

# Оптические свойства ортоферрита тулия $TmFeO_3$

© П.А. Усачёв, Р.В. Писарев, А.М. Балбашов\*, А.В. Кимель\*\*, А. Kirilyuk\*\*, Th. Rasing\*\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Московский энергетический институт,  
111250 Москва, Россия

\*\* Institute of Molecules and Materials, Radboud University Nijmegen,  
6525 ED Nijmegen, The Netherlands

E-mail: usachev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2005 г.)

Исследованы оптические свойства ромбического ортоферрита тулия  $TmFeO_3$  в спектральном диапазоне от 0.64 до 5.4 eV. В области слабого поглощения ниже 2.2 eV определены энергии локализованных оптических переходов в редкоземельном ионе  $Tm^{3+}$  и в ионе железа  $Fe^{3+}$ . Методом спектроскопической эллипсометрии получена дисперсионная зависимость действительной и мнимой частей главных показателей преломления в направлении трех кристаллографических осей. В области сильного поглощения выше 2.2 eV определены энергии шести переходов с переносом заряда. Экспериментальные данные хорошо согласуются с представлениями о преобладающем влиянии переходов с переносом заряда в октаэдрических комплексах  $FeO_6^{2-}$  на оптические свойства ортоферритов. Измерены оптическое двупреломление и его температурная зависимость для трех главных направлений распространения света и выделен анизотропный магнитный вклад в двупреломление в области спин-ориентационных переходов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 03-02-17575 и 04-02-16599), программы Президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“, Европейской программы EU RTN network DYNAMICS, de Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO), а также de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM).

## 1. Введение

Сильно коррелированные соединения переходных металлов 3d-группы уже в течение нескольких десятилетий находятся в фокусе интенсивных исследований, что отражено в многочисленных монографиях и обзорах. Ионы переходных металлов в таких соединениях полностью или частично определяют их магнитные, оптические и другие свойства, что связано в первую очередь с сильными электронными корреляциями и тесным взаимодействием между спиновыми, зарядовыми и орбитальными степенями свободы соединений 3d-металлов. В качестве яркого примера проявления таких корреляций можно привести высокотемпературную сверхпроводимость в оксидных соединениях меди [1], явление колоссального магнитосопротивления в редкоземельных манганитах [2] и др. Характер электронных состояний и природа фундаментального края поглощения в диэлектрических соединениях переходных металлов описываются подчас противоречивыми теориями, а экспериментальные исследования приводят в ряде случаев к неоднозначным результатам. Например, в недавней работе [3] особенность спектра  $LuMnO_3$  в виде необычно сильной и узкой линии поглощения около 1.6 eV отнесена к разрешенному по симметрии локальному  $d-d$  переходу в ионе  $Mn^{3+}$ , в то время как в работе [4] эта линия в аналогичном гексагональном манганите  $YMnO_3$  и других соединениях была приписана переходу с переносом заряда от кислорода  $O^{2-}$  к марганцу  $Mn^{3+}$ . Еще одним примером могут служить оптические свойства

многочисленных оксидов трехвалентного иона железа  $Fe^{3+}$ , находящегося в октаэдрическом кислородном окружении с примерно одинаковыми расстояниями железо-кислород. В прозрачных  $FeVO_3$  и  $GdFe_3(BO_3)_4$  [5], в среднепрозрачных ферритах-гранатах типа  $Y_3Fe_5O_{12}$  [6], ортоферритах типа  $YFeO_3$  и галлате железа  $GaFeO_3$  [7,8] и в совершенно непрозрачном в видимом свете гематите  $\alpha-Fe_2O_3$  [9] положение фундаментального края поглощения существенно зависит от кристаллической структуры, химического состава и, по-видимому, удельной концентрации ионов железа на элементарную ячейку, что приводит к сильным изменениям интенсивностей запрещенных  $d-d$  переходов, разрешенных переходов с переносом заряда и, следовательно, оптических свойств материалов.

Характерным представителем соединений оксидов переходных металлов являются редкоземельные ортоферриты  $RFeO_3$ , где R — ионы редкоземельных элементов от La до Lu [10–12]. Они обладают распространенной и хорошо известной структурой перовскита, которая в силу своей относительной простоты позволяет проводить первопринципные (*ab initio*) и другие неэмпирические расчеты энергетического спектра, электронной структуры и обменных взаимодействий комплексов  $FeO_6^{9-}$  [13,14]. В редкоземельных ортоферритах в отличие от идеальных перовскитов происходит достаточно сильное искажение кислородного окружения катиона  $R^{3+}$ . Октаэдрическое окружение иона  $Fe^{3+}$  также искажено, что приводит к расщеплению  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -состояний переходного иона [13]. Некубические иска-

жения идеальной структуры перовскита лежат в основе таких явлений, как магнитная и оптическая анизотропия, а их микроскопической основой являются локальные искажения кристаллического поля в комплексах  $FeO_6^{9-}$ . Особо следует отметить необычайно большой магнитооптический эффект Фарадея в ортоферритах в видимой и ближней инфракрасной области спектра, где эти материалы характеризуются относительно высокой прозрачностью [15].

Насколько нам известно, в настоящее время в литературе отсутствуют детальные исследования оптического поглощения, показателей преломления и оптической анизотропии ортоферритов. Постановка таких исследований приобрела в последнее время большую актуальность в связи с недавними экспериментами [16] по воздействию на ортоферрит тулия короткого лазерного импульса, приводящего к сверхбыстрому изменению намагниченности с характерными временами в несколько пикосекунд. В настоящей работе приводятся результаты исследований оптических свойств  $TmFeO_3$ . Изучены спектры поглощения в области энергий 0.64–2.2 eV, с использованием метода спектроскопической эллипсометрии в области 0.64–5.4 eV исследована дисперсия действительной и мнимой частей комплексного показателя преломления вдоль трех кристаллографических осей, изучено оптическое двупреломление и его температурная зависимость на отдельных длинах волн. Полученные результаты, по нашему мнению, позволяют ставить более обоснованные эксперименты по изучению спиновой динамики оксидных магнетиков.

## 2. Оптические свойства

Кристаллическая симметрия редкоземельных ортоферритов  $RFeO_3$  описывается ромбической пространственной группой  $D_{2h}^{16}-Pbmn$  [10,11], а в элементарной кристаллической ячейке содержится четыре формульные единицы. По своей магнитной структуре ортоферриты являются неколлинеарными антиферромагнетиками [11,17,18]. При высоких температурах в них обычно реализуется состояние, соответствующее направлению вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{G} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4)/4$  вдоль оси  $x$  и вектора слабого ферромагнитного момента  $\mathbf{F} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4)/4$  вдоль оси  $z$ , где  $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2, \mathbf{M}_3, \mathbf{M}_4$  — магнитные моменты четырех подрешеток ионов железа. С понижением температуры для целого ряда ортоферритов, включая тулиевый, наблюдается спиновая переориентация, соответствующая переходу к состоянию с направлением вектора  $\mathbf{F}$  вдоль оси  $x$ .

Использовавшиеся в наших экспериментах монокристаллы  $TmFeO_3$  были выращены методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом [19]. Ориентация кристаллов проводилась рентгенографическим методом. Ортоферриты являются оптически двухосными кристал-

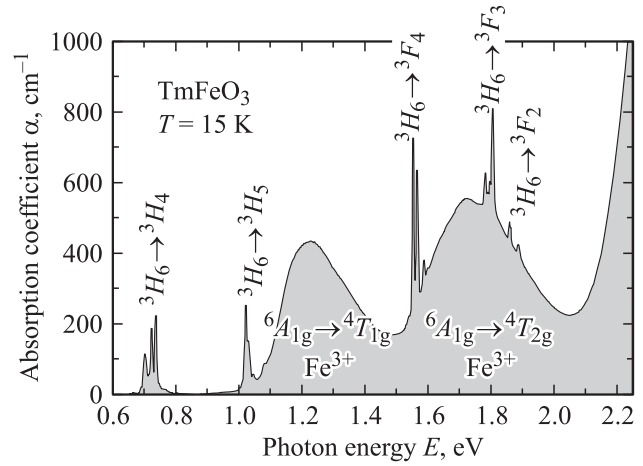


Рис. 1. Неполаризованный спектр поглощения  $TmFeO_3$  при распространении света вдоль оси  $z$  при температуре 15 К.

лами, и потому образцы были приготовлены в виде пластинок, полированных до толщины 80–100  $\mu m$ , с нормалью, ориентированной с точностью несколько градусов перпендикулярно кристаллографическим осям  $x, y, z$ , а также пластинок с нормалью, направленной примерно вдоль оптической оси, лежащей в плоскости  $yz$ .

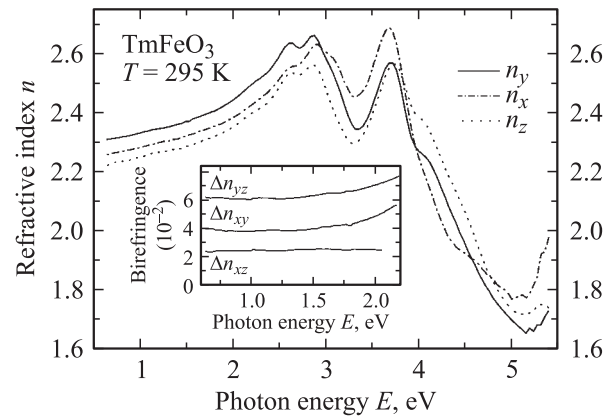
На рис. 1 показана спектральная зависимость коэффициента поглощения ортоферрита тулия  $TmFeO_3$  в диапазоне от 0.62 до 2.2 eV, измеренная на спектрофотометре Cary 2300. Спектральная характеристика показана при распространении света вдоль оси  $z$  при температуре 15 К. В этой области спектра поглощение определяется переходом в ионах железа в кристаллическом поле и переходами на возбужденные состояния мультиплета тулия. Ион трехвалентного железа содержит пять электронов на  $3d$  оболочке, находящихся в высокоспиновом состоянии и заполняющих единственный спиновой секстет и орбитальный синглет  ${}^6S$ , который лежит ниже остальных термов [20]. Оптические  $d-d$  переходы в кристаллическом поле соответствуют переходам с основного состояния  ${}^6A_{1g}$  на спиновые квартеты и дублеты и, следовательно, запрещены по спину и четности. Эти переходы приводят лишь к относительно слабому поглощению за счет частичного снятия запретов некубическими искажениями кристаллического поля, колебаниями решетки, спин-орбитальным взаимодействием и другими возмущениями. Первым возбужденным состоянием свободного иона железа является терм  ${}^4G$ , который в октаэдрическом кристаллическом поле расщепляется на уровни  ${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}$  и  ${}^4E_g, {}^4A_{1g}$ . Переходы на уровни  ${}^4T_{1g}$  и  ${}^4T_{2g}$  лежат ниже переходов с переносом заряда, и поэтому их можно наблюдать в виде широких полос поглощения с центрами около 1.22 и 1.72 eV [7,21]. Однако эти переходы никак не проявляются в спектрах коэффициента преломления (рис. 2). Переход на уровни  ${}^4E_g, {}^4A_{1g}$  лежит вблизи переходов с переносом заряда. Он имеет уже достаточно высокую

интенсивность и потому проявляется в спектрах коэффициента преломления.

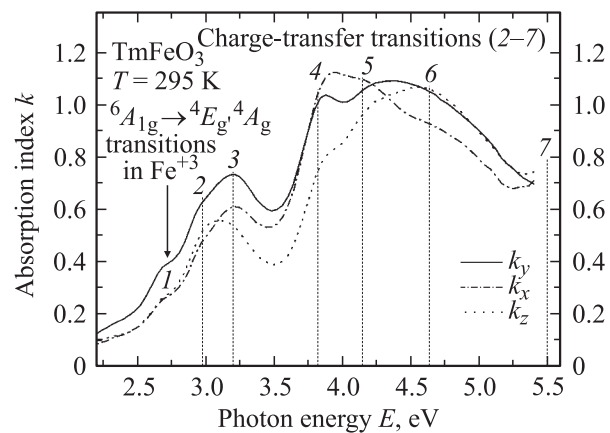
Узкие расщепленные линии поглощения с энергиями 0.73, 1.01, 1.55, 1.8 и 1.87 eV обусловлены переходами в подрешетке тулия с уровней основного состояния  $^3H_6$  на уровни возбужденных состояний  $^3H_4$ ,  $^3H_5$ ,  $^3F_4$ ,  $^3F_3$  и  $^3F_2$  соответственно [22,23]. Можно отметить хорошо выраженные переходы в тулии на подуровни мультиплета  $^3F_4$ , которые находятся в диапазоне энергий титансапфирового лазера и могут быть использованы для накачки магнитной системы редкоземельного иона с целью исследования сверхбыстрой динамики намагниченности. С повышением температуры линии поглощения в ионах тулия значительно уширяются и в области температур ориентационных фазовых переходов они уже сливаются в полосы поглощения [23].

Комплексный коэффициент преломления тулиевого ортоферрита при комнатной температуре был исследован методом отражательной спектроскопической эллипсометрии при помощи автоматического эллипсометра с вращающимся анализатором. Поскольку этот материал является сильно анизотропным, общая обратная задача эллипсометрии не является тривиальной [24]. Действительная и мнимая части комплексного показателя преломления  $N = n - ik$  определялись путем приближенного решения эллипсометрического уравнения для оптически двусосных кристаллов [25]. Наибольшая погрешность данного метода, проявляющаяся в завышенном значении  $k$ , имеет место в области слабого поглощения 0.62–2.2 eV. Эта погрешность связана с упрощениями, принятыми в использованной модели, которая, в частности, не учитывает неровности поверхностного слоя, наличия в нем дефектов и поверхностных напряжений, возникших при механической обработке. Тем не менее данная модель правильно отражает качественную зависимость комплексного показателя преломления, а совместное использование результатов эллипсометрических измерений на отражение и на пропускание позволяет с достаточной точностью проводить количественные оценки. В частности, используя три главных значения абсолютного показателя преломления, можно определить направления оптических осей в кристалле и их дисперсию.

На рис. 2 и 3 показаны результаты измерений соответственно действительной и мнимой частей главных показателей преломления  $TmFeO_3$  в направлении трех кристаллографических осей. Основные закономерности этих спектров могут быть описаны в рамках теории кристаллического поля, согласно которой электронная конфигурация основного состояния комплексов  $FeO_6^{9-}$  основных оптических центров в ортоферритах характеризуется наличием нескольких заполненных кислородных валентных орбиталей  $2p$  типа, а также наполовину заполненных  $t_{2g}$  и  $e_g$  орбиталей иона железа  $3d$  типа. Участок спектра выше 3.0 eV, как это видно на рис. 3, характеризуется более сильным поглощением, и его следует связать с разрешенными электродипольными



**Рис. 2.** Дисперсия действительной части показателя преломления  $TmFeO_3$  в направлении трех кристаллографических осей, рассчитанная из эллипсометрических измерений на отражение. На вставке: дисперсионная зависимость двупреломления, определенная из эллипсометрических измерений на пропускание.



**Рис. 3.** Дисперсия мнимой части показателя преломления  $TmFeO_3$  в направлении трех кристаллографических осей. Цифрами отмечены энергии осцилляторов (см. также рис. 4 и таблицу), найденные из формулы (1).

переходами. В соответствии с правилами отбора по четности и спину разрешены шесть электродипольных переходов с переносом заряда  $^6A_{1g} \rightarrow ^6T_{1u}$ , связанных с одноэлектронными переходами с уровней  $t_{2u}(\pi)$ ,  $t_{1u}(\pi)$ ,  $t_{1u}(\sigma)$  на уровни  $t_{2g}$  и  $e_g$  [13], энергии которых находятся выше 3 eV.

Расчеты проводились в приближении кубического кристаллического поля, но, как показано далее, число наблюдаемых переходов превосходит предсказания расчетов, и это является четким экспериментальным доказательством важности некубических искажений в формировании электронной структуры ортоферритов и как следствие анизотропии магнитных, оптических и магнитооптических свойств. Результаты, приведенные на рис. 2 и 3, позволяют определить параметры переходов, рассчитать спектр комплексной диэлектрической

Параметры составляющих осцилляторов компонент тензора диэлектрической проницаемости, найденные из разложения экспериментальных данных в соответствии с формулой (1)

$j$	$\epsilon^{xx}$			$\epsilon^{yy}$			$\epsilon^{zz}$		
	$E_j, eV$	$\gamma_j, eV$	$f_j$	$E_j, eV$	$\gamma_j, eV$	$f_j$	$E_j, eV$	$\gamma_j, eV$	$f_j$
1	2.67(1)	0.18(3)	0.13(3)	2.665(5)	0.26(3)	0.33(6)	2.668(5)	0.18(3)	0.15(3)
2	2.97(1)	0.32(4)	0.8(2)	2.961(9)	0.37(4)	1.3(3)	2.993(9)	0.42(3)	1.9(2)
3	3.19(1)	0.41(2)	1.9(2)	3.19(1)	0.43(2)	2.2(3)	3.20(1)	0.33(3)	0.8(2)
4	3.828(5)	0.39(2)	3.6(6)	3.812(3)	0.35(1)	2.7(2)	3.827(3)	0.32(1)	1.8(2)
5	4.13(1)	0.69(9)	6(1)	4.17(1)	0.70(9)	5(1)	4.146(8)	0.61(7)	4(1)
6	4.70(3)	1.12(8)	8.3(9)	4.61(5)	1.34(7)	13(2)	4.61(2)	1.17(5)	14(1)
7	5.50(2)	0.29(5)	1.4(3)	5.47(3)	0.08(3)	0.26(9)	5.56(3)	0.51(8)	2.0(4)
	$\epsilon_0$	$\epsilon_{1,b}$	$\epsilon_{2,b}$	$\epsilon_0$	$\epsilon_{1,b}$	$\epsilon_{2,b}$	$\epsilon_0$	$\epsilon_{1,b}$	$\epsilon_{2,b}$
	3.78(2)	0.047(5)	0.253(5)	3.81(4)	0.006(6)	0.262(7)	3.54(3)	0.052(5)	0.225(5)

функции  $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = (n - ik)^2$  и привести его разложение на отдельные осцилляторы в соответствии с выражением

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_b E + \sum_j \frac{f_j}{E_j^2 - E^2 - iE\gamma_j}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_0$  — действительная, не зависящая от энергии фотона добавка;  $\epsilon_b$  — комплексный коэффициент, который описывает общее влияние осцилляторов, расположенных значительно выше диапазона обрабатываемых значений энергий  $E$ ;  $E_j$  — резонансные энергии осцилляторов;  $f_j$  и  $\gamma_j$  — параметры, описывающие силу осцилляторов и их затухание соответственно. В результате обработки экспериментальных данных было найдено семь осцилляторов, один из которых относится к локализованному переходу на уровни  ${}^4E_g, {}^4A_{1g}$  при энергии  $E_1 = 2.67$  eV, и шесть переходов с переносом заряда в комплексах  $FeO_6^{9-}$ , имеющих резонансные энергии в диапазоне от 2.96 до 5.56 eV. Найденные параметры

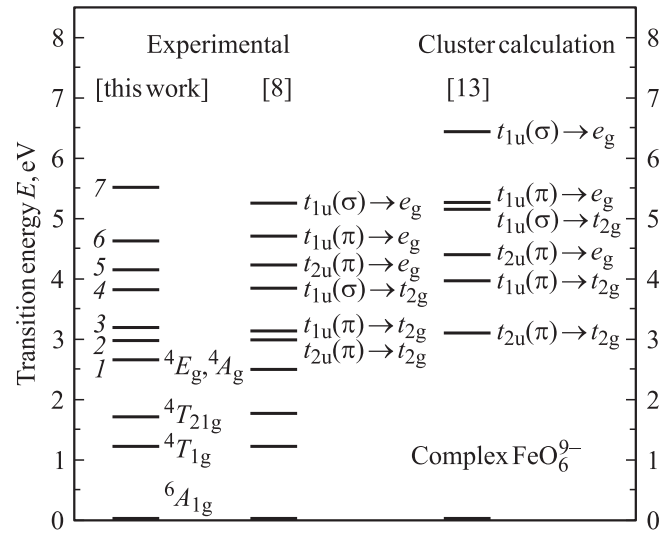


Рис. 5. Схема локализованных переходов и переходов с переносом заряда в комплексе  $FeO_6^{9-}$  по результатам данной работы, значениям, полученным в [8] и рассчитанным в [13].

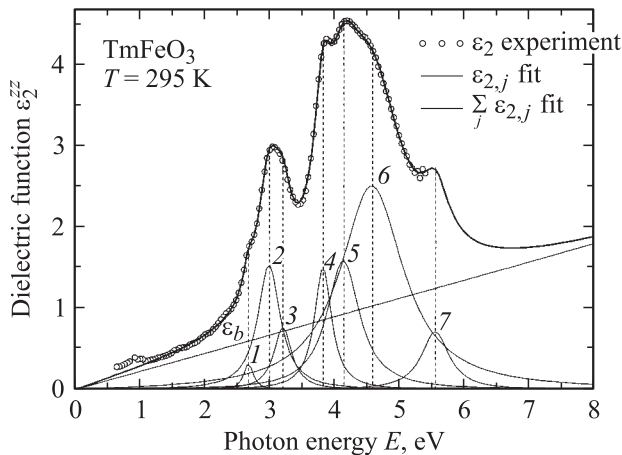


Рис. 4. Разложение экспериментального спектра мнимой части  $zz$  компоненты тензора диэлектрической проницаемости по функциям Лоренца ( $j = 1, 2, \dots, 7$ ) в соответствии с формулой (1).

осцилляторов для всех диагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости приведены в таблице.

Для мнимой части диэлектрической функции выражение (1) представляет собой разложение по функциям Лоренца, и такое разложение экспериментального спектра для компоненты  $\epsilon^{zz}$  тензора диэлектрической проницаемости показано на рис. 4. Из рисунка видно хорошее соответствие экспериментальных данных с расчетами на основе найденных параметров разложения. На рис. 5 показаны энергии переходов в комплексах  $FeO_6^{9-}$ , полученные в настоящей работе в сравнении со значениями, приведенными в работе [8], и теоретическим расчетом, выполненным в работе [13]. Отметим, что в отличие от [8] эллипсометрический метод в сочетании с использованной процедурой обработки результатов позволил найти более точные параметры переходов с переносом заряда, расщепленных в некубическом кристаллическом поле.

### 3. Дисперсия и температурная зависимость двупреломления

Редкоземельные ортоферриты являются оптически двуосными кристаллами и обладают естественным двупреломлением, что приводит к изменению состояния поляризации распространяющегося сквозь такую среду света с длиной волны  $\lambda$ . В области энергий 0.64–2.1 eV они относительно прозрачны, что позволяет путем эллисометрических измерений на пропускание получить дисперсионную зависимость двупреломления. Для каждой длины волны света, линейно поляризованного под углом  $45^\circ$  к кристаллографическим осям, в конфигурации нормального падения определялась разность фаз между  $s$ - и  $p$ -поляризациями света, прошедшего через образец. Затем путем учета количества полных оборотов, которые претерпевает измеренная разность фаз при изменении длины волны, определялся полный фазовый угол  $\sigma$ , на который изменилось состояние поляризации волны на выходе из пластинки толщиной  $d$ . Разность показателей преломления  $\Delta n$  (двупреломление) для каждой длины волны находилась из соотношения

$$\sigma = \frac{2\pi d \Delta n}{\lambda}. \quad (2)$$

Дисперсионные зависимости двупреломления показаны на вставке к рис. 2. Оптическая анизотропия ортоферритов определяется главным образом вкладом электродипольных переходов с переносом заряда в октаэдрических комплексах  $\text{FeO}_6^{9-}$  [13]. В области спектра 0.64–2.1 eV двупреломление слабо зависит от энергии фотона и растет по мере приближения к области сильного поглощения, расположенной выше 2.2 eV. Эллисометрические измерения на пропускание с погрешностью измерений  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$  дали следующие значения двупреломления на длине волны 800 nm (1.55 eV):

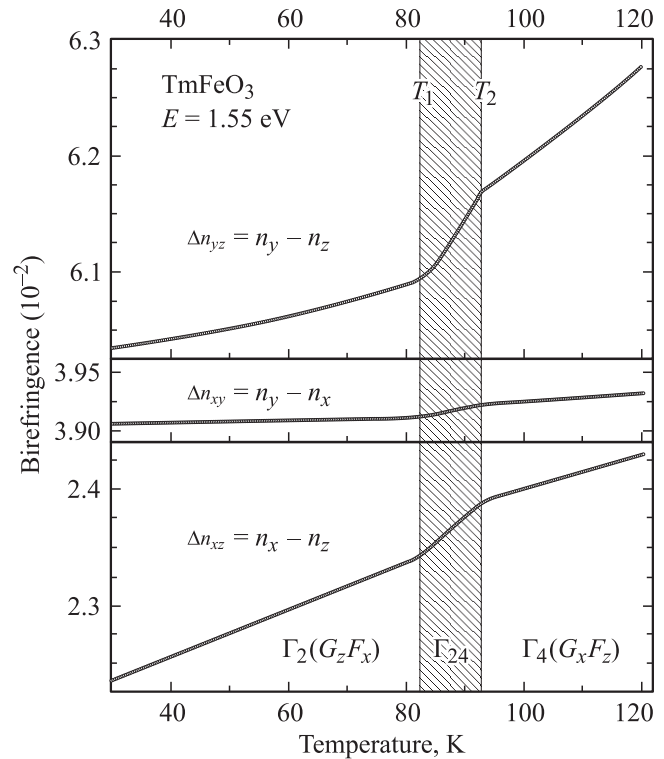
$$\Delta n_{xy} = 0.0405, \quad \Delta n_{xz} = 0.026, \quad \Delta n_{yz} = 0.067. \quad (3)$$

На длине волны 1550 nm (0.8 eV) получены значения двупреломления

$$\Delta n_{xy} = 0.0382, \quad \Delta n_{xz} = 0.0246, \quad \Delta n_{yz} = 0.0615. \quad (4)$$

Эти значения хорошо совпадают с теоретической оценкой  $\Delta n_{xy} = 0.0389$ , приведенной в [10], и отличаются от экспериментальных значений  $\Delta n_{xy} = 0.0312$ ,  $\Delta n_{xz} = 0.0205$ , приведенных в [26], что, видимо, связано с несовершенством использованной в этой работе методики определения двупреломления.

С понижением температуры вследствие изменения магнитной анизотропии в  $\text{TmFeO}_3$  наблюдается процесс спонтанной спиновой переориентации. Она протекает в виде непрерывного поворота вектора ферромагнитного момента  $\mathbf{F}$  из положения вдоль кристаллографической оси  $z$  при температуре  $T_2$  до положения вдоль оси  $x$  при температуре  $T_1$ . Эти точки являются точками фазовых



**Рис. 6.** Температурная зависимость двупреломления вдоль трех главных направлений в кристалле. Аномалии двупреломления имеют место при температурах ориентационных переходов  $T_1$  и  $T_2$ . Значения двупреломления при комнатной температуре приведены в формуле (3).

переходов второго рода ( $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{24} \rightarrow \Gamma_2$ ) [11], в которых имеют место аномалии физических свойств.

Для исследования температурной зависимости двупреломления образец был помещен между поляризатором и скрещенным с ним анализатором. Фазовый сдвиг  $R$  падающего на образец излучения с линейной поляризацией под углом  $45^\circ$  к кристаллографическим осям изменялся с помощью акустического модулятора с частотой  $f$ . Сигнал на фотодетекторе имел гармонические составляющие на частотах  $f$  и  $2f$ , амплитуды которых равны  $J_1(R_0) \sin \theta$  и  $J_2(R_0) \cos \theta$  соответственно, где  $J_i(R_0)$  — функция Бесселя,  $R_0$  — амплитуда модуляции фазового сдвига,  $\theta$  — разность фаз для света в  $s$ - и  $p$ -поляризации. Температурная зависимость двупреломления определялась с помощью соотношения (2) по известному из эллисометрических измерений при комнатной температуре полному фазовому углу  $\sigma$  для данной длины волны и зависящей от температуры разности фаз  $\theta$ , определенной из соотношения

$$\text{tg } \theta = \frac{V_{1f} J_2(R_0)}{V_{2f} J_1(R_0)}, \quad (5)$$

где  $V_{1f}$  и  $V_{2f}$  — амплитуды сигналов, измеренные соответственно на частотах  $f$  и  $2f$ .

На рис. 6 приведена зависимость линейного двупреломления от температуры, на которой видны два

ориентационных фазовых перехода второго рода при температуре 83 и 93 К. Согласно теории Ландау [11,27], возможные спиновые конфигурации находятся путем минимизации термодинамического потенциала по векторам  $\mathbf{F}$  и  $\mathbf{G}$

$$\Phi = \Phi_0 + K_1(T) \sin^2 \Theta + K_2 \sin^4 \Theta, \quad (6)$$

где  $\Phi_0$  — часть энергии, не зависящая от ориентации спинов;  $K_1$  и  $K_2$  — первая и вторая константы анизотропии;  $\Theta$  — угол между антиферромагнитным вектором  $\mathbf{G}$  и осью  $x$  ромбического кристалла. Переориентация спинов осуществляется путем двух фазовых переходов второго рода типа  $\Gamma_4(G_x F_z) \rightarrow \Gamma_{24} \rightarrow \Gamma_2(G_z F_x)$ , сопровождаемых переориентацией магнитного момента в плоскости  $xz$  кристалла. Помимо равновесных состояний с ориентацией вектора  $\mathbf{F}$  вдоль оси  $z$  ( $T > T_2$ ) и оси  $x$  кристалла ( $T < T_1$ ) в интервале  $T_1 < T < T_2$  реализуется состояние, при котором вектор  $\mathbf{F}$  направлен под углом  $\Theta$  к оси  $z$

$$\sin^2 \Theta = -K_1/2K_2. \quad (7)$$

Изменение двупреломления при спин-ориентационных переходах обусловлено как температурной зависимостью кристаллографического вклада в двупреломление, который включает в себя также изотропный магнитный вклад, так и изменением анизотропного магнитного вклада [28]. Изотропный магнитный вклад можно найти из температурных изменений абсолютных показателей преломления. В настоящей работе исследованы лишь температурные изменения двупреломления, что позволяет найти только анизотропный магнитный вклад. Изменение диагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости

$$\Delta \varepsilon_{ii} = \beta_{ijk} G_j G_k \quad (8)$$

дает величину двупреломления в фазах  $\Gamma_2$  и  $\Gamma_4$

$$\Delta n_{yz}(\Gamma_2) = \frac{\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz}}{2n} + \frac{(\beta_{yyzz} - \beta_{zzzz})G_z^2}{2n}, \quad (9)$$

$$\Delta n_{yz}(\Gamma_4) = \frac{\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz}}{2n} + \frac{(\beta_{yyxx} - \beta_{zzxx})G_x^2}{2n}. \quad (10)$$

Здесь первое слагаемое описывает кристаллографический вклад в двупреломление, а второе — соответствует анизотропному магнитному вкладу. Этот вклад появляется, если  $\beta_{yyxx} - \beta_{zzxx} - \beta_{yyzz} + \beta_{zzzz} \neq 0$ , что в принципе разрешено лишь в некубических кристаллах. Из рис. 6 следует, что анизотропный магнитный вклад в двупреломление максимален для  $\Delta n_{yz}^{mag} \approx 5 \cdot 10^{-4}$  и минимален для  $\Delta n_{xy}^{mag} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ . Именно этот вклад был использован для мониторинга сверхбыстрой спиновой динамики в области ориентационных фазовых переходов, индуцированных 100-фемтосекундными лазерными импульсами [16].

## 4. Заключение

Основные результаты проведенного исследования оптических свойств ортоферрита тулия можно сформулировать следующим образом.

1. В области прозрачности ниже 2.2 eV оптические  $d-d$  переходы в ионе железа  $Fe^{3+}$  с уровня основного состояния  ${}^6A_{1g}$  на возбужденные уровни  ${}^4T_{1g}$  и  ${}^4T_{2g}$  наблюдаются в виде широких полос поглощения с максимумами около 1.22 и 1.72 eV соответственно. Переходы в подрешетке тулия с уровня основного состояния  ${}^3H_6$  на уровни возбужденных состояний  ${}^3H_4$ ,  ${}^3H_5$ ,  ${}^3F_4$ ,  ${}^3F_3$  и  ${}^3F_2$  наблюдаются в виде узких расщепленных линий поглощения со средними энергиями 0.73, 1.01, 1.55, 1.8 и 1.87 eV соответственно.

2. В области сильного поглощения наблюдаются локализованный переход  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ ,  ${}^4A_{1g}$  с энергией 2.67 eV и шесть переходов с переносом заряда в комплексах  $FeO_6^{9-}$ , имеющих резонансные энергии в диапазоне от 2.96 до 5.56 eV. Число наблюдаемых переходов превосходит предсказания расчетов, и это является четким экспериментальным доказательством важности некубических искажений в формировании электронной структуры ортоферритов и, как следствие, анизотропии магнитных, оптических и магнитооптических свойств.

3. В области спектра 0.64–2.1 eV оптическое двупреломление слабо зависит от энергии фотона и растет по мере приближения к области сильного поглощения, расположенной выше 2.2 eV. С понижением температуры имеют место аномалии двупреломления при температурах ориентационных переходов  $T_1$  и  $T_2$ . Изменение двупреломления при спин-ориентационных переходах обусловлено температурной зависимостью кристаллографического вклада в двупреломление, который включает в себя также изотропный магнитный вклад, и температурной зависимостью анизотропного магнитного вклада. Из температурной зависимости двупреломления следует, что анизотропный магнитный вклад в двупреломление максимален для  $\Delta n_{yz}^{mag} \approx 5 \cdot 10^{-4}$  и минимален для  $\Delta n_{xy}^{mag} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ . Изменение этого вклада можно использовать для мониторинга сверхбыстрой спиновой динамики в области ориентационных фазовых переходов, индуцированных 100-фемтосекундными лазерными импульсами.

Авторы выражают признательность В.В. Павлову за предоставленную программу определения параметров осцилляторов и Х.Ю. Веберу (H.-J. Weber) за помощь в измерении спектра поглощения.

## Список литературы

- [1] Model and Methods of High- $T_c$  Superconductivity: Some Frontal Aspects. Vol. 1 / Eds by J.K. Srivastava and S.M. Rao. Nova Science Publishers (2003); Studies of High Temperature Superconductivity (Advances in Research and Applications) / Ed. by A. Narlikar. Nova Science Publishers. Vol. 41 (2002); Vol. 45 (2003).

- [2] Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides / Eds C.N.R. Rao and B. Raveau. World Scientific (1998). 356 p.
- [3] A.V. Souchkov, J.R. Simpson, M. Quijada, H. Ishibashi, N. Nur, J.S. Ahn, S.W. Cheong, A.J. Millis, H.D. Drew. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 027 203 (2003).
- [4] А.М. Калашникова, Р.В. Писарев. *Письма в ЖЭТФ* **78**, 3, 175 (2003).
- [5] А.М. Калашникова, В.В. Павлов, Р.В. Писарев, Л.Н. Безматерных, М. Бауер, Т. Расинг. *Письма в ЖЭТФ* **80**, 5, 339 (2004).
- [6] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Landolt-Börnstein, New Series, Springer-Verlag, Berlin (1991). Group III. Vol. 27c.
- [7] Р.В. Писарев. *ФТТ* **6**, 2545 (1964); **7**, 207 (1965).
- [8] F.J. Kahn, P.S. Pershan, J.P. Remeika. *Phys. Rev.* **186**, 3, 891 (1969).
- [9] R.G. Burns. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Cambridge University Press (1993). 551 p.
- [10] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Landolt-Börnstein, New Series, Springer-Verlag, Berlin (1994). Group III. Vol. 27 f3.
- [11] К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин. *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*. Наука, М. (1979). 317 с.
- [12] В.Д. Бучельников, Н.К. Даньшин, Л.Т. Цымбал, В.Г. Шапоров. *УФН* **166**, 6, 585 (1996).
- [13] А.И. Лихтенштейн, А.С. Москвин, В.А. Губанов. *ФТТ* **24**, 12, 3596 (1982).
- [14] A.S. Moskvin, A.V. Zenkov, E.A. Ganshina, G.S. Krinchik, M.M. Nishanova. *J. Phys. Chem. Sol.* **54**, 101 (1993).
- [15] A.K. Zvezdin, V.A. Kotov. *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials*. Institute of Physics Publishing (1997).
- [16] A.V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsvetkov, R.V. Pisarev, Th. Rasing. *Nature* **429**, 6994, 850 (2004).
- [17] R.M. White, R.J. Nemanich, C. Herring. *Phys. Rev. B* **25**, 1822 (1982).
- [18] Е.А. Туров, А.В. Колчанов, В.В. Меньшенин, И.Ф. Мирсаев, В.В. Николаев. *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*. Физматлит, М. (2001). 560 с.
- [19] А.М. Balbashov, S.K. Egorov. *J. Cryst. Growth* **52**, part 2, 498 (1981).
- [20] Э. Ливер. *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. Мир, М. (1987). [A.V.P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier Science Publishers B.V. (1984)].
- [21] D.L. Wood, J.P. Remeika. *J. Appl. Phys.* **38**, 1038 (1967).
- [22] G.H. Dieke. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. Interscience Publishers, N.Y. (1968).
- [23] A.P. Malozemoff. *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1669 (1971).
- [24] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет*. Мир, М. (1981). 584 с. [R.V.A. Azzam, N.M. Bashara. *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1997)].
- [25] D.E. Aspnes. *J. Opt. Soc. Am.* **70**, 10, 1275 (1980).
- [26] М.В. Четкин, Ю.И. Щербаков, А.П. Воленко, Л.Д. Шевчук. *ЖЭТФ* **67**, 3(9), 1027 (1975).
- [27] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. Наука, М. (1976). 584 с.
- [28] J. Ferré, G.A. Gehring. *Rep. Prog. Phys.* **47**, 5, 513 (1984).