

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

Национальный Университет Узбекистана им. М. Улугбека

на правах рукописи

Саидова Гузаль

**Особенности спектров магнитного кругового дихроизма иона Pr^{3+}
в YAG**

Специальность:

Диссертация

на соискание академической степени магистра оптики

**Работа рассмотрена
и допущена к защите.
Зав. кафедрой «Оптика и
лазерная физика»,
кандидат физико-
математических наук, доцент
Т. Ахмаджанов**

“ _____ ” _____ 2014 г.

**Научный руководитель,
доктор физико-
математических наук,
профессор
У. В. Валиев _____**

Ташкент – 2014 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ИОНА ПРАЗЕОДИМА Pr³⁺ В ПАРАМАГНИТНЫХ ГРАНАТАХ	7
§1.1. Энергетический спектр редкоземельного иона Pr ³⁺ в кристаллах со структурой граната	8
§1.2. Оптические свойства редкоземельного иона Pr ³⁺ в парамагнитных гранатах	12
§1.3. Магнитооптика редкоземельного иона Pr ³⁺ в парамагнитных гранатах	16
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ. ОБРАЗЦЫ.	22
§2.1. Экспериментальная установка для измерения спектров оптического поглощения.....	22
§2.2. Экспериментальная установка для измерения спектров магнитного кругового дихроизма (МКД).....	27
§2.3. Образцы.....	37
ГЛАВА III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	39
§3.1. Спектры поглощения празеодим-иттриевого граната-алюмината PrYAG.....	39
§3.2. Метод моментов МКД в магнитооптике празеодим-иттриевом граната-алюмината PrYAG.....	43
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	53
ЛИТЕРАТУРА	54

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В физике магнитных явлений всегда особое место занимали и занимают экспериментальные и теоретические исследования в области оптической и магнитооптической спектроскопии кристаллов парамагнитных гранатов-алюминатов и гранатов-галлатов, допированных небольшими содержаниями редкоземельных (РЗ-) ионов. Такой интерес в существенной степени обусловлен их возможным применением в качестве рабочих сред для модуляторов и дефлекторов оптического излучения, а также, активных сред в лазерах видимого диапазона, функционирующих как в *ир*-конверсионной, так и в традиционной схемах оптической накачки. Поэтому, в последнее время, оптические и магнитооптические методы исследования подобных редкоземельных (РЗ) соединений получили исключительно широкое и плодотворное применение и продолжают развиваться как в методическом, так и в чисто научном плане.

На наш взгляд, несомненным преимуществом применения магнитооптических методов исследований (магнитного кругового дихроизма - МКД, фарадеевского вращения - ФВ и т.п.) в экспериментах при исследовании магнитооптических свойств кристаллов (в том числе, и со структурой граната), допированных РЗ-ионами является относительная простота моделирования и расчета магнитооптических спектров, что объясняется существенным уменьшением числа возможных оптических переходов, разрешаемых правилами отбора в РЗ-ионах в магнитном поле H , в отличие от их оптических спектров. Поэтому широкие возможности магнитооптических методов исследований оказываются чрезвычайно полезными и информативными при детальном изучении

энергетических спектров и симметрии электронных состояний т.н. некрамерсовских (с четным числом электронов в незаполненной $4f$ -оболочке, соответственно) РЗ-ионов в кристаллах парамагнитных гранатов (галлатов и алюминатов).

Особенно большой интерес в настоящее время вызывают оптические и магнитооптические исследования трехвалентных РЗ-ионов празеодима Pr^{3+} в кристаллах парамагнитных гранатов (галлатов и алюминатов). Это вызвано тем обстоятельством, что с одной стороны, эти ионы уже давно занимают особое место в оптической спектроскопии редких земель, как широко используемые примесные ионы в различных кристаллических матрицах. С другой стороны, их оптические спектры в кристаллах часто привлекают внимание многих исследователей из-за высокого квантового выхода люминесценции и относительно простой шариковской структуры нижних энергетических уровней (мультиплетов) основной $4f^{(2)}$ -конфигурации Pr^{3+} ионов. В результате этого, существует значительное упрощение в интерпретации оптических спектров, особенно для кристаллов празеодим-содержащих парамагнитных гранатов. Естественно, что подобного упрощения можно ожидать и в интерпретации магнитооптических спектров кристаллов празеодим-содержащих парамагнитных гранатов, являющейся основной целью данной диссертации.

Цели и задачи исследований: Поэтому целью данной магистерской диссертации явилось проведение экспериментальных и теоретических исследований оптических, магнитных и магнитооптических спектров празеодим-иттриевого граната-алюмината PrYAG ($\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) и интерпретация полученных результатов в рамках современной теории магнитооптической активности (МОА) РЗ-соединений для получения

информации об энергетическом спектре мультиплетов основной $4f^{(2)}$ - и возбужденной $4f^d5d$ некрамерсовского РЗ-иона Pr^{3+} в низкосимметричном кристаллическом окружении D_2 - симметрии характерным для любого РЗ-иона в кристаллографической структуре граната.

Объект исследования и предмет исследования Объектами исследования являются монокристаллы празеодим-иттриевого граната-алюмината PrYAG ($\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Предметом исследования являются оптические и магнитооптические свойства данного РЗ-соединения.

Методы и методика исследования В магистерской диссертации используются оптический и магнитооптический методы исследований. Для исследования оптических и магнитооптических свойств PrYAG используются - методика измерения оптического поглощения и методика измерения магнитного кругового дихроизма (МКД).

Научная новизна результатов исследования: Впервые исследованы спектры МКД парамагнитного празеодим-иттриевого-граната-алюмината PrYAG в видимой и УФ-областях спектра при $T = 85\text{K}$ и показано, что основную роль в формировании их магнитооптических свойств играет Ван-Флековский вклад «смешивания» волновых функций электронных состояний РЗ-иона Pr^{3+} внешним магнитным полем H . В работе выполнена также идентификация наблюдаемых экспериментально в кристаллах празеодим-иттриевого граната-алюмината PrYAG абсорбционных (т.е. поглощательных) переходов и определены энергии штарковских подуровней мультиплетов в ионах Pr^{3+} в низкосимметричном кристаллическом окружении D_2 - симметрии,

комбинирующих в наблюдаемых оптических переходах, со вполне приемлемой точностью (порядка $1 \div 2 \text{ см}^{-1}$).

Практическая значимость результатов исследования: С практической точки зрения, полученные результаты дают возможность: создания различных магнитооптических поляризационных устройств (модуляторов, оптических изоляторов) на основе граната-алюмината $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$, функционирующих в видимой и ближней УФ-областях спектра; применения исследованных РЗ-соединений в качестве активной среды в лазерах видимого диапазона, функционирующих как в *up*-конверсионной, так и в традиционной схемах оптической накачки. Кроме того, полученные результаты могут быть полезны также для студентов-магистров и бакалавров, специализирующихся в области оптики твердого тела и физики магнитных явлений, с точки зрения их ознакомления с современными компьютерными методами регистрации и обработки экспериментальных данных, полученных из магнитооптических и оптических исследований.

Структура и содержание диссертации:

Диссертация изложена на 55 страницах машинописного текста, содержит рис. 10 и состоит из Введения, 3 глав, Заключения и списка цитированной литературы из 21 наименования.

**ГЛАВА I. ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ИОНА ПРАЗЕОДИМА Pr³⁺
В ПАРАМАГНИТНЫХ ГРАНАТАХ**

**§1.1. Энергетический спектр редкоземельного иона Pr³⁺
в кристаллах со структурой граната**

Редкоземельные (РЗ) парамагнитные гранаты, состав которых выражается общей формулой $R_3M_5O_{12}$ (где R – трехвалентный ион редкой земли или иттрия, M – ионы Al^{3+} или Ga^{3+}), имеют структуру, изоморфную кристаллической структуре минерала граната $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ [1,2]. Гранаты-алюминаты $R_3Al_5O_{12}$ синтезируются только с тяжелыми редкоземельными ионами, начиная с Gd^{3+} , гранаты-галлаты $R_3Ga_5O_{12}$ синтезируются со всеми редкоземельными ионами, кроме наиболее крупных La^{3+} и Ce^{3+} . В случае иттрий-замещенных гранатов, описываемых формулой $R_xY_{3-x}M_5O_{12}$, подбором определенных соотношений редкоземельных ионов и ионов Y^{3+} удается синтезировать гранаты-галлаты и алюминаты со всеми без исключения редкоземельными ионами [1]. Эти соединения обладают кубической симметрией, описываемой пространственной группой O_h^{10} . Элементарная ячейка кристалла содержит 8 формульных единиц, т.е. 24 иона R^{3+} , 40 ионов M^{3+} и 96 ионов O^{2-} . В такой структуре ионы кислорода O^{2-} образуют кубическую объемноцентрированную упаковку. Ионы кислорода в решетке образуют три типа кристаллографических мест: октаэдрические (*a*-места), окруженные 6-ю ионами O^{2-} , тетраэдрические (*d*-места), окруженные 4-ю ионами O^{2-} , додекаэдрические (*c*-места), окруженные 8-ю ионами O^{2-} . В элементарной ячейке $R_3M_5O_{12}$ ионы Al^{3+} и Ga^{3+} размещаются в *a*- и *d*-местах, ионы Y^{3+} или R^{3+} в *c*-местах [1,2].

Распределение катионов по кристаллографическим местам зависит главным образом от их размера. Редкоземельные ионы, обладающие

большими ионными радиусами, занимают c -места, а d -места и a -места занимают ионы с меньшим радиусом – Al^{3+} и Ga^{3+} . Существенно то, что РЗ-ионы размещены по шести неэквивалентным c -местам, отличающимся ориентацией их локальных осей симметрии (осей симметрии кристаллического поля в данных местах, описываемых точечной группой D_2). Оси симметрии всех шести c -мест образуются из кристаллической системы координат Z поворотом ее на углы $\pm\pi/4$ вокруг осей $[100]$, $[010]$, $[001]$, соответственно, и приведены на рис.1. Отметим, что группа D_2 обладает четырьмя одномерными неприводимыми представлениями Γ_i ($i = 1, \dots, 4$), удовлетворяющими закону умножения: $\Gamma_i \times \Gamma_j = \Gamma_j \times \Gamma_i$, $\Gamma_i \times \Gamma_i = \Gamma_1$, $\Gamma_2 \times \Gamma_3 = \Gamma_4$, $\Gamma_2 \times \Gamma_4 = \Gamma_3$, $\Gamma_3 \times \Gamma_4 = \Gamma_2$. Декартовы компоненты произвольного полярного вектора \vec{A} преобразуются согласно следующим неприводимым представлениям (см. также [1]): $A_z = \Gamma_3$; $A_y = \Gamma_2$; $A_x = \Gamma_4$.

Энергетический спектр РЗ-ионов Pr^{3+} в гранатах Для понимания природы оптических, магнитооптических и других свойств кристаллов гранатов-галлатов и гранатов-алюминатов, допированных трехвалентными РЗ-ионами празеодима Pr^{3+} необходимо знать энергетический спектр РЗ-ионов в этих кристаллах. Обычно редкоземельные ионы характеризуются большой величиной спин-орбитального взаимодействия и, вследствие этого, для их полных орбитального L и спинового S моментов $4f$ -электронов с хорошей степенью точности выполняется приближение Рассела-Саундерса [3]. В этом случае энергетический спектр РЗ-иона Pr^{3+} расщепляется на термы, характеризующиеся данными значениями L и S , а основной терм, определяемый правилом Хунда, вырожден $(2L+1) \cdot (2S+1)$ раз и отделен от возбужденных $4f^{(n-1)}5d$ и $4f^{(n-1)}5g$ состояний энергетическим интервалом $\sim 10^4 \div 10^5 \text{ см}^{-1}$ [2,3].

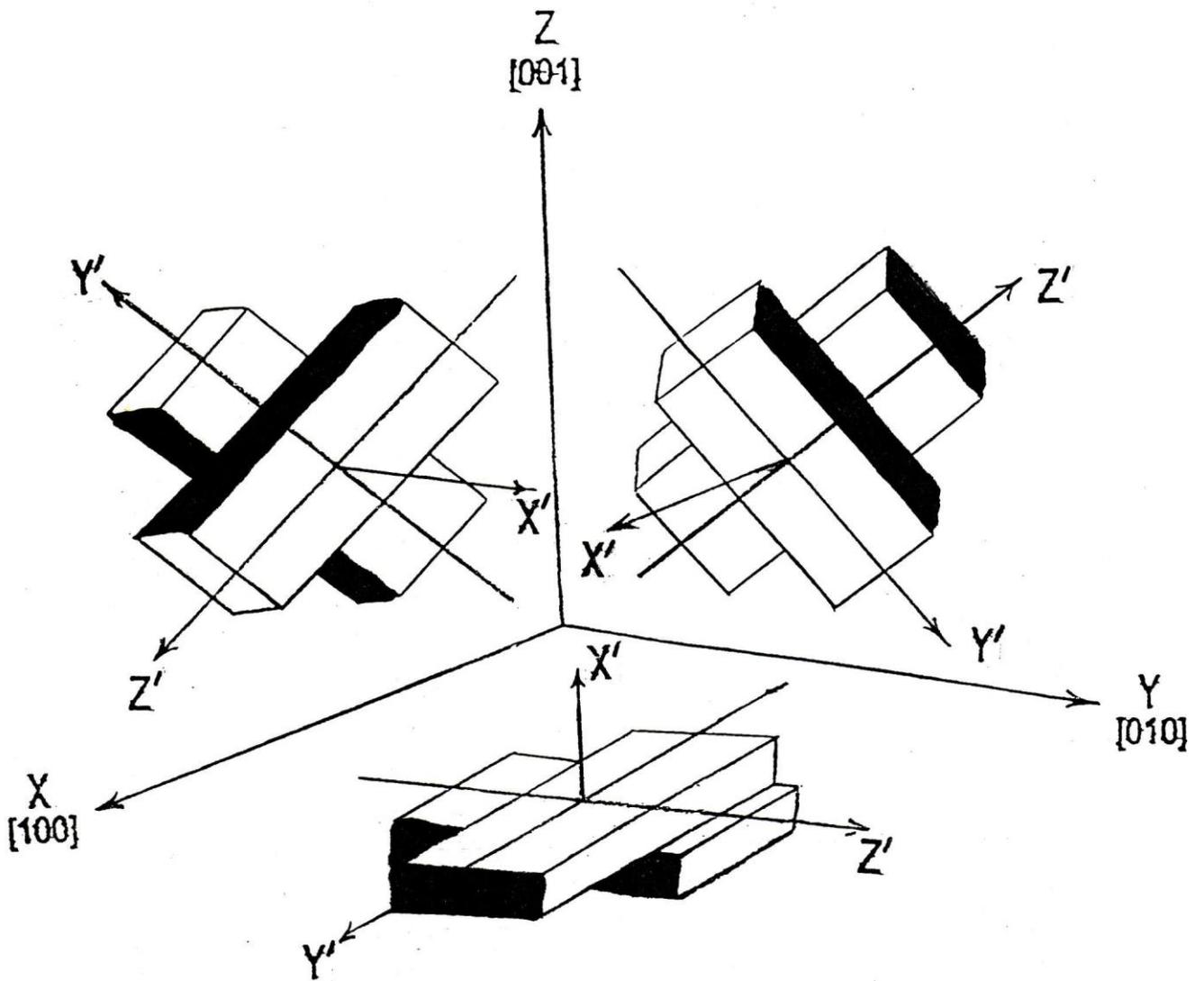


Рис.1. Неэквивалентные кристаллографические позиции РЗ-иона (с-места) в структуре граната YAlG. Ориентация оси x - локальной системы координат РЗ-иона совпадает с ориентацией осей 4-го порядка ($[100]$, $[010]$ и т.п.) кристаллографической системы координат [1,3].

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению термов на мультиплеты с определенными значениями полного углового момента J , причем каждый мультиплет $(2J+1)$ -кратно вырожден, а его волновыми функциями являются хорошо известные сферические гармоники [1,3,4]. Например, энергетический интервал между основным 3H_4 мультиплетом РЗ-иона Pr^{3+} и первым возбужденным ${}^3H_{45}$ мультиплетом составляет $\sim 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Вырождение с мультиплетов частично (или полностью) снимается только за счет внешнего по отношению к электронной системе РЗ-иона празеодима электростатического взаимодействия. В кристаллической решетке граната на все РЗ-ионы действует (за исключением иона Gd^{3+}) создаваемое ионами кислорода кристаллическое поле (КП), которое, наряду с обменным и диполь-дипольным взаимодействиями, приводит к расщеплению их мультиплетов. Сильное экранирование внутренних $4f$ -электронов РЗ-иона Pr^{3+} его внешними $5s^2$ и $5p^6$ -оболочками определяет величину их взаимодействия с кристаллическим полем, которое значительно меньше спин-орбитального взаимодействия. В этом случае не нарушается приведенная выше схема построения энергетического спектра свободного РЗ-иона Pr^{3+} и кристаллическое поле можно считать возмущением, снимающим частично (или полностью) $(2J+1)$ -кратное вырождение мультиплетов иона Pr^{3+} и слабо смешивающим (во втором порядке теории возмущений) состояния с различными J . При этом полный угловой момент \bar{J} этого иона приближенно остается “хорошим” квантовым числом. Взаимодействие РЗ-ионов Pr^{3+} с кристаллическим полем в гранатах по величине значительно больше обменного и диполь-дипольного взаимодействий РЗ-ионов празеодима между собой. Расщепление основного мультиплета РЗ-иона Pr^{3+} кристаллическим полем в гранатах составляет $\sim 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$, в то время как расщепление, вызванное диполь-

дипольным и обменным взаимодействиями $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ [1-3]. Поэтому, обычно, при рассмотрении энергетического спектра РЗ-ионов Pr^{3+} в этих соединениях влиянием обменного и диполь-дипольного взаимодействий в области высоких температур ($T \sim 100 \text{ К}$) обычно пренебрегают.

Как уже отмечалось, в гранатах все РЗ-ионы занимают додекаэдрические позиции (с-места), описываемые точечной группой симметрии D_2 . Низкая степень симметрии кристаллического окружения РЗ-иона приводит к максимальному снятию вырождения с уровней основного мультиплета РЗ-иона Pr^{3+} , который расщепляется в силу теоремы Крамерса на $(2J+1)$ синглетных уровня для ионов с четным числом (некрамерсовские ионы) [1-3]. Номенклатура возникающих энергетических уровней определяется неприводимыми представлениями точечной группы симметрии D_2 в случае некрамерсовских РЗ-ионов, причем волновые функции штарковских синглетов РЗ-ионов Pr^{3+} представляют собой линейные комбинации $|J, m_J\rangle$ -состояний, преобразующихся по соответствующим (характеризующим данный синглет) неприводимым одномерным представлениям $\Gamma_i (i = 1, \dots, 4)$ [1].

Измерения спектров поглощения, люминесценции, рамановского рассеяния и некоторых других эффектов в кристаллах гранатов-галлатов и гранатов-алюминатов, допированных трехвалентными РЗ-ионами празеодима позволили получить информацию о характере расщепления мультиплетов РЗ-ионов Pr^{3+} в кристаллическом поле граната, выяснить число и расположение их энергетических уровней [5-8]. Было достоверно установлено, что некрамерсовского (т.е. с четным числом электронов в незаполненной $4f^{(n)}$ - оболочке) РЗ-иона Pr^{3+} , штарковская структура основного мультиплета $^3\text{H}_4$ существенным образом отличается от аналогичной структуры других

некрамерсовских РЗ-ионов (таких как Tb^{3+} , Ho^{3+} и т.п.). Например, в нижней части основного мультиплета 3H_4 в интервале энергий $0 \div 50 \text{ см}^{-1}$ располагаются три хорошо изолированных (по энергии) штарковских синглетов, в то время как, энергии остальных шести штарковских синглетов лежат в верхней части мультиплета при энергиях $> 500 \text{ см}^{-1}$ [5]. В то же время, основные состояния таких некрамерсовских РЗ-ионов, как Tb^{3+} и Ho^{3+} , формируются из близлежащих штарковских синглетов (величина “щели” для них не превышает $\sim 1 \div 3 \text{ см}^{-1}$), образующих так называемые «квазидублеты», достаточно четко отделенные от возбужденных штарковских подуровней основного мультиплета некрамерсовского РЗ-иона [10-12].

Подобная особенность штарковской структуры основного мультиплета РЗ-иона Pr^{3+} сформированной в кристаллическом поле (КП) симметрии (D_2) приводит с одной стороны к существенному упрощению спектров поглощения и люминесценции, обусловленных запрещенными (в электродипольном приближении) $4f \rightarrow 4f$ переходами, наблюдаемых в видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра в легированных ионами празеодима кристаллах иттрий-алюминиевого граната YAG [5,6,8]. А с другой стороны, подобный характер штарковского расщепления энергетического спектра основного мультиплета 3H_4 РЗ-иона Pr^{3+} вызывает ряд вопросов относительно механизма возникновения магнитооптических спектров в иттрий-содержащих гранатах, допированных РЗ-ионами Pr^{3+} , поскольку он практически не рассматривался ранее в научной литературе.

§1.2. Оптические свойства редкоземельного иона Pr^{3+} в парамагнитных гранатах

Оптические спектры трехвалентных редкоземельных (РЗ) ионов в различных матрицах, в том числе и кристаллических, таких как

гранаты [5,11,12], ортоалюминаты [10] и т.п., демонстрируют многочисленные линии поглощения и люминесценции наблюдаемые при относительно низких энергиях возбуждения ($<40000 \text{ см}^{-1}$), хотя хорошо известно, что возникновение оптических переходов в данной области энергий строго запрещено (по четности) в свободном РЗ-ионе. Исходя из этого, в некоторых ранних работах [4], посвященных исследованиям оптических свойств РЗ-ионов кристаллах было предположено, что в низкосимметричном кристаллическом окружении спектр свободного РЗ-иона изменяется вследствие эффекта Штарка и оптические переходы внутри основной $4f^{(n)}$ -конфигурации (т.н. $4f \rightarrow 4f$ переходы), строго запрещенные в свободном ионе (по правилу Лапорта [4,5]), становятся слабо разрешенными под влиянием кристаллического поля. Основная физическая идея предложенного в данных работах качественного объяснения заключалась в том, что механизм «разрешения» $4f \rightarrow 4f$ оптического перехода, по-видимому, должен быть основан на изменении четности квантовых состояний комбинирующих в данном переходе. Поэтому, Джадд [13] и Офельт [14] позже предложили механизм «смешивания» состояний противоположной четности в волновых функциях, фигурирующих в матричных элементах $4f \rightarrow 4f$ переходов, нечетными членами гамильтониана кристаллического поля (КП), который обычно используется для определения кристалл-полевого расщепления состояний основной $4f^{(n)}$ -конфигурации РЗ-иона в кристаллической матрице определенной симметрии [1,3]. Запрет по четности в этом случае снимается (согласно Джадду [13] и Офельту [14]), либо нечетной частью статического потенциала КП, либо колебаниями решетки кристалла, обуславливающими нарушение инверсной симметрии [15]. В этом случае степень асимметрии КП достаточна для того, чтобы вызвать «смешивание» волновых функций $4f^{(n)}$ -уровней с

волновыми функциями $5d$ - (или $5g$ -) состояний противоположной четности, принадлежащими «смешанным» возбужденным конфигурациям типа $4f^{(n-1)}5d$ (либо $4f^{(n-1)}5g$). Поэтому здесь могут наблюдаться в основном лишь вынужденные электродипольные $4f-4f$ переходы между мультиплетами (S, L, J) внутри основной $4f^{(n)}$ -конфигурации РЗ-иона, интенсивность которых примерно в $10^3 \div 10^4$ раз меньше интенсивности линий, связанных с межконфигурационными переходами $4f^{(n)} \rightarrow 4f^{(n-1)}5d$ (между состояниями различной четности), а ширина линий не превышает $\sim 10 \div 20 \text{ см}^{-1}$ (при $T \geq 100 \text{ К}$). Естественно, что полосы поглощения, связанные с $4f \rightarrow 5d$ переходами (в отличие от $4f \rightarrow 4f$ переходов) должны сильно зависеть от симметрии КП, величины КП и т.п., так как «валентный» $5d$ -электрон весьма сильно подвержен влиянию ближайшего кристаллического окружения РЗ-иона в матрице кристалла.

Низкотемпературные оптические исследования иттрий-содержащих гранатов (галлатов и алюминатов), допированных некрамерсовскими РЗ-ионами Tb^{3+} , Ho^{3+} и Pr^{3+} , а также чистых РЗ-гранатах TbAG , TbGG , HoAG , HoGG , выполненные в работах [5-8] показали, что низкая симметрия окружения некрамерсовского РЗ-иона в структуре граната имеет орторомбический характер (D_2 симметрия), проявляющийся в полном снятии вырождения с уровней мультиплетов основной $4f^{(n)}$ -конфигурации РЗ-иона в данном соединении. Кроме того в дальнейшем выяснилось, что серьезным препятствием в решении задачи симметричной идентификации штарковских подуровней мультиплетов основной $4f^{(n)}$ -конфигурации некрамерсовских РЗ - иона и оптических $4f \rightarrow 4f$ переходов между ними является несоответствие количества линий, наблюдаемых обычно в спектрах поглощения и люминесценции, а также,

распределения интенсивностей между линиями с теоретическими предсказаниями [5-8]. Это может быть обусловлено, с одной стороны, нетривиальными особенностями штарковского расщепления энергетических состояний некрамерсовского РЗ-иона в структуре граната. А с другой стороны, сложное поведение наблюдаемых оптических спектров может быть вызвано эффектом наложения оптических переходов, происходящих в РЗ - ионах, занимающих различные кристаллографически – неэквивалентные позиции (симметрии D_2), отличающиеся ориентацией локальных осей симметрии [1,10] в кубической структуре граната (пространственная группа симметрии $O_h^{10} - Ia\bar{3}d$).

Однако авторам работ [5-7] удалось преодолеть подобные трудности и измерить оптические спектры празеодим-иттриевых гранатов-алюминатов в широкой области длин волн и температур. Например, в [5] были впервые выполнены измерения оптического поглощения парамагнитного граната PrYAG в ультрафиолетовой (УФ) области спектра и продемонстрирована характерная «двухполосная» структура спектра интенсивного оптического поглощения в данной области спектра, по-видимому, обусловленная возникновением разрешенных (по спине и по четности) электро-дипольных $4f \rightarrow 5d$ переходов в ионах Pr^{3+} в структуре граната.

В работе [5] были представлены результаты измерений спектров поглощения, флуоресценции и спектров возбуждения поляризационно-чувствительной люминесценции, проведенные в интервале длин волн от 0,4 до 6,7 мкм при нескольких температурах от $T = 1,6$ до 90 К. Сложность измеренных оптических спектров указывает, по мнению авторов на то, что ионы Pr^{3+} занимают в ряде случаев в структуре граната позиции, имеющие различный характер кристаллического

окружения. Наиболее интенсивные спектры, обусловленные наибольшим количеством РЗ-ионов Pr^{3+} находящихся в додекаэдрических узлах решетки, были проанализированы на основе электро-дипольных правил отбора для локальной D_2 симметрии окружения иона. Слабые спектральные линии поглощения или люминесценции не анализировались в связи с неизвестным характером кристаллического окружения РЗ-ионов Pr^{3+} , с которыми они были связаны. Анализ интенсивных спектральных линий наблюдаемых в оптических спектрах, проведенный на основе данных кристалл-полевых вычислений позволил установить симметрию 51 Штарковского подуровня РЗ-иона Pr^{3+} , характеризующихся следующими индексами неприводимых представления группы D_2 : 17 Γ_1 , 12 Γ_2 , 10 Γ_3 , и 12 Γ_4 . Среднеквадратичное отклонение теоретически найденных и экспериментально определенных величин энергий уровней Штарковских подуровней мультиплетов РЗ-иона празеодима не превышало 11 см^{-1} [5].

§1.3. Магнитооптика редкоземельного иона Pr^{3+}

в парамагнитных гранатах

Хорошо известно, что если на длине волны наблюдения в кристалле имеется поглощение света, т.е. тензор диэлектрической проницаемости ε в отсутствие поля (или намагниченности) имеет мнимую часть и его можно представить в виде:

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon'_{ik} - i\varepsilon''_{ik} \quad (1.1)$$

то две волны, распространяющиеся в намагниченном внешнем полем H (или имеющем остаточную намагниченность) кристалле с противоположными круговыми поляризациями, будут по-разному затухать. Эта разность в коэффициентах поглощения для право- и лево- циркулярно-поляризованного светового излучения будет

приводить к тому, что на выходе намагниченного кристалла линейно-поляризованный свет превратится в эллиптически-поляризованный, степень эллиптичности которого является линейной по полю H (либо намагниченности M) функцией. Этот эффект, называемый магнитным круговым дихроизмом (МКД), в последнее время широко используется (в сочетании с исследованием оптического поглощения) для исследований спектров энергетических состояний РЗ-ионов в кристаллах [10,18,19]. Величина и дисперсия МКД в РЗ-соединениях определяется конкретной схемой энергетических уровней и может зависеть от вкладов различных микроскопических механизмов, к которым могут быть отнесены: 1) зеемановское расщепление основного и возбужденного состояний РЗ-ионов (когда хотя бы одно из них возбуждено) – “диамагнитный” вклад; 2) “перемешивание” волновых функций близкорасположенных энергетических уровней внешним магнитным полем – вклад “смешивания”; 3) различие интенсивностей оптических переходов с зеемановских компонент исходных состояний оптического перехода, возникающее из-за разности их больцмановских населенностей – “парамагнитный” вклад [18].

С учетом вышеназванных причин выражение для угла эллиптичности θ_ϕ (обусловленной МКД) принято записывать как [10,18,19]:

$$\theta_\phi \left(\frac{\text{рад}}{\text{см}} \right) = \frac{1}{4} (\alpha_+ - \alpha_-) = \gamma \left[\frac{A}{\hbar} \cdot \frac{d\alpha(\omega)}{d\omega} + \left(B + \frac{C}{kT} \right) \alpha(\omega) \right] \cdot H \quad (1.2)$$

где α_\pm - коэффициенты поглощения света с противоположными циркулярными поляризациями; γ – некоторая постоянная; A , B и C дают, соответственно, “диамагнитный” вклад, вклад “смешивания” и “парамагнитный” вклад; $\alpha(\omega)$ – дисперсия коэффициента поглощения

без поля H . Для основного состояния иона вклад “смешивания” аналогичен температурно-независимому парамагнетизму Ван-Флека [1,2], но в МКД его вклад может оказаться большим по сравнению с вкладом в намагниченность. Коэффициенты A , B и C не зависят от частоты света и температуры и могут быть записаны, как [18,19]:

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{1}{d_a} \sum_{a,i} \left\{ \left| \langle a | \hat{P}_- | i \rangle \right|^2 - \left| \langle a | \hat{P}_+ | i \rangle \right|^2 \right\} \cdot \left[\langle i | \hat{\mu}_z | i \rangle - \langle a | \hat{\mu}_z | a \rangle \right] \\
 B &= \frac{2}{d_a} \sum_{a,i} \operatorname{Re} \left[\begin{aligned}
 & \sum_{k \neq a} \frac{\langle k | \hat{\mu}_z | a \rangle}{\hbar \omega_{ka}} \left\{ \langle a | \hat{P}_- | i \rangle \langle i | \hat{P}_+ | k \rangle - \langle a | \hat{P}_+ | i \rangle \langle i | \hat{P}_- | k \rangle \right\} + \\
 & + \sum_{k \neq i} \frac{\langle k | \hat{\mu}_z | j \rangle}{\hbar \omega_{ik}} \left\{ \langle a | \hat{P}_- | i \rangle \langle k | \hat{P}_+ | a \rangle - \langle a | \hat{P}_+ | i \rangle \langle k | \hat{P}_- | a \rangle \right\}
 \end{aligned} \right] \\
 C &= \frac{1}{d_a} \sum_{a,i} \left\{ \left| \langle a | \hat{P}_- | i \rangle \right|^2 - \left| \langle a | \hat{P}_+ | i \rangle \right|^2 \right\} \cdot \langle a | \hat{\mu}_z | a \rangle
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

где \hat{P}_\pm – циклические компоненты оператора дипольного момента иона; $\hat{\mu}_z$ – оператор z -проекции магнитного момента; d_a – кратность вырождения основного состояния $\langle a |$ РЗ-иона; $\hbar \omega_{ka}$ и $\hbar \omega_{ik}$ – расстояния между “смешиваемыми” внешним полем квантовыми состояниями РЗ-ионов.

Таким образом, для получения необходимой информации из экспериментальных данных необходимо найти численные значения параметров магнитооптической активности (МОА) – A , B , C -членов, оценка которых, с другой стороны, может быть выполнена теоретически. Мощным средством для определения этих параметров в настоящее время является метод моментов МКД, предложенный в работе [18]. В этом методе обоснована связь между интегральными характеристиками (площадь, центр тяжести и т.п.) полос МКД (и оптического поглощения) с параметрами МОА – A , B , C -членами, справедливая, в общем случае, для произвольной формы полос МКД

и оптического поглощения. Так, например, согласно [18] нулевой момент полосы МКД равен:

$$\langle \theta_\phi \rangle_0 = \int_{\text{полосе}} \frac{\theta_\phi}{\omega} d\omega = \gamma \cdot \left(\frac{C}{kT} + B \right) \cdot H, \quad (1.4)$$

Из этого выражения следует, что, зная температурную зависимость нулевого момента МКД, мы можем найти значения параметров C и B . “Диаманитный” вклад (A - член) может быть найден из первого момента полосы МКД, согласно [18]:

$$\langle \theta_\phi \rangle_1 = \int_{\text{полосе}} \frac{\theta_\phi}{\omega} (\omega - \omega_0) d\omega = \gamma \cdot \frac{A}{\hbar} \cdot H, \quad (1.5)$$

где ω_0 – частота “центра тяжести” полосы поглощения, связанной с полосой МКД. Существенно отметить, что очень часто для характеристики МОА оптического перехода используются отношения C/D (или A/D), где D – дипольная “сила перехода” (пропорциональная силе осциллятора оптического перехода), определяемая как [18]:

$$\langle \alpha \rangle_0 = \int_{\text{полосе}} \frac{\alpha}{\omega} d\omega = 2\gamma \cdot D \quad (1.6)$$

где $D = \frac{1}{d_a} \sum_{a,i} |\langle a | \hat{p} | i \rangle|^2$. Например, величина отношения C/D

определяется магнитным моментом основного состояния иона – величиной, которая часто либо известна, либо легко вычисляется, причем знак ее определяется общей симметрией перехода. Это делает наблюдение C -члена МКД мощным методом в определении симметрии переходов, поскольку даже один знак отношения часто позволяет сделать выбор из нескольких возможностей. В то же время, отношение A/D очень часто определяется только магнитным моментом возбужденного состояния, комбинирующего в оптическом

переходе [18,19], что является весьма важным при решении вопроса о возможной симметрии его волновой функции.

Однако, несмотря на наличие, столь мощной техники обработки экспериментальных данных, в настоящее время практически отсутствуют экспериментальные работы посвященные исследованию магнитооптических свойств некрамерсовского РЗ-иона Pr^{3+} в структуре парамагнитного граната (галлата или алюмината), за исключением одной работы французских исследователей [9], выполненной практически 28 лет тому назад. В этой работе была обнаружена анизотропия эффекта Фарадея (ЭФ) вдоль кристаллографических направлений кубического кристалла празеодим-галлиевого граната PrGG на длинах волн 0,63 и 1,15 мкм при низких температурах (~ 6 К), однако никакого объяснения этому факту авторы не дали. На наш взгляд, это может быть обусловлено тем обстоятельством, что решение этой задачи требует использования адекватной модели магнитооптической активности (МОА) некрамерсовского РЗ-иона Pr^{3+} , построенной на основе концепции “смешивания” волновых функций (по теории возмущения) близлежащих штарковских синглетов основного мультиплета $^3\text{H}_4$ данного иона внешним магнитным полем H , использующей также теоретико-групповые методы при нахождении правил отбора для комбинирующих в $4f \rightarrow 4f$ переходах состояний некрамерсовских РЗ-ионов Pr^{3+} в гранатах, которая в то время не была еще разработана.

Поэтому, учитывая результаты ранее выполненных работ по магнитооптике некрамерсовских РЗ-ионов Tb^{3+} , Ho^{3+} , Eu^{3+} и т.п. в гранатах (галлатах и алюминатах) [10-12,19], будем считать в дальнейшем, что основным источником МКД (и ЭФ) в гранатах с некрамерсовскими РЗ-ионами Pr^{3+} является именно Ван-Флековское

“смешивание” внешним магнитным полем H состояний близлежащих
нижайших штарковских синглетов основного мультиплета 3H_4 иона (B
- член МКД [18]).

ГЛАВА II. Экспериментальные установки и методики измерений. Образцы.

При проведении оптических и магнитооптических исследований празеодим-иттриевого граната-алюмината PrYAG использовались следующие экспериментальные измерительные установки:

- а) Установка для измерений спектров оптического поглощения при низких температурах.
- б) Установка для измерения спектров МКД при низких температурах.

Все вышеприведенные измерительные устройства позволили осуществить надежные экспериментальные исследования оптических магнитооптических характеристик в широком температурном интервале $80 \div 300\text{K}$, с хорошим аппаратным разрешением.

§2.1. Экспериментальная установка для измерения спектров оптического поглощения

В используемой измерительной установке была предусмотрена возможность непрерывной регистрации спектров оптического поглощения (а точнее, оптической плотности D) исследуемых парамагнитных празеодим-иттрий алюминиевых гранатов. В лабораторных условиях регистрация спектров поглощения конденсированных сред обычно выполняется с помощью серийных спектрофотометров, как однолучевого (СФ-26, СФ-46 и т.д.), так и двухлучевого (СФ-10 и т.д.) типов. Все эти приборы позволяют определить как пропускание T (в %), так и оптическую плотность $D = \ln \frac{I_0}{I}$ исследуемых образцов в достаточно широком диапазоне длин волн.

В серийных однолучевых спектрофотометрах СФ-26 или СФ-46 определение оптической плотности $D(\lambda)$ в функции от длин волн λ производится путем сравнения интенсивностей излучения, прошедшего через образец - I и падающего - I_0 на него, в согласии с законом Бугера-Ламберта. Подобный метод измерений весьма трудоемок и требует большой затраты времени из-за отсутствия возможности непрерывной регистрации значений $D(\lambda)$ в широких спектральных интервалах. Поэтому недавно был разработан [12] и применён оригинальный метод непрерывной регистрации оптической плотности D , основанный на принципе стабилизации среднего тока фотоприемника однолучевого спектрофотометра на постоянном уровне (вне зависимости от изменений интенсивности света), позволивший в сравнительно простом варианте реализовать запись спектров поглощения в широких спектральных интервалах с использованием двойного дифракционного монохроматора МДР-23. На рис.2 приведена принципиальная схема модифицированного однолучевого спектрофотометра. Излучение источника сплошного спектра (S) направляется на входную щель монохроматора спектрофотометра (M). Вышедший из монохроматора световой поток проходит исследуемый образец (O) и проектируется на фотокатод фотоумножителя (Ф), используемого в качестве приемника светового излучения. Напряжение на динодах ФЭУ - U_d меняется в соответствии с изменениями освещенности фотокатода таким образом, чтобы средний анодный ток ФЭУ - i_ϕ поддерживался на постоянном уровне с точностью не хуже $\sim 2 \div 3\%$ при изменении интенсивности падающего на фотокатод света не менее чем на два порядка. Подобный режим управления параметрами фотоприемника обеспечивается введением обратной связи в системе: "ФЭУ - источник высокого напряжения", осуществляемой блоком стабилизации (БС) среднего тока

фотоумножителя сопряженного с источником высокого напряжения (ИВН). В этом случае можно показать, что в пределах линейного участка световой характеристики используемого ФЭУ изменение диодного напряжения умножителя – U_d соответствует относительному изменению освещенности фотокатода $-\frac{\Delta\Phi}{\Phi}$ (где Φ - световой поток) согласно соотношению: $\Delta U_d \sim \frac{\Delta\Phi}{\Phi}$. Действительно, между анодным током i_ϕ , световым потоком – Φ и диодным напряжением – U_d существует следующее соотношение:

$$i_\phi = A \cdot \Phi \cdot f(U_d), \quad (2.1)$$

где A – коэффициент пропорциональности; $f(U_d)$ – нелинейная функция (обычно, показательная $f = C \cdot 10^{bU_d}$) характеризующая зависимость анодной чувствительности ФЭУ от напряжения на его диодах – U_d (здесь C и b - коэффициенты пропорциональности)

Логарифмируя выражение (2.1), а затем, дифференцируя его, не трудно получить что:

$$\frac{\Delta i_\phi}{i_\phi} \approx \frac{\Delta\Phi}{\Phi} + 2,3 \cdot U_d, \quad (2.2)$$

и если учесть то обстоятельство, что в рассматриваемом режиме стабилизации тока ФЭУ - $\Delta i_\phi = 0$, и следовательно, изменение диодного напряжения ΔU_d будет определяться изменением оптической плотности D в рабочем канале однолучевого спектрофотометра, обусловленного введением в него исследуемого образца:

$$\Delta U_d \approx -\frac{\Delta\Phi}{\Phi} = K D, \quad (2.3)$$

где k - масштабный коэффициент, определяемый при калибровке спектрофотометра с помощью градуировочных фильтров с известным коэффициентом ослабления.

Таким образом, при непрерывной регистрации аналогового сигнала с использованием методики стабилизации среднего тока ФЭУ на измерительном самописце (СП) при сканировании по длинам волн спектра поглощения (а точнее, оптической плотности D) исследуемого образца записывается сигнал пропорциональный высокому напряжению, подаваемому на диоды ФЭУ. Этот сигнал, благодаря введению обратной связи однозначно соответствует освещенности ФЭУ – Φ определяемой оптической плотностью D измеряемого образца. Возможный уход "нулевой" линии при записи спектров поглощения, вызванный изменением пропускания оптической системы, излучательной способности источника света и спектральной чувствительности используемого ФЭУ может быть скорректирован соответствующим подбором источника сплошного спектра и типом фотоумножителя, для которых изменение "нуля" записи (при выведенном образце) не превышает допустимых значений ($\sim 1 \div 2\%$ от величины среднего анодного тока) в исследуемом диапазоне длин волн.^{*)}

Существенно отметить, что предел чувствительности однолучевых спектрофотометров существенно ограничивается флуктуациями измеряемых световых потоков. Однако, в предлагаемом методе измерений роль данного фактора невелика, так как действительно, в методике стабилизации среднего тока ФЭУ, неконтролируемые изменения светового потока компенсируются противофазными

^{*)} Если же девиация "нулевой" линии превышает допустимые пределы, то в данном случае целесообразно произвести ее вычитание из записанного спектра исследуемого образца (в соответствии с формулой (2.3)).

изменениями диодного напряжения, что фактически эквивалентно введению в измерительный канал спектрофотометра отрицательной обратной связи (по световому потоку), как известно способствующей большей линейности и воспроизводимости результатов измерений^{*)}.

В предложенном сравнительно недавно модифицированном однолучевом спектрофотометре (выполненного на базе двойного дифракционного монохроматора МДР - 23) с непрерывной регистрацией сигнала используется ФЭУ – 71 в комбинации с источником света – лампой ДДС-30 в УФ – области спектра (ФЭУ – 100 с галогеновой лампой накаливания ~100 Вт в видимой области спектра), для которых изменение нулевой линии в спектральных диапазонах 310 ÷ 420 нм и 470 ÷ 650 нм, соответственно - незначительно.

Стабилизация среднего анодного тока используемых фотоумножителей (с точностью до 1 ÷ 2% при изменении освещенности более чем на два порядка) осуществлялась переводом источников высокого напряжения БНВН – 0,5 (либо ВС – 22) из режима стабилизации напряжения в режим стабилизации среднего тока ФЭУ. Сканирование исследуемых спектров поглощения (по длине волны) осуществляется при плавном повороте дифракционной решётки (~ 1200 *штр./мм*), выполняемым блоком сканирования монохроматора МДР-23. При проведении низкотемпературных измерений (при $T = 78$ К) спектров поглощения исследуемые образцы размещались в азотной ванне оптического криостата, устанавливаемой в отсеке для образцов

^{*)}Диапазон допустимых изменений диодного напряжения используемых ФЭУ выбирается таким образом, чтобы величина темнового тока не превышала 2 ÷3% от величины среднего анодного тока ФЭУ, что, разумеется, может ограничить диапазон измеряемых значений оптической плотности D . В этом случае, для уменьшения уровня темнового тока ФЭУ использовалось их охлаждение до 20÷30° С.

монохроматора. Оптический криостат представлял собой открытую ванну (изготовленную из пенопласта), в которой помещается образец и заливается жидким азотом. Чтобы прохождению света через образец не препятствовали пузырьки кипящего (и испаряющегося) вблизи образца жидкого азота, последний плотно зажимается между двумя штапиками, изготовленными из плавного кварца с отполированными (с высоким оптическим качеством) гранями. Один из них может смещаться навстречу другому (неподвижно закрепленному), в результате чего имеется возможность плавной регулировки зазора между ними в зависимости от толщины исследуемых образцов. Таким образом, кварцевые штапики и образец, плотно зажатый между ними, образуют своеобразный «светопровод», причем запотевание внешних граней штапиков, возникающее при охлаждении образцов, устраняется их нагревом нихромовыми спиралями, подключенными к источнику постоянного тока. Потребляемые в этом случае мощности довольно невелики и не превышают суммарного значения 3-4 Вт. Данный криостат свободно размещается в отсеке для образцов, придаваемом к дифракционному монохроматору МДР-23, и при заливке жидким азотом обеспечивается продолжительность измерений в течение ~1 часа.

§2.2. Экспериментальная установка для измерения спектров магнитного кругового дихроизма (МКД)

Хорошо известно, что применение метода модулированной эллиптичности светового луча для измерения как степени поляризации (в частности, циркулярной), так и углов поворота плоскости поляризации в прецизионных поляриметрических и эллипсометрических экспериментах основано *на модуляции состояния поляризации с последующим преобразованием ее в модуляцию интенсивности светового потока.* Основные принципы

использования метода модулированной поляризации подробно рассмотрены в работах [16,17], в которых сделан вывод о значительных преимуществах использования в поляризационных измерениях метода, основанного на модуляции эллиптичности светового пучка, возникающей при высокочастотной (20÷100кГц) модуляции двулучепреломления однородного блока изотропного материала. Несомненно, сильной стороной подобной методики является возможность использования светового излучения с почти ~100%-ной глубиной модуляции состояния поляризации, что оказывается весьма важным при исследовании сильно поглощающих (или плохо отражающих), либо слабо светящихся сред, так как традиционные поляриметрические методики в этом случае имеют довольно низкое отношение “сигнал–шум”.

В настоящее время в качестве активного элемента фотоупругого модулятора поляризации обычно используют плавный кварц. Модуляция поляризации в этом случае производится изменением оптической анизотропии плавного кварца, которая вызывается его периодической деформацией, причем степень оптической анизотропии кварца пропорциональна его механической деформации [16]. Оптическая анизотропия кварца пропорциональна его деформации, поэтому при возбуждении в кварце продольных колебаний с частотой Ω сдвиг фаз между ортогональными составляющими электрического вектора световой волны равен:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} l \cdot \Delta n \cdot \sin \Omega t = A \cdot \sin \Omega t \quad (2.4)$$

где l – толщина образца кварца, Δn – максимальная разность показателей преломления, пропорциональная амплитуде деформации

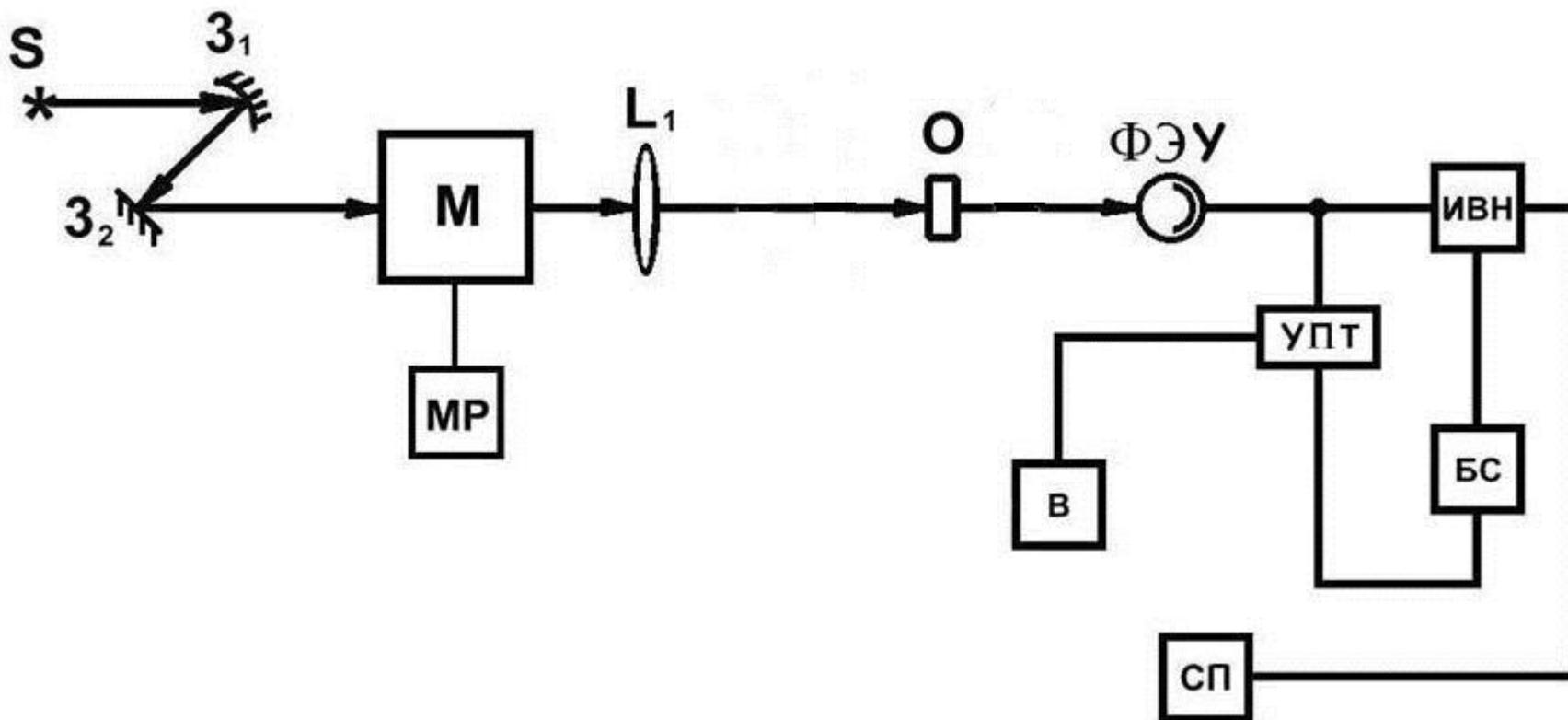


Рис.2. Принципиальная схема модифицированного однолучевого спектрофотометра с непрерывной регистрацией сигнала: S – источник света; M – монохроматор; Z_1 – сферическое; Z_2 – плоское зеркала зеркального осветителя; L_1 – собирающая линза O – образец; ФЭУ – фотоумножитель; BC – блок стабилизации среднего тока ФЭУ; ИВН – источник высокого напряжения (высоковольтный выпрямитель); УПТ – усилитель постоянного тока; В – цифровой вольтметр; СП – самописец; МР – мотор развертки спектра.

кварца, A – амплитуда сдвига фаз, λ – длина волны света (в вакууме). Если падающий на модулятор свет линейно поляризован таким образом, что у него имеются отличные от нуля компоненты по обоим взаимно ортогональным осям (одна из которых параллельна направлению деформации активного элемента модулятора), то состояние поляризации прошедшего светового пучка оказывается модулированным, т.е. в общем случае он представляет собой эллиптически-поляризованное колебание, поведение которого во времени наглядно представлено на рис. 3.

Рассмотрим теперь возможность применения фотоупругого модулятора поляризации в магнитооптических исследованиях более подробно. В экспериментальных установках описанных ниже, для возбуждения люминесценции (МЦПЛ) или наблюдения магнитооптического поглощения

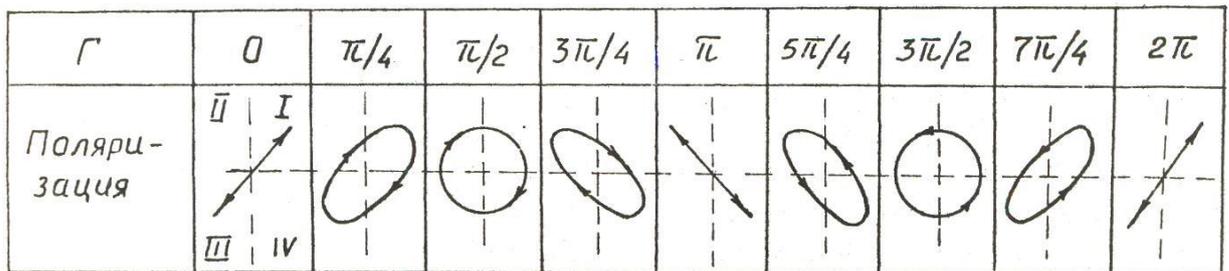


Рис. 3. Преобразование поляризации света в фотоупругом поляризационном модуляторе.

(МКД), используется полностью неполяризованный (т.н. естественный) свет, который можно представить в виде суперпозиции двух равных по амплитуде некогерентных циркулярно-поляризованных компонент. В результате взаимодействия атомов с продольным (относительно направления наблюдения) магнитным полем H , амплитуды циркулярно-поляризованных компонент изменяются в разной степени и свет,

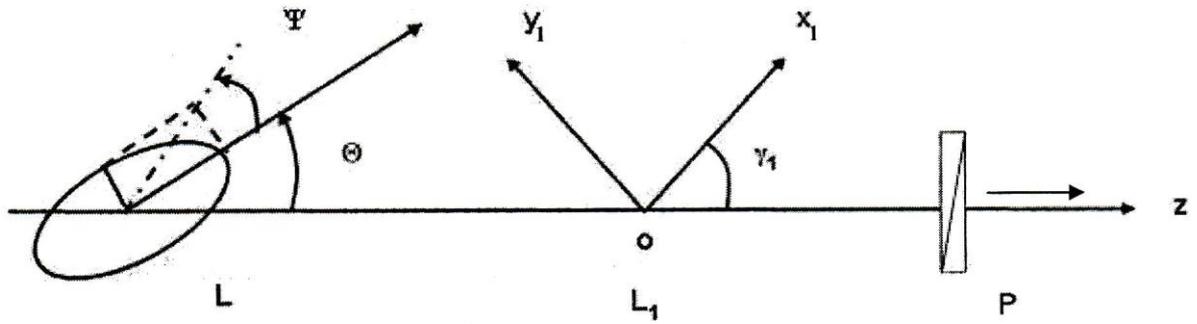


Рис.4. $L(\Theta, \Psi)$ – анализируемый эллиптически-поляризованный свет, $L_1(\gamma_1=\pi/4, \varphi_1=\varphi_M \cdot \sin \Omega t)$ – модулятор, $P(0)$ – линейный поляризатор, Θ – азимут главной оси эллипса, Ψ – величина угла (степени) эллиптичности.

излучаемый (или переизлучаемый) атомом на выходе намагниченного образца становится эллиптически-поляризованным. В системе координат, ось x которой совпадает по направлению с плоскостью пропускания выходного поляризатора P (см. рис.4), световой эллипс характеризуется углом поворота большой оси эллипса - θ и степенью (или углом) эллиптичности - Ψ , определяемой отношением малой - B и большой - A осей эллипса поляризации: $B / A = \text{tg } \Psi$.

Произведя вычисление интенсивности света I , вышедшего из данной системы (называемой иногда «циркулярным анализатором» [16]), в которой фазовый сдвиг вносимый фотоупругим модулятором L_1 ($\gamma_1=\pi/4, \varphi_1=\varphi_M \cdot \sin \Omega t$), азимут «быстрой» оси которого составляет 45° с осью x системы координат модулируется с частотой - Ω , а азимут плоскости пропускания - β выходного поляризатора $P(\beta = 0)$, нетрудно получить, что [16]:

$$I = \frac{I_0}{2} [1 + \sin 2\Psi \cdot 2J_1(\varphi_M) \sin \Omega t + \cos 2\Theta \cos 2\Psi \{ J_0(\varphi_M) + 2J_2(\varphi_M) \cos 2\Omega t + \dots \} + \dots] \quad (2.5)$$

где I_0 - интенсивность эллиптически-поляризованного света попадающего на «циркулярный анализатор»; $\varphi_1 = \varphi_M \sin \Omega t$ - модулированный фазовый

сдвиг, вносимый фотоупругим модулятором; $J_1(\varphi_M)$ – функция Бесселя 1-го порядка, максимальное значение которой равно 0,586 при значении аргумента $A \approx 108^\circ$, где $J_0(\varphi_M)$ – функция Бесселя нулевого порядка [16]. Легко видеть, что при измерении магнитного кругового дихроизма - МКД (или при возбуждении спектров магнитной циркулярной поляризации люминесценции - МЦПЛ) в полностью неполяризованном (т.е. в естественном) свете, в световом потоке пропущенным (или излучаемым) намагниченным образцом содержатся эллиптически-поляризованные колебания, азимуты больших осей которых хаотически меняются относительно оси - x системы координат, введенной выше, вследствие их некогерентности. Вследствие этого, среднее по времени значение $\langle \cos 2\Theta \rangle = 0$! Поэтому, в данном варианте метода измерений спектров МКД (и МЦПЛ), последний член в квадратной скобке формулы () можно просто не учитывать.

Детектируя с помощью электронной схемы усиления основной член $\phi(\Omega)$, получим из формулы (2.5):

$$\frac{I(\Omega)}{I(0)} = \frac{2 \sin 2\Psi \cdot J_1(\varphi_M)}{1 + \cos 2\Theta \cdot \cos 2\Psi \cdot J_0(\varphi_M)} \sin \Omega t \quad (2.6)$$

Из (2.6) хорошо видно, что измерение угла $\angle\Psi$ не зависит от угла $\angle\Theta$ в двух случаях, а именно, когда:

- $\angle\Theta = \pi/4$. Этого например можно достичь, ориентируя надлежащим образом выходной поляризатор (анализатор в схеме на рис.4), когда известен азимут главной оси эллипса поляризации, или полагая, что $J_0(\varphi_M) = 0$, при вносимом фазовом сдвиге модулятора: $\varphi_M = 142^\circ$.

Однако в используемом нами случае, благодаря использованию естественного света при измерении МКД, выражение (2.6) принимает простой вид:

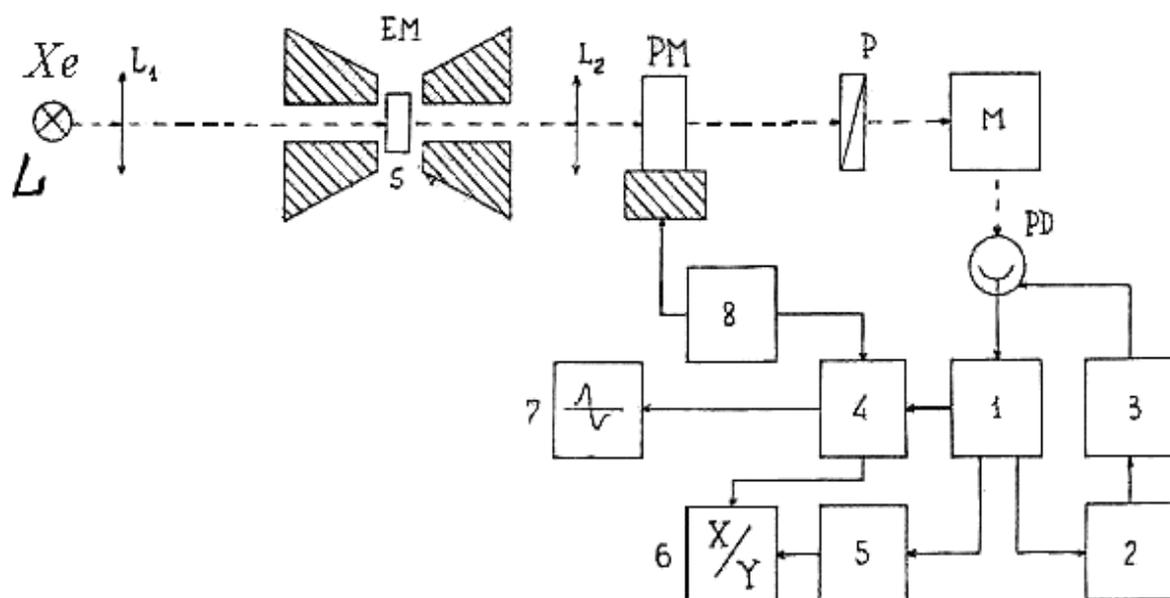


Рис.5. Принципиальная схема измерительной установки для исследований МКД: Xe-L – ксеноновая лампа; L_1 , L_2 – кварцевые линзы; EM – электромагнит; S – образец; PM – фотоупругий модулятор поляризации; P – поляризатор (анализатор); M – монохроматор; PD – фотоумножитель; 1 – предусилитель (РУП); 2 – блок стабилизации среднего тока ФЭУ; 3 – высоковольтный выпрямитель; 4 – синхронный усилитель (селективный усилитель с синхронным детектором); 5 – усилитель постоянного тока; 6 – блок измерения отношения двух сигналов; 7 – самописец; 8 – автогенератор.

$$\frac{I(\Omega)}{I(0)} = 2 \sin 2\Psi \cdot J_1(\varphi_M) \sin \Omega t \quad (2.7)$$

так как используется естественный свет, и среднее значение $\langle \cos 2\Theta \rangle = 0$ при усреднении по времени. Отметим, что наличие в формуле (2.7) функции Бесселя первого порядка требует подбора в эксперименте максимума функции $J_1(\varphi_M)$, каждый раз при изменении длины волны наблюдения.

Источником излучения в установке для измерения МКД, блок-схема которой показана на рис.5, служит ксеноновая лампа высокого давления ДКСШ-200. Световой поток, сформированный конденсором (L), состоящим из двух кварцевых линз L_1 и L_2 , фокусируется им на образец, размещенный в зазоре электромагнита (ЭМ). Прошедшее намагничиваемый образец излучение собирается выходной кварцевой линзой L_3 и фокусируется на входной щели монохроматора (M) через фотоупругий модулятор (ФМ) и анализатор (P). После монохроматора излучение попадает на фотоприемник – PD (фотоумножитель), после чего фототок усиливается и детектируется электронной схемой регистрации, позволяющей определять величину отношения $P = I(\Omega) / I(0)$ в относительных единицах. Таким образом, измерение магнитного кругового дихроизма сводится к определению степени поляризации частично-поляризованного излучения, прошедшего намагничиваемый продольным магнитным полем H исследуемый образец с помощью управляемого по фазе “циркулярного анализатора”. Как видно из (2.7), значение функции Бесселя 1-го порядка непосредственно влияет на экспериментально определяемую величину P . Мы уже отмечали выше, что при значении аргумента функции Бесселя ($\approx 108^\circ$), функция Бесселя J_1 имеет максимальное значение, равное 0,586. Следовательно, величина $\frac{I'(\Omega)}{I'(0)}$ также становится максимальной (на данной длине волны), что экспериментально может быть установлено по максимуму переменного сигнала $I'(\Omega)$ в формуле (2.7). Калибровка установки для исследования

степени поляризации осуществлялась с целью определения величины коэффициента пропорциональности, возникающего при измерении отношения $P = I(\Omega) / I(0)$. Для этого в зазор электромагнита (ЭМ) помещалась микролампа накаливания, излучение которой, после прохождения поляризатора, пластинки “ $\lambda/4$ ”, модулятора и анализатора, фокусировалось на входной щели монохроматора. Так как световое излучение, вышедшее из системы “поляризатор–пластинка “ $\lambda/4$ ”, является циркулярно-поляризованным (со степенью эллиптичности равной единице), то в процессе калибровки непосредственно определяется численное значение константы установки (для данной длины волны), которое затем учитывается при расчете истинного значения величины МКД. При калибровке оси пластинки “ $\lambda/4$ ” устанавливались параллельно наведенным осям фотоупругого модулятора, в то время как плоскость пропускания анализатора устанавливалась параллельно (либо перпендикулярно) плоскости пропускания входного поляризатора.

Таким образом, отношение переменного и постоянного сигналов полностью определяет величину (и знак) степени МКД и для их выделения и усиления используется схема синхронного детектирования, позволяющая осуществить надежную регистрацию малых сигналов с высоким значением отношения «сигнал/шум» (≤ 100) как в видимой, так и в УФ-областях спектра.

Остановимся теперь на некоторых конструктивных особенностях измерительной установки. Модулятором поляризации служит фотоупругий модулятор светового излучения с оптической обратной связью, впервые предложенный в работе [12]. Для монохроматизации светового излучения использовался светосильный дифракционный монохроматор МДР-23. Спектральная ширина щели монохроматора при измерении МКД не превышала $\sim 0,05 \div 0,1$ нм. Магнитные поля напряженностью до 10 кЭ создавались электромагнитом с замкнутым сердечником Ш-образного (т.н.

«броневом» типа) типа, обмотка которого подключалась к выходу выпрямителя ВСА-5К. В качестве приемников светового излучения применялись фотоумножители ФЭУ-71, ФЭУ-100 в диапазоне длин волн 230÷650 нм.

При регистрации МКД на нагрузочном сопротивлении фотоумножителя (ФЭУ) возникает два сигнала: переменный $I^{\sim}(\Omega)$ с частотой 120 кГц и постоянный $I(0)$, после чего они отдельно усиливаются селективным усилителем (= 36 кГц) и усилителем постоянного тока (УПТ), соответственно. Для исключения влияния волнового сопротивления соединительных кабелей на переменный сигнал I^{\sim} , снимаемый с нагрузки ФЭУ, использовался широкополосный разделительный усилитель-повторитель (РУП) с коэффициентом усиления, равным $\sim 2,0$. Постоянный сигнал $I(0)$ с выхода РУП подается на вход усилителя постоянного тока (УПТ) с коэффициентом усиления, близким к ~ 10 и выполненного на микросхеме К544УД1. С выхода УПТ он далее подается на вход знаменателя блока измерения величины отношения (ИО) двух сигналов цифрового вольтметра В2-22. Переменный сигнал I^{\sim} , после усиления селективным усилителем (СУ) в 100 раз) подается на вход синхронного детектора (СД), функцию которого выполняет усилитель базовый УПИ-1 (см. рис.5). Селективным усилителем, настроенным на частоту 36 кГц является селективный микровольтметр В6 - 9. Выход УПИ-1 подключен по входу числителя блока ИО вольтметра В2-22 и в результате на выходе вольтметра В2-22 регистрируется (в относительных единицах) величина отношения $I^{\sim}(\Omega)/I(0)$. Опорный сигнал величиной $\sim 1В$, необходимый при синхронном детектировании переменного сигнала I^{\sim} , выводится с нагрузочного сопротивления истокового повторителя в цепи оптической обратной связи фотоупругого модулятора (ФМ). Отметим, что азимуты собственных осей оптических поляризационных элементов (поляризатор, пластинка " $\lambda/4$ "), используемых в цепи оптической обратной связи

фотоупругого модулятора, аналогичны азимутам оптических элементов, используемых при калибровке измерительной установки (см. выше).

Регистрация сигнала МКД осуществлялась как по цифровому табло вольтметра В7-22, так и записью его на самописце НС-307 (в режиме развертки “ $x - t$ ”), подключенном к выходу синхродетектора УПИ-1. При этом сканирование спектра МКД (по длинам волн) осуществлялось при плавном повороте дифракционной решетки ($\sim 1200 \frac{\text{штр}}{\text{мм}}$), выполняемым блоком сканирования монохроматора МДР-23. При непрерывной регистрации величины $I^{\sim}(\Omega) / I(0)$ метод измерения отношения двух сигналов ($I^{\sim}(\Omega)$ и $I(0)$) эквивалентным образом заменялся на метод стабилизации среднего тока ФЭУ (на постоянном уровне) [17], в результате чего выходной сигнал СД определял (в относительных единицах) величину измеряемого отношения двух сигналов – переменного $I^{\sim}(\Omega)$ и постоянного $I(0)$. Для стабилизации среднего тока ФЭУ (на постоянном уровне) использовался блок стабилизации (БС), состоящий из дифференциального усилителя постоянного тока – УПТ (выполненного на основе операционных усилителей К140УД8, К544УД1 и т.п.) и усилителя сравнения высоковольтного выпрямителя (ВС-22, БНВН-0,5), на входе которого включен данный УПТ.

Принцип работы блока стабилизации БС таков, что он поддерживает средний ток ФЭУ на фиксированном уровне с точностью до $\sim 1 \div 2\%$ при изменении освещенности фотокатода ФЭУ не менее чем в 100 раз. Амплитуда стабилизируемого сигнала контролируется вольтметром постоянного тока и может меняться от 100 мВ до 1 В.

Относительная ошибка в определении величины P составляла в центре полосы поглощения $\sim 3 \div 5\%$, а на краях полосы до $\sim 7\%$. Она была обусловлена следующими причинами: точностью определения константы установки $\sim 1 \div 2\%$, которая зависела от ошибки в определении азимут

осей оптических элементов (примерно $0,5^\circ$), а также ошибки из-за неточной установки максимума переменного сигнала (при калибровке установки) $\sim 1 \div 2\%$ и шумов электронной схемы усиления $\sim 1\%$. Ошибки, возникающие при измерении величины магнитного поля, оценивались нами в пределах $\sim 1 \div 2\%$.

Особое внимание уделялось учету систематической ошибки, возникающей из-за нелинейности электронной схемы усиления и выбора режима работы ФЭУ при определении величины отношения $I^{\sim}(\Omega)/I(0)$. По нашим оценкам в используемых режимах работы она не превышала $\sim 3\%$ ¹.

§2.4. ОБРАЗЦЫ

Монокристалл празеодим-иттриевого граната-алюмината $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$, выращенный по методу спонтанной кристаллизации из «раствора-расплава» был любезно предоставлен нам проф. Й. Небером (Физический институт Технического Университета, Дармштадт, Германия). Исследуемый образец, содержащий $\sim 1\%$ ионов Pr^{3+} , рентгенографически ориентировался и вырезался в кристаллографической плоскости типа $[110]$, после чего проводилась шлифовка и полировка поверхности образца алмазными пастами с медленно утончающимся зерном (вплоть до ~ 1 мкм). Все оптические и магнитооптические исследования проводились на образце празеодим-иттриевого алюмината соориентированного

¹ На практике выбор оптимальных условий регистрации спектров МКД обычно осуществлялся экспериментальным образом. Во-первых, время сканирования спектра МКД выбиралось таким, чтобы инерционные искажения в исследуемом спектре были пренебрежимо малы при выбранной постоянной времени синхронного усилителя (т.е. селективного усилителя с синхронным детектором) []. При этом, постоянная времени τ определяет не только степень инерционных искажений в спектре МКД, но и величину регистрируемых шумов, т.е. величину случайной ошибки. Во-вторых, при выборе оптимальной ширины щели монохроматора сканированием спектра первоначально определялся диапазон достаточно больших сигналов МКД в исследуемой полосе поглощения. Затем, уменьшением ширины щели достигался максимальный сигнал на выходе синхронного усилителя, причем, из-за роста напряжения на диодах фотоумножителя росли и шумы, что приводило в конечном итоге к уменьшению отношения «сигнал-шум». По этой причине уменьшение ширины щели прекращалось при таком ее значении, при котором величины шумов не превышали величины $\sim 3\%$ от максимальной величины сигнала МКД для выбранного диапазона чувствительности синхронного усилителя.

рентгенографическим методом в плоскости кубического кристалла (110), толщиной не более 1 мм. Перед измерениями образец проверялся на изотропность оптических свойств в поляризованном свете. Контрольные измерения оптического качества изготовленных образцов, проведенные на поляризационном микроскопе, показали, что в них отсутствовали ростовые дефекты структуры, и они обладали малым «паразитным» двулучепреломлением.

ГЛАВА III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

§3.1. Спектры поглощения празеодим-иттриевого граната-алюмината PrYAG

В видимой области спектр оптического поглощения исследуемого граната состоит из двух групп узких линий (см. рис. 6), соответствующих наиболее интенсивным и запрещенным (в электродипольном приближении) $4f \rightarrow 4f$ переходам реализующихся со штарковских подуровней основного мультиплета 3H_4 иона Pr^{3+} на подуровни мультиплетов 1D_2 (608 ÷ 612 нм) и 3P_0 (486 ÷ 489 нм). В то же время, в ультрафиолетовой (УФ) области спектра наблюдаются две интенсивные, широкие и слегка ассиметричные полосы поглощения с максимумами при $\lambda_0^{(1)} = 288$ нм и $\lambda_0^{(2)} = 237$ нм (рис. 7). При охлаждении кристалла до 90К линии поглощения, соответствующие $4f \rightarrow 4f$ переходам $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ и $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ становятся более узкими, их амплитуды возрастают по величине (не менее чем в 1,5 ÷ 2 раза), причем соотношение интенсивностей линий -1 и -2 полосы поглощения $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ (а точнее, их площадей ²), наблюдаемых при 486,7 нм и 488 нм уменьшается от 1,5 до 1,1 (см. рис. 6). Что же касается полосы поглощения $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$, то ее коротковолновая часть расщепляется с понижением температуры на три хорошо разрешенных линии 1 - 3 сильно различающихся по амплитудам. В то же время длинноволновая часть указанной полосы вырождается в узкую линию -3, максимум поглощения которой лежит при 611 нм и составляет ~ 1,0 см⁻¹. На наш взгляд, подобный характер изменения интенсивностей исследуемых линий поглощения с понижением температуры однозначно

² Обычно площади полос поглощения и МКД определяют через нулевые моменты соответствующих полос [18,19], вычисление которых проводится с использованием численных

методов: $\langle A \rangle_0 = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \frac{A}{\omega} d\omega$, где ω - световая частота; A - измеряемая величина.

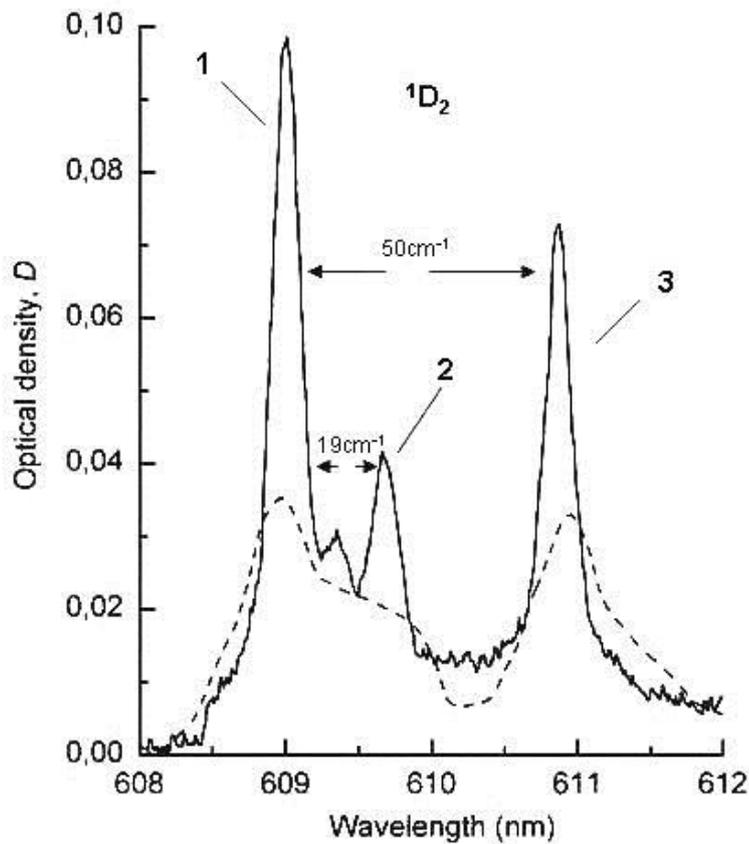
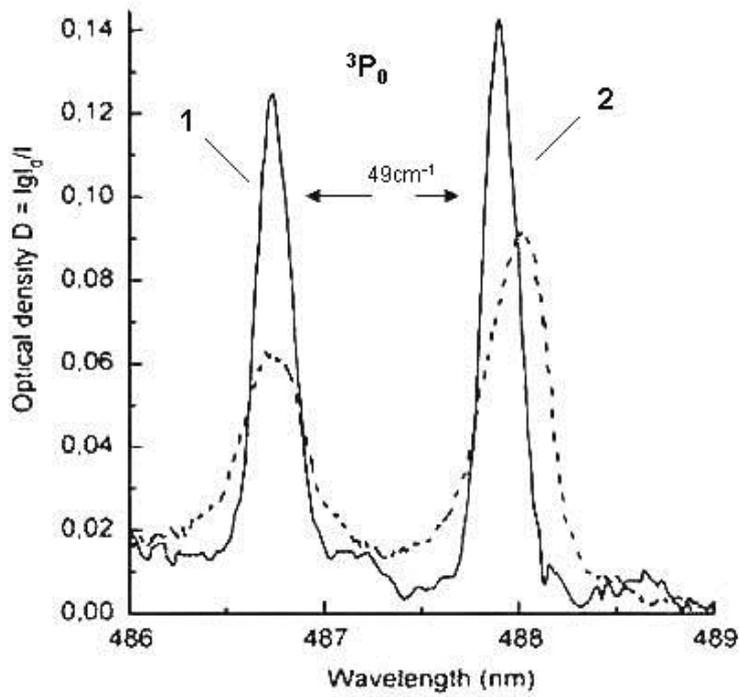


Рис.6. В верхней и нижней частях рисунка приводятся спектры поглощения $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$, записанные в полосах поглощения ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ и ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ при $T = 90\text{K}$ (сплошная линия) и 293K (пунктир). Характерные особенности линий поглощения обозначены пронумерованными стрелками [20].

свидетельствует о том, что все $4f \rightarrow 4f$ переходы, связанные с ними, происходят из нижней части основного мультиплета 3H_4 РЗ-иона Pr^{3+} . В УФ-области спектра при 90К амплитуды полос наблюдаемых при 237нм и 288нм незначительно возрастают, причем площадь полосы поглощения при 288нм уменьшается 1,2 раза, вследствие ее сужения $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ с понижением температуры. При этом сама полоса смещается в коротковолновую сторону на $\sim 180 \text{ см}^{-1}$, а положение полосы 237нм практически не изменяется (рис. 7). Значительные величины ширин (на полувысоте) наблюдаемых УФ-полос поглощения $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$, а также, достаточно большие величины коэффициентов поглощения $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ (при малой концентрации РЗ-ионов), измеренных в максимумах данных полос говорят о том, что они могут быть соотнесены с разрешенными (по спину и по четности) электродипольными (ЭД) переходами, происходящими из основного мультиплета 3H_4 в «смешанную» возбужденную $4f^{(1)}5d$ конфигурацию иона Pr^{3+} в структуре граната YAG. При этом низкосимметричное кристаллическое окружение РЗ-иона в структуре граната [1-3] расщепляет состояния 5d - электрона на e_g - и t_{2g} - орбитали, что и объясняет возникновение характерной двухполосной структуры спектра интенсивного УФ-поглощения, наблюдаемой как в исследуемом празеодим-иттриевом гранате-алюминате (рис.2), так и в иттрий-алюминиевых гранатах, допированных РЗ-ионами Tb^{3+} [10,11], Ce^{3+} , Nd^{3+} [10].

Сопоставление энергий наблюдаемых в эксперименте линий 1 - 2 и 1 - 3 полосы поглощения $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ (рис. 6) с теоретической схемой энергетических уровней основной $4f^{(2)}$ -конфигурации РЗ-ионов Pr^{3+} в кристаллическом поле (КП) симметрии D_2 , рассчитанной в [5], позволяет провести симметричную идентификацию абсорбционных $4f \rightarrow 4f$ переходов, связанных с ними. Например, из схемы оптических переходов, приведенной в верхней части рис. 6 следует, что линии - 1 и - 2 этой полосы, находящиеся друг от друга на расстоянии $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ (см. верхнюю часть рис. 6), связаны с

разрешенными (по симметрии) оптическими переходами, происходящими со штарковских подуровней Γ_3 и Γ_4 основного мультиплета 3H_4 (согласно обозначениям [5]) на подуровень Γ_1 возбужденного мультиплета 3P_0 , соответственно. В этом же приближении, линия -1 полосы поглощения $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ связывается с оптическим переходом происходящим с основного штарковского подуровня Γ_3 мультиплета 3H_4 на синглет Γ_1 возбужденного мультиплета 1D_2 . В то же время, линии -2 и -3 той же полосы обусловлены переходами со штарковских подуровней Γ_1 и Γ_4 мультиплета 3H_4 на синглет Γ_2 мультиплета 1D_2 (см. нижнюю часть рис. 6). Существенно отметить, что в данной полосе поглощения, энергетические расстояния найденные между наблюдаемыми линиями 1-2 и 1-3 в нижней части рис. 6, с хорошей степенью точности согласуются с аналогичными интервалами между нижними штарковскими синглетами Γ_3 , Γ_1 и Γ_3 , Γ_4 основного мультиплета 3H_4 в $Pr^{3+}:YAG$, найденными из кристалл-полевых вычислений в [5,8].

Перейдем теперь к анализу данных оптических исследований празеодим-иттриевого граната-алюмината, выполненных в УФ-области спектра в интервале длин волн $260 \div 310$ нм (см. рис. 7). Например, разложение спектра данной полосы как при температуре $T = 300K$ (см. вставку к рис. 7), так и при температуре $90K$. При этом интересно отметить, при понижении температуры интенсивность поглощения низкочастотной составляющей незначительно возрастает ($\sim 20\%$), в то время как, интенсивность поглощения в высокочастотной составляющей уменьшается примерно в 1,7 раза.

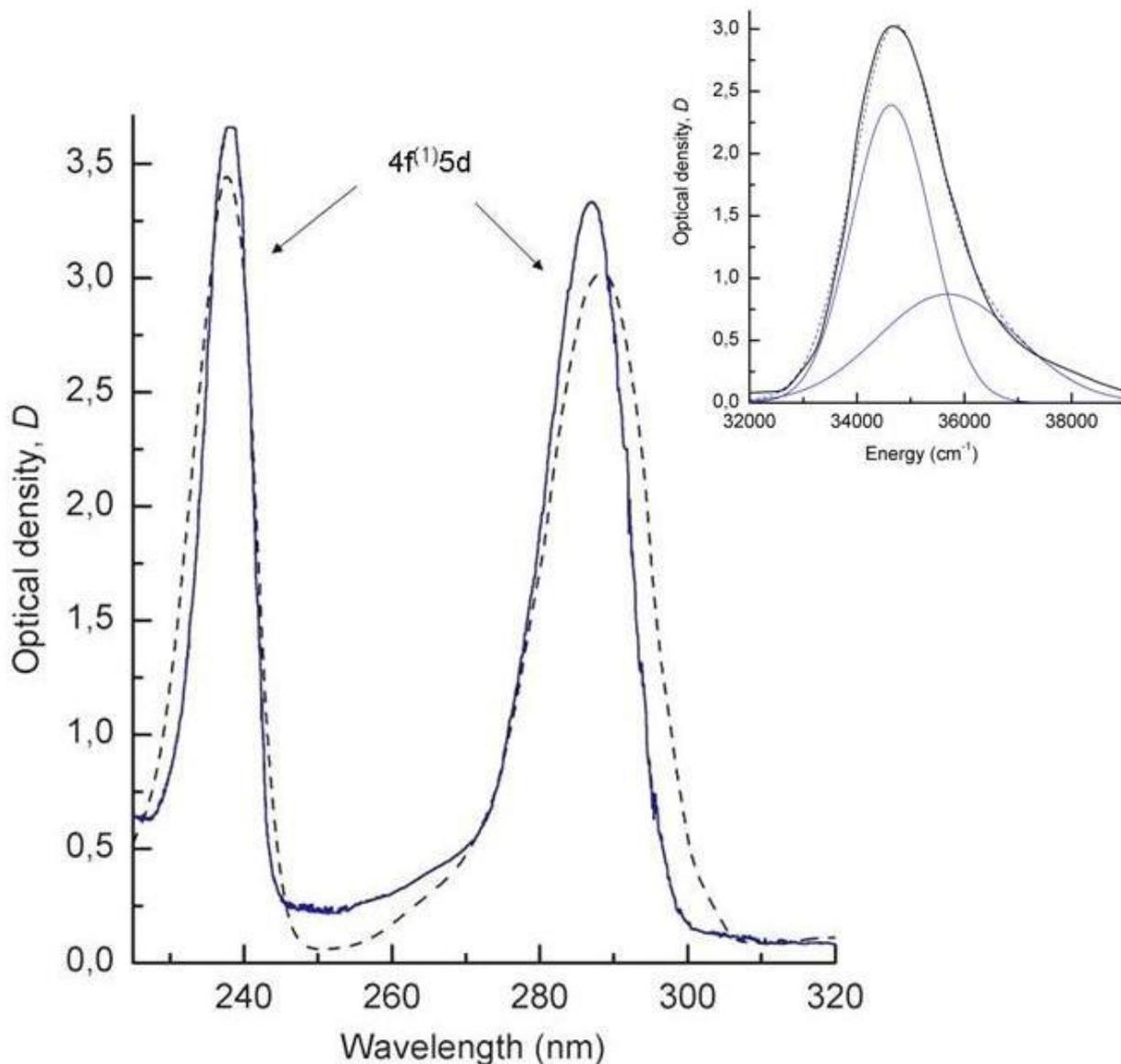


Рис.7. Спектры интенсивного УФ-поглощения в $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$, записанные при $T = 90\text{K}$ (сплошная линия) и 293K (пунктир), обусловленные первыми разрешенными (ЭД) переходами, происходящими из основного мультиплета $^3\text{H}_4$ в «смешанную» возбужденную $4f^{(1)}5d$ конфигурацию иона Pr^{3+} в структуре граната. На вставке: приведено разложение полосы поглощения при 288 nm , записанной при $T = 300\text{K}$, на элементарные составляющие гауссовского типа [21].

полосы поглощения при 288 нм на две элементарных составляющих гауссовского типа вполне однозначно объясняет наблюдаемую асимметрию

§3.2. Метод моментов МКД в магнитооптике празеодим-иттриевом граната-алюмината PrYAG

Спектры МКД кристалла $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$, измеренные в окрестности полос поглощения ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ и ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ при температурах $T = 90\text{K}$ и 300K приведены на рис. 8. Из сопоставления спектров МКД и оптического поглощения хорошо видно, что на линиях -1 и -2 полосы поглощения ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ при 486,7 нм и 488 нм, спектральная зависимость линий магнитооптического поглощения -1 и -2 совпадает с аналогичной зависимостью линий поглощения. При понижении температуры до 90К, линии МКД сужаются и растут по амплитуде, но при этом их площади остаются практически неизменными. В то же время, в коротковолновой части полосы поглощения ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ в спектре МКД с понижением производной по частоте от линии поглощения -1 при 609нм в отличие от аналогичной зависимости особенности МКД -2, совпадающей с частотной зависимостью самой линии поглощения -2 при 609,7нм (рис. 8). Особенно хорошо это видно на рис. 9, на котором для большей наглядности осуществлено сопоставление спектров МКД и оптического поглощения, записанных в диапазоне длин волн 608 ÷ 612нм при $T = 90\text{K}$. В длинноволновой части полосы ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$, спектральная зависимость МКД такая же, как у линии поглощения -3 вблизи 611нм, причем при понижении температуры МКД ведет себя практически также как и особенности -1 и -2 магнитооптического поглощения в полосе поглощения ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ (рис. 9), т.е. с понижением температуры проявляется ярко выраженная структура, представляющая собой суперпозицию двух спектральных особенностей -1 и -2

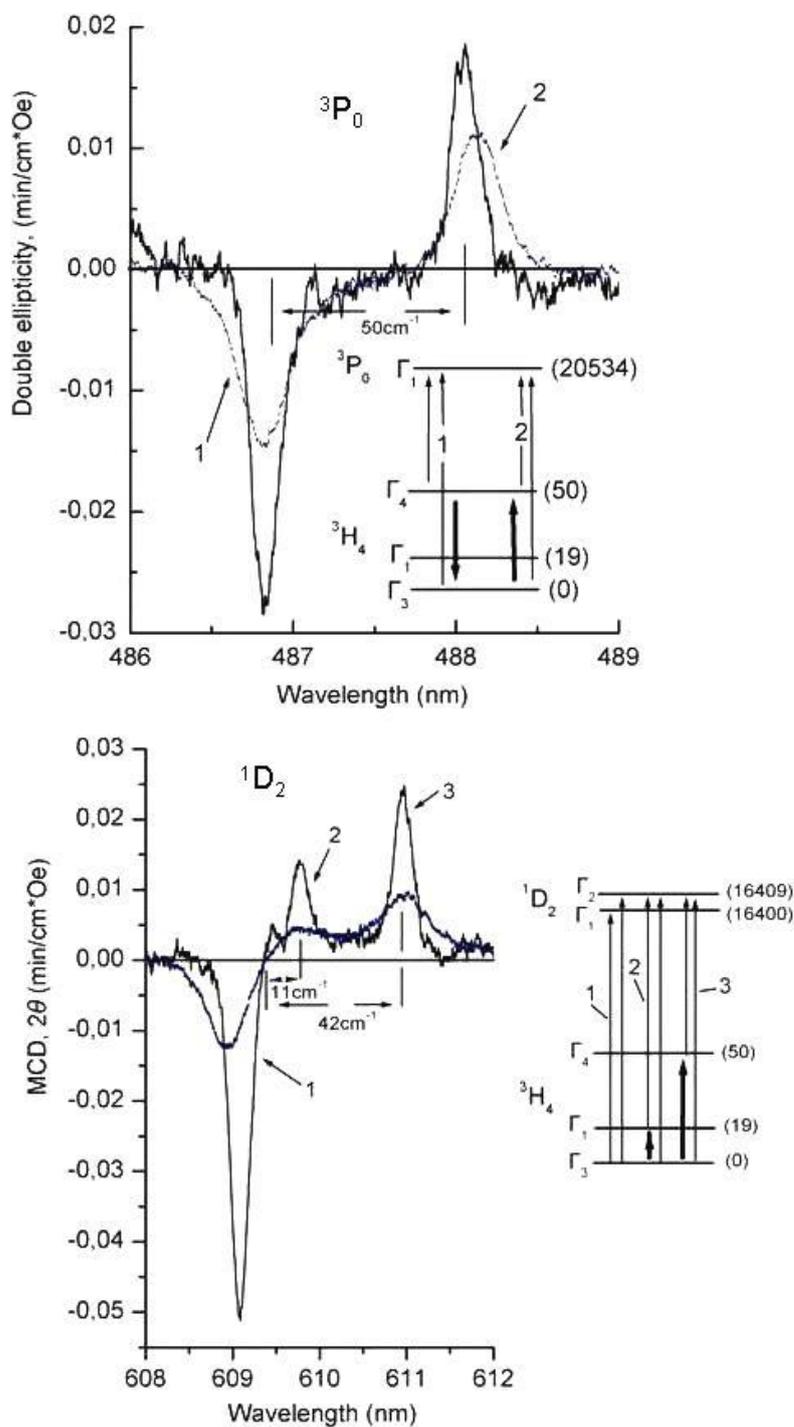


Рис.8. В верхней и нижней частях рисунка приводятся спектры МКД в Pr³⁺:YAG, записанные в полосах поглощения ³H₄ → ³P₀ и ³H₄ → ¹D₂ при T = 90K (сплошная линия) и 293K (пунктир) при ориентации внешнего магнитного поля H = 10кЭ вдоль кристаллографического направления [110]. Характерные особенности спектров МКД обозначены пронумерованными стрелками. На вставках: схемы магнитооптически-активных переходов происходящих между штарковскими подуровнями мультиплетов ³H₄, ³P₀ и ¹D₂. «Смешивание» состояний штарковских подуровней внешним магнитным полем показано вертикальными утолщенными стрелками. В круглых скобках даны энергии подуровней мультиплетов (в см⁻¹) [20].

магнитооптического поглощения, одна из которых (т.е. -1) определяется Спектральная зависимость МКД $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$, измеренная в УФ-области спектра в диапазоне длин волн $260 \div 305\text{нм}$ во внешнем магнитном поле $H = 10\text{кЭ}$ при температуре $T = 300\text{К}$ приведена на рис. 10. Хорошо видно, что в данном случае спектр МКД оказывается практически таким же, как спектр линии интенсивного оптического поглощения наблюдаемой при 288нм , причем и в том, и в другом случае, отчетливо видна некоторая асимметрия линий МКД и поглощения. При понижении температуры образца от 300К до 90К , асимметрия данной полосы МКД сохраняется. В то же время, ее площадь возрастает, но в меньшей степени, чем в иттрий-алюминиевых гранатах, допированных РЗ-ионами Tb^{3+} и Ce^{3+} [10], в которых площади полос МКД связанных с первыми разрешенными $4f \rightarrow 5d$ переходами меняются пропорционально величине $1/T$ в том же интервале температур.

Анализ температурного поведения спектров МКД, измеренных на линиях -1 и -2 в полосе поглощения ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ при $T = 90\text{К}$ и 300К (рис. 8) однозначно указывает на то, что данные особенности обусловлены вкладом в МКД механизма «смешивания» волновых функций самых нижних штарковских синглетов основного ${}^3\text{H}_4$ мультиплета иона Pr^{3+} внешним магнитным полем H – т.н. В-член МКД. Согласно общим представлениям теории магнитооптических эффектов в РЗ-соединениях [10,18,19], В-член для основного состояния РЗ-иона аналогичен температурно-независимому парамагнетизму Ван-Флека [1-3]. Но в отличие от магнитных свойств при изучении МКД возможно также проявление членов «смешивания» для возбужденных состояний РЗ-ионов [10,18]. В спектральной зависимости член «смешивания» проявляется так же, как и «парамагнитный вклад в МКД: он пропорционален поглощению [18].

Выражение для вклада «смешивания» в МКД (т.е. В-члена МКД) может быть записано в следующем виде³ [18]:

³ Выражение (3.1) записано для случая ориентации магнитного момента, обусловленного «смешиванием» состояний $|a\rangle$ и $|d\rangle$ основного мультиплета, вдоль оси z - у локальной системы координат РЗ-иона в структуре граната.

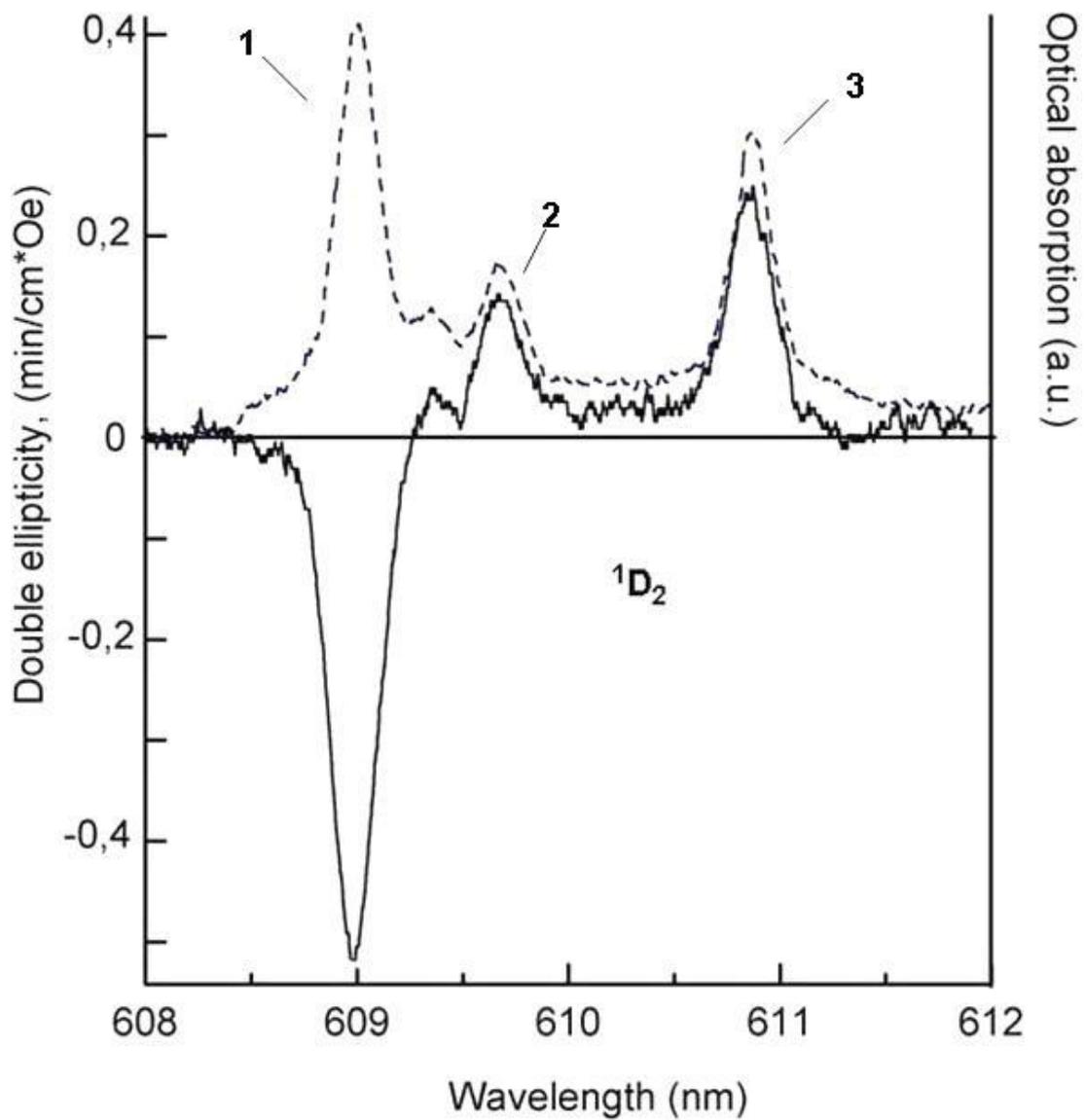


Рис.9. Сопоставление спектров МКД (сплошная линия) и оптического поглощения (пунктир) в $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$, записанных при $T = 90\text{K}$ на полосе поглощения ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$. Характерные особенности полосы поглощения и спектра МКД обозначены пронумерованными стрелками.

$$\theta_F^B = \frac{2\pi N}{cn\hbar} \frac{(n^2 + 2)^2}{9} f(\omega, \omega_0) H \sum_{a,b,j} \rho_a \frac{\text{Im}[\langle a | \hat{\mu}_y | d \rangle \langle d | \hat{P}_z | j \rangle \langle j | \hat{P}_x | a \rangle - \langle d | \hat{P}_x | j \rangle \langle j | \hat{P}_z | a \rangle]}{\Delta} \quad (3.1)$$

где $\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z$ - соответствующие компоненты оператора дипольного момента иона $\hat{P} = e\hat{r}$; $\hat{\mu}_y$ - Z - компонента магнитного момента; ρ_a - больцмановская заселенность подуровня - a ; Δ - энергетический интервал между «смешивающимися» состояниями штарковских подуровней мультиплета; $|a\rangle$ - волновая функция нижайшего штарковского подуровня, а $|d\rangle$ - волновая функция одного из возбужденных штарковских синглетов основного мультиплета иона, «примешивающегося» во внешнем поле к синглету $|a\rangle$; $|j\rangle$ - один из штарковских подуровней возбужденного мультиплета $4f^n$ (или «смешанной» возбужденной $4f^{n-1}5d$) конфигурации РЗ-иона, на который происходит магнитооптически-активный переход с частотой ω_0 ; N - число ионов (в см^3); $f(\omega, \omega_0)$ - функция контура полосы МКД; \bar{n} - показатель преломления среды.

Используя для матричных элементов проекций электрического и магнитного дипольных моментов РЗ-иона в (3.1) правила отбора (по симметрии) для группы D_2 , нетрудно показать, что вклад В-членов в МКД на линиях -1 и -2 полосы поглощения ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ противоположен по знаку. Действительно, для разрешенных (по симметрии) магнитооптически-активных переходов со «смешиваемых» полем H синглетов Γ_3 и Γ_4 основного мультиплета ${}^3\text{H}_4$ на синглет Γ_1 мультиплета ${}^3\text{P}_0$ можно получить из выражения (3.1), что:

$$\theta_F^B(2) = \frac{2\pi N}{cn\hbar} \frac{(n^2 + 2)^2}{9} f(\omega, \omega_0) \cdot \rho_{\Gamma_3} \frac{\text{Im}[\langle \Gamma_3 | \hat{\mu}_y | \Gamma_4 \rangle \langle \Gamma_4 | \hat{P}_x | \Gamma_1 \rangle \langle \Gamma_1 | \hat{P}_z | \Gamma_3 \rangle]}{\Delta} H \quad (3.2),$$

при «подмешивании» состояний возбужденного синглета Γ_4 к состояниям основного синглета Γ_3

$$\text{И, } \theta_F^B(2) = \frac{2\pi N}{cn\hbar} \frac{(n^2 + 2)^2}{9} f(\omega, \omega_0) \cdot \rho_{\Gamma_4} \frac{\text{Im}[\langle \Gamma_4 | \hat{\mu}_y | \Gamma_3 \rangle \langle \Gamma_3 | \hat{P}_z | \Gamma_1 \rangle \langle \Gamma_1 | \hat{P}_x | \Gamma_4 \rangle]}{\Delta} H \quad (3.3),$$

при «подмешивании» состояний основного синглета Γ_3 к состояниям синглета Γ_4 (см. верхнюю часть рис.)⁴.

Более того, из выражений (3.2) и (3.3) видно, что абсолютные величины В-членов МКД -1 и -2 (противоположные по знаку), должны определяться только соотношением бoльцмановских заселенностей (при заданной температуре) штарковских синглетов Γ_3 и Γ_4 основного мультиплета $^3\text{H}_4$, лежащих при энергиях $0,0 \text{ см}^{-1}$ и 50 см^{-1} , соответственно. Отношения населенностей рассматриваемых подуровней при $T = 90\text{K}$ и 293K равны, соответственно: $\rho_{\Gamma_3}(300 \text{ K}) : \rho_{\Gamma_4}(300 \text{ K}) = 1,27$, и $\rho_{\Gamma_3}(90 \text{ K}) : \rho_{\Gamma_4}(90 \text{ K}) = 2,04$.

Учитывая, что абсолютная величина В-члена определяется площадью полосы МКД [18,19], находим из экспериментальных данных (см. верхнюю часть рис. 8), что отношения нулевых моментов (или площадей) особенностей МКД -1 и -2 на полосе поглощения $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ при $T = 90\text{K}$ и 300K равные, соответственно: $\langle \theta_0^{(1)}(300 \text{ K}) \rangle : \langle \theta_0^{(2)}(300 \text{ K}) \rangle = 1,25$ и $\langle \theta_0^{(1)}(90 \text{ K}) \rangle : \langle \theta_0^{(2)}(90 \text{ K}) \rangle = 2,0$, хорошо согласуются по величине с теоретическими предсказаниями.

Применение правил отбора к особенностям спектра МКД, наблюдаемым на полосе поглощения $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ при $T = 90\text{K}$ и 300K (см. нижнюю часть рис. 8) позволяет объяснить некоторые характерные особенности спектральной зависимости магнитооптического поглощения на линиях 1 - 2 и -3, соответственно. Например, сложную структуру спектра МКД на линиях поглощения -1 и -2, можно объяснить доминирующим вкладом в МКД в данной области спектра т.н. А - члена МКД («диамагнитный» член МКД [18,19]) некрамерсовского РЗ-иона Pr^{3+} , обусловленного магнитооптически-активным переходом происходящим с основного штарковского подуровня Γ_3 мультиплета $^3\text{H}_4$ на «смешиваемые» полем Н состояния нижних синглетов Γ_1 и Γ_2 возбужденного мультиплета $^1\text{D}_2$ (рис. 8). На рис. 9, на котором для большей наглядности произведено сопоставление спектров МКД и

⁴ Т.к. волновые функции штарковских синглетов в группе D_2 являются вещественными функциями [1], а операторы проекций координат являются самосопряженными операторами, то матричные элементы проекций электродипольного момента удовлетворяют следующему очевидному соотношению: $\langle \Gamma_i / \hat{P}_\alpha / \Gamma_j \rangle = \langle \Gamma_j / \hat{P}_\alpha / \Gamma_i \rangle$, где $\alpha = x, z$.

оптического поглощения для данной полосы при $T = 90\text{K}$ хорошо видно, что возникновение особенности в спектре МКД, пропорциональной линии поглощения -2, приводит к заметному искажению спектральной зависимости А-члена МКД, связанного с линией поглощения -1, из-за их наложения в данной спектральной области. Особенность МКД на линии поглощения -2, по-видимому, обусловлена магнитооптически-активным переходом, возникающим между «смешиваемыми» внешним полем нижними синглетами Γ_3 и Γ_1 мультиплета $^3\text{H}_4$ и синглетом Γ_2 возбужденного мультиплета $^1\text{D}_2$ (см. рис. 9).

Что же касается спектральной зависимости МКД, наблюдаемой в длинноволновой части полосы поглощения $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ при $T = 90\text{K}$ и 300K , то она пропорциональна спектру поглощения линии -3 (рис. 9). При понижении температуры до 90K , линия -3 МКД резко сужается и растет по амплитуде, но при этом ее площадь (или нулевой момент полосы МКД) остается практически неизменной. Подобное спектральное и температурное поведение особенности МКД, наблюдаемой на линии поглощения -3 данной полосы, позволяет связать ее с магнитооптически-активным переходом происходящим на штарковский синглет Γ_2 возбужденного мультиплета $^1\text{D}_2$ со штарковского подуровня Γ_4 основного мультиплета $^3\text{H}_4$, к которому внешнее магнитное поле H «подмешивает» волновые функции основного синглета Γ_3 того же мультиплета (см. рис. 8).

Перейдем теперь к анализу данных магнитооптических исследований празеодим-иттриевого граната-алюмината, выполненных в УФ-области спектра в интервале длин волн $260 \div 310$ нм (см. рис. 10). Отметим, что асимметрия полосы МКД наблюдаемой при 288nm может быть объяснена результатом наложения двух линий магнитооптического поглощения гауссовского типа при $T = 90\text{K}$ и 300K (рис. 10). Разложение спектра полосы МКД показывает, что площадь (точнее, нулевой момент $\langle \theta_0 \rangle$) высокочастотной составляющей полосы уменьшается при понижении

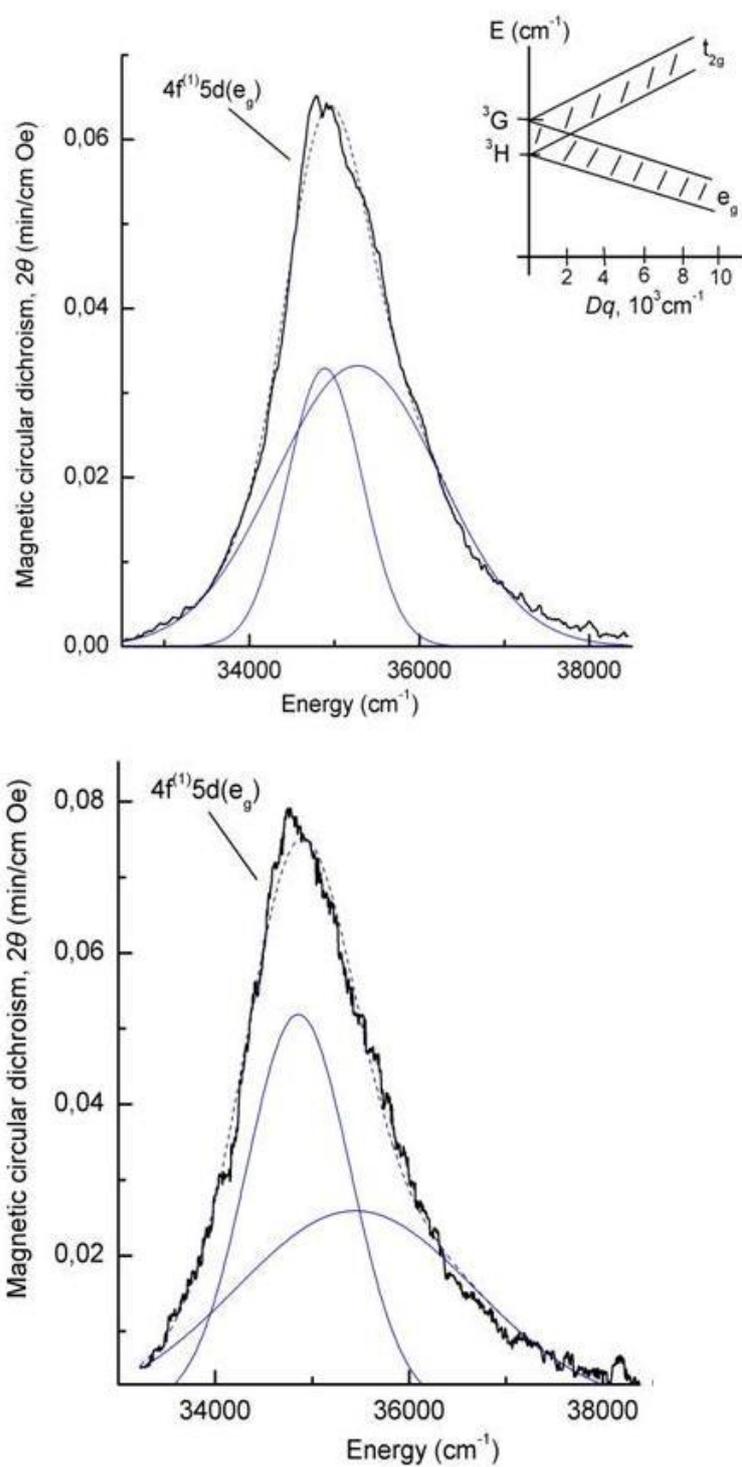


Рис.10. Сплошными линиями показаны спектры МКД в $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$, записанные при $T = 90\text{K}$ (верхний рис.) и 300K (нижний рис.) в окрестности полосы поглощения при 288nm при ориентации внешнего поля $H = 10\text{kЭ}$ вдоль кристаллографического направления $[110]$. На рисунках также приведены результаты разложения полос МКД на элементарные составляющие гауссовского типа. Пунктир – восстановленная зависимость МКД. На вставке: схематически изображено расщепление в кристаллическом поле граната на e_g - и t_{2g} - орбитали «оптически» разрешенных состояний ${}^3\text{H}$ и ${}^3\text{G}$ «смешанной» возбужденной $4f^{(1)}5d$ конфигурации иона Pr^{3+} [21].

температуры в 1,2 раза, в то время как, нулевой момент низкочастотной составляющей этой же полосы МКД возрастает в 1,8 раза при $T = 90\text{K}$. Существенно отметить при этом, что подобное температурное поведение низкочастотной и высокочастотной компонент полосы МКД при 288нм очень хорошо коррелирует по порядку величины с поведением больцмановских заселенностей нижних штарковских подуровней Γ_3 ($0,0\text{см}^{-1}$) и Γ_4 (50см^{-1}) основного мультиплета ${}^3\text{H}_4$ некрамерсовского РЗ-иона Pr^{3+} при понижении температуры⁵.

Следовательно, можно утверждать, что полосы МКД и поглощения в $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$, наблюдаемые в ближней УФ-области спектра при 288нм, обусловлены разрешенными (по спину и по четности) электродипольными переходами, происходящими с трех нижайших штарковских подуровней Γ_3 , Γ_1 и Γ_4 - «квазитриплета» основного мультиплета ${}^3\text{H}_4$ в «перемешанные» кристаллическим полем граната состояния «оптически» разрешенных термов ${}^3\text{G}$ и ${}^3\text{H}$, возникающих при учете электростатического взаимодействия 5d-электрона с состояниями $4f^{(1)}$ - «остова» РЗ-иона Pr^{3+} (см. вставку к рис. 10). При этом основной вклад в МКД при низких T будут давать переходы с термически-заселяемых подуровней Γ_3 ($0,0\text{см}^{-1}$) и Γ_1 (19см^{-1}) основного «квазитриплета» иона Pr^{3+} , волновые функции которых эффективно (вследствие небольшого энергетического интервала между ними) «смешиваются» внешним полем H . Что же касается вклада в МКД, обусловленного Ван-Флековским «подмешиванием» состояний основного синглета Γ_3 к состояниям синглета Γ_4 (50см^{-1}), то в согласии с экспериментальными данными, величина этого вклада уменьшается с понижением температуры.

Таким образом, мы можем сделать вывод о том, что в механизме возникновения МКД в $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$ на полосах поглощения в видимой и УФ-областях спектра, обусловленных соответственно, как «запрещенными» $4f \rightarrow$

⁵ Отношение больцмановских населенностей нижних штарковских синглетов Γ_3 и Γ_4 мультиплета ${}^3\text{H}_4$, рассчитанное для температур $T = 90\text{K}$ и 300K , составляет соответственно:

$$\rho_{\Gamma_3}(90\text{K}) : \rho_{\Gamma_3}(300\text{K}) = 1,45 \quad \text{и} \quad \rho_{\Gamma_4}(300\text{K}) : \rho_{\Gamma_4}(90\text{K}) = 1,18$$

4f, так и разрешенными $4f \rightarrow 5d$ переходами, существенную роль играет эффект квантовомеханического «смешивания» состояний трех нижних штарковских синглетов основного 3H_4 мультиплета иона, приводящий к формированию из них основного «квазитриплета» некрамерсовского РЗ-иона Pr^{3+} , вносящего доминирующий вклад в магнитные и магнитооптические свойства празеодим-содержащих гранатов [8,9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных выше магнитооптических исследований было установлено, что:

- В результате детального исследования спектров поглощения парамагнитного граната-алюмината $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в видимой и УФ-областях спектра при $T = 85\text{K}$ выполнена симметричная идентификация оптических $4f \rightarrow 4f$ и $4f \rightarrow 5d$ переходов происходящих в некрамерсовских РЗ-ионах Pr^{3+} в структуре граната-алюмината $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG).
- В результате детального исследования спектров МКД парамагнитного граната-алюмината $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в видимой и УФ-областях спектра при $T = 85\text{K}$ выполнена симметричная идентификация магнитооптических $4f \rightarrow 4f$ и $4f \rightarrow 5d$ переходов происходящих в некрамерсовских РЗ-ионах Pr^{3+} в структуре граната-алюмината $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG).
- Показана доминирующая роль механизма Ван-Флекавского «смешивания» волновых функций электронных состояний РЗ-иона Pr^{3+} внешним магнитным полем H в магнитооптике празеодим-иттриевого граната-алюмината PrYAG .

ЛИТЕРАТУРА

1. Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И. *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*. - М: Мир, 1985. - 294с.
2. Белов К.П. *Редкоземельные магнетики и их применение*. - М: Наука, 1980. - 239с.
3. Крупичка С. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*. - М: Мир, 1976. - 353с.
4. Ельяшевич М.А. *Спектры редких земель*. - М: Гостехиздат, 1953. – 456с.
5. Gruber J.B., Hills M.E., Macfarlane R.M., Morrison C.A. and Turner G.A.// *Chem. Phys.*1989. V.134. P. 241.
6. Мейльман М.Л., Коломийцев А.И., Кеворков А.М., Багдасаров Х.С.// *Опт. и Спектр.* 1984. Т.57. В.2. С.239.
7. Weber M.J.// *Sol. St. Commun.* 1973. V.12. P.741.
8. Nekvasil V., Vorlicek V., Kolacek V., Tesar R., Fillion G., Ostorero J., Lahoubi M.// *J. Alloys. Comp.* 1998. V.275 – 277. P.288.
9. Guillot M., Ostorero J., Le-Gall H., et al.// “Advances in Magneto-Optics”, *Proc. Int. Symp. Magneto-Optics, J. Magn. Soc. Jpn.*, Vol. 11, Supplement, No S1 (1987), pp. 265-268.
10. Valiev U.V., Gruber J.B., Burdick G.W. **Magneto-optical spectroscopy of the rare-earth compounds: development and application**. USA: “Scientific Research Publishing”. 2012. 139 P.
11. Reyher H.-J., Faust B., Sugg B., Rupp R.A., and Ackermann L.// *J. Phys.: Condens. Matter.* 1997. V.9. P. 9065.
12. Valiev U.V., Gruber J.B., Fu D., Pelenovich V.O., Burdick G.W., and Malysheva M.E.// *J. Rare Earths.* 2011. Vol.29. P.776.
13. B.R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
14. G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).

15. J.D. Axe, J. Chem. Phys. **39**, 1154 (1963).
16. Badoz J., Billardon M., Canit J.C., Russel J. Sensitive devices to determine the state and degree of polarization of a light beam using a birefringence modulation // J.Opt. (Paris). – 1977. - Vol.8. - No6. - p. 373-384.
17. Кардона М. *Модуляционная спектроскопия*. - М.: Мир, 1972. - 417 с.
18. Stephens P.J. Magnetic circular dichroism // Advan. Chem. Phys. – 1976. Vol.35. - p.197-264.
19. C. Görrler-Walrand and L. Fluyt, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare- Earths*, edited by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 2010) Vol.40, Chapt. 244.
20. «Магнитооптические и оптические свойства редкоземельных ионов Pr^{3+} в кристаллах иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ », Валиев У.В., Малышева М.Е., Саидова Г., РЕСПУБЛИКА ИЛМИЙ-АМАЛИЙ КОНФЕРЕНЦИЯСИ МАТЕРИАЛЛАРИ, «РИАК-VI», Ташкент, 26-27 апрель 2013, IV-Sho'ba, Б. 106-108
21. «ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА», У.В. Валиев, А.К. Мухаммадиев, Г. Саидова, РЕСПУБЛИКА ИЛМИЙ-НАЗАРИЙ АНЖУМАНИ МАТЕРИАЛЛАРИ, 28-29 март 2014 йил, Карши-2014, V-ШУЪБА 221, Б. 343 - 345.