

УДК 539.2;538.69

## СУБМИЛЛИМЕТРОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГЕЛИКОИДАЛЬНОГО СЕГНЕТОМАГНЕТИКА $YMn_2O_5$

А. А. Мухин, В. Д. Травкин, В. Ю. Иванов, С. П. Лебедев, А. С. Прохоров, К. Кон<sup>1</sup>

Впервые исследованы спектроскопические свойства сегнетомагнетика  $YMn_2O_5$  в диапазоне миллиметровых-субмиллиметровых волн ( $2 - 33 \text{ см}^{-1}$ ) при температурах  $5 - 300 \text{ К}$ . В спектрах пропускания обнаружены четыре линии поглощения, три из которых  $\nu_{1,2,3}$  проявляются в виде тонкой структуры широкой полосы поглощения, возникающей при  $T < T_N \approx 40 \text{ К}$  сразу после геликоидального упорядочения спинов Mn, а четвертая  $\nu_4$  - при температурах ниже  $T_E = 20 - 22 \text{ К}$  после второго фазового перехода. Получены температурные зависимости резонансных частот, ширин линий и вкладов мод в магнитную ( $\mu$ ) и диэлектрическую ( $\epsilon$ ) проницаемости. Сопоставление величин вкладов мод  $\nu_{1,2,3}$  с соответствующими квазистатическими значениями  $\mu$  и  $\epsilon$  показывает, что они могут быть обусловлены обменными спиновыми модами, возбуждаемыми как магнитным, так и электрическим полями. Установлено, что наиболее интенсивная мода  $\nu_4$  имеет диэлектрическую (сегнетоэлектрическую) природу. Проанализирована форма линий обнаруженных мод.

$YMn_2O_5$  принадлежит к группе оксидов  $RMn_2O_5$  ( $R$  - трехвалентные редкоземельные ионы от  $Nd$  до  $Lu$ , а также  $Bi$ ), характерной особенностью которых является тесная

<sup>1</sup>Университет Васеда, Токио, Япония.

взаимосвязь магнитных, диэлектрических (сегнетоэлектрических), а также магнитоэлектрических свойств, проявляющаяся особенно отчетливо в процессе низкотемпературных фазовых переходов [1 – 5].

Кристаллическая структура этих соединений имеет орторомбическую симметрию и описывается пространственной группой  $R\bar{3}m$  [6], а на элементарную ячейку приходится четыре формульные единицы  $RMn_2O_5$ . Имеется два типа ионов марганца: ионы  $Mn^{4+}$ , находящиеся в практически октаэдрическом кислородном окружении, и ионы  $Mn^{3+}$ , расположенные в нецентросимметричных позициях внутри пирамид из пяти ионов кислорода с квадратным основанием. Конкуренция обменных взаимодействий между ионами  $Mn$  приводит при  $T < T_N = 40 - 45 K$  к возникновению геликоидальной магнитной структуры, которая, согласно нейтронографическим исследованиям [7, 8], характеризуется волновым вектором  $q = (1/2, 0, \tau)$  и ориентацией спинов  $Mn$  в плоскости  $ab$ . Для  $YMn_2O_5$  величина  $\tau$  составляет 0.32 при 4.2 K [7]. При  $T = T_E = 20 - 22 K$  в  $YMn_2O_5$  происходит еще один фазовый переход, который сопровождается аномалиями как магнитной восприимчивости вдоль  $a$ - и  $b$ -осей, так и скачком диэлектрической проницаемости вдоль  $b$ -оси  $\Delta\epsilon_b \sim 8$  на частоте 1 МГц [4]. Кроме этого при  $T < T_N$  имеет место магнитоэлектрический эффект (квадратичный по магнитному полю) [4] и появляется также спонтанная электрическая поляризация [5], что свидетельствует о потере центра симметрии кристалла при магнитном упорядочении.

Данные факты указывают на наличие сильной взаимосвязи магнитных и электрических степеней свободы в этих соединениях. С этой точки зрения весьма интересным представляется исследование их спектроскопических свойств и поиск мод различных возбуждений, которые могут иметь как магнитную, так и электрическую природу. В данной работе мы предприняли исследование динамических свойств  $YMn_2O_5$  в диапазоне миллиметровых–субмиллиметровых волн с использованием техники квазиоптической ЛОВ-спектроскопии (ЛОВ–лампа обратной волны) [9, 10].

Спектры пропускания  $T(\nu)$  измерялись на субмиллиметровом ЛОВ-спектрометре в диапазоне частот  $\nu = 2 - 33 \text{ см}^{-1}$  при температурах 2 – 300 K (более подробно метод изложен в [9, 10]). В качестве образца использовалась плоскопараллельная пластина керамического  $YMn_2O_5$  толщиной 2.05 мм с поперечными размерами  $\sim 10 \text{ мм}$ .

На рис. 1 приведены примеры полученных спектров пропускания при различных температурах. Их общей чертой является наличие осцилляций из-за интерференции излучения при многократных отражениях в плоскопараллельном образце, на фоне которых при  $T < T_N \approx 40 K$  обнаружены линии поглощения. Сначала вблизи  $T_N$  возникает

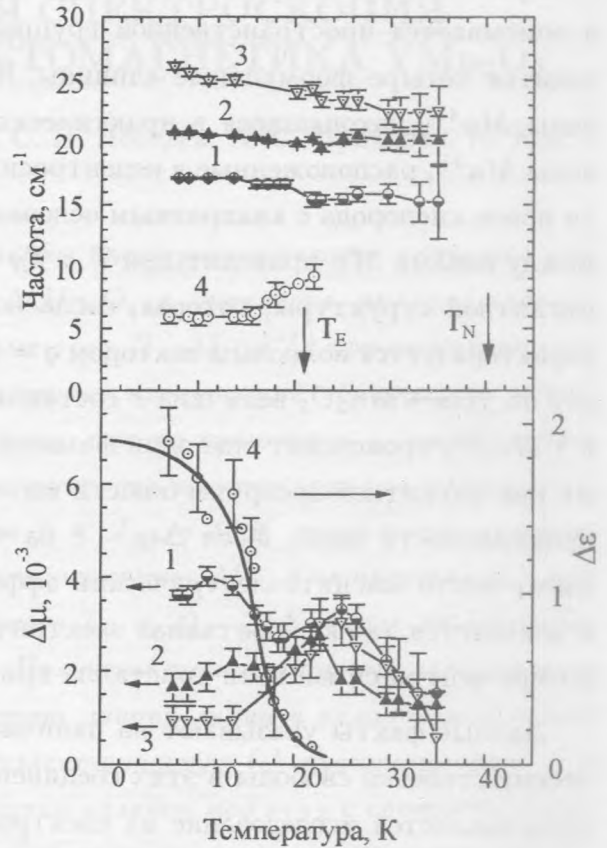
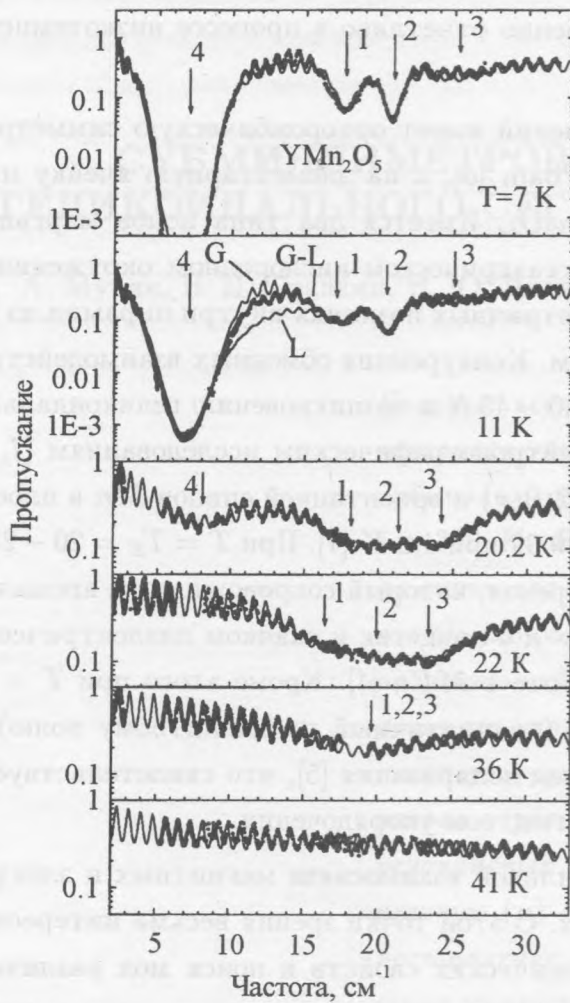


Рис. 1. Спектры пропускания плоскопараллельного образца  $YMn_2O_5$ . Точки – эксперимент, сплошные линии – расчет. Три различные кривые для линии  $\nu_4$  при  $T = 11 K$  соответствуют лоренцевой ( $L$ ), гауссовой ( $G$ ) и промежуточной (гауссово-лоренцевой,  $G-L$ ) формам линии, а на остальных спектрах линия  $\nu_4$  описывается только гауссово-лоренцевой формой ( $3$ ).

Рис. 2. Температурные зависимости (а) резонансных частот и (б) вкладов мод в магнитную ( $\Delta\mu_{1,2,3}$ ) (справа) и диэлектрическую ( $\Delta\epsilon_4$ ) (слева) проницаемость.

широкая полоса поглощения (см. кривую при 36 K на рис. 1), которая при дальнейшем понижении  $T$  приобретает тонкую структуру в виде трех линий  $\nu_{1,2,3}$ . Кроме этого при температуре  $T_E \sim 20 - 22 K$ , соответствующей второму фазовому переходу, возникает еще одна линия  $\nu_4$  на более низкой частоте, интенсивность которой сильно растет с

понижением температуры.

Для получения более детальных характеристик обнаруженных возбуждений и выяснения их природы (магнитная или электрическая?) мы провели моделирование спектров  $T(\nu)$  на основе известных формул для пропускания плоскопараллельного слоя с использованием модели лоренцевых осцилляторов для описания частотной дисперсии магнитной  $\mu(\nu)$  и диэлектрической  $\epsilon(\nu)$  проницаемостей [9]:

$$\mu(\nu) = 1 + \sum_k \Delta\mu_k \nu_k^2 / (\nu_k^2 - \nu^2 + i\nu\Delta\nu_k), \quad (1)$$

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty(\nu) + \sum_k \Delta\epsilon_k \nu_k^2 / (\nu_k^2 - \nu^2 + i\nu\Delta\nu_k), \quad (2)$$

где  $\nu_k$  и  $\Delta\nu_k$  – соответственно, резонансная частота и ширина линии  $k$ -ой моды, а  $\Delta\mu_k$  и  $\Delta\epsilon_k$  – их вклады, соответственно, в магнитную и диэлектрическую проницаемость. Величина  $\epsilon_\infty(\nu) = \epsilon'_\infty(\nu) - i\epsilon''_\infty(\nu)$ , определяемая вышележащими, в том числе и фоновыми модами, слабо зависит от частоты в исследованном диапазоне и рассматривается как линейная функция  $\nu$ . Результаты расчета, представленные на рис. 1 сплошными линиями, демонстрируют хорошее описание линий  $\nu_{1,2,3}$ , и заметное отклонение формы линии  $\nu_4$  от лоренцевой. Для спектров при  $T = 11$  К (рис. 1) видно, что реальная линия  $\nu_4$  имеет более резкий спад интенсивности на краях по сравнению с лоренцевой линией, что является характерным признаком гауссовой формы линии. Поэтому для описания этой моды мы воспользовались более общей формой линии, получаемой путем усреднения лоренцевой линии с гауссовой функцией распределения частот, которая для  $\epsilon(\nu)$  может быть представлена в виде

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty(\nu) + \Delta\epsilon_4 \int_0^\infty g(\nu') \nu'^2 / (\nu'^2 - \nu^2 + i\nu\Delta\nu_4) d\nu' + \text{вклады других мод}, \quad (3)$$

$$g(\nu') = [\exp(-(\nu' - \nu_4)^2 / 2\sigma_4^2) + \exp(-(\nu' + \nu_4)^2 / 2\sigma_4^2)] / [\sigma_4(2\pi)^{1/2}]. \quad (4)$$

Выражение для  $\mu(\nu)$  имеет аналогичный вид. Величины  $\nu_4$  и  $\sigma_4$  в симметризованной функции распределения частот  $g(\nu')$  представляют собой, соответственно, среднее значение резонансной частоты и ее дисперсию. В предельном случае  $\sigma_4 \rightarrow 0$   $g(\nu')$  переходит в сумму  $\delta$ -функций:  $g(\nu') \rightarrow \delta(\nu' - \nu_4) + \delta(\nu' + \nu_4)$  и (3) дает обычную лоренцеву линию, а в другом предельном случае  $\Delta\nu_4 \rightarrow 0$ , когда  $\nu'^2 / (\nu'^2 - \nu^2 + i\nu\Delta\nu_4) \rightarrow \nu'^2 / (\nu'^2 - \nu^2) + i\pi\nu' / 2[\delta(\nu' - \nu) + \delta(\nu' + \nu)]$ , имеет место чисто гауссова форма линии. Отметим, что действительная  $\epsilon'$  и мнимая  $\epsilon''$  части выражения (3) являются, соответственно, четной и нечетной функциями частоты, а между собой они связаны известными



соотношениями Крамерса–Кронига. Таким образом, выражение (3) удовлетворяет общим требованиям к функции линейного отклика и позволяет описать промежуточную форму линии между лоренцевой и гауссовой, включая оба предельных случая. Рис. 1 (11 К) иллюстрирует три разных описания линии  $\nu_4$ , соответствующих лоренцевой ( $L$ ), гауссовой ( $G$ ) и промежуточной (гауссово-лоренцевой,  $G-L$ ) формам линии. Видно, что данная мода лучше всего описывается промежуточной формой линии  $G-L$ , которая при 11 К характеризуется параметрами  $\Delta\nu_4 = 1.8 \text{ см}^{-1}$  и  $\sigma_4 = 1.4 \text{ см}^{-1}$ .

Что касается природы наблюдаемых линий (магнитная или электрическая?), то, как показывает проведенная обработка спектров  $T(\nu)$ , они могут быть описаны одинаково хорошо как магнитными, так и диэлектрическими модами. Это связано с тем, что величина пропускания в области линии поглощения определяется в основном фактором  $\exp(-4\pi k d \nu / c)$ , где  $k$  – коэффициент поглощения, определяемый соотношением  $n - ik = (\epsilon\mu)^{1/2}$ ,  $n$  – показатель преломления,  $c$  – скорость света,  $d$  – толщина слоя [9]. Учитывая, что  $\epsilon'' \ll \epsilon'$ ,  $\mu'' \ll \mu' \sim 1$  даже в области линии, имеем  $k \approx (\mu''n + \epsilon''/n)/2$ ,  $n \approx (\epsilon')^{1/2}$ , откуда следует, что требуемый коэффициент поглощения можно получить как за счет  $\mu''$ , так и  $\epsilon''$ , причем соответствующие вклады мод  $\Delta\mu_k$  и  $\Delta\epsilon_k$  в этом случае связаны соотношением  $\Delta\epsilon_k \approx \epsilon' \Delta\mu_k$ . Поэтому для выяснения природы мод требуются дополнительные данные, в качестве которых мы использовали квазистатические значения  $\epsilon$  и  $\mu$  и заключили, что мода  $\nu_4$  имеет диэлектрическую природу, а моды  $\nu_{1,2,3}$  – как магнитную, так и, возможно, диэлектрическую природу (см. ниже).

На рис. 2 приведены температурные зависимости резонансных частот и вкладов мод в магнитную и диэлектрическую проницаемость. Для определенности моды  $\nu_{1,2,3}$  характеризуются только магнитными вкладами  $\Delta\mu_{1,2,3}$ . Важной особенностью поведения мод  $\nu_{1,2,3}$  является отсутствие их смягчения при приближении к точке Нееля, которое обычно имеет место для акустических мод антиферромагнитного резонанса (АФМР). Возможно, это связано с обменным характером мод  $\nu_{1,2,3}$ . Отметим также заметное уменьшение их интенсивностей, т.е. вкладов  $\Delta\mu_{1,2,3}$ , при  $T \rightarrow T_N$ . Ширины линий мод  $\nu_{1,2,3}$  изменяются от  $1.5 \text{ см}^{-1}$  при низких  $T$  до  $6 \text{ см}^{-1}$  вблизи  $T_N$  и имеют некоторые аномалии при  $T \sim T_E$ . Другой интересной особенностью является резкий, почти скачкообразный рост вклада  $\Delta\epsilon_4$  моды  $\nu_4$  при  $T \leq T_E$ , сопровождаемый небольшим уменьшением частоты этой моды, а также небольшим ростом частоты и вклада моды  $\nu_1$ . Это может свидетельствовать о проявлении взаимодействия указанных мод в низкотемпературной фазе. Что касается формы линии  $\nu_4$ , то она во всей области  $T \leq T_E$  имеет гауссово-лоренцеву форму (3), причем гауссова ширина практически не меняется с температурой

и составляет  $\sigma_4 \approx 1.4 \text{ см}^{-1}$ , а лоренцева ширина  $\Delta\nu_4$ , наоборот, сильно зависит от  $T$ , увеличиваясь от  $0.9 \text{ см}^{-1}$  при  $7 \text{ К}$  до  $9 \text{ см}^{-1}$  при  $22 \text{ К}$ . Таким образом, при низких температурах преобладает механизм неоднородного уширения из-за разброса внутренних полей в поликристаллическом образце. С другой стороны, мы не исключаем и наличия тонкой структуры данной моды.

Обратимся теперь к анализу величин вкладов мод в  $\epsilon$  и  $\mu$  и сопоставим их с соответствующими статическими (квазистатическими) значениями. Согласно [4] при  $T = 5 - 7 \text{ К}$  магнитная восприимчивость кристалла  $Y Mn_2 O_5$  равна  $\chi_a \approx 3.7 \cdot 10^{-5}$ ,  $\chi_b \approx 5.0 \cdot 10^{-5}$  и  $\chi_c \approx 5.9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ , соответственно, вдоль  $a$ -,  $b$ - и  $c$ -осей, что дает среднее значение в поликристалле  $\langle \chi \rangle \approx 4.9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ . При описании линии  $\nu_4$  магнитной модой величина ее вклада, получаемая из обработки спектров пропускания, составляет при  $T = 7 - 10 \text{ К}$   $\Delta\mu_4 \approx 0.2$ , что дает вклад в магнитную восприимчивость  $\Delta\mu_4/4\pi\rho \approx 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ , где  $\rho \approx 3.8 \text{ г}/\text{см}^3$  – плотность исследуемого поликристаллического образца. Видно, что вклад этой моды почти на два порядка превышает статическую магнитную восприимчивость, что полностью исключает магнитную природу данной моды и свидетельствует о ее диэлектрическом происхождении. При этом величина диэлектрического вклада этой моды  $\Delta\epsilon_4 \sim 1 - 2$  для  $T < T_E$  (рис. 2) хорошо согласуется с величиной скачка  $b$ -компоненты диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon_b \approx 8$  в монокристалле при низкотемпературном фазовом переходе [4], который при пересчете на поликристаллический образец с учетом разности в плотности дает  $\Delta\epsilon = 1/3\Delta\epsilon_b\rho/\rho_0 \approx 1.9$ , где  $\rho_0 \approx 5.34 \text{ г}/\text{см}^3$  – плотность монокристалла  $Y Mn_2 O_5$ . Это подтверждает диэлектрический (сегнетоэлектрический) характер моды  $\nu_4$ .

Рассмотрим теперь моды  $\nu_{1,2,3}$ . Если предположить, что эти моды магнитные, то их вклады в магнитную восприимчивость  $\Delta\mu_{1,2,3}/4\pi\rho$  при  $T = 7 - 10 \text{ К}$  составят  $8.3 \cdot 10^{-5}$ ,  $3.1 \cdot 10^{-5}$  и  $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ , соответственно, для мод  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$ . Видно, что их значения имеют тот же порядок величины, что и средняя статическая магнитная восприимчивость  $\langle \chi \rangle$ , что не противоречит их магнитному происхождению. С другой стороны, их суммарный вклад более чем в два раза превышает  $\langle \chi \rangle$ , что свидетельствует и о возможном диэлектрическом вкладе данных мод. По крайней мере, это относится в значительной степени к моде  $\nu_1$ , чей магнитный вклад превышает  $\langle \chi \rangle$ . Таким образом, в рамках данного анализа моды  $\nu_{1,2,3}$  можно было бы рассматривать как моды, возбуждаемым как магнитным, так и электрическим полями.

Возможность существования таких магнито- и электроактивных мод в многоподрешеточных магнетиках, которые могут иметь обменную природу, отмечалась в работах

[11]. При этом важным условием существования электроактивных мод является расположение магнитных ионов в нецентросимметричных позициях кристалла. Именно такая ситуация и имеет место в рассматриваемых соединениях  $RMn_2O_5$ . Другим не менее важным обстоятельством может быть наличие достаточно сильного взаимодействия нецентросимметричных спиновых возбуждений с ИК-активными решеточными модами и образование связанных колебаний. Не исключено, что именно с этим может быть связана сравнительно высокая интенсивность обнаруженной электроактивной моды  $\nu_4$  в низкотемпературной фазе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект N 98-02-17740) и Министерства промышленности, науки и технологий РФ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Санина В. А., Сапожникова Л. М., Головенчиц Е. И., Морозов Н. В. ФТТ, **30**, 3015 (1988).
- [2] Doi T., Kohn K. Phase Transitions, **39**, 273 (1992).
- [3] Головенчиц Е. И., Морозов Н. В., Санина В. А., Сапожникова Л. М. ФТТ, **34**, 108 (1992).
- [4] Ikeda A. and Kohn K. Ferroelectrics, **169**, 75 (1995).
- [5] Inomata A., Kohn K. J. Phys.: Condens. Matter, **8**, 2673 (1996).
- [6] Abrahams S. C., Bernstein J. L. J. Chem. Phys., **46**, 3776 (1967).
- [7] Buisson G. Phys. Stat. Solidi, **17**, 533 (1973).
- [8] Polykov V., Plakhty V., Bonnet M., et al. Proceedings of Moscow International Symposium on Magnetism, **2**, 145 (1999), Moscow.
- [9] Субмиллиметровая диэлектрическая спектроскопия твердого тела, Труды ИОФАН (под редакцией Г. В. Козлова), т. 25, М., Наука, 1990.
- [10] Kozlov G. and Volkov A. In "Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids", Ed. by Grüner G. (Springer, Berlin, 1998), p. 51.
- [11] Яблонский Д. А., Криворучко В. Н. ФНТ, **14**, 656 (1988); ФТТ, **30**, 3069 (1988).