

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

Национальный Университет Узбекистана им. М. Улугбека

Агишева Татьяна

Магнитооптика иона европия Eu^{3+} в редкоземельных гранатах

Выпускная квалификационная работа

Работа рассмотрена
и допущена к защите.
Зав. кафедрой «Оптика и
лазерная физика»,
кандидат физико-математических
наук, доцент
Т. Ахмаджанов _____
“ ____ ” _____ 2013 г.

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

Ташкент – 2013 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	
ГЛАВА I. МАГНИТНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХВАЛЕНТНОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ИОНА ЕВРОПИЯ Eu^{3+} В ПАРАМАГНИТНЫХ ГРАНАТАХ	
§1.1. Энергетический спектр редкоземельного иона Eu^{3+} в кристаллах со структурой граната	
§1.2. Магнитные и оптические свойства редкоземельного иона Eu^{3+} в парамагнитных гранатах	
§1.3. Магнитооптика редкоземельного иона Eu^{3+} в парамагнитных гранатах	
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ.	
§2.1. Экспериментальная установка для измерения спектров оптического поглощения.....	
§2.2. Экспериментальная установка для измерения спектров фарадеевского вращения и магнитного кругового дихроизма (МКД).....	
§2.3. Образцы.....	
ГЛАВА III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
§3.1. Магнитодипольный эффект Фарадея в европиевом гранате- галлате $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	
§3.2. Метод моментов МКД в магнитооптике европиевого граната- галлата $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
ЛИТЕРАТУРА	

ВВЕДЕНИЕ

В последние время в физике твердого тела особое место занимают экспериментальные и теоретические исследования оптических и магнитооптических свойств кристаллов парамагнитных гранатов-алюминатов и гранатов-галлатов, допированных небольшими содержаниями редкоземельных (РЗ-) ионов. Такой интерес в существенной степени обусловлен их возможным применением в качестве активных сред в лазерах видимого диапазона, функционирующих как в μ -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.

Уже давно было установлено, что величина и частотная зависимость (т.е. дисперсия) таких магнитооптических эффектов, как магнитный круговой дихроизм (МКД) или эффект Фарадея (ЭФ) в РЗ-соединениях, определяется конкретной схемой энергетических уровней и может зависеть от вкладов различных микроскопических механизмов магнитооптической активности (МОА), к которым могут быть отнесены: 1) зеемановское расщепление основного и возбужденного состояний РЗ-ионов (когда хотя бы одно из них расщеплено) - т.н. “диамагнитный” вклад (A -член МКД); 2) квантомеханическое “перемешивание” волновых функций близкорасположенных энергетических уровней внешним магнитным полем H – вклад т.н. “смешивания” (B -член МКД); 3) различие интенсивностей магнитооптических переходов с зеемановских компонент исходных состояний оптического перехода, возникающее из-за разности их больцмановских населенностей - “парамагнитный” вклад (C -член МКД).

Поскольку в эксперименте обычно измеряют степень циркулярности света прошедшего намагниченный кристалл - $P = (I_+ - I_-)/(I_+ + I_-)$, где I_{\pm} –

противоположные циркулярно-поляризованные компоненты световой интенсивности, наблюдение (дифференциального, по сути) явления МКД оказывается особенно эффективным в том случае, когда ширина полосы поглощения значительно превышает величину зеемановского расщепления, что и позволяет получить важные (а порой, и уникальные) сведения о спектроскопических параметрах (энергиях, штарковских интервалах, g - факторах и т.п.) возбужденных электронных состояний РЗ - ионов в кристаллах различных парамагнитных соединений, что вообще говоря трудно сделать методами традиционной оптической и зеемановской спектроскопии.

На наш взгляд, несомненным преимуществом применения магнитооптических методов исследований (МКД, ЭФ и т.п.) в экспериментах при исследовании магнитооптических свойств кристаллов РЗ-гранатов является относительная простота моделирования и расчета магнитооптических спектров, что объясняется существенным уменьшением числа возможных оптических переходов, разрешаемых правилами отбора в РЗ-соединениях 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 Eu^{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 шариковой структуры нижних энергетических уровней (мультиплетов) основной $4f^{(6)}$ -конфигурации Eu^{3+} ионов. В результате этого, существует значительное упрощение в интерпретации оптических спектров, особенно для кристаллов европий-содержащих парамагнитных гранатов. Естественно, что подобного упрощения можно ожидать и в интерпретации магнитооптических спектров кристаллов европий-содержащих парамагнитных гранатов.

Поэтому целью данной магистерской диссертации явилось проведение экспериментальных и теоретических исследований оптических, магнитных и магнитооптических свойств европиевого граната-галлата $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и интерпретация полученных результатов в рамках современной теории МОА РЗ-соединений для получения информации об энергетическом спектре мультиплетов основной $4f^{(6)}$ -конфигурации некрамерсовского РЗ-иона Eu^{3+} в низкосимметричном кристаллическом окружении D_2 - симметрии характерным для РЗ-иона в структуре граната. С практической точки зрения, полученные результаты могут быть полезны 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.

ГЛАВА I. МАГНИТНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХВАЛЕНТНОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ИОНА ЕВРОПИЯ Eu^{3+} В ПАРАМАГНИТНЫХ ГРАНАТАХ

§1.1. Энергетический спектр редкоземельного иона Eu^{3+} в кристаллах со структурой граната

РЗ-гранаты $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Редкоземельные (РЗ-) парамагнитные гранаты, состав которых выражается общей формулой $\text{R}_3\text{M}_5\text{O}_{12}$ (где R – трехвалентный ион редкой земли или иттрия, M – ионы Al^{3+} или Ga^{3+}), имеют структуру, изоморфную кристаллической структуре минерала граната $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ [1, 2]. Гранаты-алюминаты $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ синтезируются только с тяжелыми редкоземельными ионами, начиная с Gd^{3+} , гранаты-галлаты $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ синтезируются со всеми редкоземельными ионами, кроме наиболее крупных La^{3+} и Ce^{3+} . В случае иттрий-замещенных гранатов, описываемых формулой $\text{R}_x\text{Y}_{3-x}\text{M}_5\text{O}_{12}$, подбором определенных соотношений редкоземельных ионов и ионов Y^{3+} удастся синтезировать гранаты-галлаты и алюминаты со всеми без исключения редкоземельными ионами [2]. 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-мя ионами O^{2-} ; додекаэдрические (c-) места, окруженные 8-ю ионами O^{2-} . В элементарной ячейке $\text{R}_3\text{M}_5\text{O}_{12}$ ионы Al^{3+} и Ga^{3+} размещаются в a- и d-местах, ионы Y^{3+} или R^{3+} в c-местах [1].

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, что РЗ-ионы размещены по шести неэквивалентным с-местам, отличающимся ориентацией их локальных осей симметрии (осей симметрии кристаллического поля в данных местах, описываемых точечной группой D_2). Оси симметрии всех шести с-мест образуются из кристаллической системы координат Z поворотом ее на углы $\pm\pi/4$ вокруг осей $[100]$, $[010]$, $[001]$, соответственно, и приведены на рис. 1.2. Отметим, что группа D_2 обладает четырьмя одномерными неприводимыми представлениями Γ_i ($i = 1, \dots, 4$), удовлетворяющими закону умножения: $\Gamma_i \times \Gamma_j = \Gamma_k$, $\Gamma_i \times \Gamma_i = \Gamma_1$, $\Gamma_2 \times \Gamma_3 = \Gamma_4$, $\Gamma_2 \times \Gamma_4 = \Gamma_3$, $\Gamma_3 \times \Gamma_4 = \Gamma_2$. Декартовы компоненты произвольного полярного вектора \vec{A} преобразуются согласно следующим неприводимым представлениям (см. также [1]): $A_z = \Gamma_3$; $A_y = \Gamma_2$; $A_x = \Gamma_4$, где $\Gamma_n \equiv \text{H}(\Gamma_n)$.

Для понимания природы магнитных, оптических, магнитооптических и других свойств редкоземельных гранатов-галлатов и гранатов-алюминатов необходимо знать энергетический спектр РЗ ионов в этих кристаллах. Редкоземельные ионы характеризуются большой величиной спин-орбитального взаимодействия, и для их полных орбитального L и спинового S моментов $4f$ -электронов выполняется приближение Рассела–Саундерса [3, 4]. В этом случае энергетический спектр РЗ-иона расщепляется на термы, характеризуемые данными L и S , а основной терм, определяемый по правилам Хунда, вырожден $(2L + 1) \cdot (2S + 1)$ раз и отделен от возбужденных энергетическим интервалом $\sim 10^4 \div 10^5 \text{ см}^{-1}$ [1, 4].

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 [4]. Вырождение мультиплетов снимается только за счет внешнего по отношению к электронной системе РЗ-иона кулоновского (или т.н. конфигурационного) взаимодействия – например, энергетические интервалы от основного

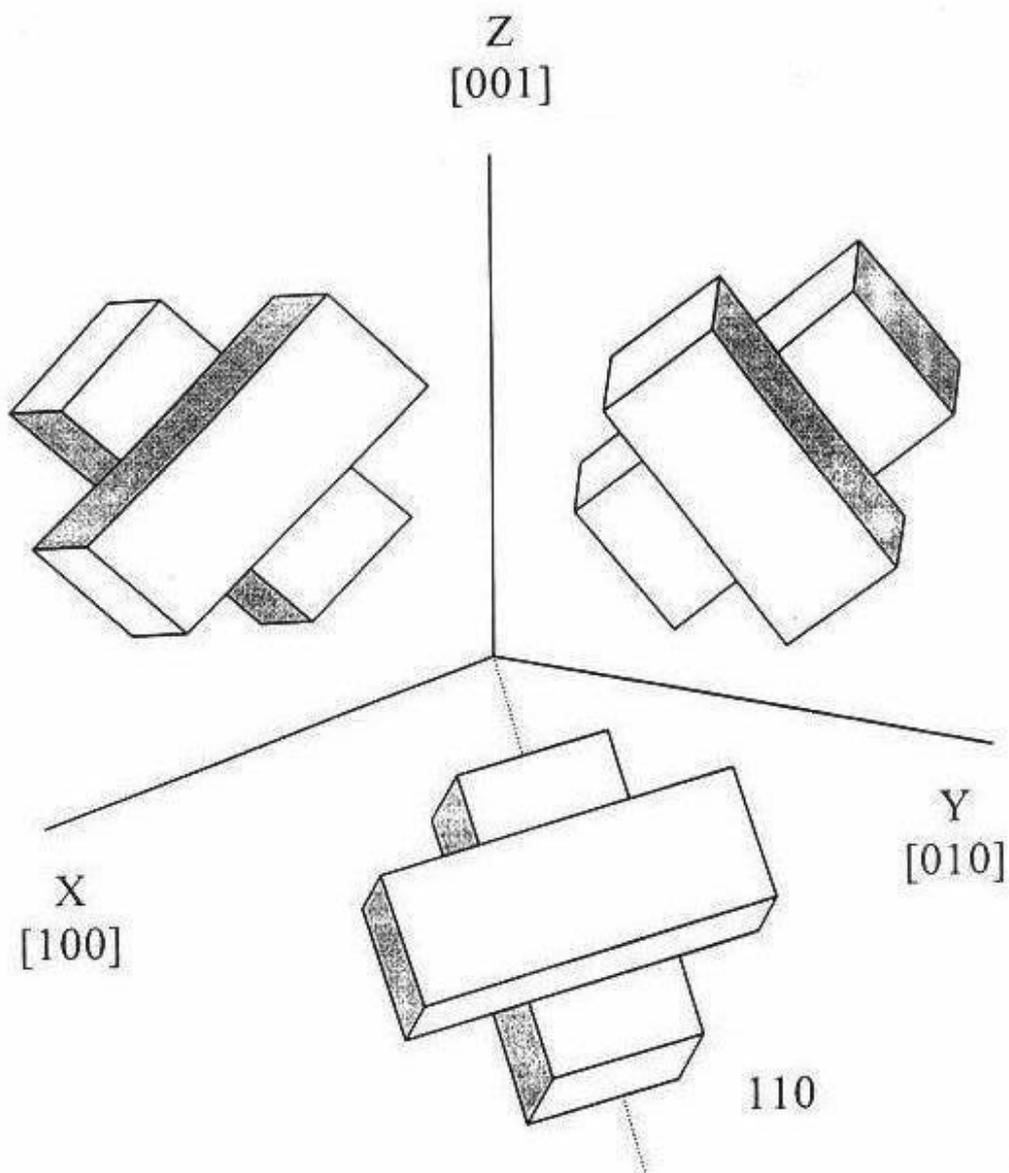


Рис.1. Неэквивалентные кристаллографические позиции P₃-иона (с-места) в структуре граната. Ориентация осей локальной системы координат P₃-иона может быть выбрана либо стандартным образом: ось -Z совпадает с ориентацией осей 4-го порядка ([100], [010] и т.п.) кристаллографической системы координат, либо ось -X локальной системы координат совпадает с ориентацией осей 4-го порядка ([100], [010] и т.п.) кристаллографической системы координат.

мультиплета РЗ-иона до первого возбужденного составляют $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ [4]. В кристаллической решетке граната на 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 внешними $5s^2$ и $5p^6$ -оболочками РЗ-иона определяет величину их взаимодействия с кристаллическим полем, которая значительно меньше величины спин-орбитального взаимодействия. В этом случае не нарушается приведенная выше схема построения энергетического спектра свободного РЗ-иона и кристаллическое поле можно считать возмущением, снимающим (частично или полностью) $(2J + 1)$ -кратное вырождение мультиплетов и слабо смешивающим (во втором порядке теории возмущений) состояния с различными J . При этом полный угловой момент \vec{J} приближенно остается “хорошим” квантовым числом. Взаимодействие РЗ-ионов с кристаллическим полем в гранатах по величине значительно больше обменного и диполь-дипольного взаимодействий РЗ-ионов между собой. Расщепление основного мультиплета РЗ-иона кристаллическим полем в гранатах составляет $\sim 10^2 \div 10^3 \text{ см}^{-1}$, в то время как расщепление, вызванное диполь-дипольным и обменным взаимодействиями $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ [1–3]. Поэтому при рассмотрении энергетического спектра РЗ-ионов в этих соединениях влиянием обменного и диполь-дипольного взаимодействий в области высоких температур ($T \sim 100 \text{ К}$) обычно пренебрегают.

Для РЗ-ионов с нечетным числом электронов в основной конфигурации применима теорема Крамерса, которая утверждает: *в любом электрическом поле, но в отсутствие внешнего магнитного поля, каждый уровень энергии системы с нечетным числом электронов n -кратно вырожден, где n – четное число (не обязательно одно и то же для всех уровней)* [2,3]. Поэтому, например, ион Er^{3+} является крамерсовским ионом с нечетным числом $4f$ -электронов (основная конфигурация – $4f^{(11)}$) и полуцелым J (основной

мультиплет – ${}^4I_{15/2}$). В то же время, ион Eu^{3+} – некрамерсовский с четным числом $4f$ -электронов (основная конфигурация – $4f^6$) и целым J (основной мультиплет – 7F_0). Другими словами, низкая степень симметрии кристаллического окружения РЗ-иона приводит к максимальному снятию вырождения уровней основного мультиплета, который расщепляется на $(2J + 1)$ синглетных уровня для ионов с четным числом $4f$ -электронов (некрамерсовские ионы) и на $(J + 1/2)$ дублетных уровня для ионов с нечетным числом $4f$ -электронов (крамерсовские ионы). Это важное следствие теоремы Крамерса (об обращении времени [1]) играет существенную роль в магнетизме РЗ-соединений.

Номенклатура возникающих энергетических уровней определяется неприводимыми представлениями точечной группы симметрии D_2 в случае некрамерсовских РЗ-ионов, причем волновые функции штарковских синглетов представляют собой линейные комбинации $|J, M_J\rangle$ -состояний, преобразующихся по соответствующим (характеризующим данный синглет) неприводимым одномерным представлениям Γ_i ($i = 1, \dots, 4$).

Измерения спектров поглощения, люминесценции, рамановского рассеяния и некоторых других эффектов в РЗ-гранатах позволили получить информацию о характере расщепления мультиплетов РЗ-ионов в кристаллическом поле, выяснить число и расположение их энергетических уровней [1, 2]. Было достоверно установлено, что основным состоянием крамерсовских ионов (Dy^{3+} , Er^{3+} и т.д.) в структуре гранатов является дублет, отделенный от первых возбужденных подуровней основного мультиплета РЗ-иона энергетическим интервалом $\sim 30 \div 500 \text{ см}^{-1}$. В то же время, основные состояния некрамерсовских РЗ-ионов представляют собой либо достаточно хорошо изолированные штарковские синглеты (Pr^{3+} , Ho^{3+}), либо сформированные из близлежащих штарковских синглетов (величина “щели” не превышает $\sim 1 \text{ см}^{-1}$) так называемые квазидублеты, также достаточно четко отделенные от возбужденных штарковских подуровней

основного мультиплета РЗ-иона (Tb^{3+} , Ho^{3+}); основным состоянием иона Gd^{3+} является орбитальный синглет (S-ион, т.к. в этом случае $L = 0$). Особенно важным в данном аспекте представляется тот факт, что основное состояние электронной конфигурации РЗ-иона $Eu^{3+}(4f^6)$ представляет собой мультиплет 7F_0 - т.е. синглетное состояние с полным угловым моментом $J = 0$, вследствие выполнения правил Хунда для его незаполненной $4f$ -оболочки, содержащей шесть эквивалентных $4f$ -электронов, а также, прямого порядка спин-орбитального расщепления J – уровней иона Eu^{3+} . Подобная энергетическая структура энергетического спектра РЗ-иона Eu^{3+} в структуре граната приводит к определенным (и весьма нетривиальным) особенностям в поведении магнитных свойств РЗ-гранатов.

§1.2. Магнитные и оптические свойства редкоземельного иона Eu^{3+} в парамагнитных гранатах

Магнитные свойства Уже достаточно давно было показано, что магнитные свойства практически всех редкоземельных гранатов-галлатов и -алюминатов обусловлены исключительно РЗ-ионами с недостроенными $4f$ -оболочками, для которых в основном состоянии справедлива связь Рассела–Саундерса. При этом волновые функции электронов хорошо локализованы, т.е. радиусы $4f$ -оболочек можно считать малыми по сравнению с постоянными решетки, что и позволяет считать РЗ-ионы в кристаллах в магнитном отношении свободными и невзаимодействующими друг с другом (магнитодипольное взаимодействие $R^{3+}-R^{3+}$ становится существенным лишь при температурах $T \sim 1$ К [1-3]). Поэтому многие РЗ гранаты-галлаты и -алюминаты являются парамагнетиками в широком интервале температур, и только при температурах ниже ~ 2 К переходят в антиферромагнитное состояние [1]. Однако, в последнее время в магнетизме РЗ-соединений (гранатов, ортоалюминатов и т.д.) стал активно использоваться тот важный факт, что для точного описания поведения температурной зависимости магнитной восприимчивости РЗ-гранатов χ (особенно в области низких T)

необходимо учитывать влияние низкосимметричного кристаллического поля симметрии D_2 , в котором находится РЗ-ион в гранате, на энергетический спектр РЗ-иона. Учет этого обстоятельства и приводит к очень нетривиальному поведению магнитных свойств некрамерсовских РЗ-ионов Tb^{3+} , Ho^{3+} и т.п. в низкосимметричном КП (с симметрией D_2 , C_s и т.п.) при низких температурах. Во-первых, к сильной анизотропии магнитной восприимчивости РЗ-гранатов $TbGG$, $TbAG$, $HoAG$ и $HoGG$, а во-вторых, g -фактор основных квазидублетов РЗ-ионов Tb^{3+} и Ho^{3+} в сильной степени становится анизотропным – от нуля отлична его единственная компонента $g_{//}$ и ион намагничивается только в одном направлении [1].

В то же время, у некрамерсовского РЗ-иона Eu^{3+} основным состоянием $4f^{(6)}$ -конфигурации иона является мультиплет 7F_0 , g - фактор которого тождественно равен нулю [4]. Поэтому, магнитная восприимчивость европий-галлиевого граната $EuGG$ имеет чисто Ван-Флековский характер при низких температурах T ($< 100K$) и обусловлена главным образом «смешиванием» (во внешнем магнитном поле H) волновой функции синглетного состояния 7F_0 с волновыми функциями вышележащих штарковских подуровней мультиплетов 7F_1 и 7F_2 [5]. При повышении температуры (до $300K$ и выше) в магнитной восприимчивости $EuGG$, на «фоне» убывающей Ван-Флековской восприимчивости $\Delta\chi_{vV}$, возникают температурно-зависящие вклады χ_1 и χ_2 , обусловленные термической заселенностью зеemanовских подуровней первых возбужденных мультиплетов 7F_1 и 7F_2 основной $4f^{(6)}$ -конфигурации иона Eu^{3+} [1,5], вследствие чего восприимчивость $\chi(Eu^{3+}) = (\Delta\chi_{vV} + \chi_1 + \chi_2)$ начинает зависеть от температуры, уменьшаясь по абсолютной величине почти на $\sim 45 \div 50\%$ при $T = 500K$ [5].

Оптические свойства Оптические переходы происходящие внутри основной $4f^{(n)}$ -конфигурации РЗ-иона, которые строго запрещены (по четности) в свободном РЗ-ионе, становятся (в согласии с опытными данными [6]) слабо разрешенными под влиянием КП симметрии D_2 , в

котором находится РЗ-ион в кристалле граната. Действительно, в низкосимметричном кристаллическом окружении симметрии D_2 спектр свободного РЗ-иона изменяется вследствие эффекта Штарка и переходы внутри основной $4f^{(n)}$ -конфигурации (т.н. $4f \rightarrow 4f$ переходы), строго запрещенные в свободном ионе (по правилу Лапорта), становятся слабо разрешенными под влиянием кристаллического поля. Запрет по четности снимается (согласно Джадду [7] и Офельту [8]) нечетной частью статического потенциала КП, либо колебаниями решетки кристалла, обуславливающими нарушение инверсной симметрии [7].

Теория интенсивностей линий, обусловленных запрещенными (в электродипольном приближении) $4f \rightarrow 4f$ переходами, была предложена еще в 60-х годах прошлого века *B.R. Judd* [7] и *G. Ofelt* [8]. В их теории содержится несколько феноменологических параметров – обычно их три, – которые, по существу, учитывают влияние несимметричного КП окружения РЗ-иона и должны подбираться из эксперимента. Эти параметры являются общими для всех электронных переходов внутри $4f^{(n)}$ -конфигурации данного РЗ-иона. Согласно [7], сила осциллятора полосы поглощения РЗ-иона, соответствующая оптическим переходам между штарковскими компонентами мультиплетов (S, L, J) и (S', L', J') может быть представлена как:

$$f = \frac{2m\omega_0}{3\hbar} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \cdot \left(\langle SLJ \| U^{(\lambda)} \| S'L'J' \rangle \right)^2, \quad (1.1)$$

где ω_0 – средняя частота полосы; m – масса электрона; $\langle SLJ \| U^{(\lambda)} \| S'L'J' \rangle$ – приведенные матричные элементы, в первом приближении не зависящие от типа активированной основы и табулированные в работах [7,8]; Ω_{λ} – Джаддовские параметры, в которых заключена зависимость интенсивности перехода от матрицы кристалла. Величины Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4, 6$) характеризуют воздействие окружения РЗ-иона на состояния экранированной $4f^{(n)}$ -оболочки, “снимающие” запрет с электродипольных

переходов между состояниями одинаковой четности. Рассмотрение оптических спектров (поглощения, люминесценции и т.д.) РЗ-соединений, связанных с $4f \rightarrow 4f$ переходами в ионах Eu^{3+} , проведенное на основе теоретического и качественного анализа теории интенсивности $4f \rightarrow 4f$ переходов Джадда–Офельта показывает, что например, в спектрах поглощения (и излучения) РЗ-соединений с трехвалентными ионами европия должны содержаться как довольно узкие линии поглощения (и излучения), обусловленные переходами внутри основной $4f^{(8)}$ -конфигурации РЗ-иона Eu^{3+} и лежащие в видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра, так и интенсивные полосы поглощения, расположенные в ультрафиолетовой (УФ) области спектра, связанные с межконфигурационными $4f \rightarrow 5d$ переходами [6]. 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 Eu^{3+} в матрице кристалла.

В последнее время выяснилось, что серьезным препятствием в решении задачи симметричной идентификации штарковских подуровней мультиплетов основных $4f^{(n)}$ -конфигураций некрамерсовских РЗ - ионов Tb^{3+} , Ho^{3+} и Eu^{3+} оптических $4f \rightarrow 4f$ переходов происходящих между ними является несоответствие количества линий, наблюдаемых обычно в спектрах поглощения и люминесценции, а также, распределения интенсивностей между линиями с теоретическими предсказаниями [9]. Это обусловлено, с одной стороны, нетривиальными особенностями штарковского расщепления энергетических состояний некрамерсовского РЗ - иона в структуре граната, часто сформированных из синглетных и т.н. «квазидублетных» состояний (образованных двумя близко расположенными штарковскими синглетами, непосредственно не разрешаемых в оптических экспериментах). С другой стороны, сложное

поведение наблюдаемых оптических спектров может быть вызвано эффектом наложения оптических переходов, происходящих в РЗ - ионах, занимающих шесть различных кристаллографически – неэквивалентных позиций (симметрии D_2), отличающихся ориентацией локальных осей симметрии [1,9] в кубической структуре граната (пространственная группа симметрии $O_h^{10} - Ia3d$), что и приводит к оптической изотропии кристалла РЗ-граната в целом (см. также рис.1).

Проблему преодоления изотропии оптических спектров РЗ-гранатов, препятствующей определению симметрии электронных состояний некрамерсовских РЗ-ионов из поляризационно-оптических исследований удалось решить в ряде работ выполненных *J. Heber et al.* [11] в $Tb^{3+}:YAG$, *J.B. Gruber et al.* [10] в $Ho^{3+}:YAG$, а также, *J. Heber et al.* [9] в $Eu^{3+}:YAG$. В этих работах с успехом был реализован метод селективного лазерного возбуждения и детектирования сигнала поляризованной флуоресценции РЗ-ионов, занимающих различные кристаллографически – неэквивалентные позиции симметрии D_2 в структуре граната (галлата или алюмината), часто называемым в зарубежной научной литературе методом SSPS (Site Selective Polarized Spectroscopy [9,11]). Что же касается решения проблемы идентификации оптических спектров наблюдаемых при переходах между синглетными и квазидублетными штарковскими подуровнями электронных состояний некрамерсовских РЗ-ионов в гранатах, то, по мнению авторов [10], эта проблема может быть успешно решена при использовании данных магнитооптических экспериментов (эффект Зеемана, ЭФ, МКД, МЦПЛ и т.п.). Но, к сожалению, необходимые для решения подобного рода задач сведения о характере и поведении зеемановских и штарковских расщеплений энергетических спектров некрамерсовских РЗ-ионов Eu^{3+} в гранатах-галлатах и гранатах-алюминатах в научной литературе в настоящее время, либо практически отсутствуют, либо носят несистематический и отрывочный характер.

§1.3. Магнитооптика редкоземельного иона Eu^{3+} в парамагнитных гранатах

Хорошо известно, что взаимодействие световых электромагнитных волн с кристаллами может быть описано тензором диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{ik}(\omega)$, который связывает индукцию и напряженность электрического поля световой волны следующим образом:

$$D_i = \sum_k \varepsilon_{ik}(\omega) \cdot E_k \quad (1.2)$$

Общее статистическое рассмотрение показывает, что если компоненты тензора $\varepsilon_{ik}(\omega)$ являются функцией внешнего магнитного поля H (или намагниченности M), то для прозрачных кристаллов можно получить, что диагональные компоненты тензора $\varepsilon_{ik}(\omega)$ являются четными функциями H (или M), в то время как недиагональные компоненты являются, следовательно, нечетными функциями магнитного поля (либо намагниченности) и приводят к появлению гиротропных членов, вызывающих вращение плоскости поляризации световых волн, распространяющихся в намагниченном кристалле – эффект Фарадея [12].

Возникновение фарадеевского вращения обусловлено тем важным обстоятельством, что при намагничивании кристалла вдоль оси высокого порядка симметрии (третьего или четвертого) аксиальная симметрия вокруг намагниченности приводит к тому, что собственными волнами, распространяющимися в кристалле, будут волны с левой и правой круговой поляризацией. Эти волны по-разному взаимодействуют с кристаллом и их фазовые скорости распространения будут различными. В результате, суперпозиция этих волн на выходе кристалла вновь даст линейно-поляризованный свет с измененным направлением плоскости поляризации, угол поворота которой является линейной по полю H (либо по намагниченности M) функцией.

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

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon'_{ik} - i\varepsilon''_{ik} \quad (1.3)$$

то две волны, распространяющиеся в 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 [12]. 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 [12].

С учетом вышеназванных причин выражение для угла эллиптичности θ_ϕ (обусловленной МКД) принято записывать как [13]:

$$\theta_\phi \left(\frac{pad}{cm} \right) = \frac{1}{4} (\alpha_+ - \alpha_-) = \gamma \left[\frac{A}{\hbar} \cdot \frac{d\alpha(\omega)}{d\omega} + \left(B + \frac{C}{kT} \right) \alpha(\omega) \right] \cdot H \quad (1.4)$$

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 [], 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 [13]:

$$A = \frac{1}{d_a} \sum_{a,i} \left\{ \langle a | \hat{P}_- | i \rangle^2 - \langle a | \hat{P}_+ | i \rangle^2 \right\} \cdot \left[\langle i | \hat{\mu}_z | i \rangle - \langle a | \hat{\mu}_z | a \rangle \right]$$

$$B = \frac{2}{d_a} \sum_{a,i} \text{Re} \left[\begin{aligned} & \sum_{k \neq a} \frac{\langle k | \hat{\mu}_z | a \rangle}{\hbar \omega_{ka}} \left\{ \langle a | \hat{P}_- | i \rangle \langle i | \hat{P}_+ | k \rangle - \langle a | \hat{P}_+ | i \rangle \langle i | \hat{P}_- | k \rangle \right\} + \\ & + \sum_{k \neq i} \frac{\langle k | \hat{\mu}_z | j \rangle}{\hbar \omega_{ik}} \left\{ \langle a | \hat{P}_- | i \rangle \langle k | \hat{P}_+ | a \rangle - \langle a | \hat{P}_+ | i \rangle \langle k | \hat{P}_- | a \rangle \right\} \end{aligned} \right] \quad (1.5)$$

$$C = \frac{1}{d_a} \sum_{a,i} \left\{ \langle a | \hat{P}_- | i \rangle^2 - \langle a | \hat{P}_+ | i \rangle^2 \right\} \cdot \langle a | \hat{\mu}_z | a \rangle$$

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 [13]. 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 [13] нулевой момент полосы МКД равен:

$$\langle \theta_\phi \rangle_0 = \int_{\text{полосе}} \frac{\theta_\phi}{\omega} d\omega = \gamma \cdot \left(\frac{C}{kT} + B \right) \cdot H, \quad (1.6)$$

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 [13]:

$$\langle \theta_\phi \rangle_1 = \int_{\text{полосе}} \frac{\theta_\phi}{\omega} (\omega - \omega_0) d\omega = \gamma \cdot \frac{A}{\hbar} \cdot H, \quad (1.7)$$

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 [13]:

$$\langle \alpha \rangle_0 = \int_{\text{полосе}} \frac{\alpha}{\omega} d\omega = 2\gamma \cdot D \quad (1.8)$$

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

На этом фоне наиболее интересными и детальными представляются результаты измерений магнитооптических спектров гранатов содержащих некрамерсовские РЗ-ионы Eu^{3+} , выполненные *K. Binnemans C., Gorlier-Walrand et al.*[14]. Они исследовали спектры оптического поглощения и МКД граната $\text{Eu}^{3+}:\text{YAG}$ в окрестности 138 запрещенных (в электродипольном приближении) $4f \rightarrow 4f$ переходов в интервале энергий $4600 \div 36000 \text{ см}^{-1}$ при температурах $T = 77\text{K}$ и 300K . В работе [14] было отмечено, что благодаря использованию методики МКД (дифференциальной по существу), в большинстве случаев удавалось успешно разрешить сложную структуру полос поглощения, наблюдаемую в оптических спектрах ионов Eu^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате YAG, даже при низких температурах, особенно для переходов в состояния возбужденных мультиплетов $^5\text{D}_1$ и $^5\text{L}_6$ основной $4f^{(6)}$ -конфигурации трехвалентного иона европия и показать, что полное снятие вырождения со штарковских подуровней электронных состояний ионов Eu^{3+} обусловлено именно низкой орторомбической симметрией окружения данного РЗ-иона в структуре граната. Существенно также отметить, что авторы [14] проведя сопоставление экспериментальных данных с результатами численных расчетов энергетического спектра Eu^{3+} в кристаллическом поле симметрии D_2 , выполненными в рамках современной теории КП [1], пришли к выводу, что в ряде случаев, из-за значительного вклада механизма « J - J смешивания», спектры $4f \rightarrow 4f$ переходов в $\text{Eu}^{3+}:\text{YAG}$ не подчиняются правилам отбора, установленным в теории Джадда-Офельта [7,8]. Кроме того, указанные авторы для объяснения возникновения магнитооптической активности некрамерсовского РЗ-иона Eu^{3+} (весьма значительной по величине для некоторых $4f \rightarrow 4f$ переходов) использовали концепцию “смешивания”

внешним магнитным полем H волновых функций близлежащих (т.е. «квазивырожденных») штарковских синглетов, являющихся либо начальными, либо конечными состояниями магнитооптически-активных переходов (см. например [15]). Однако, правила отбора (по симметрии) необходимые для симметричной идентификации состояний штарковских подуровней мультиплетов некрамерсовских РЗ-ионов, комбинирующих в магнитооптически-активных переходах, ими не были установлены. Кроме того, в цитированной выше работе [14] практически не исследовался вклад магнитодипольных (МД) переходов в магнитооптику иона Eu^{3+} .

Поэтому, учитывая результаты ранее выполненных работ по магнитооптике некрамерсовских РЗ-ионов Tb^{3+} , Ho^{3+} и Eu^{3+} в гранатах-алюминатах [15,16], будем считать, что основным источником МКД (и ЭФ) в гранатах с некрамерсовскими РЗ-ионами является именно “смешивание” внешним магнитным полем H состояний близлежащих штарковских синглетов [13,15]. Вследствие этого, выражения типа (1.5) вряд ли могут оказаться полезными при анализе спектров МКД и МЦПД, и решение этой задачи требует использования адекватной модели магнитооптической активности (МОА) некрамерсовского РЗ-иона, построенной на основе концепции “смешивания” волновых функций (по теории возмущения) близлежащих штарковских синглетов внешним магнитным полем, использующей также теоретико-групповые методы при нахождении правил отбора для комбинирующих в $4f \rightarrow 4f$ переходах состояний некрамерсовских РЗ-ионов Eu^{3+} в гранатах.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

§2.1. Экспериментальная установка для измерения спектров оптического поглощения

В применяемых лабораторных экспериментальных установках предусмотрена возможность регистрации спектров оптического поглощения (а точнее, оптической плотности D) исследуемых редкоземельных парамагнитных соединений. Отметим, что при измерении спектров оптического поглощения применяется оригинальный метод прямой регистрации спектров оптической плотности (или коэффициента поглощения α) однолучевым спектрофотометром, позволяющий в сравнительно простом варианте реализовать запись спектров поглощения в широких спектральных интервалах. В используемой измерительной установке была предусмотрена возможность регистрации спектров оптического поглощения (а точнее оптической плотности D) исследуемых парамагнитных редкоземельных (РЗ) гранатов. Для этого использовался метод непосредственной регистрации спектров оптической плотности (или коэффициента поглощения α) однолучевым спектрофотометром, позволивший в сравнительно простом варианте реализовать запись спектров поглощения в широких спектральных интервалах. Характерной особенностью данной методики является то обстоятельство, что аналоговый сигнал, записываемый на измерительном самописце при сканировании по длинам волн спектра поглощения (а точнее, спектра оптической плотности D) исследуемого образца пропорционален изменению высокому напряжению, подаваемому на диоды ФЭУ. Этот сигнал, благодаря введению обратной связи, однозначно соответствует освещенности ФЭУ, определяемой оптической плотностью D измеряемого образца. Это хорошо видно из приведенной на рис.2 принципиальной схемы модифицированного однолучевого спектрофотометра. Излучение

источника сплошного спектра (S) зеркальным осветителем направляется на входную щель монохроматора спектрофотометра (M). Вышедший из монохроматора световой поток - Φ проходит исследуемый образец (O) и проектируется на фотокатод фотоумножителя (ФЭУ), используемого в качестве приемника светового излучения. Потенциалы - на динодах ФЭУ за счет введения обратной связи в системе: «ФЭУ – источник высокого напряжения (ИВН)» меняются в соответствии с изменениями освещенности фотокатода, таким образом, что средний ток ФЭУ – i_ϕ поддерживается на постоянном уровне с точностью не хуже $\sim 2 \div 3\%$ (при изменении освещенности почти на два порядка). Подобный режим управления параметрами фотоприемника обеспечивается блоком стабилизации (БС) среднего тока ФЭУ (на фиксированном уровне) сопряженного с высоковольтным выпрямителем - источником высокого напряжения (ИВН). В этом случае, в пределах линейного участка световой характеристики используемого ФЭУ (анодная чувствительность которого экспоненциально зависит от разности динодных потенциалов), изменение динодного напряжения - ΔU_D будет соответствовать относительному изменению освещенности фотокатода ФЭУ - $\Delta\Phi/\Phi$, согласно соотношению: $-\Delta\Phi/\Phi \sim \Delta U_D$. Если учесть, что относительное изменение освещенности фотокатода ФЭУ - $\Delta\Phi/\Phi$ обусловлено поглощением света в исследуемом образце, то спектральная зависимость коэффициента поглощения - α (или оптической плотности D) может быть непосредственно получена (в относительных единицах) при записи на измерительном самописце (СП) аналогового сигнала, пропорционального изменению высокого напряжения подаваемого на диноды ФЭУ - ΔU_D . 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

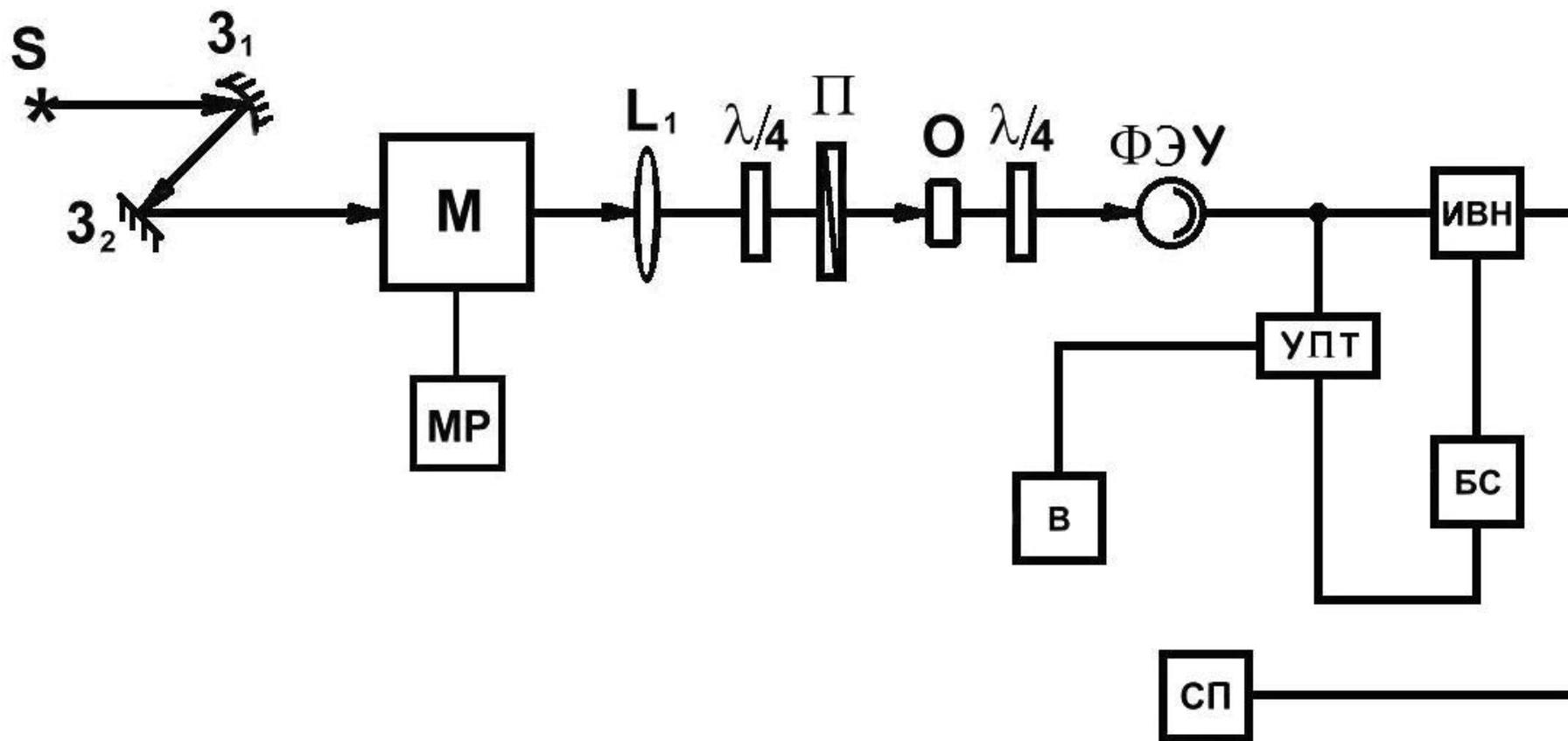


Рис. 2. Принципиальная схема модифицированного однолучевого спектрофотометра с непрерывной регистрацией сигнала: S - источник света; М - монохроматор; 31 - сферическое; 32 - плоское зеркала зеркального осветителя; Р - поляризатор; L1 - собирающая линза О - образец; ФЭУ - фотоумножитель; БС - блок стабилизации среднего тока ФЭУ; ИВН - источник высокого напряжения (высоковольтный выпрямитель); УПТ - усилитель постоянного тока; В - цифровой вольтметр; СП - самописец; МР - мотор развертки спектра.

и типа фотоумножителя, для которых изменение “нуля” записи (при убранном образце) не превышает допустимых значений ($\sim 1 \div 2\%$ от величины среднего тока ФЭУ) 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 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 разработанном нами однолучевом спектрофотометре (на базе серийного спектрофотометра МДР-23) с непрерывной регистрацией сигнала используется ФЭУ-71 в комбинации с источником света – лампой ДДС-30 в УФ-области спектра (и ФЭУ-100 с галогеновой лампой накаливания КГМ – 150 Вт в видимой области спектра), для которых изменение нулевой линии в спектральных диапазонах $310 \div 420$ нм и $470 \div 650$ нм соответственно, не превышает $\sim 1 \div 2\%$ от величины среднего тока ФЭУ¹. Стабилизация среднего анодного тока используемых фотоумножителей на постоянном уровне (с точностью до $1 \div 2\%$ при изменении освещенности более чем на два порядка) осуществляется переводом источника высокого напряжения БНВН-0,5 (либо ВС-22) из режима стабилизации напряжения в режим стабилизации тока ФЭУ. Сканирование исследуемых спектров поглощения (по длине волны) осуществляется при плавном повороте дифракционной

¹ Диапазон допустимых изменений диодных напряжений используемых ФЭУ выбирается таким образом, чтобы величина темнового тока ФЭУ не превышала $\sim 1 \div 2\%$ от величины среднего анодного тока ФЭУ, что может ограничить диапазон измеряемых значений оптической плотности. Поэтому, в ряде случаев, для уменьшения уровня темнового тока ФЭУ использовалось их охлаждение до $\sim -40^\circ\text{C}$.

решетки ($\sim 1200 \text{ штр./мм}$), выполняемым блоком сканирования монохроматора МДР-23.

При проведении низкотемпературных измерений ($T = 78\text{K}$) в спектрах поглощения и люминесценции, исследуемые образцы размещаются в азотной ванне оптического криостата. Оптический криостат представляет 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 плавногo 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 $3\div 4$ Вт. Данный криостат свободно размещается в отсеке для образцов, придаваемом к дифракционному монохроматору МДР-23, и при заливке жидким азотом обеспечивает продолжительность измерений в течение ~ 1 часа.

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

В магнитооптических экспериментах проводимых на проходящем свете (МКД) используется светосильная геометрия опыта, в которой на исследуемый образец, намагничиваемый внешним полем H , проектируется

естественное (т.е. полностью неполяризованное) световое излучение. В этом случае регистрация спектральных зависимостей магнитного кругового дихроизма (МКД), определяемого различием коэффициентов поглощения α_+ и α_- для право- и левосторонне-поляризованного излучения (на единицу длины) осуществляется при измерении спектральных зависимостей степени циркулярности P частично-поляризованного света, возникающей при прохождении намагниченного образца естественного излучения: $P = \frac{1}{2}(\alpha_+ - \alpha_-)$ с использованием высокочувствительной методики модуляции поляризации вторичного свечения фотоупругим модулятором [17].

Измерение спектров МКД: Рассмотрим теперь возможность применения фотоупругого модулятора поляризации в магнитооптических исследованиях более подробно: пусть эллиптически-поляризованный свет падает на анализатор круговой поляризации, состоящий из кварцевого фотоупругого модулятора и помещенного за ним линейного поляризатора (анализатора), плоскость пропускания которого ориентирована под углом в 45° к наведенным в результате периодически меняющейся деформации осям кварцевого блока. Эллиптически-поляризованный свет в системе координат, ось $-x$ которой совпадает по направлению с плоскостью пропускания анализатора, можно представить в виде суперпозиции двух неравных по амплитуде когерентных лево- и право- циркулярно-поляризованных волн (или векторами Джонса [17]):

$$D_0 = \begin{pmatrix} E_x e^{i\delta_x} \\ E_y e^{i\delta_y} \end{pmatrix} = E_x e^{i\delta_x} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ \operatorname{tg} \alpha \cdot e^{i\delta} \end{pmatrix} = \left[E_+ \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} e^{i\Phi_+} + E_- \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} e^{i\Phi_-} \right] \quad (2.1)$$

где Φ_{\pm} - фазы циркулярно-поляризованных световых волн, а их амплитуды равны соответственно: $E_+ = \frac{1}{2}\sqrt{(A+L)^2 + (B-C)^2}$ и $E_- = \frac{1}{2}\sqrt{(A-L)^2 + (B+C)^2}$.

Амплитуды и фазы циркулярно-поляризованных волн при выходе из фотоупругого модулятора, азимут «быстрой» оси которого составляет 45° с осью - x системы координат, (его матрица Джонса [17] приведена ниже в формуле (2.2)), находятся из следующего соотношения:

$$D = \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \gamma/2 & i \sin \gamma/2 \\ i \sin \gamma/2 & \cos \gamma/2 \end{pmatrix} \cdot \left[E_+ \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} e^{i\Phi_+} + E_- \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} e^{i\Phi_-} \right] =$$

$$= \begin{pmatrix} [E_+ (\cos \gamma/2 - \sin \gamma/2) \cos \Phi_+ + E_- (\cos \gamma/2 + \sin \gamma/2) \cos \Phi_-] + i [E_+ (\cos \gamma/2 - \sin \gamma/2) \sin \Phi_+ + E_- (\cos \gamma/2 + \sin \gamma/2) \sin \Phi_-] \\ i [E_+ (\sin \gamma/2 + \cos \gamma/2) \cos \Phi_+ + E_- (\sin \gamma/2 - \cos \gamma/2) \cos \Phi_-] + [E_+ (\sin \gamma/2 + \cos \gamma/2) \sin \Phi_+ + E_- (\sin \gamma/2 - \cos \gamma/2) \sin \Phi_-] \end{pmatrix}$$

(2.2)

где $\gamma = \gamma_0 \sin \Omega t$ - модулированный фазовый сдвиг, вносимый фотоупругим модулятором. В этом случае, интенсивность света, попадающего на фотоприемник, расположенный после анализатора, становится равной:

$$I = |D'|^2 = |D_x|^2 = E_+^2 (1 - \sin \gamma) \cos^2 \Phi_+ + E_-^2 (1 + \sin \gamma) \cos^2 \Phi_- + 2 \cos \gamma \cdot E_+ E_- \cos \Phi_+ \cos \Phi_- +$$

$$+ E_+^2 (1 - \sin \gamma) \sin^2 \Phi_+ + E_-^2 (1 + \sin \gamma) \sin^2 \Phi_- + 2 \cos \gamma \cdot E_+ E_- \sin \Phi_+ \sin \Phi_- = (E_+^2 + E_-^2) - \sin \gamma \cdot (E_+^2 - E_-^2) +$$

$$+ 2 \cos \gamma \cdot E_+ E_- \cos(\Phi_+ - \Phi_-) = (E_+^2 + E_-^2) \cdot \left[1 - \frac{(E_+^2 - E_-^2)}{(E_+^2 + E_-^2)} \cdot \sin \gamma + \frac{2E_+ E_- \cos(\Phi_+ - \Phi_-)}{(E_+^2 + E_-^2)} \cdot \cos \gamma \right]$$

(2.3)

Используя хорошо известные соотношения [17]: $\operatorname{tg} 2\psi = \operatorname{tg} 2\alpha \cdot \cos \delta$, $\sin 2\chi = \sin 2\alpha \cdot \sin \delta$, а также, $\cos 2\alpha = \cos 2\chi \cdot \cos 2\psi$ и $\operatorname{tg} 2\chi = \sin 2\psi \cdot \operatorname{tg} \delta$, где Ψ - угол (азимут) поворота большой оси эллипса относительно оси - x системы координат, χ - эллиптичность (или отношение малой к большой оси эллипса), нетрудно переписать выражение (2.3) в следующем виде:

² В наших рассуждениях мы использовали следующие очевидные соотношения между параметрами эллиптически- и

циркулярно-поляризованных колебаний:

$$\begin{cases} A = E_x \cos \delta_x \\ B = E_x \sin \delta_x \\ C = E_y \cos \delta_y \\ L = E_y \sin \delta_y \end{cases}, \quad \begin{cases} 2E_+ \cos \Phi_+ = A + L \\ 2E_+ \sin \Phi_+ = B - C \\ 2E_- \cos \Phi_- = A - L \\ 2E_- \sin \Phi_- = B + C \end{cases}$$

$$I = I_0 \cdot [1 - \sin \gamma \cdot \sin 2\chi + \cos \gamma \cdot \cos 2\chi \cdot \cos 2\Psi] \quad (2.4)$$

$$\text{где } I_0 = (E_+^2 + E_-^2) = \frac{1}{2}(E_x^2 + E_y^2), \quad \frac{(E_+^2 - E_-^2)}{(E_+^2 + E_-^2)} = \frac{2\operatorname{tg} \alpha \cdot \sin \delta}{1 + \operatorname{tg}^2 \alpha} = \sin 2\chi,$$

$$\frac{2E_+E_- \cos(\Phi_+ - \Phi_-)}{(E_+^2 + E_-^2)} = \frac{(E_x^2 - E_y^2)}{(E_x^2 + E_y^2)} = \frac{(1 - \operatorname{tg}^2 \alpha)}{(1 + \operatorname{tg}^2 \alpha)} = \cos 2\alpha = \cos 2\chi \cdot \cos 2\Psi$$

Но легко видеть, что при измерении магнитного кругового дихроизма - МКД в полностью неполяризованном (т.е. в естественном) свете [15,17]), 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 $\langle \cos 2\Psi \rangle = 0$! Поэтому, в данном варианте метода измерений спектров МКД (и МЦПЛ), последний член в квадратной скобке формулы (2.4) можно просто не учитывать.

Вспомним теперь, что $-\sin \gamma = \sin(\gamma_0 \sin \Omega t)$ и $\cos \gamma = \cos(\gamma_0 \sin \Omega t)$, являются производящими функциями для функций Бесселя целого порядка [17]:

$$\sin \gamma = \sin(\gamma_0 \sin \Omega t) = 2J_1(\gamma_0) \cdot \sin \Omega t + \dots$$

$$\cos \gamma = \cos(\gamma_0 \sin \Omega t) = J_0(\gamma_0) + 2J_2(\gamma_0) \cdot \sin 2\Omega t + \dots$$

Тогда выражение (2.4) можно переписать в следующем виде:

$$I = \left(\frac{I_+ + I_-}{2} \right) \left[1 + \left(\frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \right) \cdot \sin(\gamma_0 \sin \Omega t) \right] = \left(\frac{I_+ + I_-}{2} \right) \left[1 + \left(\frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \right) \cdot 2J_1(\gamma_0) \sin \Omega t + \dots \right] \quad (2.5)$$

где $J_1(\gamma_0)$ – функция Бесселя 1-го порядка, максимальное значение которой равно 0,586 при значении аргумента $\gamma_0 \approx 108^\circ$.

Таким образом, если регистрация МКД на выходе анализатора круговой поляризации производится в режиме модуляции фазового сдвига фотоупругого модулятора с частотой Ω , то для определения степени циркулярной поляризации частично-поляризованного излучения,

обусловленного МКД (или МЦПЛ) – $P = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-}$, достаточно измерить в эксперименте величину относительного изменения интенсивности света δ – т.е. величину отношения двух сигналов – переменного $I(\Omega)$ и постоянного $I(0)$:

$$\delta = \frac{I(\Omega)}{I(0)} = 2J_1(\gamma_0) \cdot \left(\frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \right) \quad (2.6)$$

где $I(\Omega) = (I_+ - I_-) \cdot 2J_1(\gamma_0) \sin \Omega t$ – компонента световой интенсивности на частоте модуляции; $I(0) = \frac{I_+ + I_-}{2}$ – постоянный сигнал, определяемый средним (по периоду) значением суммы двух ортогональных $(I_+ + I_-)/2$ круговых компонент интенсивности света.

Другими словами, фактически, измерение степени МЦПЛ сводится к определению степени циркулярности частично-поляризованного света излучаемым исследуемым образцом, намагничиваемого продольным магнитным полем H , с использованием управляемого по фазе “циркулярного анализатора” [15,17].

Источником излучения в установке для измерения МКД, блок-схема которой показана на рис.3, 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 $P = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-}$ в относительных единицах. Таким образом,

измерение магнитного кругового дихроизма сводится к определению

степени циркулярности частично-поляризованного излучения, прошедшего намагничиваемый продольным магнитным полем H исследуемый образец с помощью управляемого по фазе “циркулярного анализатора”. Как видно из формулы (5), 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

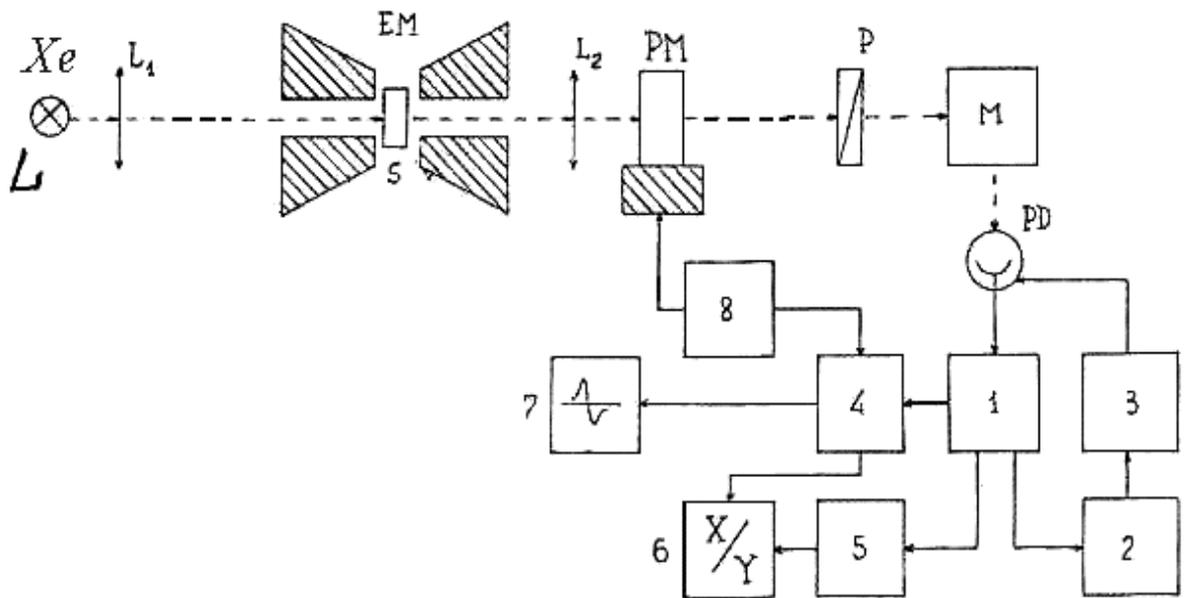


Рис.3. Принципиальная схема измерительной установки для исследований МКД: Xe-L – ксеноновая лампа; L_1 , L_2 – кварцевые линзы; EM – электромагнит; S – образец; PM – фотоупругий модулятор поляризации; P – поляризатор (анализатор); M – монохроматор; PD – фотоумножитель; 1 – предусилитель (РУП); 2 – блок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

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 (2.6).

Калибровка установки для исследования степени поляризации осуществлялась с целью определения величины коэффициента пропорциональности, возникающего при измерении отношения $I_+ - I_- / I_+ + I_-$. 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 измеряемых в эксперименте полностью определяет величину (и знак) степени МКД.

Остановимся теперь на некоторых конструктивных особенностях измерительной установки. Модулятором поляризации служит фотоупругий модулятор светового излучения с оптической обратной связью, предложенной в работе [15]. 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 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 36 кГц и постоянный $I'(0)$, после чего они отдельно усиливаются селективным усилителем В6-9 (настроенным на частоту 36 кГц) и усилителем постоянного тока, 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 В6-9 (СУ) в 100 раз, подается на вход синхронного детектора (СД), функцию которого выполняет усилитель базовый УПИ-1 (см. рис.2). 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 ~ 1 В, 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} и $I(0)$) эквивалентным образом заменяется методом стабилизации среднего тока ФЭУ (на постоянном уровне) [18], 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 более 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 азимутов 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 ~3%.

Измерение угла фарадеевского вращения:

Для измерения углов фарадеевского вращения использовалась поляриметрическая методика измерений, в которой параметры светового эллипса (азимут большой оси эллипса - θ , степень эллиптичности - Ψ , выражаемая отношением малой и большой осей эллипса - $tg\Psi = B/A$) исследуются с использованием фотоупругого поляризационного модулятора светового излучения [17]. Несомненно, сильной стороной подобной методики является возможность использования светового излучения с почти со ~100% 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 частности, использование метода модулированной эллиптичности светового луча для измерения как степени поляризации (в частности, циркулярной), так и углов поворота плоскости поляризации основано *на модуляции состояния поляризации с последующим преобразованием ее в модуляцию интенсивности светового потока* [17].

В настоящее время в качестве активного элемента 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 [17,18]. Т.к. оптическая анизотропия кварца пропорциональна его деформации, при возбуждении в кварце продольных колебаний с частотой Ω возникающий сдвиг фаз между ортогональными составляющими электрического вектора световой волны равен:

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} l \cdot \Delta n \cdot \sin \Omega t = \gamma_0 \cdot \sin \Omega t \quad (2.7)$$

где l – толщина образца кварца, Δn – максимальная разность показателей преломления, пропорциональная амплитуде деформации кварца, γ_0 – 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 обеим взаимно ортогональным осям (одна из которых параллельна направлению деформации активного элемента модулятора), то состояние поляризации прошедшего светового пучка оказывается модулированным.

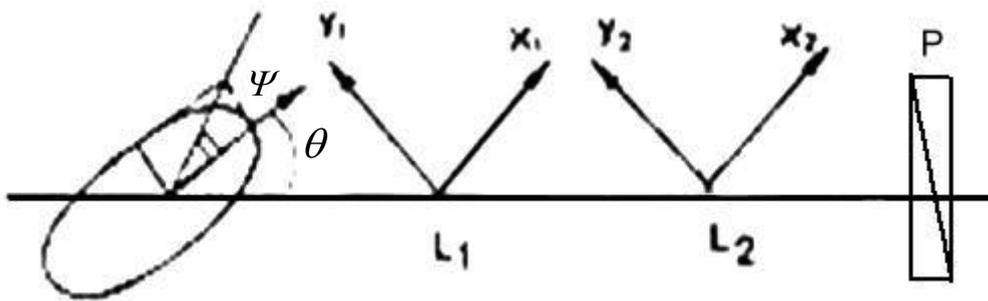


Рис.4. Схема измерения угла фарадеевского вращения.

Пусть эллиптически-поляризованный свет, характеризуемый эллипсометрическими параметрами θ и ψ попадает на вход оптической схемы приведенной на рисунке (см. рис.4). В этом случае, на выходе схемы содержащей фотоупругий модулятор светового излучения (L_1), пластинку “ $\lambda/4$ ” (L_2) и выходной поляризатор (P), интенсивность света попадающего на фотоприемник будет равна:

$$I = \frac{I_0}{2} [1 - \cos 2\theta \cdot \cos 2\psi \{2J_1(\gamma_0) \cdot \sin \Omega t + \dots\} + \sin 2\psi \{J_0(\gamma_0) + 2J_2(\gamma_0) \cdot \cos 2\Omega t + \dots\}] \quad (2.8)$$

Если азимут большей оси эллипса (т.е. угол $\angle \theta$) равен 45° , то в этом случае, переменный сигнал $I(\Omega)$ - становится равным нулю, так как $\cos 2\theta = 0$ (см. также формулу (2.8)). Если же угол $\angle \theta \neq 45^\circ$, т.е. $\angle \theta = (45^\circ \pm \alpha)$, то

переменный сигнал $I(\Omega)$ - уже не равен нулю, так как $\cos 2\theta = \sin 2\alpha$!
 Напомним, что здесь Ω - частота модуляции состояния поляризации света фотоупругим модулятором (ФМ) – L_1 .

Таким образом, в данной схеме измерений регистрация угла фарадеевского вращения на частоте Ω сводится к регистрации угла поворота $\angle \alpha$ - обусловленного ЭФ, так как в этом случае угол $\angle \theta'$ будет равен $\angle \theta' = (45^\circ \pm \alpha)$ и выражение для отношения амплитуд переменного и постоянного сигналов, вытекающее из (2.8) может быть переписано как:

$$\frac{I(\Omega)}{I(0)} = K \cdot \frac{2 \sin 2\alpha \cdot \cos 2\psi \cdot J_1(\gamma_0)}{1 + \sin 2\psi \cdot J_0(\gamma_0)} \quad (2.9)$$

где γ_0 - амплитуда фазового сдвига вносимого фотоупругим модулятором - L_1 , K – характеризует величину отношения коэффициентов усиления системы регистрации по переменному и постоянному сигналам. Поправка, связанная с углом $\angle \psi$ в формуле (2.9) не играет никакой роли при измерении углов фарадеевского вращения в спектральных областях, удаленных от полос поглощения, так как в этом случае фарадеевская эллиптичность, характеризуемая углом ψ ничтожно мала. Следовательно, мы имеем, что:

$$\frac{I(\Omega)}{I(0)} = 2 \sin 2\alpha \cdot J_1(\lambda_0) \cdot K = A \cdot \sin 2\alpha \quad (2.10)$$

Таким образом, если регистрация ЭФ на выходе анализатора круговой поляризации производится в режиме модуляции фазового сдвига фотоупругого модулятора с частотой Ω , то для определения величины угла поворота плоскости поляризации линейно-поляризованного света, обусловленного ЭФ, достаточно измерить в эксперименте величину относительного изменения интенсивности света - т.е. величину отношения двух сигналов – переменного $I(\Omega)$ и постоянного $I(0)$.

Калибровка данной установки осуществляется с целью определения величины коэффициента пропорциональности A , возникающего при измерении величины отношения $I(\Omega)/I(0)$. При этом световое излучение

после прохождения калибровочного поляризатора Π (установленного перед фотоупругим модулятором светового излучения - L_1), пластинки " $\lambda/4$ " (L_2) и анализатора (P), фокусировалось на входной щели монохроматора (M). Поворотом лимба калибровочного поляризатора Π , вначале необходимо добиться минимального сигнала $I(\Omega)$, или «зануления» сигнала по вольтметру синхронного детектора (СД). Далее поляризатор поворачивается на 1 градус и с помощью входного аттенюатора (т.е. ослабителя) СД подбирается максимальное отклонение стрелки шкалы вольтметра ($\sim 1В$) на выходе СД. Затем то же самое повторяется для поворота на 1 градус в противоположном направлении. Аналогичным образом мы можем откалибровать нашу установку при измерении углов вращения любой величины (вплоть до 10^{-3} градуса).

Таким образом, отношение переменного и постоянного сигналов полностью определяет величину (и знак) угла фарадеевского вращения и для их выделения и усиления использовалась схема регистрации, во многом подобная электронной схеме регистрации в измерительной установке, используемой при исследовании МКД, с небольшими отличиями в оптическом тракте установок.

Источником излучения в установке для измерения ЭФ служит ксеноновая лампа высокого давления ДКСШ-200. Для монохроматизации светового излучения использовался светосильный дифракционный монохроматор МДР-23. Спектральная ширина щели монохроматора при измерении ЭФ не превышала $\sim 0,05 \div 0,1$ нм. В качестве поляризаторов в диапазоне длин волн 450 – 850 нм использовались поляроидные пленки (США). Магнитные поля напряженностью до 10 кЭ создавались электромагнитом с замкнутым сердечником Ш-образного типа, обмотка которого подключалась к выходу выпрямителя ВСА-5К. В качестве приемников светового излучения применялись фотоумножители ФЭУ-71, ФЭУ-100 в диапазоне длин волн 450÷850 нм.

§2.3. Образцы

Монокристаллы европиевого граната-галлата EuGG , на которых проводились экспериментальные исследования, были выращены методом спонтанной кристаллизации из “раствора в расплаве” в Проблемной лаборатории магнетизма МГУ Б.В. Миллем (г. Москва). Все использованные для исследований РЗ-соединения синтезировались из химически чистых веществ и имели содержание примесей не более $\sim 0,01$ вес.% по закладываемой шихте. Оптические и магнитооптические исследования проводились на образце европиевого граната-галлата соориентированного рентгенографическим методом в плоскости кубического кристалла (111).

Подготовка образцов к измерениям включала в себя оптическую полировку поверхности алмазными пастами с медленно утончающимся зерном (вплоть до ~ 1 мкм). Перед измерениями образцы проверялись 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. Магнитодипольный эффект Фарадея в европиевом гранате-галлате $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

Хорошо известно, что наблюдаемые оптические и магнитооптические спектры редкоземельных ионов в кристаллах в основном связаны с электродипольными (ЭД) переходами. Однако, при исследовании некоторых кристаллов РЗ-гранатов в инфракрасной (ИК) области спектра был обнаружен вклад магнитодипольных (МД) переходов в эффект Фарадея [12]. В принципе теория оптических МД переходов была уже довольно давно разработана в приближении Рассела-Саундерса (LS-связь) и успешно использовалась для объяснения особенностей наблюдаемых в оптических спектрах РЗ-соединений [7]. Согласно этой теории в свободных РЗ-ионах для МД-переходов возникающих между квантовыми состояниями одинаковой четности изменение квантовых чисел S , L , J может быть записано как³:

$$\Delta S = 0, \Delta L = 0, \pm 1 \text{ и } \Delta J = 0, \pm 1 \quad (3.1)$$

(переход от $J = 0$ к $J = 0$ исключается).

Квантовые числа S , L , J соответствуют угловому моменту спина, орбитальному моменту и полному угловому моменту для многоэлектронной $4f^n$ -системы. В принципе, МД-переходы разрешены в центросимметричной и нецентросимметричной точечных группах симметрии. Тем не менее, разрешенные магнитодипольные переходы встречаются довольно редко, вследствие жестких ограничений на них накладываемых правилами отбора (3.1). В приближении LS-связи матричные элементы оператора магнитного момента вычисляются довольно простым образом, так как МД-оператор

³ Правила отбора (или правил перехода) в квантовой механике формально ограничивают число разрешенных переходов в атомной системе, происходящие из одного квантового состояния в другое []. Правила отбора в оптических спектрах следуют из различных законов сохранения физических величин: сохранения импульса, момента импульса и его проекции на ось квантования, сохранения четности и т.д.

соединяет состояния одинаковой четности, принадлежащие основной конфигурации магнитоактивного иона. Вследствие этого матричный элемент оператора магнитного дипольного момента можно записать как [7,8]:

$$\langle a | \widehat{M}_q | b \rangle = \mu_B \langle LSJ, M | (\widehat{L} + 2\widehat{S})_q | L'S'J', M' \rangle = \mu_B \delta_{LL'} \delta_{SS'} (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

$$\times \langle LSJ \| \widehat{L} + 2\widehat{S} \| L'S'J' \rangle$$

где $|a\rangle$ и $|b\rangle$ являются начальным и конечным $4f^n$ -состояниями оптического перехода; μ_B - магнетон Бора; $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ - $3j$ -символы [1,7]; J' и J – полные угловые моменты возбужденного и основного состояний РЗ-иона, связанных МД-переходом; M' и M – их проекции; $\langle LSJ \| \widehat{L} + 2\widehat{S} \| L'S'J' \rangle$ - приведенный матричный элемент МД-перехода [7]. В качестве примера, в РЗ-ионах Eu^{3+} МД-переходы между состояниями 5D_J и 7F_J запрещены, так как для этих переходов $\Delta L = 1$ и $\Delta S = 1$. Тем не менее, за счет спин-орбитального взаимодействия, волновые функции 5D_J и 7F_J мультиплетов «смешиваются», что и приводит к появлению ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ МД-переходов между этими состояниями.

Явные выражения для приведенных матричных элементов оптических МД-переходов в схеме LS-связи были даны в [7,8] и имеют следующий вид:

$$\langle LSJ \| \widehat{L} + 2\widehat{S} \| LSJ \rangle = \hbar \left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) \cdot \sqrt{J(J+1)(2J+1)} \quad (3.3)$$

$$\langle LSJ \| \widehat{L} + 2\widehat{S} \| LS(J-1) \rangle = \hbar \frac{\sqrt{[(S+L+1)^2] \cdot [J^2 - (L-S)^2]}}{2\sqrt{J}} \quad (3.4)$$

$$\langle LSJ \| \widehat{L} + 2\widehat{S} \| LS(J+1) \rangle = \hbar \frac{\sqrt{[(J+1)^2 - (S-L)^2] \cdot [(L+S+J+2)(S+L+J)]}}{2\sqrt{J+1}} \quad (3.5)$$

Отметим, что вероятность излучательного МД-перехода между состояниями a и b может быть определена по следующей формуле:

$$A(a, b) = \frac{4\omega^3 \bar{n}^3 \mu_B^2}{3\hbar c^3} \cdot \sum_{a, b, q} \frac{|\langle a | \widehat{M}_q | b \rangle|^2}{(2J+1)} \quad (3.6)$$

где \bar{n} - показатель преломления и $(2J+1)$ - кратность вырождения исходного состояния излучательного перехода.

Несмотря на определенный прогресс наблюдаемый в оптической спектроскопии МД-переходов, до настоящего времени практически не разработана квантомеханическая теория магнитооптических свойств РЗ-ионов, обусловленных магнитооптически-активными МД-переходами. Лишь в работах Киттеля [19] и Четкина [20] были исследованы некоторые интересные аспекты, касающиеся применения квантовой теории для объяснения особенностей эффекта Фарадея в кристаллах РЗ-гранатаов YbAG и HoAG [20] и этилсульфата европия [19]. Эти авторы показали, что в магнитооптических спектрах данных парамагнетиков существует т.н. частотно-независимый (т.е. «гироманитный») эффект Фарадея, который определяется недиагональной компонентой μ_{xy} тензора магнитной проницаемости $\hat{\mu}$ [20].

Квантовомеханическое описание эффекта Фарадея в парамагнетике HoAG было проведено в работе [20], которое показало, что если J является «хорошим» квантовым числом и частота ω световой волны значительно больше частоты всех магнитооптически-активных МД-переходов внутри основного мультиплета (т.е. МД-переходов в соответствии с правилами отбора, $\Delta L = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta J = 0$ и $\Delta M = \pm 1$), включая частоты релаксации, то соответствующее выражение для гироманитного вращения (на единицу длины), можно записать в виде:

$$\alpha_F^{(m)} = \frac{2\pi\bar{n}\beta}{c} \sum_j g_{Jj} M_j \quad (3.7)$$

где \bar{n} - средний показатель преломления кристалла, $\mu_B = \beta\hbar = \frac{e\hbar}{2mc}$ - магнетон Бора, M - намагниченность, и g_{Jj} является фактором Ланде магнитоактивного ионов в j -ой подрешетке. При исследовании эффекта Фарадея в YbAlG [21], было показано, что использованное приближение J как «хорошего» квантового числа выполняется для YbAlG. Кроме того, в [21] были рассчитаны недиагональные компоненты тензора магнитной проницаемости на оптических частотах из измеренных значений независимого от частоты

фарадеевского вращения в этих парамагнетиках при низких температурах, и было найдено, что $\mu_{xy} \approx 10^{-4} \div 10^{-5}$. Диагональная компонента μ_{xx} на оптических частотах отличается от 1 на величину порядка $(v/c)^2$ или около 10^{-8} , где v есть скорость электрона, c -скорость света. Этот факт позволяет сделать вывод, что $\mu_{xx} = 1$ на оптических частотах. В то же время, недиагональная компонента μ_{xy} имеет величину порядка (v/c) и, следовательно, фарадеевское вращение дает нам уникальную возможность измерения недиагональной компоненты μ_{xy} тензора магнитной проницаемости $\hat{\mu}$, практически недоступную для других оптических методов исследований.

Согласно Ван-Флеку, для парамагнитных соединений, содержащих ионы Eu^{3+} , намагниченность ионов Eu^{3+} при низких температурах связана с независимым от температуры Ван-Флековским парамагнетизмом – т.н. вкладом механизма «смешивания» в намагниченность, так как основное состояние этого иона представляет собой мультиплет с $J_0 = 0$ [2,4]. В то же время из [19] следует, что при низкой температуре фарадеевское вращение, наблюдаемое в магнитооптических спектрах ионов Eu^{3+} обусловлено Ван-флековским «смешиванием» волновых функций основного состояния $|J_0 = 0, M_0 = 0\rangle$ с волновыми функциями первого возбужденного состояния $|J_1 = 1, M_1 = 0\rangle$ внешним магнитным полем H , а также зеемановским расщеплением состояний $|J_1 = 1, M_1 = \pm 1\rangle$ во внешнем поле. В этом случае мы можем рассмотреть вклад в эффект Фарадея для магнитооптически-активных МД-переходов между соседними мультиплетами основной $4f^6$ конфигурации ионов Eu^{3+} (т.е. при $\Delta L = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta J = \pm 1$ и $\Delta M = \pm 1$), где $\mu_B H / \Delta \ll 1$ и $k_B T \ll \Delta$, используя следующее выражение для гиромагнитного вращения (рассчитанного на единицу длины) [19]:

$$\alpha_F^{(m)} = \frac{48\pi\mu_B^2 N\bar{n}}{\hbar c} \left(\frac{\mu_B H}{\Delta} \right) \cdot \left(\frac{\hbar\omega}{\Delta} \right)^4 \left[1 - \left(\frac{\hbar\omega}{\Delta} \right)^2 \right]^{-2} \quad (3.8)$$

где N -концентрация ионов Eu^{3+} ; $\Delta = 370 \text{ см}^{-1}$ – энергетическое расстояние между основным ${}^7\text{F}_0$ и первым возбужденным мультиплетом ${}^7\text{F}_1$ основной $4f^6$ -конфигурации иона Eu^{3+} . Небольшая величина этого вращения возникает из-за компенсации «диамагнитным» вращением угла вращения связанного с Ван-Флековским парамагнетизмом, оставляя лишь очень небольшой вклад от Ван-Флековского вклада в ЭФ [19]. Заметим, что если частота электромагнитной волны ω далека от резонансных частот МД-переходов между состояниями мультиплетов ${}^7\text{F}_0$ и ${}^7\text{F}_1$ (т.е. $\hbar\omega \gg \Delta$), то эффект Фарадея ионов Eu^{3+} становится частотно-независимым, и мы можем записать уравнение (3.8) как:

$$\alpha_F^{(m)} = \frac{3\pi\bar{n}}{c} \left(\frac{e}{mc} \right) \Delta M_{VV}^{(0)} \quad (3.9)$$

где $\Delta M_{VV}^{(0)} = \frac{8N\mu_B^2}{\Delta} H$ – вклад в намагниченность Ван-Флековского «смешивания» между волновыми функциями подуровней основного $J_0 = 0$ и первого возбужденного $J_1=1$ мультиплетов ионов Eu^{3+} при низкой температуре.

Однако, наша цель заключается в рассмотрении частотно-независимого эффекта Фарадея вызванного магнитооптически-активными магнитодипольными переходами между двумя подуровнями соседних мультиплетов ($\Delta J = \pm 1, m = \pm 1$) и подуровнями основного мультиплета ($\Delta J = 0, \Delta m = \pm 1$) основной $4f^n$ конфигурации РЗ-иона с учетом эффекта Ван-Флековского «смешивания» состояний внешним магнитным полем H .

В связи с этим, получим феноменологическое выражение для эффекта Фарадея связанного с недиагональными компонентами тензора магнитной проницаемости $\hat{\mu}$. Для этой цели мы используем выражение для показателя преломления $n^2 = \epsilon\mu$, и предположим, что для ИК-области спектра, магнитная проницаемость μ обладает гиротропными свойствами, т.е.:

$$\epsilon_+ - \epsilon_- = n_+^2 - n_-^2 = (n_+ - n_-)(n_+ + n_-) = (\mu_+ - \mu_-)n^2 \quad (3.10)$$

$$\text{Тогда мы получаем, что: } (n_+ - n_-) = \frac{(\mu_+ - \mu_-)\bar{n}}{2} = 2\pi\bar{n}(\chi_+^{(m)} - \chi_-^{(m)}) \quad (3.11)$$

где средний показатель преломления среды равен $\bar{n} = \frac{(n_+ + n_-)}{2}$. Поэтому для эффекта Фарадея, обусловленного гиротропными компонентами тензора магнитной проницаемости $\hat{\mu}$, мы имеем следующее выражение [12,20]:

$$\alpha_F^{(m)} = \frac{\pi\bar{n}\omega}{c}(\chi_+^{(m)} - \chi_-^{(m)}) \quad (3.12)$$

Подставляя в уравнение (3.12) соответствующее выражение для разности циркулярно-поляризованных компонент $\chi_{\pm}^{(m)}$ магнитной восприимчивости из работы Шена [22], можно показать, что выражение для магнитодипольного эффекта Фарадея (рассчитанного на единицу длины) можно записать как:

$$\alpha_F^{(m)} = \frac{\pi N \bar{n}}{\hbar c} \sum_{a,j} \frac{\omega^2 \rho_a}{(\omega_{a,b}^2 - \omega^2)} [|\langle a | \hat{M}_- | j \rangle|^2 - |\langle a | \hat{M}_+ | j \rangle|^2] \quad (3.13)$$

где $\hat{M}_{\pm} = (\hat{M}_x \pm i\hat{M}_y)$ - операторы циклических компонент магнитного момента $\hat{M} = -(\frac{e\hbar}{2mc})(\hat{L} + 2\hat{S}) = -\mu_B(\hat{L} + 2\hat{S})$, $\omega_{a,b}$ является резонансной частотой МД-перехода, ρ_a является фактором Больцмана основного состояния $\langle a|$, N - число ионов на см^3 , $\langle j|$ - волновая функция возбужденного состояния иона и внешнее магнитное поле H параллельно оси - z . Следует отметить, что для простоты в нашем использовании данных выражений, мы будем игнорировать расщепление кристаллическим полем электронных состояний РЗ-ионов, которые участвуют в МД-переходах. Удобно переписать уравнение (3.13) с помощью x - и y - компонент оператора магнитного момента вместо использования его циклических компонент. Мы также принимаем во внимание условие $\omega^2 \gg \omega_{ab}^2$, так что:

$$\alpha_F^{(m)} = \frac{2\pi N \bar{n}}{\hbar c} \sum_{a,j} i [\langle a | \hat{M}_x | j \rangle \langle j | \hat{M}_y | a \rangle - \langle a | \hat{M}_y | j \rangle \langle j | \hat{M}_x | a \rangle] \rho_a \quad (3.14)$$

Рассмотрим теперь вклад МД-переходов в эффект Фарадея с учетом Ван-Флекаовского «смешивания» во внешнем магнитном поле H волновой

функции основного состояния J_0 с волновой функцией первого возбужденного состояния $J_1 = (J_0 \pm 1)$:

$$\langle a | = \langle J_0 m | + \frac{\mu_B H}{\Delta} S_m \langle J_1 m | \quad (3.15)$$

$$|j\rangle = |J' m'\rangle$$

где J_0 , J_1 и J' представляют полные угловые моменты основного, первого возбужденного и высокоэнергетичного возбужденного мультиплетов, соответственно, которые комбинируют в магнитодипольном переходе; Δ - энергетическое расстояние между «смешивающимися» состояниями РЗ-иона. Также мы учитываем, что $m' = m \pm 1$ для продольной зеемановской геометрии наблюдения.

В уравнении (3.15) S_m является параметром Ван-Флекаовского смешивания внешним магнитным полем поля, где использовано выражение:

$$\begin{aligned} & \langle J_0 m | \mu_B (\widehat{L}_z + 2\widehat{S}_z) H | (J_0 + 1) m' \rangle = \\ & = \langle J_0 m | \mu_B (\widehat{J}_z + \widehat{S}_z) H | (J_0 \pm 1) m' \rangle = \langle J_0 m | \mu_B \widehat{S}_z H | (J_0 \pm 1) m \rangle. \end{aligned}$$

Тогда мы имеем:

$$S_m = \langle Jm | \widehat{S}_z | (J+1)m \rangle = \langle (J+1)m | \widehat{S}_z | Jm \rangle = -\langle Jm | \widehat{L}_z | (J+1)m \rangle = -\langle (J+1)m | \widehat{L}_z | Jm \rangle \quad (3.16)$$

где для Ван-Флекаовского «смешивания» $(J+1) \rightarrow J$, мы имеем:

$$S_m = -\frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{m^2}{(J+1)^2}} \cdot \frac{\sqrt{(J+L+S+2)(S+L-J)(S-L+J+1)(J+L-S+1)}}{(2J+1)(2J+3)} \quad (3.17)$$

и для смешивания $(J-1) \rightarrow J$ мультиплетов:

$$S_m = -\frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{m^2}{J^2}} \cdot \frac{\sqrt{(J+L+S+1)(S+L-J+1)(S-L+J)(J+L-S)}}{(2J-1)(2J+1)} \quad (3.18)$$

Подставляя в уравнение (3.14) волновые функции из выражений (3.15), а также проводя суммирование по квантовым числам J' и m' (т.е. по всем МД-переходам в возбужденные состояния) мы получим следующее:

$$\begin{aligned} & \langle a | \widehat{M}_x | j \rangle \langle j | \widehat{M}_y | a \rangle - \langle a | \widehat{M}_y | j \rangle \langle j | \widehat{M}_x | a \rangle = \langle J_0 m | \widehat{M}_x \widehat{M}_y - \widehat{M}_y \widehat{M}_x | J_0 m \rangle + \frac{\mu_B H}{\Delta} S_m \cdot \\ & \cdot [\langle J_1 m | \widehat{M}_x \widehat{M}_y - \widehat{M}_y \widehat{M}_x | J_0 m \rangle + \langle J_0 m | \widehat{M}_x \widehat{M}_y - \widehat{M}_y \widehat{M}_x | J_1 m \rangle] \end{aligned} \quad (3.19)$$

Заменяя компоненты оператора магнитного момента $\widehat{M}_{x,y}$ в первом члене выражения (3.19) компонентами полного оператора углового момента $\widehat{J}_{x,y}$ с помощью следующего соотношения:

$$\widehat{M} = -\mu_B(\widehat{L} + 2\widehat{S}) = -g_0\mu_B\widehat{J} \quad (3.20)$$

Эта замена справедлива в пределах основного мультиплета РЗ-иона в приближении, когда J является «хорошим» квантовым числом. В результате уравнение (3.19) можно записать в виде:

$$\langle a | \widehat{M}_x | j \rangle \langle j | \widehat{M}_y | a \rangle - \langle a | \widehat{M}_y | j \rangle \langle j | \widehat{M}_x | a \rangle = i \cdot \left[\left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \cdot g_0^2 \cdot \langle J_0 m | \widehat{J}_z | J_0 m \rangle + \frac{\mu_B H}{\Delta} S_m^2 \cdot 6\mu_B^2 \right] \quad (3.21)$$

При преобразовании уравнения (3.19) мы использовали следующее выражение:

$$\begin{aligned} (\widehat{M}_x \widehat{M}_y - \widehat{M}_y \widehat{M}_x) &= \mu_B^2 [(\widehat{L}_x + 2\widehat{S}_x)(\widehat{L}_y + 2\widehat{S}_y) - (\widehat{L}_y + 2\widehat{S}_y)(\widehat{L}_x + 2\widehat{S}_x)] \\ &= \mu_B^2 [(\widehat{L}_x \widehat{L}_y + 2\widehat{S}_x \widehat{L}_y + 2\widehat{L}_x \widehat{S}_y + 4\widehat{S}_x \widehat{S}_y) - (\widehat{L}_y \widehat{L}_x + 2\widehat{S}_y \widehat{L}_x + 2\widehat{L}_y \widehat{S}_x + 4\widehat{S}_y \widehat{S}_x)] = i\mu_B^2 [\widehat{L}_z + 4\widehat{S}_z] \end{aligned} \quad (3.22)$$

и коммутационные соотношения: $[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = i\widehat{L}_z$ и $[\widehat{S}_x, \widehat{S}_y] = i\widehat{S}_z$.

В результате общее выражение для магнитодипольного эффекта Фарадея в спектральной области $\omega^2 \gg \omega_{a,b}^2$ можно записать в виде:

$$\alpha_F^{(m)} = \frac{\pi \bar{n}}{c} \left(\frac{e}{mc} \right) \cdot [g_0 M_0 + 3\Delta M_{VV}] \quad (3.23)$$

где (в общем случае) $M_0 = \sum_{mi} mg_0 \mu_B N \rho_i$ - средний магнитный момент

основного мультиплета и $\Delta M_{VV} = \frac{2N\mu_B^2}{\Delta} \sum_{mi} S_m^2 \rho_i$ - представляет собой Ван-

Флековский вклад в намагниченность. Другими словами, магнитодипольный (т.е. «гиромагнитный») эффект Фарадея указывает в ряде случаев на значительную роль эффекта Фарадея, обусловленного механизмом Ван-Флековского «смешивания» состояний РЗ-ионов.

В качестве примера, рассмотрим ЭФ РЗ-ионов Eu^{3+} при $T = 0$. Выражение для МД-эффекта Фарадея можно записать в простой форме, поскольку основной мультиплет J_0 иона Eu^{3+} имеет фактор Ланде g_0 , равный нулю. Таким образом, получаем:

$$\alpha_F^{(m)} = \frac{3\pi\bar{m}}{c} \left(\frac{e}{mc}\right) \cdot \Delta M_{VV} \quad (3.24)$$

где $\Delta M_{VV}^{(0)}$ - вклад, связанный с Ван-Флековским «смешиванием» волновых функций основного состояния $J_0 = 0$ с волновыми функциями первого возбужденного состояния $J_1 = 1$ ионов Eu^{3+} во внешнем магнитном поле H . При $T \neq 0$ температурная зависимость ЭФ может быть представлена как:

$$\alpha_F^{(m)} = \frac{3\pi\bar{m}}{c} \left(\frac{e}{mc}\right) \cdot \left[\Delta M_{VV} + \frac{1}{2}(M_1 + M_2)\right] \quad (3.25)$$

$$\Delta M_{VV}^{(0)} = \frac{8N\mu_B^2}{\Delta_1 Z_0} \left(1 - e^{-\frac{\Delta_1}{kT}}\right) H$$

$$M_1 + M_2 = \frac{9N\mu_B^2}{2kT \cdot Z_0} \left(e^{-\frac{\Delta_1}{kT}} + 5e^{-\frac{\Delta_2}{kT}} \right) H$$

где M_1 и M_2 - средние магнитные моменты, связанные с расщеплением зеемановских подуровней $J_1 = 1$ и $J_2 = 2$ мультиплетов иона Eu^{3+} , $g_1 = g_2 = 1,5$ - факторы Ланде $J_1 = 1$ и $J_2 = 2$ мультиплетов, Z_0 - статистическая сумма, а $\Delta_1 \approx 350 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta_2 \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$. Поскольку общая намагниченность Eu^{3+} ионов в кристалле представляет собой сумму $M = (\Delta M_{VV}^{(0)} + M_1 + M_2)$ (3.26),

выражение для «гироманнитного» эффекта Фарадея можно переписать в более удобном для численных оценок виде:

$$\begin{aligned} \alpha_F^{(m)}(\text{Eu}^{3+}) &= \frac{\pi\bar{m}}{c} \left(\frac{e}{mc}\right) \cdot [3\Delta M_{VV}^{(0)} + (g_1 M_1 + g_2 M_2)] = \frac{2\pi\bar{m}}{c} \left(\frac{ge}{mc}\right) \cdot \left[\Delta M_{VV}^{(0)} + \frac{1}{2}(M_1 + M_2)\right] \\ &= \frac{2\pi\bar{m}}{c} \left(\frac{ge}{mc}\right) \cdot \left[M - \frac{1}{2}(M_1 + M_2)\right] = \frac{2\pi\bar{m}}{c} \left(\frac{ge}{mc}\right) \cdot \left[\chi - \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2)\right] H = \frac{2\pi\bar{m}}{c} \left(\frac{ge}{mc}\right) \cdot \chi'' H \end{aligned} \quad (3.26)$$

где $g = g_1 = g_2 = 1,5$ и χ , χ_1 and χ_2 - соответствующие магнитные восприимчивости ионов Eu^{3+} и $\chi'' = \chi - \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2)$.

Таким образом, частотно-независимая, «гироманнитная» постоянная Верде в Eu^{3+} легированных соединений не пропорциональна магнитной χ восприимчивости этих соединений и температурная зависимость «гироманнитная» постоянная Верде не определяется аналогичной зависимостью магнитной восприимчивости χ ионов Eu^{3+} . Это видно из

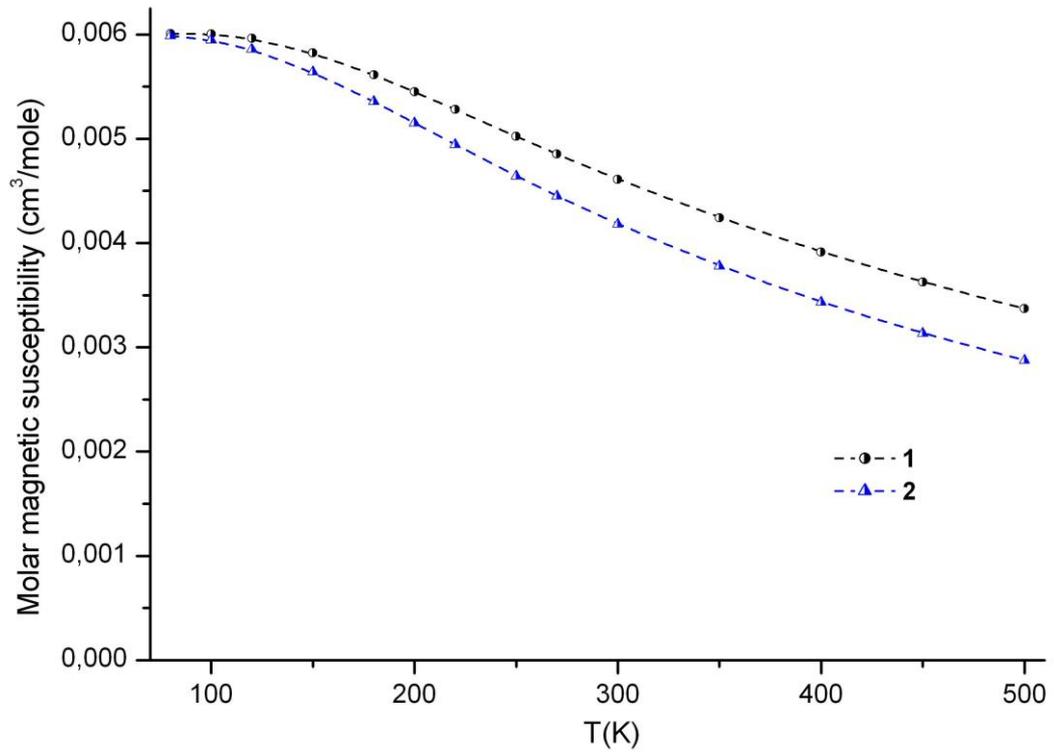


Рис.5. Сравнение температурного хода величин $\chi(T)$ - 1 и $\chi''(T)$ - 2 в интервале температур 85 К – 500 К.

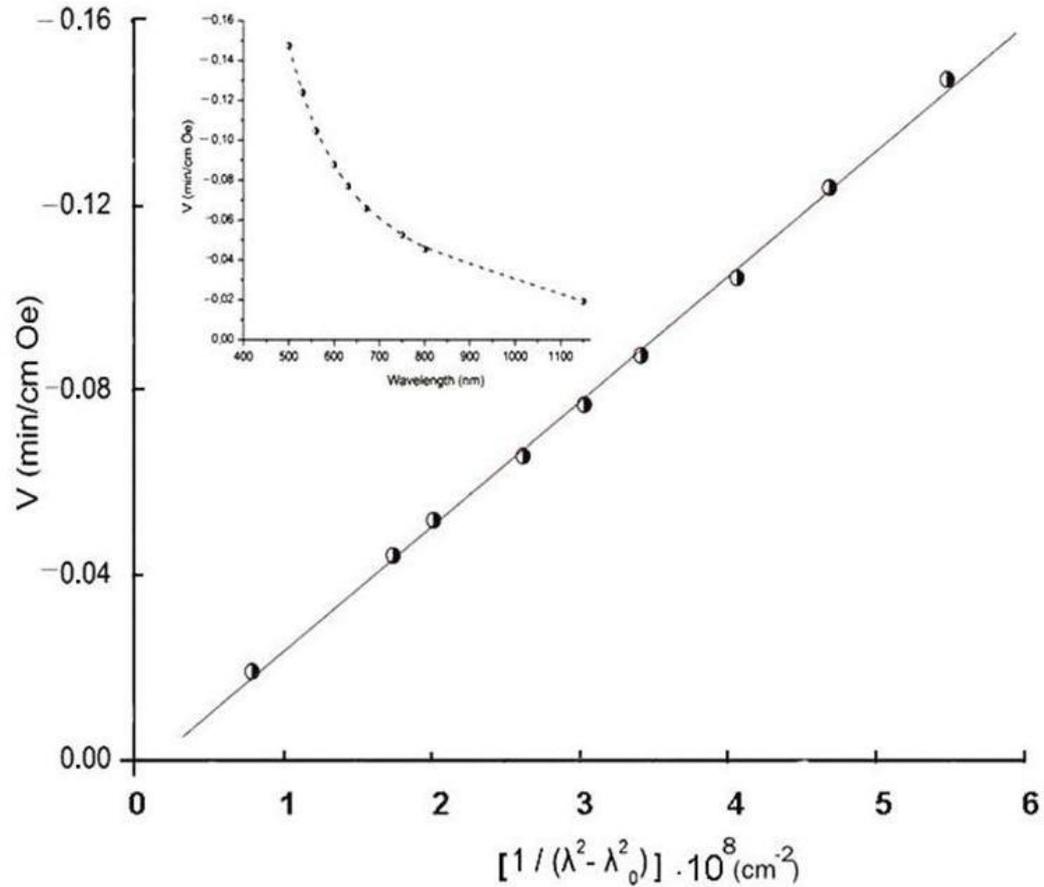


Рис.6. Функциональная зависимость $V(\text{Eu}^{3+}) = K/(\lambda^2 - \lambda_0^2) + V_{\text{gm}}$. Вставка: спектральная зависимость постоянной Верде $V(\text{Eu}^{3+})$ измеренной при $T = 300$ К.

сравнения температурной зависимости значений $\chi(T)$ и $\chi'(T)$, рассчитанных по уравнениям (3.25) и (3.26), и приведенных на рис.5. Это сравнение показывает, что поведение «гиромагнитной» постоянной Верде при высоких температурах, определяется функцией $\chi'(T)$, отличающейся от соответствующей температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для ионов Eu^{3+} , особенно при температурах выше 300К.

Как показано в работах [12,20,21], спектральная зависимость константы Верде $V(\text{Eu}^{3+})$ в EuGG на оптических частотах далеких от резонансных частот ЭД-переходов может быть представлена следующим выражением:

$$V(\text{Eu}^{3+}) = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + V_{gm}^{(m)} \quad (3.27)$$

где первый член описывает вклад в фарадеевское вращение EuGG магнитооптически-активных ЭД-переходов и $\lambda_0 = 250$ нм является эффективной длиной волны разрешенных ЭД-переходов в ионах Eu^{3+} в структуре граната [23]. Второй член, V_{gm} - частотно-независимый вклад магнитооптически-активных МД-переходов в ЭФ. В соответствии с уравнением (3.27), V_{gm} может быть найдено путем экстраполяции линейной зависимости $V(1/\lambda^2)$ к на ось ординат (см. рис. 6). В результате, значение «гиромагнитной» константы Верде полученной из экспериментальных данных на рис.6, оказалось равной $V_{gm} = + 0.0038$ мин/см·Э при $T = 293$ К. Это значение хорошо согласуется с расчетным значением «гиромагнитной» постоянной, полученной из уравнения (3.26), величина которого составляет $V_{gm} = + 0,0041$ мин/см·Э при той же температуре.

§3.2. Метод моментов МКД в магнитооптике европиевого граната-галлата $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

Интересно отметить, что в соответствии с экспериментальными данными, полученными из измерений МКД в EuGG , вклад Ван-Флековского механизма «смешивания» в магнитооптику МД-перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (т.н. В-член МКД [13]) наблюдается на линии поглощения при 526,6 нм (рис.).

Действительно, В-член МКД характеризуется слабой температурной зависимостью, а его спектральная зависимость совпадает с аналогичной зависимостью линии поглощения [13], что и было обнаружено в наших измерениях магнитооптического поглощения. Вклад «смешивания» в МКД на линии поглощения ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ может появиться только в результате Ван-Флековского «перемешивания» волновых функций штарковских подуровней 7F_0 , 7F_1 и 5D_1 мультиплетов внешним магнитным полем H . Следуя правилам отбора для МД-переходов происходящих в некрамерсовских РЗ-ионах в продольном (по отношению к распространению света) внешнем магнитном поле [15,16], нетрудно установить, что эти переходы возникают между «смешанными» состояниями штарковских подуровней $\Gamma_1({}^7F_0)$, $\Gamma_2({}^7F_1)$ и $\Gamma_1({}^7F_0)$, $\Gamma_3({}^7F_1)$, принадлежащих нижним мультиплетам 7F_0 и 7F_1 , с одной стороны, и синглетным состоянием Γ_4 возбужденного мультиплета 5D_1 основной $4f^6$ -конфигурации РЗ-иона Eu^{3+} в структуре граната, с другой. В то же время, доминирующая в спектральной зависимости МКД особенность наблюдаемая при 527,2 нм (см. рис.), имеет характерный S-образный (или дисперсионный) вид характерный для первой производной по частоте контура линии поглощения, что и позволяет идентифицировать ее с магнитооптически-активным переходом типа «изолированный синглет \rightarrow квазидублет», т.е. с А-членом МКД [13], возникающим между состояниями штарковских подуровней $\Gamma_1({}^7F_0)$ и «квазидублета» Γ_2, Γ_3 принадлежащим возбужденному мультиплету 5D . Существенно отметить, что возникновение В-члена МКД на магнитодипольной линии поглощения ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ при 526,6 нм подтверждается результатом оценки фактора магнитооптической активности В/D (количественно характеризующего вклад механизма «смешивания» в МКД [13]), как из результатов магнитооптических экспериментов, так и из прямых квантовомеханических расчетов величины фактора В/D.

Действительно, соответствующие выражения для В и D параметров, характеризующих магнитодипольные магнитооптически-активные и

оптические переходы между «смешанными» внешним магнитным полем состояниями нижних мультиплетов J_0 и $J_1 = (J_0 + 1)$, с одной стороны, и состояниями возбужденного (т.е. высокоэнергетического) мультиплетта J' , принадлежащих основной $4f^n$ -конфигурации некрамерсовского РЗ-иона могут быть записаны согласно [13] следующим образом:

$$B = 2 \sum_{a,b,j} \frac{\langle a | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | b \rangle}{\Delta_1} [\langle a | \hat{M}_- | j \rangle \langle j | \hat{M}_+ | b \rangle - \langle a | \hat{M}_+ | j \rangle \langle j | \hat{M}_- | b \rangle] \quad (3.28)$$

$$D = \frac{1}{2} \sum_{a,b,j} \left\{ \left[\langle a | \hat{M}_+ | j \rangle^2 + \langle a | \hat{M}_- | j \rangle^2 \right] + \left[\langle b | \hat{M}_+ | j \rangle^2 + \langle b | \hat{M}_- | j \rangle^2 \right] \right\}$$

где $|a\rangle = |J_0, m\rangle$, $|b\rangle = |J_1, m\rangle$ и $|j\rangle = |J', m' = (m \pm 1)\rangle$ - волновые функции основного, первого возбужденного и высокоэнергетического возбужденного мультиплетов РЗ-иона; $S_m = \langle a | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | b \rangle$ - параметр Ван-Флековского «смешивания». D - дипольная «сила перехода» из комбинированного состояния $|a\rangle = |J_0, m\rangle$, $|b\rangle = |J_1, m\rangle$ в состояние $|j\rangle = |J', m'\rangle$. Анализ выражений (3.38) показывает, что параметры B и D могут быть записаны как:

$$B = \frac{2\mu_B^2}{\Delta_1} S_m^2 \cdot 2g_1 \quad (3.29)$$

$$D = 6.25\mu_B^2$$

где параметр «смешивания» для иона Eu^{3+} , $S_m = -2\sqrt{1-m^2} = -2$. В результате,

$$\text{мы находим, что:} \quad \frac{B}{D} = \frac{1.28 \cdot \mu_B^2}{\Delta_1} \cdot 2g_1 \quad (3.30)$$

С экспериментальной точки зрения, фактор B/D можно определить из опытных данных с использованием хорошо известного метода моментов

$$\text{МКД (и оптического поглощения) [13,24]:} \quad \frac{B}{D} = 2.14 \frac{\langle \Delta A / H \rangle_0}{\langle A \rangle_0} \quad (3.31)$$

где моменты полосы поглощения - $\langle A \rangle_0 = \int \frac{A}{\nu} d\nu$ и МКД - $\langle \Delta A \rangle_0 = \int \frac{\Delta A}{\nu} d\nu$, определены относительно «центров тяжести» соответствующих полос, а ν - волновое число (в см^{-1}). Величины оптического поглощения - A и

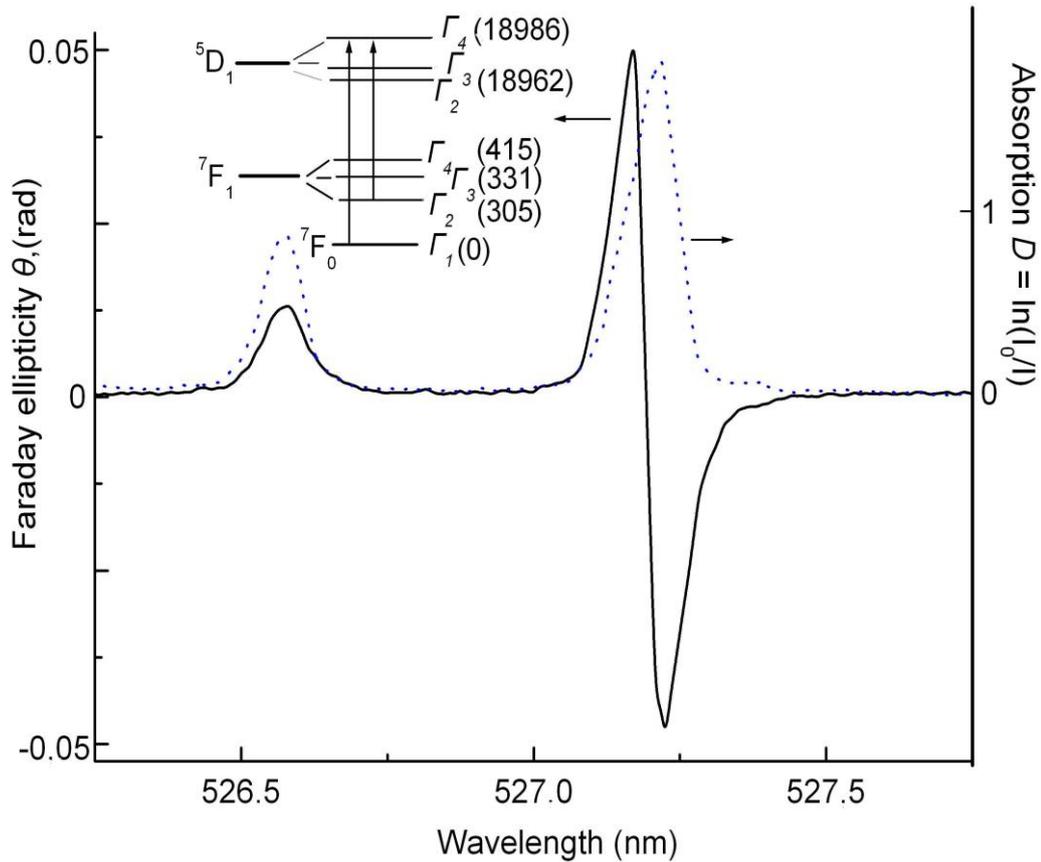


Рис.7. Спектры поглощения (пунктир) и МКД (сплошная линия) в магнитном поле $H = 6,2$ кЭ, измеренные при $T = 85$ К на МД-переходе ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ в европий-галлиевого граната EuGG. Вставка: схема оптических переходов между штарковскими подуровнями мультиплетов 7F_0 и 5D_1 .

магнитооптического поглощения - ΔA определяются следующим образом

$$[24]: \quad A = \log \frac{I_0}{I(l)} \quad \text{и} \quad \theta_F = 1.1512 \cdot \Delta A \quad (3.32)$$

где I – интенсивность света, а θ_F - фарадеевская эллиптичность (в радианах), обусловленная МКД и связанная с ним соотношением:

$$P = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} = \sin 2\theta_F \quad (3.33)$$

здесь I_{\pm} - интенсивности циркулярно-поляризованных (по и против часовой стрелки) компонент светового излучения, P - степень циркулярной поляризации частично-поляризованного излучения прошедшего намагниченный кристалл толщиной l .

Анализируя экспериментальные данные, приведенные на рис. 7 с использованием уравнения (3.31), можно найти экспериментальное значение

фактора V/D , и затем уже из него найти параметр $2g_1$, фигурирующий в формуле (3.29). Как мы видели выше, возникновение этого параметра в выражении для ЭФ (или МКД) обусловленного МД-переходами (см. также (3.24) и (3.26)), свидетельствует о Ван-Флековской природе магнитооптической активности (МОА) исследуемого РЗ-соединения. Действительно, результаты численной обработки методом моментов экспериментальных данных приведенных на рис. показали, что величина опытного значения параметра $2g_1$ составила 3,42, что вполне удовлетворительно согласуется по величине с теоретически предсказываемым значением $2g_1 = 3,0$, фигурирующим в выражении (3.26) для магнитодипольного (т.е. «гироманнитного») ЭФ ионов Eu^{3+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных выше магнитооптических исследований было установлено, что:

- вклад Ван-Флековского смешивания играет доминирующую роль в “гиромагнитном” эффекте Фарадея европий-галлиевого граната EuGG.
- механизм Ван-Флековского «смешивания» вносит доминирующий вклад в магнитооптику магнито-дипольного перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (т.н. В-член МКД) на линии поглощения при 526,6 нм в EuGG.
- найденное экспериментально значение «гиромагнитной» константы Верде в EuGG хорошо согласуется с результатами теоретических расчетов.
- результаты обработки экспериментальных данных с помощью методов моментов МКД показали, что величина параметра $2g_1$, найденного в эксперименте составила 3,42, что вполне удовлетворительно согласуется по величине с теоретически предсказанным значением $2g_1 = 3,0$, фигурирующим в выражении для “гиромагнитного” эффекта Фарадея ионов Eu^{3+} допированных в структуру граната-галлата.

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. M. Shieber, M. Holmes, J. Appl. Phys., **36**, No 3, 1159, (1965).
6. H.M. Crosswhite and H.W. Moos, *Optical Properties of Ions in Crystals* (Interscience, NewYork, 1967).
7. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions // Phys. Rev. – 1962. - Vol.127. – No3. - p. 750-761.
8. Ofelt G.S. Intensities of crystall spectra of rare-earth ions // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol.37. - p. 511-520.
9. Gross H., Neukum J., Heber J., Mateika D., Xiao T. Crystal-field analysis of Eu^{3+} - doped yttrium-aluminum garnet by site-selective polarized spectroscopy // Phys.Rev.B. – 1993. - Vol.48. - No13. - p. 9264-9272.
10. Gruber J.B., Seltzer M.D., Richardson F.S., Pugh V.J. Electronic energy-level structure of trivalent holmium in yttrium aluminum garnet // Journ. Appl. Phys. -1995. - Vol.77. – No11. - p.5882-5901.
11. R. Bayerer, J. Heber, and D. Mateika, Z. Phys. B: Condens. Matter **64**, 201, 1986.
12. A.K. Zvezdin and A.V. Kotov, *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials* (Bristol and Philadelphia: IOP Publishing, 1997), p. 386.
13. Stephens P.J. Magnetic circular dichroism // Advan. Chem. Phys. – 1976. Vol.35. - p.197-264.

14. K. Binnemans and C. Görller-Walrand, J. Chem. Soc, Faraday Trans. **92**, 2487 (1996).
15. U.V. Valiev, J.B. Gruber, B. Zandi, U.R. Rustamov, A.S. Rakhmatov, D. R. Dzhuraev, N.M. Narzullaev. //Phys. Status Solidi B – 2005 – Vol. 242 – p.933.
16. J.B. Gruber, G.W. Burdick, U.V. Valiev, K.L. Nash, N., S.A. Rakhimov and D.K. Sardar, J. Appl. Phys. **106**, 113110 (2009).
17. 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.
18. Кардона М. *Модуляционная спектроскопия*. - М.: Мир, 1972. - 417 с.
19. L. Sander and C. Kittel, J. Appl. Phys., **38**, 1476 (1967).
20. M. V. Chetkin, A. N. Shalygin, A. V. Kiryushin, and O. V. Bradis, Sov. Phys. Solid State, **17**, 75 (1975).
21. M. V. Chetkin, A. N. Shalygin, and A. B. Kiryushin, Phys. Stat. Sol. (b), **78**, K85 (1976).
22. Y. R. Shen. Phys. Rev., **133**, A511 (1964).
23. U. V. Valiev, A. A Klochkov, V. Nekvasil, A. I. Popov, and B. Yu. Sokolov, Sov. Phys. Solid State, **29**, 944 (1987).
24. C. Görller-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.