/см}, C_H = - (16 \pm 8) F(\omega, \omega_H) \text{ град/см/кЭ},$$

$$F(\omega, \omega_i) = \omega^2 (\omega_i^2 - \omega^2)^2, \quad (2)$$

где  $\omega_A = 5,9$ ,  $\omega_H = 3,5$  эВ,  $C_m = 170 \pm 30$  град/см.

Величина константы  $C_A$  в расчете на один ион более чем на порядок превышает значение  $C_A$  для  $S$ -иона  $\text{Gd}^{3+}$ , являющегося аналогом иона  $\text{Fe}^{3+}$  с точки зрения влияния наиболее сильных разрешенных межконфигурационных переходов на формирование ЭФ. Это обстоятельство тем более удивительно, что частоты межконфигурационных  $3d-4p$ -переходов в ионах  $\text{Fe}^{3+}$  лежат значительно выше по энергии, чем  $4f-5d$ -переходов в ионах  $\text{Gd}^{3+}$ , а величины спин-орбитального расщепления в возбужденных состояниях приблизительно на порядок меньше. Полевой вклад хотя и соответствует по порядку величины ЭФ в диамагнитных веществах, однако знак его необычен и не может быть объяснен на основе классических соображений. Действительно, в соответствии с формулой Беккереля величина ЭФ пропорциональна дисперсии показателя преломления  $dn/d\omega$ . В области частот, меньших частот переходов, определяющих показатель преломления, знак вращения должен быть положительным. Большая величина ЭФ и знак полевого вклада свидетельствуют о сильном влиянии переходов с переносом заряда на формирование магнитооптической активности. На область частот, в которой они расположены, указывают частоты эффективных переходов  $\omega_A$  и  $\omega_H$ .



Для теоретического расчета параметров магнитооптической активности системы невзаимодействующих октакомплексов  $\text{FeO}_6^{2-}$  необходимо знание энергий переходов  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^6T_{1u}$ , соответствующих сил осцилляторов  $f$  и полуширин линий переходов  $\Gamma$ , параметров типа эффективных орбитальных  $g$ -факторов  $g_L$  и констант спин-орбитальной связи  $\lambda$ , определяющих расщепление и смешивание  ${}^6T_{1u}$ -термов с эффективным орбитальным моментом  $L = 1$ . Расчетные энергии  ${}^6T_{1u}$  переходов в ортоферритах хорошо согласуются с  ${}^6A_{1g}$ , что позволяет в результате обработки оптических спектров поглощения одновременно найти и значения параметров  $f$  и  $\Gamma$ . Положение полос с переносом заряда существенно зависит от характера катионного окружения комплексов  $\text{FeO}_6^{2-}$ . В гранате  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  эти полосы сдвинуты по сравнению с ортоферритами на 1,4 эВ в сторону больших энергий. Величины  $g_L$  определяются сравнимым вкладом  $3d$ -электронов и  $2p$ -дырки и могут существенно отличаться (вплоть до смены знака!) от классического значения  $g_L = 1$ . Модельный расчет параметров магнитооптической активности октакомплексов  $\text{FeO}_6^{2-}$  в парамагнитном  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  был проведен с учетом механизмов расщепления и смешивания. На рис. 2. представлены экспериментальные значения и расчетная зависимость  $C_A(\omega)$  в длинноволновой области, на вставке — эта же зависимость непосредственно в области полосы поглощения  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^6T_{1u}$ . Хорошее согласие с экспериментальными значениями  $C_A$  в диапазоне 1,4–3,1 эВ свидетельствуют в пользу примененной на-

ми модели. Вполне удовлетворительное согласие с экспериментом получено и для параметра  $C_H$ .

Расчет магнитооптических констант изолированных парамагнитных комплексов может быть распространен на магнитоупорядоченные кристаллы. Выяснилось, что ЭФ реального антиферромагнитного граната  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  "конструируется" из констант изолированного комплекса с 10% точностью. Более того, расчет вкладов октаэдрической подрешетки  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  дает значения  $C_A$  (1 эВ) = -3000 град/см и  $C_H$  (1 эВ) = -0,5 град/см/кЭ, что удовлетворительно согласуется с известными экспериментальными данными  $C_A = -2500$  град/см и  $C_H = -0,3$  град/см/кЭ. Расчетные значения величины  $d\theta/dH$  (2 эВ) =  $C_A\chi_{\perp} + C_H$  ( $\chi_{\perp}$  — поперечная восприимчивость) для  $\text{YFeO}_3$  (-6 град/см/кЭ) и для  $\text{FeVO}_3$  (-5 град/см/кЭ) также удовлетворительно согласуются с экспериментальными (-3 град/см/кЭ). Отметим, что во всех случаях отрицательный знак  $C_H$  определяется отрицательным знаком эффективного орбитального g-фактора для нижнего по энергии  ${}^6T_{1u}$ -терма.

Для слабых ферромагнетиков  $m \ll 1$  и ферромагнитный вклад  $C_A m$  в ЭФ мал. Для них особую роль играет антиферромагнитный вклад, определяемый анизотропными взаимодействиями в состояниях с переносом заряда, в частности, спин-орбитальным аналогом взаимодействия Дзялошинского—Мория

$$V = \sum_{m,n} \vec{\lambda}(m,n) [\mathbf{L}(m) \times \mathbf{S}(n)], \quad (3)$$

являющимся единственным механизмом, объясняющим природу ЭФ в ромбоэдрических слабых ферромагнетиках. Значение орбитального аналога поля Дзялошинского  $H_D(L) \sim [\vec{\lambda} \times \langle \mathbf{S} \rangle]$ , усредненного по различным  ${}^6T_{1u}$ -термам, можно оценить из соотношения

$$\theta = C_H H_D(L). \quad (4)$$

Эффективное поле  $H_D(L)$  примерно на порядок превышает спиновое поле Дзялошинского  $H_D(S)$ , поскольку определяется более сильным прямым обменом катион-анион, что и объясняет аномально высокую магнитооптическую активность слабых ферромагнетиков. Предварительный анализ спектров эффекта Керра непосредственно в области полос поглощения  ${}^6A_{1g} - {}^6T_{1u}$  подтверждает этот вывод.

В заключение благодарим А.В.Буташина за монокристаллы для исследования, Р.З.Левитина и Ё.И.Соколова — за предоставленную возможность измерения намагниченности.

#### Литература

1. Звездин А.К. и др. Письма в ЖЭТФ, 1983, 37, 331.
2. Лихтенштейн А.И. и др. ФТТ, 1982, 24, 3596.
3. Kahn F.J. et al. Phys. Rev., 1969, 186, 891.
4. Балыкина Е.А. и др. ЖЭТФ, 1987, 93, 1879.

Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию  
16 января 1990 г.