

Особенности поведения интенсивностей компонент крамерсова дублета в $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в поперечной зеемановской геометрии

И.С. Качур, В.С. Курносов, В.Г. Пирятинская, А.В. Еременко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: kurnosov@ilt.kharkov.ua*

И.А. Гудим

*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН
Академгородок 50, г. Красноярск, 660036, Россия*

Статья поступила в редакцию 19 августа 2016 г., опубликована онлайн 24 марта 2017 г.

В области оптического перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ иона Nd^{3+} в легкоплоскостном антиферромагнитном кристалле $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ обнаружена нетривиальная зависимость поляризаций линий поглощения крамерсова дублета $15971\text{--}15978\text{ см}^{-1}$ от внешнего магнитного поля в геометрии поперечного эффекта Зеемана. По полевой зависимости расщепления возбужденного дублета Nd^{3+} определены значения поперечного g -фактора и эффективного поля обменного взаимодействия с магнитной подсистемой Fe^{3+} в этом состоянии. Предложена полуэмпирическая формула, описывающая полевые зависимости интенсивностей поляризованных компонент линий поглощения, соответствующих крамерсову дублету $15971\text{--}15978\text{ см}^{-1}$. Формула, кроме масштабных коэффициентов, содержит в качестве параметров только определенные независимо величины обменных полей основного и возбужденного состояний.

В області оптичного переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ іону Nd^{3+} в легкоплоскостному антиферромагнітному кристалі $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ виявлено нетривіальну залежність поляризацій ліній поглинання крамерсова дублету $15971\text{--}15978\text{ см}^{-1}$ від зовнішнього магнітного поля в геометрії поперечного ефекту Зеемана. З польової залежності розщеплення збудженого дублету Nd^{3+} визначені значення поперечного g -фактора і ефективного поля обмінної взаємодії з магнітною підсистемою Fe^{3+} в цьому стані. Запропоновано напівемпіричну формулу, що описує польові залежності інтенсивностей поляризованих компонент ліній поглинання, що відповідають крамерсову дублету $15971\text{--}15978\text{ см}^{-1}$. Формула, крім масштабних коефіцієнтів, містить в якості параметрів тільки незалежно визначені величини обмінних полів основного і збудженого станів.

PACS: 42.25.Bs Распространение волны, пропускание и поглощение;
42.25.Ja Поляризация;
78.20.Ls Магнитооптические эффекты;
78.40.-q Спектры поглощения и отражения: видимые и ультрафиолетовые.

Ключевые слова: редкоземельный ферроборат, спектры поглощения, поперечный эффект Зеемана.

1. Введение

Изучение редкоземельных ферроборатов с общей формулой $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ (R — редкоземельный элемент) представляет интерес благодаря большому разнообразию магнитных свойств этих кристаллов, что обусловлено присутствием двух типов магнитных ионов [1].

Все представители этого семейства имеют кристаллическую структуру хантита и являются антиферромагнетиками с температурами упорядочения 30–40 К. Магнитное упорядочение в них вызвано обменным взаимодействием в подсистеме ионов железа; в результате f - d взаимодействия с последними редкоземельная подсистема также приобретает отличный от нуля маг-

нитный момент. Основное состояние ${}^6S_{5/2}$ ионов Fe^{3+} предполагает, в первом приближении, отсутствие одно-ионной анизотропии. В подсистеме железа магнитная анизотропия в основном формируется за счет диполь-дипольных взаимодействий и для ромбоэдрической структуры ферроборатов имеет легкоплоскостной характер. Обменное взаимодействие с редкоземельными ионами, как правило, обладающими заметной кристаллографической анизотропией, может существенным образом изменить ситуацию. Среди ферроборатов встречаются как легкоосные, так и легкоплоскостные антиферромагнетики. Существуют также представители семейства ферроборатов, магнитная анизотропия которых изменяет свой тип при понижении температуры. Низкая симметрия кристаллов (в частности, отсутствие центра симметрии) допускает взаимодействие Дзялошинского–Мория, следствием которого, по-видимому, является наблюдение несоразмерных спиральных магнитных структур в некоторых легкоплоскостных ферроборатах. Ряд ферроборатов обнаруживает структурный фазовый переход с понижением симметрии из высокотемпературной фазы $R32$ в низкотемпературную $P3_121$ [2]. Возрастающий интерес к исследованию редкоземельных ферроборатов связан также с обнаружением в них взаимосвязи между магнитным и электрическим упорядочением [3], что дает основание отнести эти кристаллы к классу мультиферроиков.

Для кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ установлено наличие мультиферроэлектрических свойств, в частности большой электрической поляризации, управляемой магнитным полем [4]. Структура ферробората неодима описывается пространственной группой симметрии $R32$ [5], которая сохраняется, по крайней мере, до температуры 2 К [6,7]. Редкоземельный ион занимает позицию с локальной симметрией D_3 . Ниже температуры T_N , которая по различным данным [8–11] находится в интервале 30–33 К, $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ упорядочивается антиферромагнитно с ориентацией магнитных моментов Fe^{3+} и Nd^{3+} в базисной плоскости кристалла [8,9]. Таким образом, возникают три типа эквивалентных магнитных доменов. Ниже температуры $T_{IC} = 13,5$ К соразмерная магнитная структура трансформируется в длиннопериодическую антиферромагнитную спираль, распространяющуюся вдоль оси C_3 [12,13]. В магнитном поле, приложенном в базисной плоскости кристалла, спиральная структура разрушается, и кристалл переходит в «спин-флоп» фазу с вектором антиферромагнетизма, направленным в базисной плоскости перпендикулярно внешнему полю [13]. Этот спин-переориентационный переход протекает как фазовый переход первого рода [10,14,15].

Состояния иона Nd^{3+} в кристаллическом поле симметрии D_3 представляют собой крамерсовы дублеты, которые в дальнейшем (при магнитном упорядочении

кристалла) расщепляются в результате обменного взаимодействия с подсистемой ионов железа. Из спектров оптического поглощения [11,16] определена величина обменного расщепления основного дублета Nd^{3+} , равная $8,8 \text{ см}^{-1}$ при 4,2 К. Спектры оптического поглощения Nd^{3+} в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в широком спектральном диапазоне ($1500\text{--}25000 \text{ см}^{-1}$) при температурах от 4,2 до 300 К подробно изучены в [16]; рассчитаны параметры кристаллического поля и g -факторы состояний Nd^{3+} . Отметим, что исследования спектров оптического поглощения неодимового ферробората в магнитных полях до настоящего времени не проводились.

Ранее при исследовании нами спектров ферробората $\text{Nd}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [17,18] было обнаружено, что в магнитоупорядоченном состоянии направление магнитного момента редкоземельного иона оказывает большое влияние на интенсивности оптических $f\text{--}f$ переходов между компонентами обменно-расщепленных крамерсовых дублетов. Особенно ярко это проявлялось в резких изменениях интенсивностей некоторых линий поглощения при спин-переориентационном фазовом переходе в магнитном поле $\mathbf{H} \perp C_3$.

В настоящей работе сообщается о необычной, на наш взгляд, полевой эволюции поляризаций линий поглощения в спектре $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, связанных с переходами на обменно-расщепленные компоненты крамерсова дублета. Эффект наблюдается в так называемой поперечной зеэмановской геометрии.

Исследования поперечного эффекта Зеэмана в нецентросимметричных одноосных кристаллах отражены в небольшом количестве экспериментальных и теоретических работ [19–24]. Речь, в частности, идет о геометрии эксперимента, в которой спектры поглощения кристалла регистрируются при распространении света вдоль его оптической оси, а внешнее магнитное поле приложено перпендикулярно к ней. Рассматриваются две поляризации света: вдоль и перпендикулярно направлению поля. При вращении кристалла вокруг оптической оси в некоторых случаях может наблюдаться существенная модуляция интенсивностей зеэмановских компонент линий поглощения. Симметричное обоснование этих эффектов содержится в основном в работах [22–24]. Эффект зависит от многих составляющих, влияющих на симметрию электронных волновых функций основного и возбужденного состояний иона, оптические переходы между которыми и наблюдаются в эксперименте. В нашем случае (тригональная симметрия D_3 кристаллического поля в позиции крамерсова иона Nd^{3+}) такая угловая зависимость отсутствует. Точнее, она если и может проявляться, то весьма слабо [22]. Отметим, что наблюдаемые в настоящей работе явления не зависят от ориентации внешнего поля в базисной плоскости исследуемого кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в пределах экспериментальной погрешности.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ выращивались из раствора–расплава по методике, описанной в [25]. Для измерения спектров поглощения использовались образцы в форме плоскопараллельных пластинок толщиной 0,2–0,7 мм, ориентированных перпендикулярно или параллельно кристаллографической оси третьего порядка.

Для исследования спектров поглощения использовался спектральный прибор ДФС-13; регистрация света осуществлялась с помощью линейки светочувствительных диодов, входящей в состав многоканального оптического анализатора. Спектральное разрешение в исследуемой области составляло около $0,5 \text{ см}^{-1}$. Спектры поглощения записывались при распространении света перпендикулярно оси C_3 и направлении вектора E световой волны параллельно (π -спектры) или перпендикулярно оси C_3 (σ -спектры), а также при распространении света вдоль оси C_3 (α -спектры).

Магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом типа катушек Гельмгольца, который вместе с образцом погружался в откачиваемый гелиевый криостат. Измерения в магнитном поле выполнялись при температуре 2 К.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Температурная зависимость и структура спектров поглощения

Основной мультиплет $^4I_{9/2}$ иона Nd^{3+} расщеплен в тригональном поле на 5 крамеровских дублетов, преобразующихся по двузначным неприводимым представлениям $3\Gamma_4 + 2\Gamma_{5,6}$ группы локальной симметрии D_3 . Основным является подуровень Γ_4 . Согласно [16], нижайший возбужденный подуровень симметрии $\Gamma_{5,6}$ обладает энергией $\sim 65 \text{ см}^{-1}$, что при достаточно низких температурах $T \leq T_N$ исключает возможность наблюдать переходы с этого уровня. Участок спектра оптического поглощения, который обсуждается в настоящей работе, относится к электронным переходам из основного состояния на подуровни $4\Gamma_4 + 2\Gamma_{5,6}$ мультиплета $^2H_{11/2}$. Энергии этих подуровней лежат в диапазоне $15800\text{--}16000 \text{ см}^{-1}$ [16]. Все переходы носят электродипольный характер (что подтверждается совпадением α - и σ -спектров) и должны наблюдаться для $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4$ переходов как в σ -, так и в π -поляризациях, а для переходов $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{5,6}$ — только в поляризации σ . Полосы поглощения для переходов в этой группе достаточно слабые, что говорит о большой степени их запрещенности. Участок спектра, приведенный на рис. 1, содержит линии поглощения, соответствующие переходам с основного на три наиболее высокочастотных дублета обсуждаемого мультиплета $^2H_{11/2}$ (полная информация о полевых и температурных особенностях спектров этого мультиплета будет дана в последующей

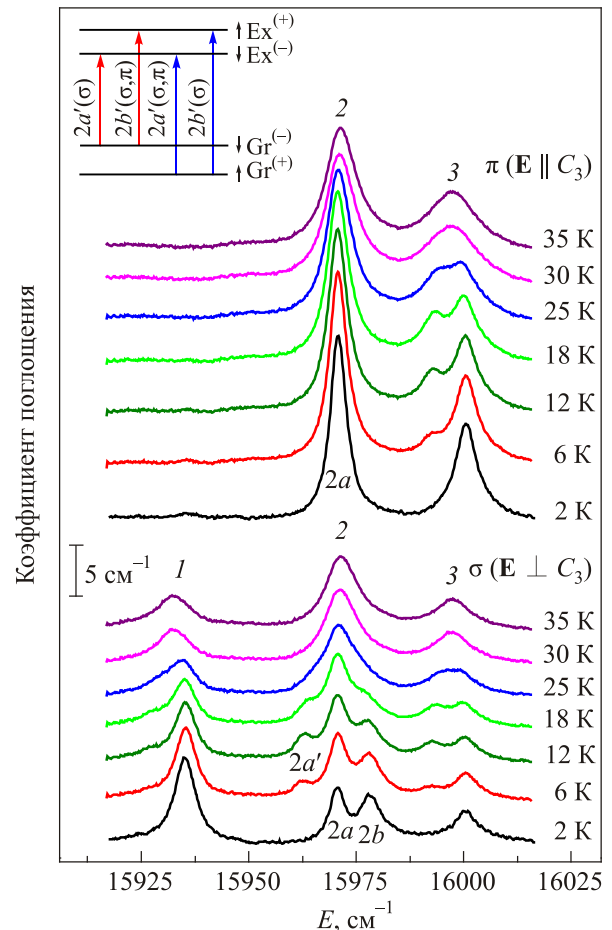


Рис. 1. Спектры поглощения $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области оптического перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ иона Nd^{3+} при различных температурах. На вставке — схема переходов между компонентами расщепления крамерсова дублета «2».

публикации). На рис. 1 они пронумерованы в порядке возрастания их энергии. Согласно классификации [16] и в полном соответствии с ней, выполняются поляризационные правила наблюдения переходов. Симметрия подуровня «1» соответствует представлению $\Gamma_{5,6}$, а подуровней «2» и «3» — Γ_4 (рис. 1).

При переходе кристалла в магнитоупорядоченное состояние ($T_N \approx 30 \text{ К}$) некоторые из дублетов испытывают расщепление (снятие крамерсова вырождения) за счет обменного взаимодействия с магнитной подсистемой ионов Fe^{3+} (см. схему на вставке к рис. 1). В случае линий 1 и 3 заметного расщепления возбужденного состояния не происходит, поэтому ниже T_N появляются лишь переходы с верхней компоненты основного дублета, интенсивность которых уменьшается при понижении температуры. При температуре магнитного упорядочения линия 2 расщепляется на три компоненты. В соответствии с [16] и с нашими данными, обменное расщепление основного состояния равно $8,8 \text{ см}^{-1}$, а состояния «2» — $7,5 \text{ см}^{-1}$. Из-за близости этих значений переходы $2b'$ и $2a$ имеют близкие частоты, поэтому не могут быть разрешены в спектре поглощения (см. схему).

В π -поляризации ниже T_N не наблюдаются переходы $2a'$ и $2b$. Это связано со спецификой расщепления в обменном поле основного и возбужденного дублетов. В легкоплоскостном антиферромагнитном состоянии $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ эффективное обменное поле имеет направление, параллельное базисной плоскости. Выберем это направление в качестве оси квантования. Обычные для эффекта Зеемана поляризационные правила гласят: переход без изменения проекции спина поляризован вдоль направления магнитного поля, а с изменением — перпендикулярно ему. В соответствии с этим, одиночная линия, соответствующая компоненте $2a$ (и совпадающей с ней по частоте $2b'$) может наблюдаться в π -поляризации только в том случае, когда обменное взаимодействие с подсистемой железа в основном и возбужденном состояниях имеет различные знаки, что условно отмечено на вставке рис. 1 направлением стрелок, маркирующих компоненты дублетов. Такого рода «инверсия» обменного расщепления возбужденных дублетов по отношению к основному уже наблюдалась на других мультиплетах Nd^{3+} в ферроборатах [17,18]. Этой же схеме соответствует полевая зависимость интенсивностей поляризованных компонент линий поглощения крамерсова дублета $2a-2b$ в σ -поляризации (см. разд. 3.4.).

Необходимо отметить, что при температуре 2 К, при которой производились измерения в магнитном поле, в спектре присутствуют исключительно переходы с нижней компоненты основного крамерсова дублета.

3.2. Спектры поглощения во внешнем магнитном поле

Исследование спектров в магнитном поле проводилось в поперечной зеемановской геометрии (схема представлена на вставках к рис. 2). Внешнее поле прикладывалось перпендикулярно оси третьего порядка кристалла. Свет же распространялся вдоль оси C_3 и регистрировался в двух поляризациях в базисной плоскости: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{H}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{H}$. В отсутствие магнитного поля спектры для двух направлений \mathbf{E} в базисной плоскости совпадали (рис. 2).

На рис. 2 представлены серии спектров в двух поляризациях в зависимости от напряженности магнитного поля. Видно, что дублеты, соответствующие линиям 1 и 3, не обнаруживают заметного расщепления в поле вплоть до 60 кЭ. Это объясняется тем, что симметрия состояния «1» $\Gamma_{5,6}$ запрещает линейный поперечный зееман-эффект ($g_{\perp} \equiv 0$). А для состояния «3» поперечная компонента g -фактора мала по абсолютной величине ($g_{\perp} = 1,083$), согласно расчетам [16]. Экспе-

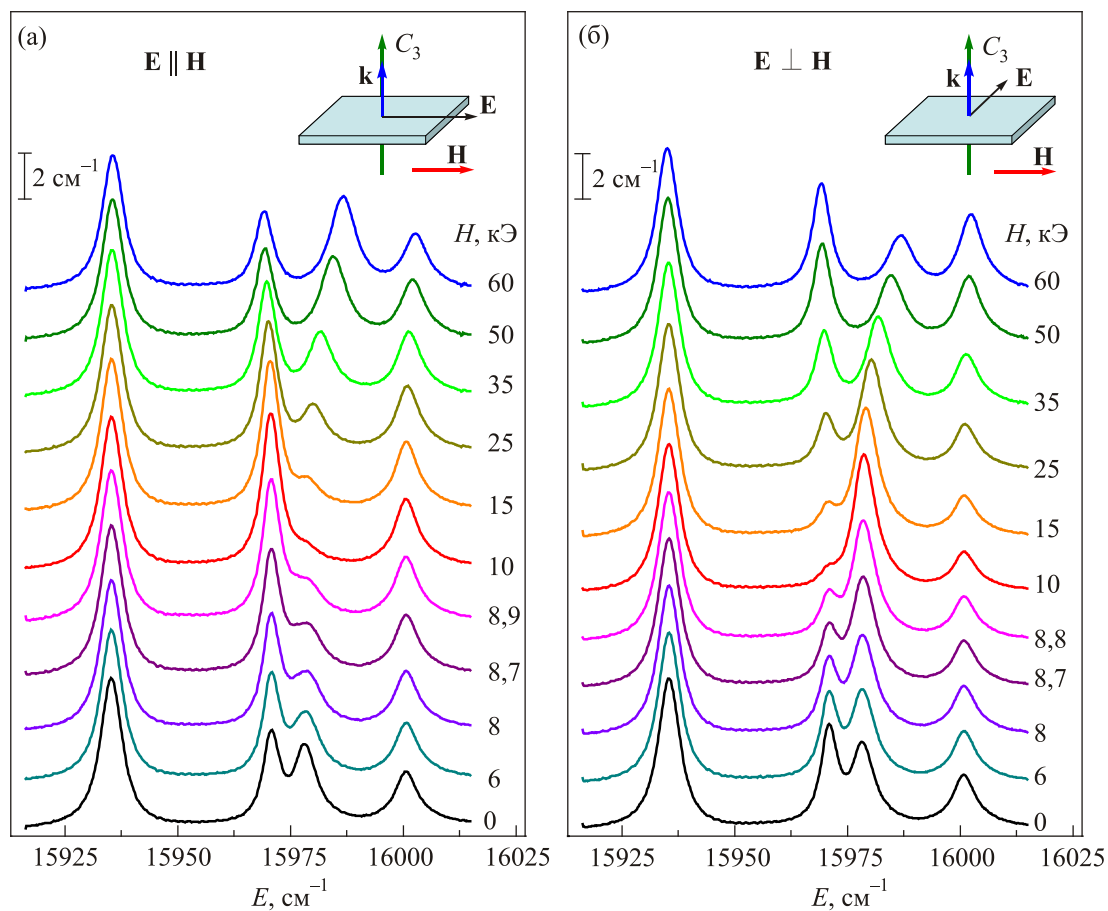


Рис. 2. Спектры поглощения $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \perp C_3$ в двух поляризациях в базисной плоскости кристалла. $T = 2$ К. На вставках — геометрия эксперимента.

риментально же не наблюдается не только расщепление линии 3 во внешнем поле, но даже ее уширение.

Что касается дублета «2», его расщепление изменяется с ростом напряженности внешнего поля нелинейным образом (рис. 3). Согласно [16], этому состоянию соответствует g -фактор с заметной поперечной компонентой $g_{\perp} = 5,259$. Нелинейный характер зависимости $\Delta E(H)$ дублета «2» связан с тем, что ион Nd^{3+} испытывает воздействие суперпозиции двух полей: обменного поля подсистемы железа и внешнего магнитного поля. Несмотря на низкую симметрию кристалла и наличие как минимум 6 подрешеток магнитных моментов Fe^{3+} в антиферромагнитной фазе, нет экспериментальных наблюдений их взаимного скоса в отсутствие магнитного поля. Длиннопериодическая геликоида, возникающая при температурах ниже $T_C = 13,5$ К [12], не должна заметным образом сказываться на локальных взаимодействиях между ближайшими обменно-связанными соседними ионами. Магнитные моменты Nd^{3+} в основном состоянии ориентированы, согласно [12], коллинеарно с магнитными моментами Fe^{3+} . Соответственно, можно предположить, что обменное поле \mathbf{H}_{Fe} на редкоземельных ионах направлено коллинеарно вектору антиферромагнетизма \mathbf{L}_{Fe} железной подсистемы как в основном, так и в возбужденном состоянии. При $H_{\text{sf}} \approx 9$ кЭ кристалл переходит в спин-флоп фазу, при этом \mathbf{L}_{Fe} ориентируется в базисной плоскости перпендикулярно внешнему полю [13]; с этого момента обменное поле, действующее на ион Nd^{3+} , $\mathbf{H}_{\text{Fe}} \perp \mathbf{H}$. Из-за большой величины обменного Fe-Fe взаимодействия ($H_E \sim 700$ кЭ) [26,27] в первом приближении можно пренебречь скосом магнитных моментов железа во всем исследуемом диапазоне полей. Расщепление дублета «2», таким образом, описывается формулой

$$\Delta E = \mu_B g_{\perp} \sqrt{H_{\text{Fe}}^2 + H^2}. \quad (1)$$

На рис. 3 представлена аппроксимация экспериментальных данных $\Delta E(H)$ зависимостью (1). Строго говоря, она применима при $H = 0$ и $H > H_{\text{sf}}$. При $H < H_{\text{sf}}$ необходимо учитывать локальные углы между моментами Fe^{3+} , Nd^{3+} и внешним полем в геликоиде, однако малость H_{sf} по сравнению с H_{Fe} в этом диапазоне значений полей не приводит к наблюдению существенного отклонения экспериментального $\Delta E(H)$ от кривой (1). Из наилучшей подгонки параметров мы определили g -фактор и величину обменного поля для возбужденного состояния «2». По нашим измерениям $g_{\perp} = 5,65$ (что довольно близко к значению 5,259, рассчитанному в [16]) и $H_{\text{Fe}} = 28$ кЭ.

3.3. Зависимости интенсивностей поляризованных компонент от магнитного поля

Как видно на рис. 2, интенсивности линий 1 и 3 очень слабо изменяются с ростом напряженности внешнего поля. В то же время интенсивности обменно-расщепленных компонент дублета «2» демонстрируют существенные изменения. По мере приближения к спин-флоп переходу одна из компонент ослабевает и при H_{sf} практически исчезает, в то время как интенсивность другой компоненты значительно увеличивается. При дальнейшем росте поля (при $H > H_{\text{sf}}$) изменения происходят в обратном направлении. При этом картины изменения интенсивностей, наблюдаемые в поляризациях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{H}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{H}$, зеркально симметричны по отношению друг к другу. Зависимости интегральных интенсивностей поляризованных компонент линий 2a и 2b от напряженности магнитного поля представлены на рис. 4.

Характерной особенностью эффекта «перекачки» интенсивностей является то, что суммарная интенсивность каждой из линий $I(\mathbf{E} \parallel \mathbf{H}) + I(\mathbf{E} \perp \mathbf{H})$ практически не изменяется в зависимости от внешнего поля в спин-флоп фазе (рис. 5). Такой же результат получается при регистрации спектров поглощения при $\mathbf{H} \perp C_3$ в неполяризованном свете.

3.4. Модельное описание полевых зависимостей поляризованных компонент перехода 2

Для построения полуэмпирической модели, описывающей экспериментально наблюдаемую полевую зависимость поляризованных компонент линий поглощения перехода 2, будем исходить из одноионного приближения. То есть будем считать, что оптические свойства кристалла, связанные с обсуждаемыми полосами поглощения, формируются в системе не взаимодействующих между собой редкоземельных центров Nd^{3+} , которые в спин-флоп фазе разделяются на две эквивалентные «антиферромагнитные» подрешетки,

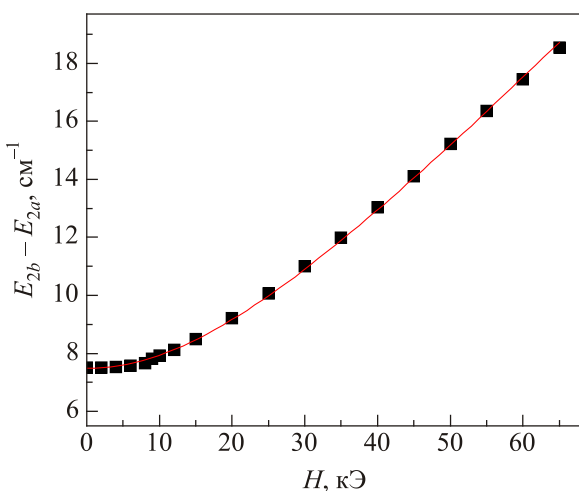


Рис. 3. Зависимость величины расщепления дублета «2» от напряженности внешнего магнитного поля. $\mathbf{H} \perp C_3$, $T = 2$ К. Точки — эксперимент, сплошная линия — аппроксимация зависимостью (1).

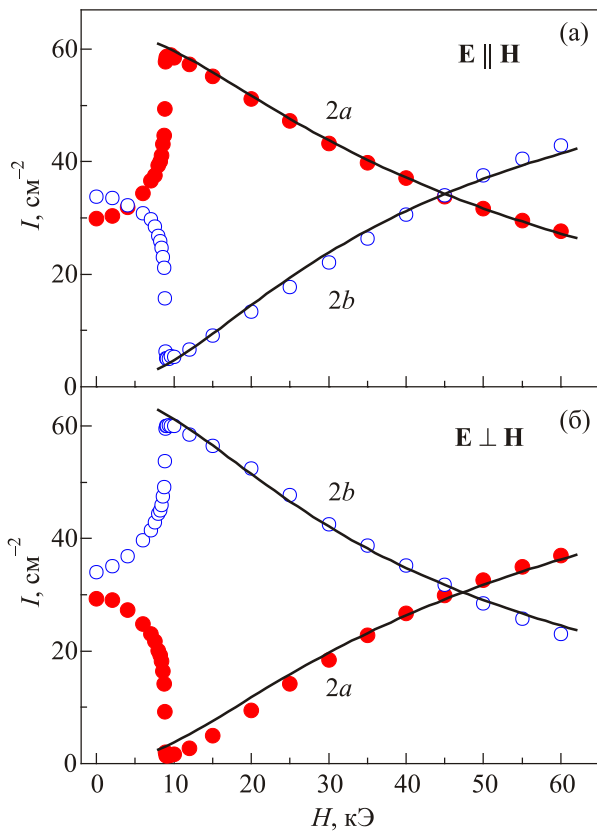


Рис. 4. Зависимости интенсивностей линий 2a и 2b от напряженности магнитного поля $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_3$ в двух поляризациях. Сплошные кривые — аппроксимация соотношениями (5) и (6).

отличающиеся антипараллельным направлением \mathbf{H}_{Fe} . При этом внешнее поле \mathbf{H} для обеих подрешеток одинаково. Направление эффективного поля $\mathbf{H}_{1,2}^{\text{eff}} = \pm \mathbf{H}_{\text{Fe}} + \mathbf{H}$ формирует направление магнитного момента для соответствующего состояния, основного или возбужденного, в обеих подрешетках.

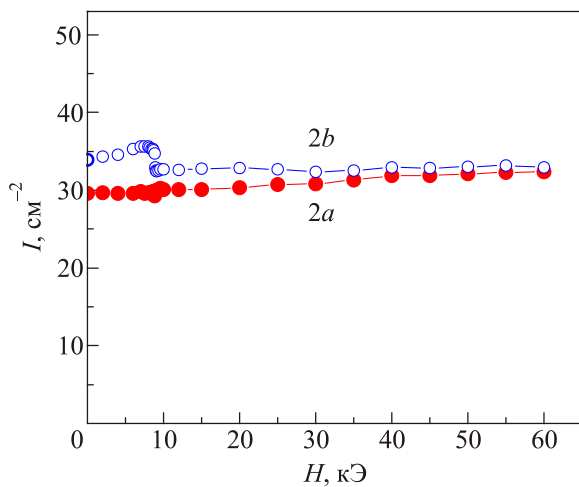


Рис. 5. Зависимости экспериментальных суммарных интенсивностей $I(\mathbf{E} \parallel \mathbf{H}) + I(\mathbf{E} \perp \mathbf{H})$ линий 2a и 2b от напряженности магнитного поля.

Под интенсивностью линии поглощения понимается величина $I = \int_0^\infty k(\omega) d\omega$, где $k(\omega)$ — экспери-

ментально измеряемая спектральная зависимость коэффициента поглощения в контуре полосы (линии). В свою очередь, I пропорциональна силе осциллятора дипольного перехода, с которым связана эта полоса. Вначале определим связь «локальных» оптических параметров каждого из центров с оптическими свойствами кристалла в целом.

Наличие локального эффективного магнитного поля на редкоземельном центре нарушает одноосную симметрию его оптических свойств, приводя к возникновению локальной оси анизотропии поляризуемости в базисной плоскости кристалла. Естественно связать эту ось с направлением магнитного момента. Здесь, однако, кроется главная сложность описания, поскольку в основном и возбужденном состояниях, как было упомянуто выше, величины обменных полей оказываются различными. Мало того, их направления для основного состояния и обсуждаемого состояния «2» противоположны. Однако формально не важно, каким конкретно образом локальная ось будет связана с магнитными моментами в основном и возбужденном состояниях, важно, что эта связь будет одинаковой для двух подрешеток редкоземельных ионов, исходя из симметрии задачи. Локальные оси различных подрешеток будут отклонены от направления \mathbf{H} на угол $\pm\theta$. Этот угол также является функцией внешнего поля. Если характеризовать поглощение для каждой из подрешеток ее «парциальными» коэффициентами поглощения $k_p(\omega)$ и $k_s(\omega)$, где индекс «p» обозначает поляризацию света вдоль локальной оси подрешетки, а s — перпендикулярно ей, то можно показать, что глобальные коэффициенты поглощения для кристалла в целом выразятся через них следующим образом:

$$k_X(\omega) = 2(k_p(\omega)\cos^2\theta + k_s(\omega)\sin^2\theta),$$

$$k_Y(\omega) = 2(k_p(\omega)\sin^2\theta + k_s(\omega)\cos^2\theta). \quad (2)$$

Здесь принято, что внешнее поле \mathbf{H} направлено вдоль оси X лабораторной системы координат, ось Y перпендикулярна \mathbf{H} и оси кристалла \mathbf{C}_3 . Появление множителя «2» в правых частях выражений (2) связано с тем, что каждая из подрешеток имеет вдвое меньшую плотность редкоземельных ионов, чем кристалл в целом. Из (2), в частности, видно, что для вычисления интенсивностей поляризованных компонент полос поглощения кристалла на основании представлений о поведении локальных (подрешеточных) дипольных моментов переходов нужно определить квадраты модулей проекций последних на оси лабораторной системы координат X и Y.

Будем считать, что в силу изотропии g -фактора в базисной плоскости XU кристалла магнитные моменты коллинеарны полному эффективному магнитному полю на ионе, которое складывается из «обменной» и внешней составляющих, перпендикулярных друг другу. Дублетная структура спектра состояний крамерсова иона позволяет описывать его псевдоспиновой переменной $\mu = 1/2$. Представим эту величину в виде классического вектора фиксированной длины, имеющего то же направление, что и магнитный момент, связанный с ней. Рисунок 6 представляет собой схему с изображением направлений угловых моментов основного состояния μ_0 и возбужденного расщепленного дублета состояния «2» μ_a и μ_b для одной из подрешеток. На нем также показаны направления локальных осей, их обозначения и обозначения углов, используемых при вычислениях.

При малой напряженности внешнего поля (рис. 6(a)) все угловые моменты практически коллинеарны, и в локальных осях редкоземельного иона реализуется почти ненарушенная зеемановская геометрия. Переход $\mu_0 \rightarrow \mu_a$ соответствует переходу с изменением проекции углового момента, т.е. зеемановской σ -компоненте, поляризация которой в поперечной геометрии наблюдения перпендикулярна направлению магнитного поля. При этом она близка к направлению оси X . Для второй компоненты $\mu_0 \rightarrow \mu_b$ изменения проекции углового момента нет, и это случай π -компоненты, поляризованной вдоль оси Y . При увеличении напряженности внешнего поля между направлениями моментов в основном и возбужденных состояниях углы изменяются существенно (рис. 6(b)). Для привязки локальной системы координат uv к направлениям угловых моментов состояний «0» и «2» мы использовали биссектрисы углов между моментами $\mu_0-\mu_a$ и $\mu_0-\mu_b$ соответственно.

Переходы $\mu_0 \rightarrow \mu_a$, $\mu_0 \rightarrow \mu_b$ будем в дальнейшем обозначать соответствующими индексами a и b . Дипольные моменты переходов, соответствующие основ-

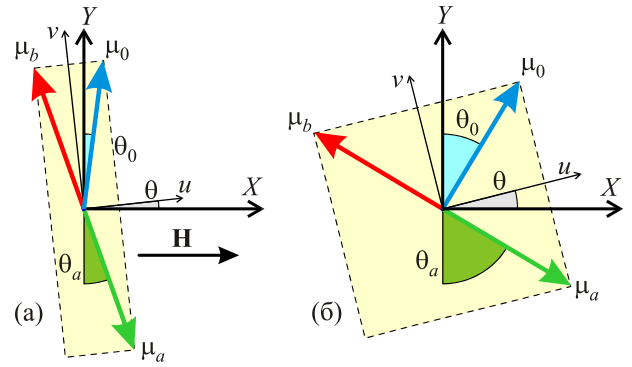


Рис. 6. Взаимное направление угловых моментов основного состояния (μ_0) и компонент возбужденного состояния «2» (μ_a и μ_b), внешнего магнитного поля \mathbf{H} , осей лабораторной системы координат (X, Y) и локальных осей (u, v) .

ным (следующим «зеемановскому» правилу поляризации) компонентам, имеют выражение

$$d_{a,u} = d_a \cos \frac{\theta_a + \theta_0}{2}, \quad d_{b,v} = d_b \cos \frac{\theta_a + \theta_0}{2}. \quad (3)$$

Отклонение от коллинеарности во взаимной ориентации моментов μ_0 и μ_a (μ_b) должно приводить к нарушению строго зеемановских правил отбора по поляризации, т.е. к появлению перпендикулярной компоненты, амплитуда которой нарастает по мере увеличения скоса:

$$d_{a,v} = e^{i\varphi} d_a \sin \frac{\theta_a + \theta_0}{2}, \quad d_{b,u} = e^{i\psi} d_b \sin \frac{\theta_a + \theta_0}{2}. \quad (4)$$

Это предположение носит эмпирический характер, связанный, как будет видно в дальнейшем, с экспериментально наблюдаемым сохранением суммарной интенсивности полос поглощения в двух взаимно перпендикулярных поляризациях. В выражениях (3) и (4) введены фазовые сдвиги между u - и v -поляризациями переходов.

В проекциях на оси лабораторной системы координат дипольные моменты переходов будут иметь следующее представление:

$$d_{a,X} = d_{a,u} \cos \theta - d_{a,v} \sin \theta = d_a \left(\cos \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos \theta - e^{i\varphi} \sin \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin \theta \right),$$

$$d_{a,Y} = d_{a,u} \sin \theta + d_{a,v} \cos \theta = d_a \left(\cos \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin \theta + e^{i\varphi} \sin \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos \theta \right).$$

$$d_{b,X} = d_{b,u} \cos \theta - d_{b,v} \sin \theta = d_b \left(e^{i\psi} \sin \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos \theta - \cos \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin \theta \right),$$

$$d_{b,Y} = d_{b,u} \sin \theta + d_{b,v} \cos \theta = d_b \left(e^{i\psi} \sin \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin \theta + \cos \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos \theta \right).$$

Для интенсивностей переходов получаем

$$\begin{aligned} I_{a,X} &= I_a \left(\cos^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos^2 \theta + \sin^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin^2 \theta - \frac{1}{2} \cos \varphi \sin(\theta_a + \theta_0) \sin 2\theta \right), \\ I_{a,Y} &= I_a \left(\cos^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin^2 \theta + \sin^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \cos \varphi \sin(\theta_a + \theta_0) \sin 2\theta \right), \\ I_{b,X} &= I_b \left(\cos^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin^2 \theta + \sin^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \cos \psi \sin(\theta_a + \theta_0) \sin 2\theta \right), \\ I_{b,Y} &= I_b \left(\cos^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos^2 \theta + \sin^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin^2 \theta + \frac{1}{2} \cos \psi \sin(\theta_a + \theta_0) \sin 2\theta \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Из (5) следует, что сумма интенсивностей X - и Y -компонент для каждого из переходов сохраняется, что с хорошей точностью следует из эксперимента. Также видно, что поведение X - и Y -компонент для двух переходов носит взаимный характер, соответствующий замене X на Y и наоборот. Дальнейшие преобразования связаны с переходом от углов к напряженностям магнитных полей. Обозначим эффективное поле обмена в основном состоянии через $H_{\text{Fe}0}$, а поле для возбужденного дублета через $H_{\text{Fe}2}$. Кроме того, вспомним, что угол θ в выражениях выше связан с углами θ_0 и θ_a соотношением $\theta = (\theta_a - \theta_0)/2$. При этом $\text{tg } \theta_0 = H/H_{\text{Fe}0}$, $\text{tg } \theta_a = H/H_{\text{Fe}2}$.

$$\begin{aligned} I_{a,X} &= I_a \frac{1}{2} \left(\cos^2 \theta_a (1 + \alpha) + \cos^2 \theta_0 (1 - \alpha) \right) = \\ &= I_a \frac{1}{2} \left(\frac{H_{\text{Fe}2}^2 (1 + \alpha)}{H_{\text{Fe}2}^2 + H^2} + \frac{H_{\text{Fe}0}^2 (1 - \alpha)}{H_{\text{Fe}0}^2 + H^2} \right), \\ I_{a,Y} &= I_a \frac{1}{2} \left(\sin^2 \theta_a (1 + \alpha) + \sin^2 \theta_0 (1 - \alpha) \right) = \\ &= I_a \frac{1}{2} \left(\frac{H^2 (1 + \alpha)}{H_{\text{Fe}2}^2 + H^2} + \frac{H^2 (1 - \alpha)}{H_{\text{Fe}0}^2 + H^2} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где параметр $\alpha = \cos \varphi$. Для линии $2b$ получаем аналогично:

$$\begin{aligned} I_{b,X} &= I_b \frac{1}{2} \left(\frac{H^2 (1 - \beta)}{H_{\text{Fe}2}^2 + H^2} + \frac{H^2 (1 + \beta)}{H_{\text{Fe}0}^2 + H^2} \right), \\ I_{b,Y} &= I_b \frac{1}{2} \left(\frac{H_{\text{Fe}2}^2 (1 - \beta)}{H_{\text{Fe}2}^2 + H^2} + \frac{H_{\text{Fe}0}^2 (1 + \beta)}{H_{\text{Fe}0}^2 + H^2} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $\beta = \cos \psi$.

С помощью соотношений (6) и (7) достигается достаточно корректное описание экспериментальных зависимостей с одним и тем же набором параметров для двух поляризаций каждой из компонент a и b крамерсова дублета «2» (см. рис. 4). При этом параметры α и β малы или могут вообще быть положены равными

нулю. Величина обменного поля $H_{\text{Fe}2} = 28$ кЭ возбужденного состояния «2», входящая в (6) и (7), не является подгоночным параметром, она получена независимо из экспериментально наблюдаемой картины расщепления дублета в магнитном поле (см. разд. 3.2.). Значение обменного поля в основном состоянии $H_{\text{Fe}0} = 78,8$ кЭ, также входящее в выражения (6) и (7), получено в [16] из наблюдаемого расщепления основного состояния и расчетного $g_{\perp 0}$. Фактически, подгоночными являются только две амплитуды I_a и I_b .

Из (6) и (7) видно, что роль параметров α и β проявляется в перенормировке весов слагаемых типа

$$\frac{H^2}{H_{\text{Fe}i}^2 + H^2}, \text{ где индекс } i = 0, 2 \text{ нумерует обменные}$$

поля в основном и возбужденном состояниях соответственно. Если эти параметры положить равными нулю, то напряженность магнитного поля, в котором сравниваются интенсивности двух компонент линий $2a$ и $2b$, соответствует среднегеометрическому от обменных полей в основном и возбужденном состояниях $H_{I_X=I_Y} = \sqrt{H_{\text{Fe}0} H_{\text{Fe}2}}$. При этой напряженности внешнего поля $\mu_0 \perp \mu_{a,b}$.

4. Заключение

В представленной работе продемонстрировано необычное поведение поляризованных компонент полос поглощения, связанных с оптическим переходом ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ иона Nd^{3+} в ферроборате $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. В магнитоупорядоченном состоянии дублетные подуровни основного и возбужденного состояний Nd^{3+} расщеплены $f-d$ обменным взаимодействием с подсистемой ионов Fe^{3+} , имеющей упорядочение типа «легкая плоскость». При приложении внешнего магнитного поля $H > 9$ кЭ в этой плоскости создается нетривиальная картина напряженностей и направлений эффективных магнитных полей для различных электронных состояний иона Nd^{3+} . Отражением этой картины и является сложная зависимость интенсивностей поляризованных компонент полос поглощения от внешнего магнитного поля. По нашему мнению, это явление от-

носится к особому случаю поперечного эффекта Зеемана, в котором направления магнитных моментов стартового и конечного уровней электронного перехода не являются коллинеарными между собой и направлением внешнего поля. Причем величина неколлинеарности может варьироваться в известных пределах изменением напряженности внешнего поля.

Построена полуэмпирическая модель, позволившая описать экспериментальные полевые зависимости интенсивностей поляризованных компонент линий поглощения крамерсова дублета 15971–15978 см⁻¹. Модельная формула не содержит подгоночных параметров, кроме масштабных коэффициентов. Параметры обменных полей основного и возбужденного состояний определены независимо.

Авторы выражают благодарность В.В. Еременко, А.В. Малаховскому и В.В. Славину за плодотворное обсуждение и высказанные критические замечания.

1. А.Н. Васильев, Е.А. Попова, *ФНТ* **32**, 968 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 735 (2006)].
2. S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. van Loosdrecht, and T.T.M. Palstra, *Acta Crystallogr. B* **61**, 481 (2005).
3. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Крогов, К.И. Камиллов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров, *ФНТ* **36**, 640 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 511 (2010)].
4. А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова, *Письма в ЖЭТФ* **83**, 600 (2006) [*JETP Lett.* **83**, 509 (2006)].
5. J.A. Campá, C.Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, and C. Ruíz-Valero, *Chem. Mater.* **9**, 237 (1997).
6. D. Fausti, A.A. Nugroho, P.H.M. van Loosdrecht, S.A. Klimin, M.N. Popova, and L.N. Bezmaternykh, *Phys. Rev. B* **74**, 024403 (2006).
7. J.E. Hamann-Borrero, M. Philipp, O. Kataeva, M. v. Zimmermann, J. Geck, R. Klingeler, A. Vasiliev, L. Bezmaternykh, B. Büchner, and C. Hess, *Phys. Rev. B* **82**, 094411 (2010).
8. P. Fisher, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov, L. Keller, M. Janoschek, B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, L. Bezmaternich, V. Temerov, and D. Velikanov, *J. Phys.: Condensed Matter* **18**, 7975 (2006).
9. Е.А. Попова, Н. Трисган, Х. Хесс, Р. Клингелер, Б. Бюхнер, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, А.Н. Васильев, *ЖЭТФ* **132**, 121 (2007) [*JETP* **105**, 105 (2007)].
10. G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych, A.A. Zvyagin, I.A. Gudim, and V.L. Temerov, *Fiz. Niz. Temp.* **37**, 1269 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 1010 (2011)].
11. Е.Р. Chukalina, D.Yu. Kuritsin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, S.A. Kharlamova, and V.L. Temerov, *Phys. Lett. A* **322**, 239 (2004).
12. M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, V. Pomjakushin, M. Meven, V. Petricek, G. Petrakovskii, and L. Bezmaternikh, *Phys. Rev. B* **81**, 094429 (2010).
13. J.E. Hamann-Borrero, S. Partzsch, S. Valencia, C. Mazzoli, J. Herrero-Martin, R. Feyherherm, E. Dudzik, C. Hess, A. Vasiliev, L. Bezmaternykh, B. Büchner, and J. Geck, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 267202 (2012).
14. Д.В. Волков, А.А. Демидов, Н.П. Колмакова, *ЖЭТФ* **131**, 1030 (2007) [*J. Exp. Theor. Phys.* **104**, 897, (2007)].
15. В.А. Бедарев, М.И. Пашенко, Д.Н. Меренков, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, *УФЖ* **57**, 650 (2012) [*Ukr. J. Phys.* **57**, 648 (2012)].
16. M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, E. Antic-Fidancev, E.A. Popova, L.N. Bezmaternykh, and V.L. Temerov, *Phys. Rev. B* **75**, 224435 (2007).
17. A.V. Malakhovskii, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.L. Sukhachev, and V.L. Temerov, *JMMM* **375**, 153 (2015).
18. A.V. Malakhovskii, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, and V.L. Temerov, *Optical Mater.* **52**, 126 (2016).
19. J.A. Detrio, *Phys. Rev.* **185**, 494 (1969).
20. T. Kambara, W.J. Haas, F.H. Spedding, and R.H. Good, *J. Chem. Phys.* **58**, 672 (1973).
21. F.H. Spedding, W.J. Haas, W.L. Sutherland, and C.A. Eckroth, *J. Chem. Phys.* **42**, 981 (1965).
22. B.R. Judd and W.A. Runciman, *Proc. R. Soc. London A* **352**, 91 (1976).
23. B. Briat, *Mol. Phys.* **42**, 347 (1981).
24. C. DeW. Van Siclen, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 497 (1987).
25. L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, and N.A. Stolbovaya, *Crystall. Rep.* **50**, Suppl. 1, S97 (2005).
26. C. Ritter, A. Balaev, A. Vorotynov, G. Petrakovskii, D. Velikanov, V. Temerov, and I. Gudim, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 196227 (2007).
27. А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, *ФТТ* **50**, 77 (2008) [*Phys. Solid State* **50**, 79 (2008)].

Peculiarities of behavior of Kramers doublet components intensities in NdFe₃(BO₃)₄ in the transverse Zeeman geometry

I.S. Kachur, V.S. Kurnosov, V.G. Piryatinskaya, A.V. Yeremenko, and I.A. Gudim

Nontrivial dependence of polarizations of Kramers doublet 15971–15978 cm⁻¹ absorption lines on external magnetic field was found in the range of optical transition ⁴I_{9/2} → ²H_{11/2} of Nd³⁺ ion in easy-plane antiferromagnet NdFe₃(BO₃)₄ in transversal Zeeman effect geometry. Values of transversal g factor and effective field of exchange with Fe³⁺ magnetic subsystem were determined for the excited state of Nd³⁺

from the field dependence of the doublet splitting. Semiempirical equation was proposed for description of the field dependences of intensities of absorption lines polarized components corresponding to the Kramers doublet 15971–15978 cm⁻¹. Excluding scaling coefficients, the equation contains as parameters only the values of exchange fields for ground and excited states that were determined independently.

PACS: 42.25.Bs Wave propagation, transmission and absorption;
42.25.Ja Polarization;
78.20.Ls Magneto-optical effects;
78.40.-q Absorption and reflection spectra: visible and ultraviolet.

Keywords: rare-earth ferroborate, absorption spectra, transversal Zeeman effect.