

## ОБНАРУЖЕНИЕ МАГНИТО- И ЭЛЕКТРОДИПОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ОСНОВНОМ МУЛЬТИПЛЕТЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ИОНА В $TmFeO_3$

Г.В.Козлов, А.А.Мухин, А.Ю.Пронин, А.С.Прохоров, В.Железный<sup>1)</sup>,  
Я.Петцельт<sup>1)</sup>

В субмиллиметровых спектрах поглощения и дальних ИК-спектрах отражения ортоферрита  $TmFeO_3$  обнаружены магнито- и электродипольные редкоземельные моды, обусловленные электронными переходами внутри основного мультиплета иона  $Tm^{3+}$ . Определена симметрия и дана классификация наблюдаемых электронных возбуждений.

В ортоферритах ( $RFeO_3$ ) редкоземельные ионы ( $RЗИ - R^{3+}$ ) занимают нецентросимметричные позиции. Это приводит к тому, что уже в пределах основной электронной конфигурации  $RЗИ (4f^n)$  разрешенными оказываются не только магнитодипольные, но и электродипольные электронные переходы, среди которых особый интерес представляют переходы между состояниями внутри основного мультиплета  $RЗИ$ , расщепленного в кристаллическом и обменном полях. В ряде работ (напр.,<sup>1-3</sup>) сообщалось о наблюдении в ортоферритах редкоземельных мод ( $R$ -мод), обусловленных такими переходами. Однако важный вопрос о природе соответствующих переходов (магнитодипольная или электродипольная?) остается открытым. Мы обнаружили на примере ортоферрита  $TmFeO_3$ , что эти переходы являются как магнитодипольными, так и электродипольными и, следовательно, определяют не только магнитные, но и диэлектрические свойства ортоферритов. Нами исследовались образцы  $TmFeO_3$ , выращенные методом бестигельной зонной плавки и вырезанные в виде плоскопараллельных пластин  $a$ -,  $b$ -,  $c$ -срезов. Измерения спектров пропускания выполнены на субмиллиметровом ЛОВ-спектрометре "Эпсилон"<sup>4</sup> в диапазоне частот  $3-33 \text{ см}^{-1}$  при температурах от  $4,2$  до  $300 \text{ К}$ .

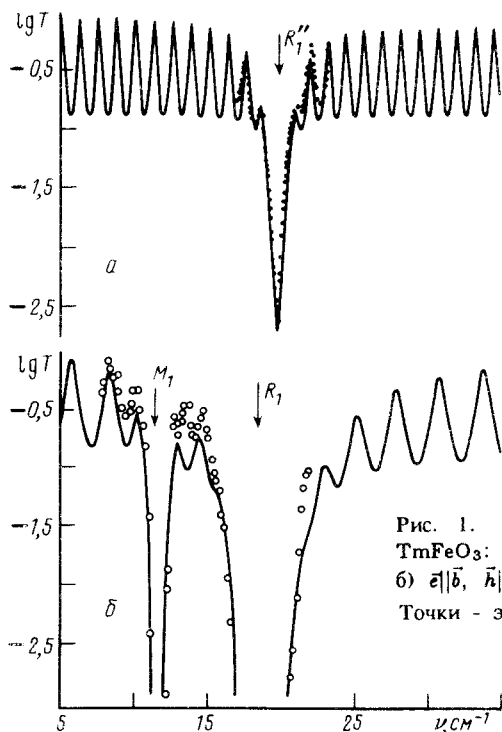


Рис. 1. Спектры пропускания плоскопараллельных образцов  $TmFeO_3$ : а)  $\vec{e}||\vec{a}$ ,  $\vec{h}||\vec{b}$ ,  $T = 11 \text{ К}$  ( $c$ -срез, толщина  $d = 0,803 \text{ мм}$ ), б)  $\vec{e}||\vec{b}$ ,  $\vec{h}||\vec{c}$ ,  $T = 4,2 \text{ К}$  ( $a$ -срез,  $d = 0,279 \text{ мм}$ ). Точки - эксперимент, сплошные линии - теория.

<sup>1)</sup> Институт физики АН ЧСФР, г. Прага

На рис.1 приведены примеры спектров пропускания, в которых на фоне осцилляций, связанных с интерференцией в образце, наблюдаются интенсивные линии поглощения  $M_1, R_1, R_1''$ . Всего в спектрах пропускания мы наблюдали 7 линий поглощения. Две из них достаточно узкие ( $\Delta\nu/\nu \approx 10^{-2}$ ), наблюдаемые во всем интервале температур, являются известными модами АФМР в Fe-подсистеме:  $M_1$  и  $M_2$ . Остальные, более широкие линии поглощения ( $\Delta\nu/\nu \approx 1$ ),  $R_1(\vec{h}||\vec{c}, \vec{e}||\vec{b})$ ,  $R_1'(\vec{h}||\vec{a}, \vec{e}||\vec{b})$ ,  $R_1''(\vec{h}||\vec{b}, \vec{e}||\vec{a})$ ,  $R_2(\vec{h}||\vec{b}, \vec{e}||\vec{c})$ ,  $R_3(\vec{h}||\vec{b}, \vec{e}||\vec{c})$ , которые наблюдаются только при  $T < 100$  К, мы идентифицировали как R-моды (см.ниже).

Спектры отражения измерялись на фурье-спектрометре Bruker IFS 113V, при температурах: 300, 80 и 20 К в диапазоне  $\nu = 10-100$  см $^{-1}$ . Важной особенностью спектров отражения является то, что по форме линии можно сразу сделать качественный вывод о том, связана ли она с магнитодипольным или электродипольным электронным переходом. Этот вывод непосредственно следует из выражения для коэффициента отражения полубесконечной среды<sup>5</sup>, с помощью которого легко убедиться, что для диэлектрической моды он возрастает по мере приближения к ее резонансной частоте снизу и убывает по мере приближения к ней сверху, а для магнитной моды наоборот.

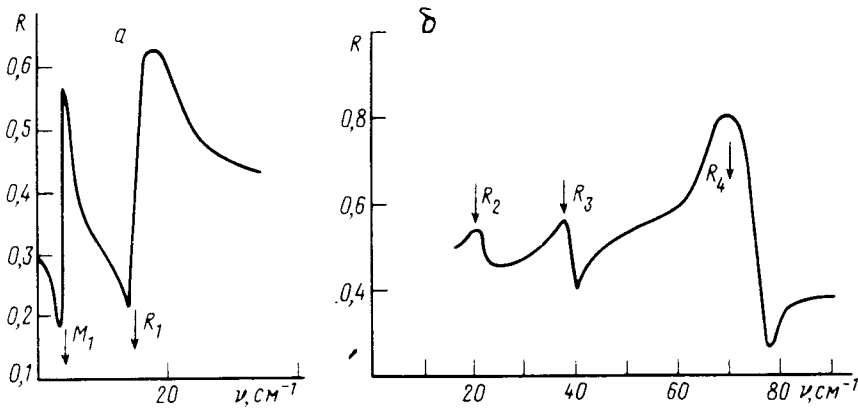


Рис. 2. Спектры отражения плоскопараллельного образца  $TmFeO_3$  при  $T = 20$  К, ( $b$  - срез,  $d = 2,152$  мм): а)  $\vec{e}||\vec{a}, \vec{h}||\vec{c}$ , б)  $\vec{e}||\vec{c}, \vec{h}||\vec{a}$ .

На рис.2 приведены примеры спектров отражения, на которых наблюдаются ряд линий различной формы, причем форма линий  $M_1, R_1$  ( $\vec{h}||\vec{c}, \vec{e}||\vec{a}$ ) сразу указывает на магнитную природу соответствующих мод, а форма линий  $R_2, R_3, R_4$  ( $\vec{h}||\vec{a}, \vec{e}||\vec{c}$ ) - на диэлектрическую природу последних. Для образца  $c$ -среза при  $T = 20$  К на частоте 40 см $^{-1}$  также наблюдались линии  $R_3'$  ( $\vec{h}||\vec{b}, \vec{e}||\vec{a}$ ) и  $R_3''$  ( $\vec{h}||\vec{a}, \vec{e}||\vec{b}$ ), которые в отличие от  $R_3$  были гораздо слабее и имели другую форму, свидетельствующую о магнитной природе соответствующих R-мод. Для идентификации наблюдаемых линий и определения симметрии мод мы провели классификацию электронных возбуждений в кристалле с учетом правил отбора для электронных переходов в ионе  $Tm^{3+}$ . Основной мультиплет  $^3H_6$  некрамерсовского иона  $Tm^{3+}$  расщепляется в низкосимметричном кристаллическом поле ортоферрита на синглеты, которые характеризуются двумя неприводимыми представлениями ( $A_1$  и  $A_2$ ) точечной группы симметрии  $C_S$ , описывающей локальное окружение РЗИ (см.вставку на рис.3).

Матричные элементы между этими состояниями отличны от нуля для следующих компонент магнитного ( $\vec{\mu}$ ) и электрического ( $\vec{d}$ ) дипольного моментов РЗИ <sup>6</sup>

$$\mu_z, d_x, d_y \text{ для } A_1 - A_1 \text{ или } A_2 - A_2 ,$$

$$\mu_x, \mu_y, d_z \text{ для } A_1 - A_2 , \quad (1)$$

где оси  $x, y, z$  совпадают с кристаллографическими осями  $a, b, c$  орторомбического кристалла. В кристалле для классификации возбуждений необходимо учитывать пространственную кристаллическую и магнитную симметрию системы. В  $\text{TmFeO}_3$  при  $T < 100$  К реализуется магнитная конфигурация  $F_x G_z$ , соответствующая неприводимому представлению  $\Gamma_2$  пространственной группы  $D_{2h}^{16} - Pbnm$ , где  $\vec{F}, \vec{G}$  - векторы ферро- и антиферромагнетизма Fe-подсистемы. Симметрию электронных возбуждений также удобно характеризовать с помощью представлений группы  $D_{2h}^{16} - Pbnm$  (см. например, <sup>7,8</sup>). Классификация колебаний и условия их возбуждения для магнитной конфигурации  $\Gamma_2(F_x G_z)$  с учетом различных электронных переходов между состояниями иона  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллическом поле приведены в таблице. Имеется четыре различных типа колебаний, два из которых, относящиеся к приводимым представлениям  $\Gamma_{12}, \Gamma_{34}$ , являются центросимметричными и возбуждаются только магнитным полем и два других  $\Gamma_{56}, \Gamma_{78}$  нецентросимметричными и возбуждаются только электрическим полем (см. также <sup>8</sup>). Компоненты  $\vec{e}$  и  $\vec{h}$ , заключенные в скобки в таблице, возбуждают соответствующие R-моды только при учете перемешивания состояний  $|A_1\rangle$  и  $|A_2\rangle$  за счет R-Fe взаимодействия, которое, как правило, заметно меньше, чем расщепление в кристаллическом поле.

Представления пр.гр. $D_{2h}^{16}$	Моды АФМР Fe-подсист.	R-моды			
		Переход $A_1 - A_2$		Переходы $A_1 - A_1, A_2 - A_2$	
	$\vec{h}$ <sup>7,8</sup>	$\vec{h}$	$\vec{e}$	$\vec{h}$	$\vec{e}$
$\Gamma_{12}$	$h_x$	$h_x$	-	$(h_x)$	-
$\Gamma_{34}$	$h_y, h_z$	$h_y(h_z)$	-	$h_z(h_y)$	-
$\Gamma_{56}$	-	-	$(e_x)$	-	$e_x$
$\Gamma_{78}$	-	-	$e_x(e_y)$	-	$e_y(e_x)$

С учетом изложенного, используя оптические данные <sup>6</sup>, мы интерпретировали наши экспериментальные результаты следующим образом. Линии  $R_1, R'_1, R_1''$  по энергии соответствуют переходу с основного синглета  $E_1(A_1)$  на ближайший возбужденный  $E_2(A_1)$ . При этом условия возбуждения мод  $R'_1(\vec{e}||\vec{b}, \vec{h}||\vec{a})$  и  $R_1''(\vec{e}||\vec{a}, \vec{h}||\vec{b})$ , наблюдаемых в спектрах пропускания согласуются с правилами отбора для электродипольного перехода  $E_1(A_1) - E_2(A_1)$  (1). В результате, согласно таблице, симметрия электродипольной моды  $R'_1$  определяется приводимым представлением  $\Gamma_{78}$ , а  $R_1'' - \Gamma_{56}$ . Условия возбуждения моды  $R_1$  в спектрах отражения ( $\vec{h}||\vec{c}, \vec{e}||\vec{a}$ ) и пропускания ( $\vec{h}||\vec{c}, \vec{e}||\vec{b}$ ) согласуются с правилами отбора одновременно как магнитодипольного, так и электродипольного переходов  $E_1(A_1) - E_2(A_1)$ . При этом форма линий отражения моды  $R_1$  (рис.2а) непосредственно указывает на то, что она обусловлена в основном магнитодипольным переходом, возбуждаемым полем  $\vec{h}||\vec{c}$ , и, следовательно, согласно таблице, имеет симметрию  $\Gamma_{34}$ . Это следует также из того, что интенсивность моды  $R_1$ , наблюдаемой в спектрах пропускания ( $\vec{e}||\vec{b}, \vec{h}||\vec{c}$ ) (рис.1б), гораздо выше, чем для чисто электродипольных мод  $R_1''$  (рис.1а),  $R'_1$ .

Обратимся к остальным линиям. Линия  $R_2$  по энергии соответствует переходу с возбужденного синглета  $E_2(A_1)$  на следующий возбужденный синглет  $E_3(A_2)$ , линии  $R_3, R_3', R_3''$  - с  $E_1(A_1)$  на  $E_3(A_2)$  и линия  $R_4$  - с  $E_1(A_1)$  на  $E_4(A_2)$ . Условия наблюдения линий  $R_2, R_3, R_4$  в спектрах отражения ( $\vec{e}|\vec{c}, \vec{h}|\vec{a}$ ) и пропускания ( $\vec{e}|\vec{c}, \vec{h}|\vec{b}$ ) согласуются с правилами отбора одновременно как электродипольных, так и магнитодипольных переходов. При этом форма линий отражения прямо указывает на то, что они обусловлены в основном электродипольными переходами ( $\vec{e}|\vec{c}$ ) и поэтому в соответствии с таблицей имеют симметрию  $\Gamma_{78}$ . В другой геометрии эксперимента, т.е. когда отсутствует  $e_z$ -компонента электрического поля, в спектрах отражения наблюдаются две слабые моды  $R_3'(\vec{e}|\vec{a}, \vec{h}|\vec{b})$  и  $R_3''(\vec{e}|\vec{b}, \vec{h}|\vec{a})$ , форма линий и условия возбуждения которых соответствует чисто магнитодипольным переходам  $E_1(A_1) - E_3(A_2)$ , симметрии соответственно  $\Gamma_{34}$  и  $\Gamma_{12}$ .

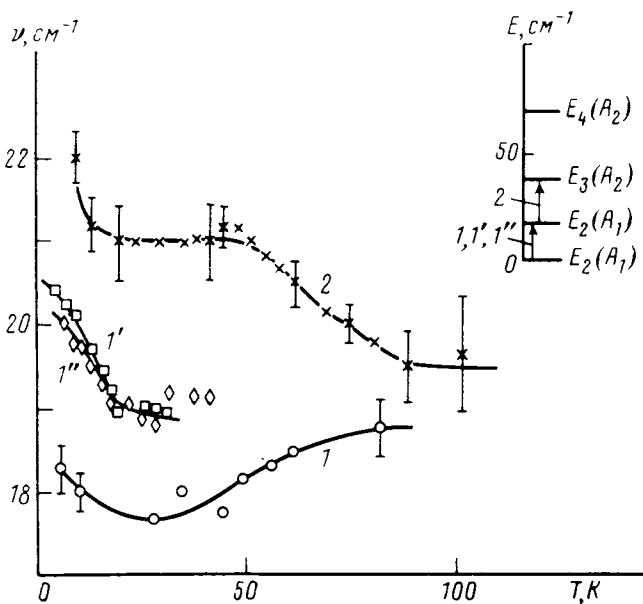


Рис. 3. Зависимость от температуры частот редкоземельных мод  $R_1$  - кривая 1,  $R_1'$  - 1',  $R_1''$  - 1'' и  $R_2$  - 2. На вставке - нижняя часть спектра основного мультиплета иона  $Tm^{3+}$  в  $TmFeO_3$  <sup>6</sup>.

Приведенной идентификации линий полностью соответствуют и температурные зависимости их интенсивностей, которые для линий  $R_1, R_1', R_1''$ ,  $R_3, R_3', R_3''$ ,  $R_4$  возрастает с понижением  $T$ , а для линии  $R_2$  сначала растет, а затем уменьшается.

На рис.1 представлены температурные зависимости частот мод  $R_1, R_1', R_1''$  и  $R_2$ , найденные из спектров пропускания. Отметим, что с понижением  $T$  частоты мод  $R_1, R_1', R_1''$ , соответствующие одному и тому же электронному переходу  $E_1(A_1) - E_2(A_1)$  различаются, что обусловлено различным проявлением R-R и R-Fe взаимодействий для магнито- и электродипольных R-мод.

Благодарим А.М.Балбашова за предоставление монокристаллов  $TmFeO_3$ .

#### Литература

1. Aring K.B., Sievers A.J. J.Appl.Phys., 1970, 41, 1197.
2. Smith B.T., Yamamoto J., Bell E.E. J.Opt.Soc.America, 1975, 65, 605.

3. Балбашов А.М., Волков А.А., Козлов Г.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, 42, 456.
4. Волков А.А., Гончаров Ю.Г., Козлов Г.В. и др. ПТЭ, 1984, 2, 236.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред, М.: Наука, 1985.
6. Malozetoff A.P. J. Phys. Sol., 1971, 326, 1669.
7. Барьяхтар В.Г., Витебский И.М., Яблонский Д.А. ЖЭТФ, 1979, 79, 1381.
8. Яблонский Д.А., Криворучко В.Н. ФТТ, 1988, 30, 3064.

Институт общей физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
4 июля 1990 г.

---