Письма в ЖЭТФ, том 94, вып. 4, с. 318 – 324 © 2011 г. 25 августа

Эффекты взаимодействия R- и Fe-мод магнитного резонанса в редкоземельных ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$

А. М. Кузьменко[△], *А. А. Мухин*[1)△], *В. Ю. Иванов*[△], *А. М. Кадомцева*[○], *Л. Н. Безматерных*[□]

[△]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия*

[○]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия*

[□]*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 3 июня 2011 г.

В субмиллиметровых спектрах пропускания (0.1–0.6 ТГц) монокристаллов ферроборатов-мультиферроиков $RFe_3(BO_3)_4$ обнаружены резонансные моды, обусловленные магнитными возбуждениями в обменно связанных подсистемах редкоземельных ионов ($R = Nd^{3+}$, Sm^{3+}, Gd^{3+}) и ионов Fe^{3+}. Выявлено сильное взаимодействие спиновых колебаний Fe- и R-подсистем, определяющее поведение мод в зависимости от анизотропии обменного расщепления основного дублета R-иона. Показано, что интенсивности связанных мод (вклады в магнитную проницаемость) сильно зависят от разности g-факторов Fe- и R-ионов, что позволяет определить знак g последних. В частности, заметная интенсивность обменных (Nd) мод в $NdFe_3(BO_3)_4$ обусловлена “усилением” их вклада при $g^{Nd}_{\perp,\parallel} < 0$, тогда как в $GdFe_3(BO_3)_4$ с $g_{Gd} \approx g_{Fe} \approx 2$ происходит компенсация Fe- и Gd-вкладов и обменной (Gd) моды не наблюдается. В $SmFe_3(BO_3)_4$, несмотря на слабое взаимодействие Sm-ионов с магнитным полем, обнаружены резонансные моды, связанные с возбуждением ионов Sm через Fe-подсистему.

1. Введение. Среди различных магнитоэлектрических материалов, активно исследуемых в последнее время [1–4], значительное внимание привлекают редкоземельные ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$, проявляющие интересные магнитные, оптические и мультиферроэлектрические свойства, обусловленные обменным взаимодействием между железной и редкоземельной магнитными подсистемами [5–8]. Они имеют нецентросимметричную тригональную структуру (пространственная группа R32 или $P3_121$) [9–11]. Антиферромагнитное упорядочение ионов Fe^{3+} происходит в них при температуре ниже $T_N \sim 30-40$ К. Спины железа ориентируются либо вдоль тригональной c-оси (легкоосная структура), либо в базисной ab-плоскости (легкоплоскостная структура). В R-подсистеме также индуцируется магнитный порядок за счет R–Fe-обмена, который играет важную роль в стабилизации той или иной магнитной структуры и формировании магнитных и магнитоэлектрических свойств.

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 начали исследовать сравнительно недавно [12–14]. В частности, в ферроборатах Tb, Pr, Eu обнаружено сильное влияние R-ионов на моды антиферромагнитного резонанса (АФМР) Fe-подсистемы [14] в субмиллиметровом диапазоне. Оно проявлялось в дополнительном вкладе в энергию анизотропии (Eu) и смене ее знака (Pr, Tb), что отчетливо отражалось на поведении частот АФМР. При этом последние оставались существенно меньше характерных частот электронных переходов в этих R-ионах. Однако, согласно оптическим данным, расщепления нижних дублетов многих R-ионов в обменном R–Fe-поле ($\Delta_{Nd} = 8.8\,см^{-1}$ [15], $\Delta_{Sm} = 13.2\,см^{-1}$ [16]) попадают в субмиллиметровый диапазон частот и имеют частоты переходов, сравнимые с частотами АФМР Fe-подсистемы (4–15 $см^{-1}$) [13, 14]. Поэтому магниторезонансные свойства этих ферроборатов должны определяться связанными колебаниями спинов Fe- и R-подсистемы, поиску и изучению которых и посвящена данная работа.

2. Эксперимент. Монокристаллы ферроборатов с R = Nd, Sm, Gd, а также замещенные составы на их основе с $R = Nd_{0.4}Y_{0.6}$, $Gd_{0.96}Nd_{0.04}$, $Gd_{0.75}Nd_{0.25}$, $Gd_{0.5}Nd_{0.5}$ были выращены методом кристаллизации из расплава на затравках [17]. Образцы были приготовлены в форме плоскопараллельных пластинок a-среза с поперечными размерами до 1 см и толщиной ~1 мм. Измерения поляризационных спектров пропускания $T(\nu)$ были выполнены с помощью техники квазиоптической ЛОВ-спектроскопии (ЛОВ – лампа обратной волны) [18] в диапазоне частот 3–20 $см^{-1}$ при температурах 3–300 К. В области анти-

[1)]e-mail: mukhin@ran.gpi.ru

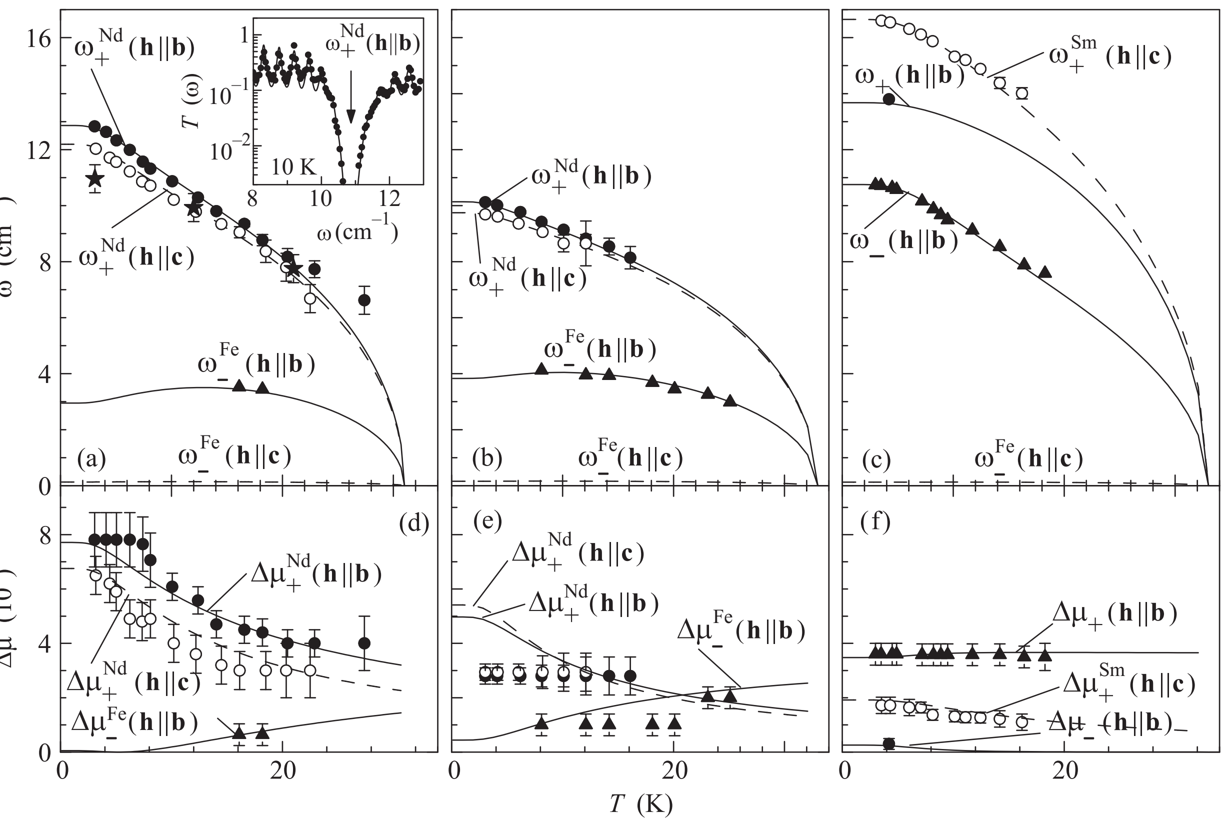

Рис. 1. Температурные зависимости частот (a)–(c) и вкладов в магнитную проницаемость (d)–(f) резонансных мод ($\mathbf{h}\|\mathbf{b}$, $\mathbf{h}\|\mathbf{c}$) в $\mathrm{NdFe_3(BO_3)_4}$ (a), (d), $\mathrm{Nd_{0.4}Y_{0.6}Fe_3(BO_3)_4}$ (b), (e) и $\mathrm{SmFe_3(BO_3)_4}$ (c), (f). Кружки и треугольники – значения, полученные из субмиллиметровых спектров пропускания, звездочки – значения, полученные в работе [10] из спектров рамановского рассеяния, линии – теория. На вставке приведен пример спектра пропускания вблизи моды ω_-^{Nd} ($\mathbf{h}\|\mathbf{b}$), где точки – эксперимент, а линии – моделирование

ферромагнитного упорядочения ($T < T_{\mathrm{N}} = 35{-}40$ K) в спектрах обнаружены резонансные линии (вставка к рис. 1a). Они наблюдались при поляризациях магнитного поля $\mathbf{h}\|\mathbf{b}$ и $\mathbf{h}\|\mathbf{c}$ и были идентифицированы как магнитные возбуждения в Fe- и R-подсистемах (см. ниже). Спектры моделировались с помощью формул Френеля для плоскопараллельного слоя с учетом дисперсии магнитной проницаемости $\mu(\omega) = 1 + \Sigma_k \Delta\mu_k \omega_k^2/(\omega_k^2 - \omega^2 + i\omega\Delta\omega_k)$, где ω_k, $\Delta\omega_k$ и $\Delta\mu_k$ – частота, ширина линии и вклад k-й моды в проницаемость соответственно.

Во всех исследованных составах ниже точки Нееля реализуется легкоплоскостная антиферромагнитная структура. Для $\mathrm{NdFe_3(BO_3)_4}$ резонансные линии наблюдаются как при поляризации $\mathbf{h}\|\mathbf{b}$, так и при $\mathbf{h}\|\mathbf{c}$ (рис. 1a). Это качественно отличается от легкоплоскостных $\mathrm{YFe_3(BO_3)_4}$, $\mathrm{EuFe_3(BO_3)_4}$ [14], где наблюдалась только высокочастотная мода АФМР ионов железа при $\mathbf{h}\|\mathbf{b}$ на частотах 4–6 см$^{-1}$. Появление в $\mathrm{NdFe_3(BO_3)_4}$ двух резонансных линий на частотах ~ 12 см$^{-1}$ при двух разных поляризациях связано, по-видимому, с возбуждениями электронных переходов внутри основного крамерсовского дублета иона $\mathrm{Nd^{3+}}$, расщепленного обменным Nd–Fe-взаимодействием. Однако наблюдаемые частоты заметно превосходят обменное расщепление ~ 8.8 см$^{-1}$, полученное из оптических данных [15]. Кроме того, на частоте ~ 3.5 см$^{-1}$ обнаружены признаки слабой линии при $\mathbf{h}\|\mathbf{b}$, которая может быть идентифицирована как высокочастотная мода АФМР в Fe-подсистеме. Вклад в магнитную проницаемость этой моды значительно меньше наблюдаемого в $\mathrm{YFe_3(BO_3)_4}$ и $\mathrm{EuFe_3(BO_3)_4}$ [14]. Поведение резонансных частот (расталкивание), наряду с перераспределением вкладов (интенсивностей) мод, указывает на сильную связь спиновых колебаний Fe- и Nd-подсистем.

Подтверждением такого характера спиновых возбуждений являются результаты, полученные при разбавлении Nd немагнитным Y в $\mathrm{Nd_{0.4}Y_{0.6}Fe_3(BO_3)_4}$ (рис. 1b). Видно, что при уменьшении концентрации Nd частоты высокочастотных

(Nd) мод при обеих поляризациях уменьшаются и становятся ближе к статическому обменному расщеплению основного дублета Nd^{3+}, а частота АФМР-моды приближается к значению для иттриевого ферробората. Это свидетельствует об уменьшении взаимодействия АФМР- и R-мод при разбавлении. Отметим, что такое разделение мод на редкоземельные и АФМР является весьма условным, поскольку здесь реализуются связанные колебания Fe- и R-спинов, которые будут подробно рассмотрены ниже.

Особенностью $SmFe_3(BO_3)_4$ является то, что ион Sm^{3+} обладает очень маленьким фактором Ланде и дает незначительный вклад в статические магнитные свойства [8], которые оказались сходными с $YFe_3(BO_3)_4$. Тем не менее в субмиллиметровых свойствах роль ионов Sm^{3+} проявилась очень сильно. Резонансные моды обнаружены при обеих поляризациях (рис. 1c). При $\mathbf{h}||\mathbf{c}$, когда обычно возбуждается низкочастотная мода АФМР, лежащая значительно ниже нашего диапазона, мы обнаружили отчетливую моду с частотой $\sim 16.6\,\text{см}^{-1}$ при низких T. Она может быть связана с электронными переходами внутри крамерсовского дублета Sm^{3+}. Тот факт, что ее частота превышает величину обменного расщепления дублета $\Delta_{\text{Sm}} = 13.2\,\text{см}^{-1}$ [16], обусловлен, по-видимому, взаимодействием (расталкиванием) с низколежащей АФМР-модой. Необычным является то, что Sm-мода имеет заметную интенсивность, несмотря на слабое взаимодействие ионов Sm^{3+} с магнитным полем (см. вклад $\Delta\mu_+$ ($\mathbf{h}||\mathbf{c}$) на рис. 1f). Это может быть связано с возбуждением электронных переходов в Sm^{3+} через Fe-подсистему за счет их обменного взаимодействия (см. ниже). При другой поляризации, $\mathbf{h}||\mathbf{b}$, наблюдались две моды, одна из которых (с меньшей частотой) отчетливо проявлялась в широком интервале температур, а другая имела гораздо меньшую интенсивность и проявилась только при низкой температуре. По-видимому, возникновение этих мод обусловлено связанными колебаниями спинов Fe^3+ и Sm^{3+}. Отметим, что для этих мод расталкивание частот проявляется незначительно.

Другими ферроборатами, в которых резонансные свойства проявились неожиданным образом, оказались $GdFe_3(BO_3)_4$ и ряд замещенных составов на его основе. В чистом $GdFe_3(BO_3)_4$ реализуется спонтанный спин-переориентационный переход из легкоплоскостного в одноосное состояние при $T_R \sim 9\,\text{К}$ [19] за счет конкуренции вкладов Fe- и Gd-подсистем в энергию анизотропии. Согласно [13] высокочастотная мода АФМР Fe-подсистемы не превышает в нем $1\,\text{см}^{-1}$ (30 ГГц) и смягчается вблизи T_R. Что касается Gd-подсистемы, то, согласно оценке Gd–Fe-обменного поля ($\sim 70\,\text{кЭ}$) на основе статических свойств [20], ее характерные частоты (расщепления уровней $\sim 6.5\,\text{см}^{-1}$) должны лежать существенно выше и попадать в наш диапазон. Мы предприняли попытку обнаружить Gd-моды в субмиллиметровом диапазоне в $GdFe_3(BO_3)_4$. Однако никаких резонансных возбуждений найдено не было. В то же время для замещенного состава $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ Gd-моды отчетливо проявились наряду с Nd-модами при обеих поляризациях, причем на частотах, значительно превышающих статическое расщепление уровней ионов Gd^{3+} (рис. 2b).

3. Теория и обсуждение результатов. При описании наблюдаемых магниторезонансных свойств ферроборатов будем исходить из неравновесного термодинамического потенциала системы $\Phi = \Phi_{\text{Fe}} + \Phi_{\text{R}}$. Термодинамический потенциал Fe-подсистемы в двухподрешеточном приближении представим в виде [20, 21]

$$\Phi_{\text{Fe}}(\mathbf{M},\mathbf{L}) = \Phi_0(\mathbf{L}) + \frac{1}{2}A\mathbf{M}^2 - M_0\mathbf{M}\mathbf{H} + \frac{1}{2}K_{A2}L_z^2 - \\ -\frac{1}{12}K_{A6}[(L_x+iL_y)^6 + (L_x-iL_y)^6], \quad (1)$$

где $\mathbf{M}$, $\mathbf{L}$ – безразмерные векторы ферро- и антиферромагнетизма соответственно, $A = 2H_EM_0 = M_0^2/\chi_\perp$ – константа изотропного Fe–Fe-обмена, H_E – соответствующее обменное поле, $\chi_\perp$ – поперечная магнитная восприимчивость железа, $K_{A2} > 0$ – константа анизотропии, стабилизирующая легкоплоскостное антиферромагнитное состояние, K_{A6} – константа анизотропии в базисной ab-плоскости ($|K_{A6}| \ll K_{A2}$), $M_0 \approx 3g_{\text{Fe}}S_{\text{Fe}}\mu_{\text{B}}N$ – магнитный момент насыщения Fe-подсистемы, $\Phi_0(\mathbf{L})$ – обменная часть термодинамического потенциала, определяющая величину $\mathbf{L}$.

Будем описывать R-подсистему в однодублетном приближении с помощью эффективного спин-гамильтониана [22]

$$H_{\text{R}}^{(1,2)} = -\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{1,2}\mathbf{h}_{\text{eff}\,1,2} \equiv -\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{1,2}(\hat{\mu}\mathbf{H} + \hat{a}\mathbf{M} \pm \hat{b}\mathbf{L}), \quad (2)$$

где $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{1,2}$ – матрицы Паули основного дублета для R-ионов в подрешетках 1 и 2, $\mathbf{h}_{\text{eff}\,1,2}$ – соответствующее эффективное поле [6, 20, 21], в котором магнитный момент $\hat{\mu} = \frac{1}{2}\hat{g}\mu_{\text{B}}$ определяется g-тензором дублета ($g_{xx} = g_{yy} \equiv g_\perp$, $g_{zz} \equiv g_\|$), $\hat{a}$ и $\hat{b}$ – диагональные матрицы R–Fe-обменов ($a_{xx} = a_{yy} \equiv a_\perp$, $a_{zz} \equiv a_\|$; $b_{xx} = b_{yy} \equiv b_\perp$, $b_{zz} \equiv b_\|$). В приближении ближайших соседей $\hat{a} = \hat{b}$. В качестве динамических переменных R-подсистемы будем рассматривать средние значения матриц Паули, $\boldsymbol{\sigma}_{1,2} \equiv \langle\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{1,2}\rangle$, или их линейные

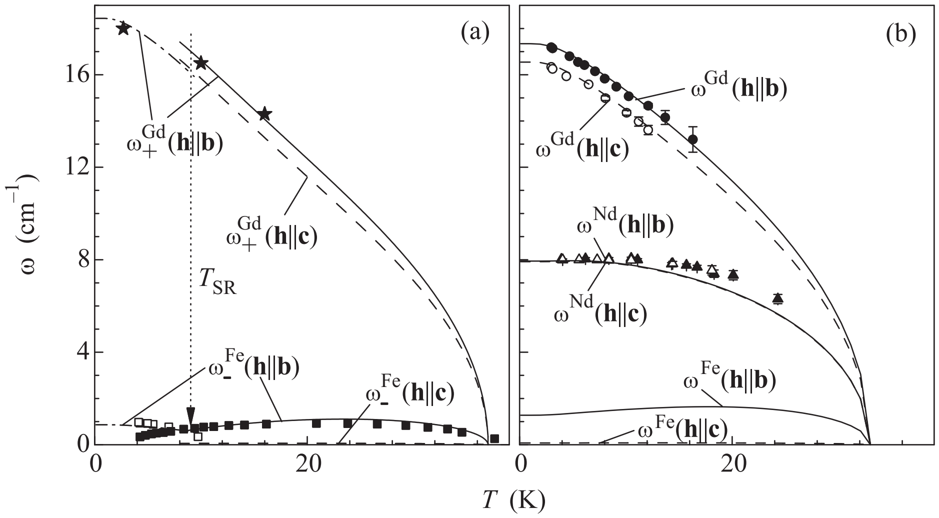

Рис. 2. Температурные зависимости резонансных частот в ферроборате $GdFe_3(BO_3)_4$ (a) и $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ (b). Символы – эксперимент, линии – теория (звездочки (a) – данные по рамановскому рассеянию [10], квадраты (a) – данные по АФМР [12, 13], кружки и треугольники (b) – данная работа). Стрелкой указана температура спиновой переориентации T_{SR}

комбинации, $\mathbf{m} = (\boldsymbol{\sigma}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2)/2$, $\mathbf{l} = (\boldsymbol{\sigma}_1 - \boldsymbol{\sigma}_2)/2$. Редкоземельную часть термодинамического потенциала, обусловленную основным дублетом, представим в виде (приближение молекулярного поля) [22]

$$\Phi_{\rm R} = N[-\mathbf{m}(\hat{\mu}\mathbf{H} + \hat{a}\mathbf{M}) - \mathbf{l}\hat{b}\mathbf{L} - \frac{1}{2}k_{\rm B}T\sum_{i=1,2} S(\sigma_i)], \quad (3)$$

где $S(\sigma) = \ln 2 - \frac{1}{2}(1+\sigma)\ln(1+\sigma) - \frac{1}{2}(1-\sigma)\ln(1-\sigma)$ – энтропия двухуровневой системы, N – число R-ионов. Вклад возбужденных состояний R-иона можно учесть путем перенормировки $\Phi_{\rm Fe}$. Равновесное состояние системы определяется из условия минимума Φ. При $\mathbf{H} = 0$, когда $\mathbf{M} = \mathbf{m} = 0$, равновесное значение $\mathbf{l} = (\mathbf{L}/L)\mathrm{th}(|\hat{b}\mathbf{L}|/k_{\rm B}T)$ однозначно связано с $\mathbf{L}$. Динамику Fe- и R-подсистем будем описывать на основе уравнений Ландау–Лифшица [23]:

$$\begin{aligned}(M_0/\gamma_{\rm Fe})\dot{\mathbf{M}} &= [\mathbf{M}\boldsymbol{\Phi}_{\mathbf{M}}] + [\mathbf{L}\boldsymbol{\Phi}_{\mathbf{L}}],\\ (M_0/\gamma_{\rm Fe})\dot{\mathbf{L}} &= [\mathbf{M}\boldsymbol{\Phi}_{\mathbf{L}}] + [\mathbf{L}\boldsymbol{\Phi}_{\mathbf{M}}],\\ (m_0/\gamma)\dot{\mathbf{m}} &= [\mathbf{m}\boldsymbol{\Phi}_{\mathbf{m}}] + [\mathbf{l}\boldsymbol{\Phi}_{\mathbf{l}}],\\ (m_0/\gamma)\dot{\mathbf{l}} &= [\mathbf{m}\boldsymbol{\Phi}_{\mathbf{l}}] + [\mathbf{l}\boldsymbol{\Phi}_{\mathbf{m}}],\end{aligned} \quad (4)$$

где $\boldsymbol{\Phi}_{\mathbf{M}} = \partial\Phi/\partial\mathbf{M}$, и т.д., $m_0 = \mu_{\rm B}N$, $\gamma_{\rm Fe} = g_{\rm Fe}\mu_{\rm B}/\hbar$, $\gamma = 2\mu_{\rm B}/\hbar$. Рассмотрим спиновые колебания системы в легкоплоскостном состоянии $\mathbf{L} \perp \mathbf{c}$, полагая для определенности $\mathbf{L} = (L_x, 0, 0)$, $\mathbf{l} = (l_x, 0, 0)$, стабилизируемом при $K_{A6} > 0$. Линеаризованные уравнения движения разделяются на две группы, соответствующие модам разной симметрии: I (ΔM_z, Δm_z, ΔL_y, Δl_y) и II (ΔM_y, Δm_y, ΔL_z, Δl_z), возбуждаемым переменным магнитным полем $\mathbf{h}\|\mathbf{c}$ (z) и $\mathbf{h}\|\mathbf{b}$ (y) соответственно. Для каждой симметрии колебаний имеются по две резонансные моды, частоты которых можно представить в виде .

$$\omega_\pm^2(\mathrm{I,II}) = \frac{1}{2}B_{\mathrm{I,II}} \pm \frac{1}{2}\sqrt{B_{\mathrm{I,II}}^2 - 4C_{\mathrm{I,II}}}, \quad (5)$$

где $B_{\rm I,II} = (\omega_{A6,A2} + \omega_{\rm R}\eta)(\omega_E + \omega_{\rm R}\eta) + 2\omega_{\rm R}\omega_{{\rm R}\|}\eta + \omega_{\rm R}^2$, $C_{\rm I,II} = \omega_{\rm R}\omega_{A6,A2}[\omega_{E,A2}\omega_{\rm R} + \eta(\omega_{\rm R}^2 - \omega_{{\rm R}\|}^2)]$, $\omega_E = \gamma_{\rm Fe}(A + K_{A6}L_x^4)L_x/M_0$, $\omega_{A2} = \gamma_{\rm Fe}(K_{A2} + K_{A6}L_x^4)L_x/M_0$, $\omega_{A6} = 6\gamma_{\rm Fe}L_x^5K_{A6}/M_0$, $\omega_{{\rm R},{\rm R}\|} = \gamma L_x b_{\perp,\|}/\mu_{\rm B} = 2L_x b_{\perp,\|}/\hbar$, $\eta = \gamma_{\rm Fe}m_0 l_x/\gamma M_0 L_x$, $l_x = \mathrm{th}(L_x b_\perp/k_{\rm B}T)$. Каждая пара частот $\omega_\pm$ представляет собой моды связанных спиновых колебаний Fe- и R-ионов, которые при разбавлении R-подсистемы превращаются, соответственно, в собственные моды АФМР Fe-подсистемы $\sqrt{\omega_{A2,A6}\omega_E}$ и R-моды, определяемые расщеплением дублета статическим обменным полем, $\omega_{\rm R} = 2L_x b_\perp/\hbar$. При этом вклады резонансных мод I и II в соответствующие компоненты высокочастотной магнитной проницаемости равны:

$$\Delta\mu_\pm(\mathrm{I,II}) = \Delta\mu^{\rm Fe}f_\pm^{\rm Fe}(\mathrm{I,II}) + \Delta\mu_{\|,\perp}^{\rm R}f_\pm^{\rm R}(\mathrm{I,II}), \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned}f_\pm^{\rm Fe}(\mathrm{I}) &= \{\pm\omega_{A6}\omega_E \mp \alpha\omega_\mp^2[(1+\tilde{g}_\|\eta)^2 + \\ &+2\eta\tilde{g}_\|(\omega_{{\rm R}\|}/\omega_{\rm R} - 1)]\}/(\omega_+^2 - \omega_-^2),\\ f_\pm^{\rm R}(\mathrm{I}) &= [\pm(1-\tilde{g}_\|^{-1})^2\omega_{\rm R}^2 \mp \alpha\omega_\mp^2]/(\omega_+^2 - \omega_-^2),\\ \alpha &= 1/[1 + \eta(\omega_{\rm R}^2 - \omega_{{\rm R}\|}^2)/\omega_E\omega_{\rm R}] \approx 1\end{aligned}$$

для мод I ($\mathbf{h}||\mathbf{c}$) и

$$f_{\pm}^{\rm Fe}({\rm II}) = [\pm\omega_{A2}\omega_E \mp (1+\tilde{g}_\perp\eta)^2\omega_\mp^2]/(\omega_+^2-\omega_-^2),$$

$$f_{\pm}^{\rm R}({\rm II}) = [\mp\omega_\mp^2 \pm (1-\tilde{g}_\perp^{-1})^2\omega_{\rm R}^2 \pm \pm 2\tilde{g}_\perp^{-1}\omega_{\rm R}(\omega_{\rm R}-\omega_{{\rm R}\parallel})]/(\omega_+^2-\omega_-^2)$$

для мод II ($\mathbf{h}||\mathbf{b}$), а

$$\Delta\mu^{\rm Fe} \equiv 4\pi\chi_\perp = 4\pi\gamma_{\rm Fe}M_0L_x/\omega_E,$$

$$\Delta\mu_{\parallel,\perp}^{\rm R} \equiv 4\pi\chi_{\parallel,\perp}^{\rm R} = 4\pi\gamma m_0 l_x g_{\parallel,\perp}^2/4\omega_{\rm R},$$

$$\tilde{g}_{\parallel,\perp} = \gamma g_{\parallel,\perp}/2\gamma_{\rm Fe} = g_{\parallel,\perp}/g_{\rm Fe}.$$

В проведенном анализе мы не учитывали магнитоэлектрические взаимодействия, которые определяют также и возбуждение мод в электрическом поле [14], поскольку их вклад в диэлектрическую (магнитоэлектрическую) восприимчивость оказался малым для мод, наблюдаемых в исследованном диапазоне. Используя формулы (5) и (6), мы провели анализ и численное моделирование наблюдаемых резонансных мод (см. линии на рис. 1, 2). Рассмотрим подробнее конкретные ферробораты.

Ферроборат $\mathbf{NdFe_3(BO_3)_4}$. Как видно из рис. 1a, моды одной и той же симметрии заметно различаются по частоте, что позволяет приближенно ($B^2 \ll 4C$) представить их частоты и вклады в виде:

моды I ($\mathbf{h}||\mathbf{c}$)

$$\omega_+^2 \equiv (\omega_+^{\rm Nd})^2 \approx \omega_{\rm R}^2 + \omega_E\omega_{\rm R}\eta + 2\omega_{\rm R}\omega_{{\rm R}\parallel}\eta,$$
$$\omega_-^2 \equiv (\omega_-^{\rm Fe})^2 \approx \omega_E\omega_{A6}\omega_{\rm R}^2/\omega_+^2, \qquad (7а)$$

$$\Delta\mu_+ \equiv \Delta\mu_+^{\rm Nd} \approx \Delta\mu_\parallel^{\rm R}(1-\tilde{g}_\parallel^{-1})^2\omega_{\rm R}^2/\omega_+^2,$$
$$\Delta\mu_- \equiv \Delta\mu_-^{\rm Fe} \approx \Delta\mu^{\rm Fe}(1+\eta\tilde{g}_\parallel)^2 + \Delta\mu_\perp^{\rm R} - \Delta\mu_+, \qquad (7б)$$

и моды II ($\mathbf{h}||\mathbf{b}$)

$$\omega_+^2 \equiv (\omega_+^{\rm Nd})^2 \approx \omega_{\rm R}^2 + \omega_E\omega_{A2} + \omega_E\omega_{\rm R}\eta + 2\omega_{\rm R}\omega_{{\rm R}\parallel}\eta,$$
$$\omega_-^2 \equiv (\omega_-^{\rm Fe})^2 \approx \omega_E[\omega_{A2} - \eta(\omega_{{\rm R}\parallel}^2-\omega_{\rm R}^2)/\omega_{\rm R}]\omega_{\rm R}^2/\omega_+^2, \qquad (8а)$$

$$\Delta\mu_+^{\rm Nd} \equiv \tfrac{1}{2}\Delta\mu_+ \approx$$
$$\approx \tfrac{1}{2}\Delta\mu_\perp^{\rm R}(1-\tilde{g}_\perp^{-1})^2\omega_{\rm R}^2/\omega_+^2 + \tfrac{1}{2}\Delta\mu^{\rm Fe}\omega_{A2}\omega_E/\omega_+^2,$$
$$\Delta\mu_-^{\rm Fe} \equiv \tfrac{1}{2}\Delta\mu_- \approx \tfrac{1}{2}\Delta\mu^{\rm Fe}(1+\eta\tilde{g}_\perp)^2 + \tfrac{1}{2}\Delta\mu_\perp^{\rm R} - \tfrac{1}{2}\Delta\mu_+. \qquad (8б)$$

Поскольку в реальном кристалле спины ионов Fe^{3+} ориентированы при $H=0$ по всем легким направлениям в базисной плоскости, вклады (8б) нужно усреднить, умножив на $\frac{1}{2}$. Вышележащие моды ω_+ можно рассматривать как R-моды, частоты которых, однако, заметно превышают статическое расщепление дублета $\omega_{\rm R}$ из-за взаимодействия с нижележащими модами. В свою очередь, моды ω_- можно интерпретировать как моды АФМР, перенормированные взаимодействием с вышележащими R-модами за счет множителя $(\omega_{\rm R}/\omega_+)^2$ в (7а) и (8а), что определяет их заметное смягчение. Кроме того, для моды II $\omega_-^{\rm Fe}$, связанной с выходом вектора $\mathbf{L}$ из базисной плоскости, происходит также перенормировка константы анизотропии, $\omega_{A2} \to \omega_{A2} - \eta(\omega_{{\rm R}\parallel}^2 - \omega_{\rm R}^2)/\omega_{\rm R}$, за счет анизотропии R–Fe-обмена ($\omega_{{\rm R}\parallel} \neq \omega_{\rm R}$), что может быть причиной спиновой переориентации в ферроборатах. Вклады обеих R-мод растут с понижением T пропорционально разности заселенностей уровней дублета, определяемой $l_x(T)$. Вклад же моды $\omega_-^{\rm Fe}$ ($\mathbf{h}||\mathbf{b}$), наоборот, падает, что хорошо согласуется с экспериментом (рис. 1d). Моделирование температурных зависимостей частот и вкладов в приближении молекулярного поля дает неплохое согласие с экспериментом при $\omega_E \approx 107\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{A2} \approx 0.24\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{\rm R} \approx 8.7\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{{\rm R}\parallel} \approx 9.13\,\text{см}^{-1}$, $g_\parallel \approx -0.9$, $g_\perp \approx -2.4$, что целом соответствует оптическим и магнитным данным для $NdFe_3(BO_3)_4$ [15, 24] и параметрам Fe-подсистемы (ω_{A2}, ω_E) [14]. Величина $\omega_{A6} \approx 3\cdot10^{-4}\,\text{см}^{-1}$, определяющая низкочастотную моду АФМР и слабо влияющая на высокочастотные моды, бралась из данных для $YFe_3(BO_3)_4$ [13]. Отметим, что согласно (7б) и (8б) величины вкладов ($\mathbf{h}||\mathbf{c}$ и $\mathbf{h}||\mathbf{b}$) вышележащих мод зависят не только от абсолютных значений компонент магнитного момента дублета $\mu_{\perp,\parallel}$ (или g-фактора $g_{\perp,\parallel}$), но и от их знака. Точнее, здесь проявляется чувствительность вкладов к соотношению g-факторов для Nd^{3+}-дублета ($g_{\perp,\parallel}$) и ионов Fe^{3+} ($g_{\rm Fe} \approx 2$) из-за смешанного характера соответствующих спиновых колебаний. Полученные отрицательные знаки компонент g-тензора $g_{\perp,\parallel}$ основного дублета Nd^{3+}, позволившие описать наблюдаемые вклады мод, отражают это обстоятельство и указывают на возможность определения абсолютных значений g-тензора. Теоретические аспекты этого вопроса и методы определения абсолютных значений g-тензора обсуждались недавно в работе [25].

Разбавление Nd-подсистемы в $Nd_{0.4}Y_{0.6}Fe_3(BO_3)_4$ приводит к заметному уменьшению разницы между частотами Nd- и Fe-мод. Эта система хорошо описывается теорией (рис. 1b) с параметрами, близкими к чистому $NdFe_3(BO_3)_4$: $\omega_E \approx 110\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{A2} \approx 0.20\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{\rm R} \approx 8.2\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{{\rm R}\parallel} \approx 8.2\,\text{см}^{-1}$, $g_\parallel \approx -1.4$, $g_\perp \approx -2.3$. Их, однако, следует рассматривать как эффективные, так как данный состав находится в структурной фазе $P3_121$ и локальная кристаллическая симметрия R- и Fe-ионов в $Nd_{0.4}Y_{0.6}Fe_3(BO_3)_4$ является более низкой.

В $\mathbf{SmFe_3(BO_3)_4}$ (рис. 1c) поведение частоты и вклада моды, наблюдаемой в поляризации $\mathbf{h}\|\mathbf{c}$, аналогично ферроборату неодима и определяется (7а, б). Поскольку фактор Ланде иона Sm^{3+} мал ($g_J = 2/7$) и практически не дает вклада в намагниченность [8], наблюдение достаточно интенсивной Sm-моды ω_+^{Sm}, очевидно, обусловлено ее возбуждением через Fe-подсистему, $\Delta\mu_+^{Sm} \approx (4\pi N \mu_B^2 l_x/b_\perp)(\omega_R^2/\omega_+^2)$. Для мод в поляризации $\mathbf{h}\|\mathbf{b}$ картина заметно отличается: частота моды ω_- не уменьшается, как в $NdFe_3(BO_3)_4$, а возрастает, заметно превышая собственную частоту АФМР Fe-подсистемы $\sqrt{\omega_{A2}\omega_E}$. При этом данная мода имеет значительный вклад в магнитную проницаемость $\Delta\mu^-$ по сравнению с высокочастотной модой ω_+. Такое поведение обусловлено сильной анизотропией обменного расщепления основного состояния, $\omega_R \gg \omega_{R\|}$. Из-за близости резонансных частот $\omega_\pm$ вместо (8а) нужно использовать исходное выражение (5), а вклады мод II ($\mathbf{h}\|\mathbf{b}$) с учетом $\omega_R \gg \omega_{R\|}$ и $g_{\|,\perp} \ll 2$ можно оценить как $\Delta\mu_\pm \approx \Delta\mu_\perp^{Fe}(\tilde{\omega}_{A2}\omega_E/\omega_\pm^2)|\omega_\pm^2 - \omega_R^2|/(\omega_+^2 - \omega_-^2)$. Отсюда видно, что малая величина $\Delta\mu_+$ для высокочастотной моды ω_+ обусловлена близостью ее к ω_R. Количественное описание частот и вкладов для $SmFe_3(BO_3)_4$ (рис. 1c, f) получено при $\omega_E \approx 114\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{A2} \approx 0.22\,\text{см}^{-1}$, $\omega_R \approx 13.2\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{R\|} \approx 1.3\,\text{см}^{-1}$, $g_\| \approx 0.3$, $g_\perp \approx 0.3$.

Для анализа резонансных мод в $\mathbf{GdFe_3(BO_3)_4}$ применялся такой же подход, но с учетом того факта, что основным состоянием изотропного иона Gd^{3+} является мультиплет $^8S_{7/2}$ с $S_{Gd} = 7/2$. В качестве параметров порядка использовались векторы $\mathbf{m}_{Gd} = (\langle\mathbf{S}_1\rangle + \langle\mathbf{S}_2\rangle)/(2S_{Gd})$ и $\mathbf{l}_{Gd} = (\langle\mathbf{S}_1\rangle - \langle\mathbf{S}_2\rangle)/2(S_{Gd})$, где $\langle\mathbf{S}_{1,2}\rangle$ – средние значения спинов в двух Gd-подрешетках. В равновесном состоянии при отсутствии внешнего магнитного поля $\mathbf{m}_{Gd} = 0$, а $\mathbf{l}_{Gd} = (l_x, 0, 0)$, где $l_x = B_S(L_x b_\perp/k_B T)$ определяется эффективным полем Fe-подсистемы в состоянии $\mathbf{L} = (L_x, 0, 0)$, B_S – функция Бриллюэна для $S = 7/2$. Уравнения движения для $\mathbf{m}_{Gd}$, $\mathbf{l}_{Gd}$ аналогичны (4б), где нужно заменить $m_0 = S_{Gd} g_{Gd} \mu_B N$, $\gamma \to \gamma_{Gd} = g_{Gd}\mu_B/\hbar$ и $g_{\perp,\|} \to g_{Gd} \approx 2$. Частоты и вклады в этом случае также определяются выражениями (5), (6). Учитывая, что $\gamma_{Gd} \approx \gamma_{Fe}$ ($g_{Gd} \approx g_{Fe}$), получаем фактически обнуление (компенсацию) вкладов высокочастотной (Gd) моды ω_+ для обеих поляризаций, $\Delta\mu_+ \approx \Delta\mu_\perp^R(1 - \gamma_{Fe}/\gamma_{Gd})^2\omega_R^2/\omega_+^2$, что объясняет их отсутствие в спектрах пропускания $\mathbf{GdFe_3(BO_3)_4}$.[2)]

Аналогичная ситуация имеет место и в одноосном состоянии при $T < T_R$. Слабые Gd-моды наблюдались, однако, в рамановских спектрах $GdFe_3(BO_3)_4$ [10] на частотах $\sim 18\,\text{см}^{-1}$. Используя эти результаты, а также данные [13] для низкочастотной моды АФМР ($\mathbf{h}\|\mathbf{b}$), лежащей ниже доступного нам диапазона, мы провели моделирование температурных зависимостей частот всех мод как в легкоплоскостном, так и в одноосном состояниях. Они приведены на рис. 2а и в целом хорошо описывают эксперимент при $\omega_E \approx 124\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{A2} \approx 0.21\,\text{см}^{-1}$, $\omega_R \approx 5.0\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{R\|} \approx 5.2\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{R\|} - \omega_R \approx 0.23\,\text{см}^{-1}$.

Как отмечалось выше, выявить Gd-моды в спектрах пропускания удалось в смешанных составах, содержащих, кроме Gd, анизотропные ионы Nd, на примере системы $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ (рис. 2b). Причиной этого, как показали анализ и моделирование системы с двумя типами R-ионов (изотропным Gd^{3+} и анизотропным Nd^{3+}) в рамках вышеизложенного подхода, является нарушение компенсации вклада в $\mu(\omega)$ высокочастотной (Gd) моды, имеющей место для Gd- и Fe-подсистем с $g_{Gd} \approx g_{Fe}$. Полученные параметры равны $\omega_E \approx 113\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{A2} \approx 0.25\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{Gd} \approx 6.4\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{Gd\|} \approx 6.7\,\text{см}^{-1}$, $\omega_{Nd} \approx \omega_{Nd\|} \approx 8.2\,\text{см}^{-1}$, $g_\| \approx -2.4$, $g_\perp \approx -0.9$. Найденное расщепление уровней Gd^{3+} ($\sim 6.4\,\text{см}^{-1}$), соответствующее обменному полю ~ 69 кЭ и совпадающее с данными [20], заметно меньше частоты Gd-мод из-за взаимодействия мод.

Мы исследовали также ферробораты с большим содержанием Gd: $Gd_{0.96}Nd_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ и $Gd_{0.75}Nd_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$. Однако в них Gd-мода оказалась уже ненаблюдаемой. Это свидетельствует о важности наличия достаточного количества анизотропных ионов Nd^{3+} для ее выявления. При этом по частотам Nd-мод, которые при малой концентрации совпадают с расщеплением основного дублета Nd^{3+}, удалось напрямую определить последнее как в легкоплоскостном, так и в одноосном состояниях ($\omega_R \approx \omega_{R\|} = 8.2\,\text{см}^{-1}$), используя то обстоятельство, что в этих составах сохраняется спиновая переориентация при ~ 6 К.

4. Заключение. Проведенные в работе субмиллиметровые спектроскопические исследования редкоземельных ферроборатов с R = Nd, Sm, Gd обнаружили резонансные магнитные возбуждения в обменно взаимодействующих антиферромагнитной (Fe-) и парамагнитной (R-) подсистемах и выявили ряд ха-

[2)]Отметим, что для ферримагнетиков имеет место аналогичное уменьшение интенсивности (вклада) обменной моды при близости гиромагнитных отношений для входящих в них магнитных подрешеток [26], что является, по сути, проявлением отмеченной в случае Nd чувствительности вкладов к соотношению g-факторов ионов магнитных подрешеток.

рактерных особенностей их динамики. Установлено наличие сильного взаимодействия спиновых колебаний Fe- и R-ионов, которое формирует спектр связанных возбуждений в зависимости от типа R-иона и анизотропии обменного расщепления его основного состояния (дублета). Эта динамическая связь является причиной заметного отличия расщеплений основного состояния R-иона в статическом обменном поле, которое определяется из оптических данных, от частот обнаруженных возбуждений в R-подсистеме. Однако при уменьшении концентрации R-ионов частоты их возбуждений и соответствующие обменные расщепления сближаются. Показано, что вклады в магнитную проницаемость связанных мод сильно зависят от разности g-факторов Fe- и R-ионов, что позволяет определить знак последних. Обнаруженная в $NdFe_3(BO_3)_4$ относительно большая интенсивность обменных (Nd) мод объясняется возрастанием их вклада при $g^{Nd}_{\perp,\|} < 0$. В то же время в $GdFe_3(BO_3)_4$ с близкими значениями g-факторов Fe- и Gd-ионов происходит компенсация суммарного динамического магнитного момента и обменной (Gd) моды не наблюдается. Однако в замещенном составе $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ с анизотропными ионами Nd эта компенсация нарушается и Gd-мода проявляется. В $SmFe_3(BO_3)_4$, где ионы Sm^{3+} очень слабо взаимодействуют с внешним магнитным полем, их возбуждение происходит через Fe-подсистему. Детальный теоретический анализ динамических свойств системы позволил объяснить и количественно описать наблюдаемые эффекты и определить параметры основных взаимодействий. Мы не касались магнитоэлектрического вклада в наблюдаемые возбуждения, который оказался мал в исследуемом диапазоне волн, но может проявиться при более низких частотах. Этому предполагается посвятить отдельную работу.

Авторы признательны А.С. Прохорову за обсуждение работы и ценные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты # 10-02-00846 и 09-02-01355) и Министерства образования и науки РФ (грант # 16.518.11.7034).

1. M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R123 (2005).
2. Y. Tokura, Science **312**, 1481 (2006).
3. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Mater. **6**, 13 (2007).
4. D. Khomskii, J. Magn. Magn. Mater. **306**, 1 (2006).
5. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
6. А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).
7. А. Н. Васильев, Е. А. Попова, ФНТ **32**, 968 (2006).
8. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., ФНТ **36**, 640 (2010).
9. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito et al., J. Solid State Chem. **172**, 438 (2003).
10. D. Fausti, A. A. Nugroho, P. H. M. van Loosdrecht et al., Phys. Rev. B **74**, 024403 (2006).
11. M. N. Popova, J. of Rare Earths **27**, 607 (2009).
12. А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, Л. Н. Безматерных, О. А. Баюков, ЖЭТФ **126**, 887 (2004).
13. А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, Л. Н. Безматерных, В. Л. Темеров, ФТТ **50**, 77 (2008).
14. А. М. Кузьменко, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов и др., ЖЭТФ **140**, 131 (2011).
15. M. N. Popova, E. P. Chukalina, T. N. Stanislavchuk et al., Phys. Rev. B **75**, 224435 (2007).
16. E. P. Chukalina, M. N. Popova, L. N. Bezmaternykh, and I. A. Gudim, Phys. Lett. A **374**, 1790 (2010).
17. A. D. Balaev, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim et al., J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 532 (2003).
18. G. V. Kozlov and A. A. Volkov, *Coherent Source Submillimetre Wave Spectroscopy*, in *Millimetre and Submillimetre Wave Spectroscopy of Solids.*, Ed. by G. Gruner, Springer, Berlin, 1998.
19. R. Z. Levitin, E. A. Popova, R. M. Chtsherbov et al., Письма в ЖЭТФ **79**, 531 (2004).
20. А. М. Кадомцева, А. К. Звездин, А. П. Пятаков и др., ЖЭТФ **132**, 134 (2007).
21. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., Письма в ЖЭТФ **87**, 45 (2008).
22. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, М.: Наука, 1985.
23. А. М. Балбашов, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев и др., ЖЭТФ **95**, 1092 (1989).
24. Е. А. Попова, Н. Тристан, Х. Хесс и др., ЖЭТФ **132**, 121 (2007).
25. L. F. Chibotaru, A. Ceulemans, and H. Bolvin, Phys. Rev. Lett. **101**, 033003 (2008).
26. B. Lax and K. J. Button, *Microwaves ferrites and ferrimagnetics*, McGrow-Hill (1962); А. Г. Гуревич, *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках*, М.: Наука, 1973.