

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

**Национальный Университет Узбекистана
им. Мирзо Улугбека**

Мамедов Уткур

**Магнитооптические и оптические свойства эрбий-иттриевого
ортоалюмината**

Выпускная квалификационная работа

**Работа рассмотрена
и допущена к защите.
Зав. кафедрой «Оптика и
лазерная физика»,
доктор физико-математических
наук, профессор
Ш.О. Отажонов _____
“ ____ ” _____ 2011 г.**

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

Ташкент – 2012 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....

ГЛАВА I. МАГНИТНЫЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОАЛЮМИНАТОВ

§1.1. Кристаллографическая структура и энергетический
спектр редкоземельных ортоалюминатов.

§1.2. Особенности магнитных и оптических свойств
редкоземельных ортоалюминатов

§1.3. Магнитооптические свойства редкоземельных
ортоалюминатов $RAIO_3$

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ. ОБРАЗЦЫ.....

§2.1. Образцы.....

§2.2. Установка для измерения спектров люминесценции

§2.3. Модифицированный однолучевой спектрофотометр с
непрерывной регистрацией сигнала

§2.4. Установка для измерения эффекта Фарадея в РЗ-
ортоалюминатах $RAIO_3$

ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

§3.1. Спектроскопические исследования энергетической
структуры иона Er^{3+} в эрбий-иттриевом ортоалюминате $ErYAlO_3$

§3.2. Магнитная восприимчивость редкоземельных парамагнитных
ортоалюминатов $ErYAlO_3$

§3.3. Эффект Фарадея в эрбий-иттриевом ортоалюминате $ErYAlO_3$

ПРИЛОЖЕНИЕ.....

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....

ЛИТЕРАТУРА

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Большой интерес, проявляемый к оптическим исследованиям различных редкоземельных (-РЗ) соединений, в существенной степени обусловлен их применением в качестве активных сред в лазерах видимого диапазона, функционирующих как в *ир*-конверсионной, так и в традиционной схемах оптической накачки. Особенно активное внимание в современной спектроскопии редких земель привлечено к проблеме исследования энергетического спектра трехвалентных РЗ-ионов R^{3+} , допированных в кристаллические структуры низкосимметричных сингоний (ромбической, моноклинной и т.п.), так как ряд аспектов этой важной в практическом и научном отношении задачи остаются по сей день неясными и противоречивыми.

Поэтому дальнейший прогресс в развитии приложений низкосимметричных РЗ-соединений в оптике требует более глубокого изучения энергетического спектра РЗ-ионов формирующегося в низкосимметричном кристаллическом окружении (C_s , D_2 симметрии), так как ряд вопросов, касающихся как особенностей микроскопического описания основных механизмов поглощения и излучения света в подобных РЗ-соединениях для той или иной области оптического диапазона, так и микроскопических механизмов магнитооптической активности (МОА) редкоземельных ионов в них, до настоящего времени все еще остаются относительно малоизученными. В существенной степени, это относится к электронной энергетической структуре возбужденных мультиплетов т.н. крамерсовских (с нечетным числом электронов в незаполненной $4f$ -оболочке) РЗ-ионов Er^{3+} , Dy^{3+} и т.п. в кристаллах некубических соединений типа искаженного перовскита – т.н. РЗ-ортоалюминатов $RAIO_3$. Хотя отдельные несистематические сведения о магнитооптических, магнитных и оптических свойствах эрбиевого ортоалюмината $ErAlO_3$ уже достаточно давно имеются в литературе,

практически невозможно оценить величину его МОА в той или иной области оптического диапазона, опираясь только на сведения о макроскопических магнитных и оптических свойствах данного РЗ-соединения. Поэтому с точки зрения прикладных применений и развития фундаментальных представлений о физических механизмах, ответственных за оптические и магнитооптические свойства РЗ-магнетиков, весьма актуальным представляется использование микроскопического описания как основных механизмов поглощения и излучения света, так и механизмов магнитооптической активности редкоземельных ионов Er^{3+} в кристаллах эрбиевых ортоалюминатов. К сожалению, необходимые для решения подобного рода задач сведения о характере штарковского расщепления энергетического спектра и симметрии волновых функций возбужденных электронных состояний крамерсовского РЗ-иона Er^{3+} в структуре ортоалюмината в научной литературе практически отсутствуют. Действительно, для большинства крамерсовских РЗ – ионов допируемых в кристаллическую матрицу ортоалюмината, в настоящее время мало исследованы как энергетические (или т.н. штарковские) интервалы между соседними подуровнями возбужденных мультиплетов, так и характер симметрии их волновых функций во внутрикристаллических электростатических полях характерных для этого типа соединений. В определенной степени это имеет отношение также и к вышележащим штарковским подуровням основных мультиплетов РЗ – ионов в кристаллах ортоалюминатов, для которых подобная информация практически отсутствует.

При решении данной проблемы, наиболее информативным с точки зрения экспериментального подхода, может оказаться метод сопоставления данных оптических, магнитных и магнитооптических исследований низкосимметричных РЗ-кристаллов, содержащих трехвалентные РЗ-ионы Er^{3+} и т.п. Действительно, в настоящее время хорошо известно, что

магнитные свойства подобных соединений (включая, РЗ-ортоалюминаты) определяются самыми нижними подуровнями основного мультиплета некрамерсовского РЗ-иона, симметрией и видом их волновых функций. В то же время их оптические и магнитооптические свойства определяются как запрещенными (в электродипольном приближении) $4f \rightarrow 4f$ переходами, происходящими между штарковскими подуровнями мультиплетов основной $4f^{(n)}$ -конфигурации, так и разрешенными (по спину и по четности) оптическими $4f \rightarrow 5d$ переходами, реализующимися в состоянии смешанной возбужденной конфигурации $4f^{(n)}5d$ РЗ-иона, расщепленных во внутрикристаллическом электростатическом поле определенной симметрии, характерном для данного кристаллического окружения. Поэтому сопоставление результатов исследований оптических спектров и данных магнитных, магнитооптических исследований может дать информацию о симметрии волновых функций основного и возбужденных состояний некрамерсовских РЗ – ионов в низкосимметричных кристаллах (включая ортоалюминаты), анизотропии штарковского и зеемановского расщеплений энергетических уровней РЗ – ионов в этих кристаллах и т.п.

В связи с этим, для решения поставленной в данной диссертационной работе задачи – экспериментального исследования влияния особенностей штарковского расщепления энергетического спектра крамерсовского РЗ – иона в низкосимметричном кристаллическом окружении (симметрии C_S) на его оптические, магнитные и магнитооптические свойства эрбий-иттриевых ортоалюминатов $Er_xY_{1-x}AlO_3$ с различной концентрацией ионов Er^{3+} представляются весьма удобными модельными объектами, так как:

- его кристаллическая структура, магнитные и оптические свойства достаточно хорошо известны;
- различными методами (как экспериментальными, так и теоретическими) по крайней мере, в общих чертах определена энергетическая структура нижайших штарковских подуровней РЗ – ионов Er^{3+} в кристаллах $YAlO_3$.

Поэтому комплексное использование оптических и магнитооптических эффектов весьма чувствительных к внешним воздействиям, позволит получить важную, практически недоступную для других физических методов экспериментальную информацию об электронных состояниях РЗ – ионов Er^{3+} в низкосимметричных кристаллах (таких как ортоалюминаты и т.п.), в существенной степени углубить и уточнить существующие представления о структуре энергетического спектра РЗ – ионов в кристаллах, о механизмах формирующих тонкую структуру штарковских подуровней в кристаллическом окружении различной симметрии. В связи с вышеизложенным, в настоящее время возникла настоятельная необходимость в постановке детальных экспериментальных исследований симметрии электронных состояний крамерсовского РЗ-иона Er^{3+} в структуре ортоалюмината с использованием методов оптической и магнитооптической спектроскопии, с одной стороны, так и результатов теоретических исследований энергетического спектра магнитоактивного иона в низкосимметричном кристаллическом поле (симметрии C_S) на основе современных расчетных методов теории кристаллического поля, с другой. Поэтому подобный подход к изучению свойств симметрии волновых функций и особенностей расщепления в кристаллическом и магнитном полях штарковских подуровней мультиплетов основной $4f^{(n)}$ и смешанной возбужденной $4f^{(n-1)}5d$ конфигураций крамерсовского РЗ-иона Er^{3+} в структуре ортоалюмината ErAlO_3 , переходы между которыми формируют полосы оптического поглощения и излучения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, представляет большой научный и практический интерес, в связи с возможным (и многообещающим) применением РЗ-ортоалюмината эрбия как в лазерной технике, так и в элементной базе различных приборов и устройств опто- и микроэлектроники.

Цели и задачи исследований: заключались в экспериментальном влиянии нетривиального характера шарковского расщепления энергетического спектра ионов Er^{3+} в низкосимметричном кристаллическом окружении C_S симметрии (характерным для РЗ – ионов в кристаллах ортоалюминатов) на особенности оптических и магнитооптических свойств эрбий-иттриевых ортоалюминатов $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3$ с различной концентрацией ионов Er^{3+} ($x = 1\%$ и 50%) при низких температурах и в широком интервале длин волн, а также, проведение измерений их магнитных свойств в диапазоне температур $78 \div 300\text{K}$ с целью сравнения полученных экспериментальных данных с теоретическими предсказаниями.

Решение задачи: Решение поставленной задачи осуществляется применением современных методов измерений магнитных свойств, оптических (люминесценция, оптическое поглощение) и магнитооптических спектров низкосимметричных кристаллов, допированных РЗ-ионами Er^{3+} .

Новизна: В данной работе выполнена надежная идентификация наблюдаемых экспериментально в кристаллах эрбий-иттриевых ортоалюминатов излучательных переходов и определены энергии шарковских подуровней мультиплетов в ионах Er^{3+} в кристаллическом поле симметрии C_S , комбинирующих в наблюдаемых оптических переходах, со вполне приемлемой точностью (порядка $1 \div 2 \text{ см}^{-1}$). Также выполнены исследования их магнитных и магнитооптических свойств.

Значимость: С практической точки зрения, полученные результаты дают возможность: применения исследованного РЗ-соединения в качестве активной среды в лазерах видимого диапазона, функционирующих как в up-конверсионной, так и в традиционной схемах оптической накачки, и также, могут быть полезны для научных сотрудников и аспирантов, специализирующихся в области оптики твердого тела и лазерной физики.

ГЛАВА I. МАГНИТНЫЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОАЛЮМИНАТОВ

§1.1. Кристаллическая структура и энергетический спектр редкоземельных ортоалюминатов $RAIO_3$

Кристаллическая структура редкоземельных ортоалюминатов

Известно, что редкоземельные (РЗ) соединения типа $RAIO_3$ (где R – трехвалентный ион редкой земли) т.н. редкоземельные ортоалюминаты – имеют кристаллическую структуру искаженного перовскита (пространственная группа $D^{16}_{2h} - P_{bnn}$ [1]). Элементарная ячейка содержит 4 формульных единицы $RAIO_3$, причем 4 РЗ-иона в ней находятся в двух кристаллографически неэквивалентных местах, обладающих локальной моноклинной симметрией (точечная группа симметрии C_S). Подобное расположение РЗ-ионов в структуре редкоземельного ортоалюмината, их малый радиус и кристаллографические искажения идеальной структуры перовскита ведут к тому, что кислородное окружение РЗ-иона меняется таким образом, что единственно возможным элементом симметрии остается отражение в плоскости – « ab », перпендикулярной кристаллической оси – « c ». Поэтому группа C_S обладает только двумя одномерными неприводимыми представлениями A и B , удовлетворяющими групповому закону умножения: $A \times B = B \times A = B$; $A \times A = A$ и $B \times B = A$. Декартовы компоненты произвольного полярного вектора \vec{A} преобразуются согласно следующим неприводимым представлениям (см. также [1,2]): $A_z \rightarrow B$; $A_y = A_x \rightarrow A$. На рис.1 дано схематическое изображение двух кристаллографически неэквивалентных позиций РЗ-иона в структуре $RAIO_3$, отличающихся ориентацией низкосимметричного кристаллического окружения (симметрии C_S), и вследствие этого, к появлению осей анизотропии. Поэтому за ориентацию магнитных моментов в $RAIO_3$ целиком ответственно кристаллическое

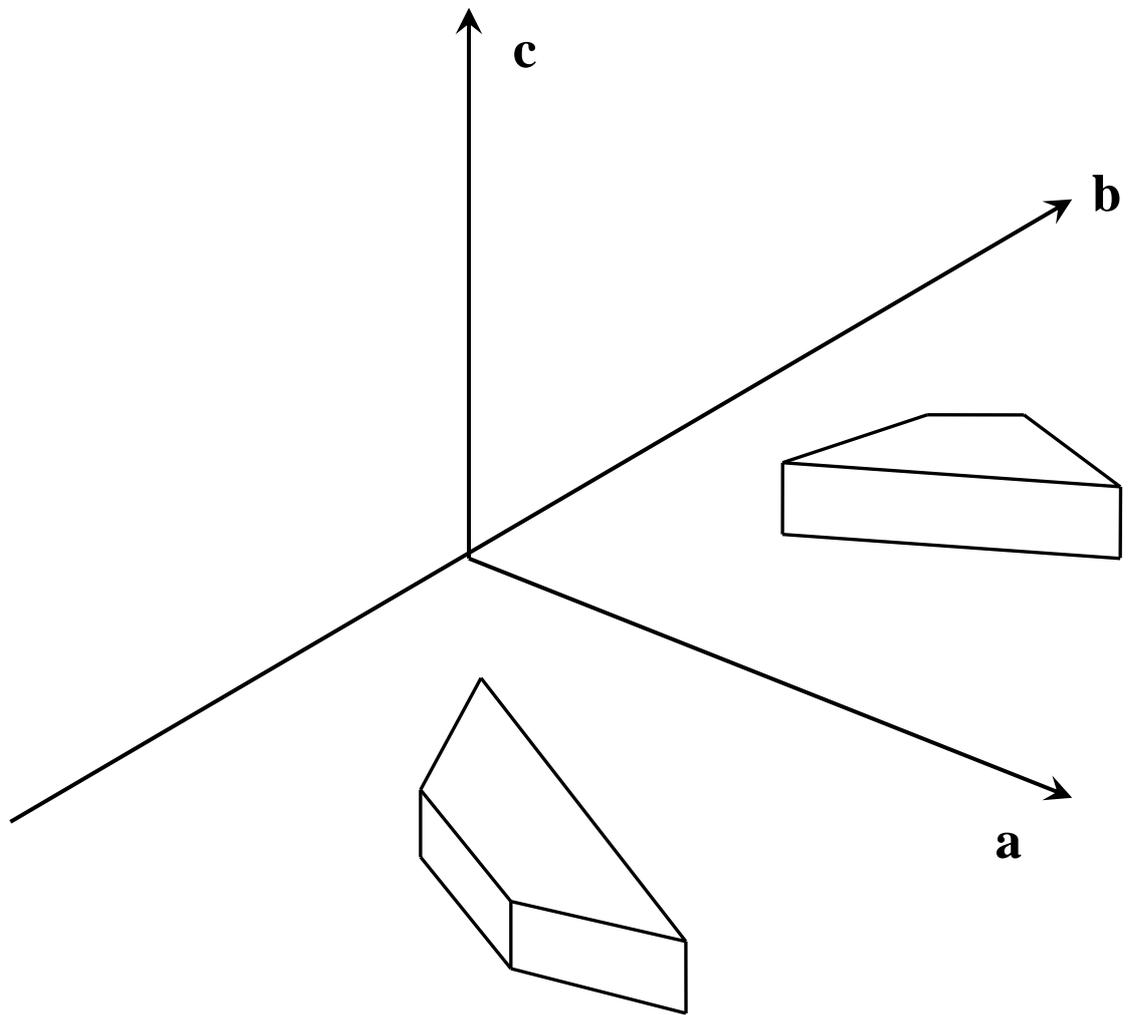


Рис.1. Схематическое изображение двух кристаллографически-неэквивалентных позиций РЗ-иона в структуре $RAIO_3$, отличающихся как ориентацией кристаллического окружения, так и ориентацией осей анизотропии.

поле. Например, магнитные моменты РЗ-ионов Dy^{3+} и Tb^{3+} в $RAIO_3$ устанавливаются в « ab » - плоскости кристалла под соответствующими углами α_0 к оси – « a » или – « b » (вдоль “изинговских” осей – осей магнитной анизотропии)¹, что приводит к возникновению в $DyAlO_3$ и $TbAlO_3$ магнитной структуры, соответствующей низкотемпературной (“изинговской”), т.е. резко анизотропной антиферромагнитной структуры [1].² Отметим тот факт, что при наложении внешнего магнитного поля H вдоль одной из осей в « ab »- плоскости происходит переориентация магнитных моментов двух подрешеток (из 4^x), приводящая к появлению метамагнитных переходов типа “спин–флип” (“схлопывание” антиферромагнитных РЗ-подрешеток) и резких аномалий на полевых зависимостях намагниченности результирующей РЗ-подрешетки [2]. В принципе, можно показать, что локальные магнитные оси для кристаллографически неэквивалентных мест связаны друг с другом зеркальным отражением в « ac »- плоскости [1].

Энергетические спектры редкоземельных ортоалюминатов

Кристаллическое окружение РЗ-ионов R^{3+} в структуре ортоалюмината, представляет собой низкосимметричное электростатическое поле (симметрии C_s), сформированное отрицательно заряженными ионами кислородного окружения O^{2-} , играет важную роль в формировании электронных и термодинамических свойств парамагнитных ионов в кристаллах, которые могут очень сильно отличаться от свойств свободного иона. Очень важно, что в редкоземельных ионах $4f$ -электроны находятся в

¹ Силы, ответственные за упорядочение РЗ-ионов в структуре $RAIO_3$ и определяющие тип магнитной (или спиновой) конфигурации РЗ-ионов при низких температурах, относительно невелики (T_N – температура Нееля – порядка нескольких кельвинов) и имеют обменный (дипольный) характер [1,2].

² Напомним, что антиферромагнетиком является многоподрешеточный магнитоупорядоченный кристалл, магнитные моменты подрешеток которого направлены антипараллельно друг другу и равны по абсолютной величине, так что суммарный магнитный момент кристалла равен нулю. Другими словами, антиферромагнетизм – полностью скомпенсированный ферромагнетизм подрешеток магнитного кристалла [2].

среднем довольно близко к ядру и в значительной мере экранированы от окружения внешними $5s^2$ - и $5p^6$ -оболочками.

Поэтому хорошим приближением для определения спектра и волновых функций редкоземельного иона в матрице кристалла является теория кристаллического поля (КП) [1,3]. Сильное экранирование $4f$ -электронов внешними оболочками определяет относительно небольшую величину (порядка $\sim 10 \div 10^2 \text{ см}^{-1}$) энергии взаимодействия $4f$ -электронов с кристаллическим полем. Эта энергия значительно меньше энергии спин-орбитальной связи, поэтому штарковское расщепление остается малым по сравнению с энергетическими расстояниями между мультиплетами редкоземельного иона (состояниями с заданными L , J и S), составляющими согласно правилу Ланде величину $\Delta E_J = \xi(J + 1)$, где ξ – спин-орбитальная постоянная, J – полный момент иона.

Таким образом, в случае РЗ-ионов в матрице кристалла КП не нарушает схему построения энергетического спектра свободного иона и его можно считать возмущением, снимающим $(2J+1)$ -кратное вырождение мультиплетов (т.е. LSJ – состояний) и слабо смешивающим (во втором порядке теории возмущений) состояния с различными J . При этом полный угловой момент J приближенно остается “хорошим” квантовым числом – т.е. представляет собой интеграл движения.

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)* [1,2]. Поэтому, например, ион Er^{3+} является кramerсовским ионом с нечетным числом $4f$ -электронов (основная конфигурация – $4f^{(11)}$) и полуцелым J (основной мультиплет – $^4I_{15/2}$). В то же время, ион Tm^{3+} –

некрамерсовский с четным числом $4f$ -электронов (основная конфигурация – $4f^{(12)}$) и целым J (основной мультиплет – 3H_6).

При обсуждении КП обычно исходят из электростатической модели, рассматривающей расщепление энергетических уровней данного парамагнитного иона в кристалле как чисто штарковское расщепление в электростатическом поле определенной симметрии, создаваемом остальными ионами. Несмотря на то, что наряду с электрическим полем, заметный, а иногда и определяющий вклад в наблюдаемые расщепления уровней редкоземельных ионов дают эффекты ковалентности, корреляционные эффекты [1] и т.д., электростатическая модель может служить основой для качественного анализа влияния кристаллического окружения на свойства РЗ-иона и отправной точкой для построения более общих моделей [1-3].

Для количественного описания КП и решения соответствующего уравнения Шредингера вводится гамильтониан КП $-\hat{H}_{CF}$, который разлагается по неприводимым тензорным операторам (с помощью, так называемого метода эквивалентных операторов [1]) с учетом симметрии кристаллического окружения РЗ-иона. Например, поскольку точечная группа C_S , описывающая симметрию позиции РЗ-иона в структуре ортоалюмината, состоит из двух элементов симметрии – тождественного преобразования E и σ_h - отражения в зеркальной плоскости (обычно плоскость – « ab » ромбического кристалла), то в системе координат с осью Z , перпендикулярной плоскости симметрии, гамильтониан \hat{H}_{CF} принимает следующий вид [1]:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_n \alpha_n \cdot B_n^0 \cdot O_n^0 + \sum_{m,n} \alpha_n (B_n^{mc} \cdot O_n^m + B_n^{mc} \cdot \Omega_n^m) \quad (1.1)$$

где суммирование ведется по четным m ; а α_n – коэффициенты Стевенса [1]; B_n^m – коэффициенты КП; O_n^m и Ω_n^m – эквивалентные операторы.

Анализ соотношения (1) показывает, что характер энергетического спектра и вид волновых функций иона в КП определяется, в основном, следующими факторами: 1) строением основной конфигурации РЗ-иона; 2) симметрией позиции, занимаемой РЗ-ионом в кристалле. Действительно, эквивалентные операторы в (1.1) с нечетными m отсутствуют из-за зеркальной симметрии (преобразование отражения в плоскости σ_h приводит к изменению знака у этих операторов, а гамильтониан \hat{H}_{CF} должен быть, очевидно, инвариантным относительно этого преобразования). Таким образом, в позициях с симметрией C_S кристаллическое поле описывается 15 независимыми параметрами.

В общем случае в КП симметрии C_S имеется два типа волновых функций и мультиплеты крамерсовских (с нечетным числом $4f$ -электронов и полуцелым J) ионов расщепляются на дублеты, т.е. в низкосимметричном КП реализуется максимально возможное расщепление мультиплета. Поэтому в случае крамерсовских ионов вековая матрица $\|\hat{H}_{CF}\|$ гамильтониана КП разбивается на два комплексно сопряженных блока с одинаковыми собственными значениями. Спектр такого иона состоит из крамерсовских дублетов; каждый дублет описывается крамерсово сопряженными волновыми функциями [1]:

$$/+ \rangle = \sum_{p=0}^{J-1/2} C_p /M = J - 2p \rangle \quad /- \rangle = \sum_{p=0}^{J-1/2} C_p^* /M = 2p - J \rangle$$

Коэффициенты C_p определяются величинами параметров КП, причем для каждого дублета имеется свой набор коэффициентов C_p .

В некоторых случаях в позициях C_S наблюдается квазидублетная структура спектров некрамерсовских ионов. Квазидублет образует два близко расположенных синглетных уровня (величина “щели” $\sim 1 \div 3 \text{ см}^{-1}$ [1]), волновые функции которых могут относиться к одному или к разным представлениям A и B группы C_S [1,2].

В настоящее время не существует достаточно точных методов расчета параметров кристаллического поля V_n^m , поэтому в общем случае не удается непосредственно из выражений (1.1) и (1.2) определить структуру энергетического спектра РЗ-ионов в ортоалюминатах [1,2]. Для построения уровней энергии РЗ-ионов обычно исходят из некоторой модели, в рамках которой \hat{H}_{CF} рассматривается как эффективный гамильтониан, а коэффициенты V_n^m – как феноменологические параметры, определяемые путем подгонки спектра \hat{H}_{CF} к энергетическому спектру иона в кристалле, получаемому непосредственно из оптических измерений или найденному косвенными методами из данных магнитных, магнитооптических, магнитоупругих исследований [1,2]. Такой подход позволяет однозначно расшифровать и интерпретировать сформулированную под действием кристаллического поля структуру энергетических состояний РЗ-ионов в кристаллах ортоалюминатов. Измерения спектров поглощения, люминесценции, рамановского рассеяния и некоторых других эффектов в РЗ-ортоалюминатах позволили получить информацию о характере расщепления мультиплетов РЗ-ионов в кристаллических полях C_s симметрии, выяснить число и расположение их энергетических уровней [1,4]. Было достоверно установлено, что основным состоянием крамерсовских ионов (Er^{3+} и т.д.) в структуре гранатов является крамерсовский дублет, отделенный от первых возбужденных подуровней основного мультиплета РЗ-иона энергетическим интервалом $\sim 30 \div 100 \text{ см}^{-1}$. В то же время, основные состояния некрамерсовских РЗ-ионов представляют собой либо достаточно хорошо изолированные штарковские синглеты (Tm^{3+} , Pr^{3+}), либо сформированные из близколежащих штарковских синглетов (величина “щели” не превышает $\sim 1 \div 3 \text{ см}^{-1}$) квазидублеты, также достаточно четко отделенные от возбужденных штарковских подуровней основного мультиплета РЗ-иона (Tb^{3+} , Ho^{3+}).

Подобная энергетическая структура энергетического спектра РЗ-иона в структуре ортоалюмината приводит к определенным (и весьма нетривиальным) особенностям в поведении магнитных и магнитооптических свойств данных РЗ-соединений, рассмотрение которых будет проведено ниже.

§1.2. Особенности магнитных и оптических свойств редкоземельных ортоалюминатов

Магнитные свойства РЗ-ортоалюминатов РЗ - ортоалюминаты представляют собой весьма удобные модельные объекты, так как:

- в широком интервале температур указанные РЗ-соединения являются парамагнетиками, обладающими, как правило, сильной анизотропией магнитной восприимчивости χ [1,2].

- на них можно наиболее отчётливо проследить за влиянием низкосимметричного КП (C_s симметрии) на их магнитную восприимчивость χ , в силу того важного обстоятельства, что для РЗ-ортоалюминатов величина обменного (дипольного) взаимодействия существенно меньше величины кристаллического поля [1,2].

Действительно, для указанных РЗ-соединений расщепление энергетических уровней РЗ-ионов в КП составляет $\sim 10^2$ см⁻¹, что значительно превышает величины обменных, дипольных и других взаимодействий, определяющих температуру магнитного упорядочения ($T_N \sim 1 \div 5$ К) [1]. Поэтому точное описание магнитной восприимчивости χ требует учёта влияния низкосимметричного КП, в котором находится РЗ - ион в структурах граната и ортоалюмината, особенно в области низких температур [1,2]. Интересно отметить, что именно учёт этого обстоятельства и приводит к нетривиальному поведению магнитных свойств РЗ – иона в низкосимметричном КП (с симметрией C_s и т. п.) при низких температурах, а именно, к сильной анизотропии магнитной восприимчивости.

Действительно, результаты исследований температурных зависимостей магнитной восприимчивости вдоль осей - a, b, c орторомбического кристалла ErAlO_3 выполненных в [5,6] показывают, что в интервале температур $3 \div 20\text{K}$ данный РЗ - ортоалюминат является парамагнетиком, обладающим сильной анизотропией восприимчивости χ вдоль разных кристаллографических направлений ромбического кристалла. Было обнаружено, что в указанном диапазоне температур максимальная магнитная восприимчивость наблюдается вдоль « c »-оси, причем, относительно малая анизотропия восприимчивости χ сохраняется также и в плоскости « ab » ромбического кристалла ($\chi_a > \chi_b$). Было также показано, что в исследованном температурном интервале температурная зависимость магнитной восприимчивости вдоль « c » - оси с хорошей степенью точности описывается законом Кюри-Вейсса и величина температуры Нееля T_N составляет $\sim 0,6\text{K}$. Однако авторы цитируемых работ [5-6] не объяснили физических причин возникновения значительной анизотропии магнитной восприимчивости эрбиевого ортоалюмината ErAlO_3 , так как в основном их интересовали магнитотермические свойства данного РЗ-соединения и возможность его применения в качестве магнитного рефрижератора. Таким образом, данные вышеприведенных магнитных исследований РЗ-ортоалюмината ErAlO_3 убедительно свидетельствуют о том, что для интерпретации анизотропного характера его магнитной восприимчивости χ необходимо проведение магнитных измерений в широком интервале температур наряду с учетом особенностей расщепления в низкосимметричном КП штарковских подуровней основного мультиплета $^4I_{15/2}$ крамерсовского РЗ-иона Er^{3+} .

Что же касается особенностей магнетизма некоторых РЗ-ортоалюминатов (TbAlO_3 , DyAlO_3 и пр.), то влияние КП симметрии C_s приводит к тому, что g -факторы ряда основных состояний (квазидублетов) таких РЗ-ионов как Tb^{3+} и Dy^{3+} в сильной степени становятся

анизотропными и данные ионы намагничиваются только в одном направлении, то есть становятся “изинговскими”³ [1,2]. С физической точки зрения - это эффект низкосимметричного КП [1] и существенно большая энергия магнитной кристаллографической анизотропии – энергия взаимодействия магнитного момента с кристаллической решеткой, выстраивает магнитные моменты РЗ-иона R^{3+} вдоль определенного направления в кристалле ортоалюмината, превращая его в “изинговский” магнетик.

Оптические свойства РЗ-ортоалюминатов Оптические переходы внутри основной $4f^{(n)}$ -конфигурации РЗ-иона, которые строго запрещены (по четности) в свободном РЗ-ионе, становятся разрешенными под влиянием КП симметрии C_S , в котором находится РЗ-ион в кристалле ортоалюмината. Действительно, в низкосимметричном кристаллическом окружении спектр свободного РЗ-иона изменяется вследствие эффекта Штарка и переходы внутри основной $4f^{(n)}$ -конфигурации ($4f \rightarrow 4f$ 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]. В этом случае степень асимметрии КП достаточна для того, чтобы вызвать “смешивание” волновых функций $4f^{(n)}$ -уровней с волновыми функциями $5d$ - (или $5g$ -) состояний противоположной четности, принадлежащими смешанным возбужденным конфигурациям типа $4f^{(n-1)}5d$ (либо $4f^{(n-1)}5g$). Поэтому здесь

³ Анизотропия g -фактора есть следствие того, что орбитальное $4f$ -облако анизотропно и по разным осям кристалла существуют различные по величине составляющие орбитального момента \vec{L} РЗ-иона (при одном и том же значении спинового момента \vec{S} , на который КП не действует), т.е. в формуле для зеемановской энергии $E = g\mu_B \cdot mH$ величина g является тензором. Если структура кристалла такова, что его магнитные свойства имеют ось симметрии, то можно говорить о величинах $g_{||}$ и g_{\perp} , отвечающих направлению поля H как вдоль этой оси, так и перпендикулярно ей. В $4f$ -магнетиках это различие может быть большим. $4f$ -ионы с крайне анизотропным (одноосным или “вырожденным”) g -фактором называют “изинговскими” ионами. Их поведение в магнитном поле аналогично поведению спинов в модели Изинга [2], в которой моменты M_i устанавливаются в одном избранном направлении.

могут наблюдаться в основном лишь вынужденные электродипольные $4f \rightarrow 4f$ переходы между мультиплетами (S, L, J) внутри основной $4f^{(n)}$ -конфигурации РЗ-иона, интенсивность которых примерно в $10^3 \div 10^4$ раз меньше интенсивности линий, связанных с межконфигурационными переходами $4f^{(n)} \rightarrow 4f^{(n-1)}5d$ (между состояниями различной четности), а ширина линий не превышает $\sim 10 \div 20 \text{ см}^{-1}$ (при $T \geq 100 \text{ К}$).

Теория интенсивностей линий, обусловленных запрещенными (в электродипольном приближении) $4f-4f$ переходами, была предложена еще в 60-х годах прошлого века Джаддом [7] и Офельтом [8]. В их теории содержатся феноменологические параметры Ω_λ , которые, по существу, учитывают влияние несимметричного КП окружения РЗ-иона и должны подбираться из эксперимента. Эти параметры – обычно их три, являются общими для всех электронных переходов внутри $4f^{(n)}$ -конфигурации данного РЗ-иона. Величины феноменологических параметров 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. Для получения правил отбора и распределения интенсивности $4f \rightarrow 4f$ переходов происходящих между собственными состояниями штарковских синглетов мультиплетов комбинирующих в переходе, в рамках теории Джадда-Офельта, рассматривается матричный элемент $4f \rightarrow 4f$ перехода, записанного в приближении (достаточно реалистичного для РЗ-ортоалюминатов) “слабого” КП симметрии D_2 [7]:

$$P_q \equiv \langle i | \hat{P}_q^{(1)} | j \rangle = \sum_{t=3,5,7} \sum_{p=2,4,6 < t} a_M^{(i)} \cdot b_{M'}^{(j)} \cdot (-1)^{J-M} \cdot \sum_{\lambda=2,4,6} (2\lambda+1) \cdot \Gamma^{(\lambda)} \cdot B_p' \cdot \Xi(t, \lambda) \times$$

$$\times \left[\begin{pmatrix} J' & J & \lambda \\ M' & -M & p+q \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & q & -(p+q) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} J' & J & \lambda \\ M' & -M & q-p \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ -p & q & p-q \end{pmatrix} \right]$$

(1.11)

$$(q = 0, \pm 1) \quad |i\rangle = \sum_M a_M^{(i)} \cdot |J, M\rangle \quad |j\rangle = \sum_{M'} b_{M'}^{(j)} \cdot |J', M'\rangle$$

где $\hat{P}_q^{(1)}$ – циклические компоненты оператора дипольного момента иона; $a_M^{(i)}, b_{M'}^{(j)}$ – коэффициенты разложения волновой функции (по сферическим гармоникам в КП заданной симметрии) для основного i и возбужденного j мультиплетов РЗ-иона (для чисто “изинговских” состояний $a_M^{(i)}, b_{M'}^{(j)} = 1$); $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ – $3j$ -символ [1]; J, J', M, M' – полные угловые моменты и их проекции для основного и возбужденного мультиплетов иона; $\lambda = 2, 4, 6$ – “переходной” угловой момент в теории Джадда-Офельта [7,8]; $t = \lambda \pm 1, p$ – индексы нечетной сферической гармоники [7-8]. В выражении (1.11) $\Gamma^{(\lambda)}$ – приведенный матричный элемент $4f \rightarrow 4f$ перехода [14,15,17,18]; B_p^t – коэффициенты разложения электростатического потенциала КП по нечетным сферическим гармоникам; $\Xi(t, \lambda)$ – параметр интенсивности $4f \rightarrow 4f$ перехода в теории Джадда-Офельта, обычно определяемый из опыта [7-8].

Однако, полный расчет вероятностей вынужденных электродипольных (ЭД) переходов с использованием выражения (1.11) пока не представляется возможным, особенно для низкосимметричного кристаллического окружения РЗ-иона. Поэтому, в настоящее время, при исследовании РЗ-соединений (главным образом РЗ-гранатов [9]) часто используется полуэмпирический подход, основанный на экспериментальном определении из оптических спектров величин $B_p^t \cdot \Xi(t, \lambda)$ [9].

В ряде работ [10,11], посвященных исследованиям оптических спектров РЗ-ортоалюминатов (включая, например, ортоалюминаты тербия и диспрозия) использовались правила отбора для квантовых чисел штарковских подуровней мультиплетов комбинирующих в соответствующих $4f \rightarrow 4f$ переходах и вытекающие из выражения (1.11). Хотя спектры поглощения измерялись в основном в неполяризованном свете (и в ряде случаев даже не

указана даже относительная ориентация волнового вектора света и кристаллографических осей орторомбического кристалла TbAlO_3), эти данные позволили: во - первых, определить штарковские интервалы между подуровнями основного и ряда возбужденных мультиплетов РЗ – ионов Tb^{3+} и Dy^{3+} в структуре ортоалюмината [10,11]; во - вторых, установить влияние обменного взаимодействия ионов Tb^{3+} и Dy^{3+} на спектры поглощения⁴. Кроме того, возникновение большого числа линий поглощения в спектрах (при низких T), однозначно свидетельствует о полном снятии квантового вырождения (присущего именно низкосимметричному КП) со штарковских подуровней некрамерсовских (и крамерсовских) РЗ-ионов в структуре ортоалюмината.

Дальнейшее рассмотрение оптических спектров (поглощения, люминесценции и т.д.), связанных с $4f \rightarrow 4f$ переходами в РЗ-соединениях, проведенное на основе теоретического и качественного анализа теории интенсивности $4f \rightarrow 4f$ переходов Джадда–Офельта показывает, что в спектрах поглощения (и излучения) РЗ-соединений содержатся как довольно узкие линии поглощения (и излучения), обусловленные переходами внутри основной $4f^{(n)}$ -конфигурации РЗ-иона 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 [12,13].

Спектры поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции эрбиевого РЗ-ортоалюмината ErAlO_3 , исследованные при $T = 78\text{K}$ в [12] и $T = 10\text{K}$ [13], интерпретированные в рамках теории кристаллического поля [1,3] позволили установить энергии 104 штарковских подуровней основного и возбужденных мультиплетов РЗ-иона Er^{3+} в структуре

⁴ Следует отметить достаточно качественный характер интерпретации спектров поглощения (и вторичного свечения) TbAlO_3 , обусловленный во многом, сложностями в применении к вычислениям интенсивности $4f \rightarrow 4f$ переходов в РЗ - ионах в КП симметрии C_S расчетных методов теории Джадда – Офельта [14,15].

ортоалюмината. Однако существенным недостатком данных работ явилось то, что в них практически отсутствуют какие-либо данные о характере симметрии электронных состояний ионов эрбия в КП симметрии C_s , их волновых функциях и спектроскопических параметрах возбужденных мультиплетов РЗ-ионов.

§1.3. Магнитооптические свойства РЗ – ортоалюминатов $RAiO_3$.

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

$$D_i = \sum_k \epsilon_{ik} E_k$$

Общее статистическое рассмотрение показывает, что если компоненты тензора ϵ_{ik} являются функцией внешнего магнитного поля H (или намагниченности M), то для прозрачных кристаллов можно получить, что диагональные компоненты тензора $\epsilon_{ik}(\omega)$ являются четными функциями H (или M), в то время, как недиагональные компоненты являются, следовательно, нечетными функциями магнитного поля H (либо намагниченности M) и обусловят возникновение гиротропных членов, приводящих к вращению плоскости поляризации световых волн, распространяющихся в намагниченном кристалле (эффект Фарадея – ЭФ, и т.п.)⁵.

Рассмотрим проблему распространения света в кристалле орторомбической симметрии с осями - « a », - « b » - « c », параллельными

⁵ Нетрудно показать, что в случае распространения света вдоль оси высокой симметрии в кристалле, тензор $\epsilon_{ik}(\omega)$ может быть представлен следующим образом [14]:

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & -i\epsilon_{xy} & 0 \\ i\epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \text{ - где } \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}; |\epsilon_{xy}| \ll |\epsilon_{xx}|, |\epsilon_{yy}|, \text{ а поле } H \parallel \text{оси } - z;$$

Тогда угол фарадеевского вращения определяется как: $\alpha_{\text{ф}} = \pi \cdot l \cdot \epsilon_{xy} / \lambda \cdot n$ – где l – толщина кристалла, n – показатель преломления.

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & i\varepsilon_{xy} & 0 \\ -i\varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \cdot \vec{E}$$

соответственно осям системы координат кристалла - X,Y,Z [14,15]. В качестве направления внешнего магнитного поля (или спонтанной намагниченности) выберем ось - Z. Этот случай реализуется в большом числе кристаллов – ортоалюминатов $RAIO_3$ и поэтому с учетом симметрии кристалла нетрудно выразить соотношения между индукцией и напряженностями электрического и магнитного полей как:

$$\vec{B} = \mu \vec{H}$$

где $\varepsilon_{xx} \neq \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$, а $\mu \approx 1$ - на оптических частотах.

Решая систему уравнений Максвелла для непроводящей среды можно получить, что в намагниченном орторомбическом кристалле распространяются нормальные моды (или собственные волны) являющиеся двумя ортогональными эллиптически-поляризованными волнами [15]:

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_x \\ \vec{E}_y \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ \alpha \end{pmatrix} e^{i(\omega t - k_+ z)} \quad (1.12)$$

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_x \\ \vec{E}_y \end{pmatrix} = A' \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ \alpha \end{pmatrix} e^{i(\omega t - k_- z)}$$

где A', A - произвольные константы; k_{\pm} - волновые вектора нормальных волн, а α равно:

$$\alpha = 2\varepsilon_{xy} / \left(2\varepsilon_{xx} - \left\{ \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} \right\} + \sqrt{(\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx})^2 + 4\varepsilon_{xy}^2} \right)$$

Уравнения (1.12) описывает две ортогональные моды – эллиптически – поляризованные волны, причем из (1.12) можно найти два крайних случая: $\varepsilon_{xy}=0$ – то имеем обычное линейное двупреломление и распространение в

кристалле волн с линейной поляризацией; если же $\epsilon_{xx}=\epsilon_{yy}$ – то наблюдается только круговое двупреломление и в кристалле распространяются две волны с левой и правой круговыми поляризациями.

Уравнение (1.12) для нормальных мод можно преобразовать для x и y компонент электрического поля и найти амплитуды и фазы этих компонент в любой точке z в направлении распространения света, используя матрицу Джонса [15]:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}_{z=l} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\Phi}{2} - i \cos \chi \sin \frac{\Phi}{2} & -\sin \chi \cdot \sin \frac{\Phi}{2} \\ \sin \chi \cdot \sin \frac{\Phi}{2} & \cos \frac{\Phi}{2} + i \cos \chi \sin \frac{\Phi}{2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}_{z=0} \quad (1.14)$$

где $\Phi = \delta z$; $\delta = \kappa_+ - \kappa_-$; $\cos \chi = (1 - \alpha^2)/(1 + \alpha^2)$; $\sin \chi = 2\alpha/(1 + \alpha^2)$

Из определения α (см. формулу (1.13)), хорошо видно, что смена знака намагниченности (или внешнего поля) вызывает только смену знака у $\sin \chi$.

Отметим, что из (1.14) следует, что если волна на входе кристалла имеет произвольно ориентированную линейную поляризацию, то E_x и E_y в точке $z = l$ будут комплексными, т.е. волна на выходе кристалла будет эллиптически – поляризованной.

Рассмотрим подробнее следствия, вытекающие из уравнения (1.14): пусть на орторомбический намагниченный кристалл падает волна единичной амплитуды, поляризованная вдоль оси x . Тогда на выходе кристалла при $z = l$ имеем:

$$\begin{cases} (E_x)_l = \cos\left(\frac{\Phi}{2}\right) - i \cos \chi \sin \frac{\Phi}{2} \\ (E_y)_l = \sin \chi \cdot \sin\left(\frac{\Phi}{2}\right) \end{cases} \quad (1.15)$$

Т.е волна на выходе кристалла становится эллиптически – поляризованной, причем, большая ось эллипса повернута относительно оси x на угол 2θ равный [15]:

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{\sin \chi \cdot \sin \Phi}{(\sin^2 \chi \cdot \cos \Phi + \cos^2 \chi)}$$

Если угол χ мал, что имеет место в ортоалюминатах, для которых $\varepsilon_{xy} \ll |\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx}|$ [14,15], то:

$$\operatorname{tg} 2\theta = \sin \chi \cdot \sin \Phi = \frac{\varepsilon_{xy}}{\bar{n} \cdot \Delta n} \cdot \sin \frac{2\pi \cdot \Delta n \cdot l}{\lambda} \quad (1.16)$$

где $\Delta n = n_{xx} - n_{yy}$ - величина естественного кристаллографического двупреломления; а $\bar{n} \approx \frac{1}{2}(n_{xx} + n_{yy})$ - средний показатель преломления среды; ε_{xy} - недиагональная компонента тензора диэлектрической проницаемости среды.

Т.о. феноменологическое рассмотрение задачи о распространении света в некубическом кристалле показывает, что если в кристалле одновременно сосуществуют круговое (ЭФ, оптическая активность) и линейное двупреломление, т.е. если $0 < \sin \chi < 1$, то кристалл не может повернуть плоскость поляризации света на большой угол θ (сравнимый с 90^0). Если же, удельное вращение много меньше естественного двупреломления, то угол θ нелинейным образом зависит от толщины кристалла - l (см. формулу (1.16)), причем наличие естественного двупреломления в большой степени ограничивает возможность достижения значительных углов вращения θ [15].

Этим важным обстоятельством, на наш взгляд, и объясняется очень малое количество работ, посвященных исследованию магнитооптической активности РЗ – ионов в низкосимметричных кристаллах с большим естественным двупреломлением [14,15]. Например, в [16] были впервые исследованы магнитооптические (и совместно с ними, магнитные) свойства кристалла TbAlO_3 в видимой области спектра в диапазоне температур $80 \div 300$ К. Авторы [16] показали, что температурные и спектральные зависимости угла θ находятся в хорошем согласии с соотношением (1.16), найдя при этом, как спектральные и температурные зависимости естественного

двупреломления Δn , так и аналогичные зависимости постоянной Верде V парамагнитного кристалла $TbAlO_3$ для оси « a » ромбического кристалла⁶. Они обнаружили, что постоянная Верде V $TbAlO_3$, по меньшей мере, в 2 раза превышает постоянную Верде V парамагнитного тербий-алюминиевого граната TbAG [16] (в расчете на один РЗ-ион) во всем исследованном интервале температур и длин волн (400÷750 нм).

Кроме того, было показано, что постоянная Верде найденная экспериментально для осей – « a » и « b » орторомбического кристалла $TbAlO_3$ пропорциональна магнитной восприимчивости χ , измеренной вдоль тех же кристаллографических направлений в интервале температур 85÷300 К [16]. При этом было предложено микроскопическое объяснение необычно большой магнитооптической активности (МОА) иона Tb^{3+} в структуре ортоалюмината, базирующееся на предположении о значительном изменении сил осцилляторов оптических переходов в расщепленные низкосимметричным КП состояний «смешанной» возбужденной конфигурации $4f^{(7)}5d$ иона Tb^{3+} в структуре ортоалюмината [16], приводящее к изменению величины их вклада в ЭФ $TbAlO_3$ по сравнению с более высокосимметричными РЗ – соединениями (типа РЗ – гранатов [15]).

В дальнейшем, предположение о существенной роли кристаллического расщепления состояний смешанной $4f^{(n-1)}5d$ конфигурации РЗ-ионов в низкосимметричных кристаллах было использовано в работе [28], в которой был рассчитан «диамагнитный» вклад в ЭФ [17], обусловленный расщеплением основного и возбужденных состояний РЗ – иона в низкосимметричном КП. Там же было показано, что этот вклад в ЭФ обладает весьма характерной температурной зависимостью ($\sim 1/T^2$),

⁶ Для определения постоянной Верде V в [27] использовалось соотношение: $V=2\Delta n \cdot \pi \cdot \theta / \lambda \cdot H$, справедливое в приближении малых углов θ .

приводящей к изменению хода температурно-зависимой составляющей ЭФ («парамагнитного» C – члена ЭФ [14,15]) в области низких температур.

ГЛАВА II. Экспериментальные установки и методики измерений. Образцы.

При проведении оптических, магнитооптических и магнитных измерений эрбий-иттриевых РЗ - ортоалюминатов $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3$ использовался целый ряд экспериментальных измерительных установок:

- а) Установка для температурных измерений спектров вторичного свечения (флуоресценции) [].
- б) Модифицированный однолучевой спектрофотометр с непрерывной регистрацией сигнала оптического поглощения.
- г) Установка для измерения эффекта Фарадея (ЭФ) в низкосимметричных РЗ-кристаллах.

Все вышеприведенные измерительные устройства позволили осуществить надежные экспериментальные исследования оптических, магнитных и магнитооптических характеристик эрбий-иттриевых РЗ – ортоалюминатов $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3$ в широком температурном интервале $80\div 300\text{K}$, с хорошим аппаратным разрешением.

§2.1. ОБРАЗЦЫ

В наших оптических и магнитных измерениях использовались образцы монокристаллов эрбий-иттриевого ортоалюмината ErYAlO_3 с разными концентрациями ионов Er^{3+} : $C_{\text{Er}} \sim 1\%$ и 50% . Эти монокристаллы были выращены модифицированным методом спонтанной кристаллизации "из раствора в расплаве" в Институте монокристаллов (Тырново, Чехия) Й. Квапиллом (J. Kvapil) и М. Кокта (M. Cocta) из Vicron Corporation (США).

Выращенные образцы монокристаллов эрбий-иттриевого ортоалюмината ErYAlO_3 имели форму слегка искажённых параллелепипедов с хорошо развитыми кристаллографическими гранями типа (001) ромбического кристалла. Ростовые дефекты структуры (двойники и т.п.) в них были наименьшими; размеры кристаллов обычно не превышали:

3x5x8мм³. В отдельных случаях проводилась дополнительная полировка (доводка) граней кристаллов алмазными пастами с медленно утоншающимся зерном (2÷3мкм).

Проверка кристаллографической ориентации образца РЗ - ортоалюмината ErYAlO_3 ($C_{\text{Er}} \sim 50\%$) в плоскости (001) ромбического кристалла проводилась с использованием методики его ориентации во внешнем магнитном поле H ($H \approx 5 \div 10 \text{ кЭ}$) при низкой температуре $T=78\text{К}$. т.к. для ромбического кристаллов ErAlO_3 характерна резкая анизотропия магнитных восприимчивостей χ измеренных для разных кристаллографических осей [35,36]. Охлажденный до низких температур образец ориентируется по внешнему полю вдоль кристаллографического направления [001] - оси «с» ромбического кристалла, для которой величина восприимчивости χ - наибольшая. Применение подобной методики кристаллографического ориентирования образцов РЗ – ортоалюмината $\text{Er}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{AlO}_3$ позволило обеспечить установку соответствующих кристаллографических направлений исследуемого монокристалла в экспериментальных установках с точностью не хуже $\sim 2^\circ \div 3^\circ$.

§2.2. Модифицированный однолучевой спектрофотометр с непрерывной регистрацией сигнала

В лабораторных условиях регистрацию спектров поглощения конденсированных сред обычно выполняется с помощью серийных спектрофотометров как однолучевого (СФ-26, СФ-46 и т.д.), так и двухлучевого (СФ-10 и т.д.) типов. Все эти приборы позволяют определить как пропускание T (в %), так и оптическую плотность D исследуемых образцов в достаточно широком диапазоне длин волн.

Например, в серийных однолучевых спектрофотометрах СФ-26 (или СФ-46) определение оптической плотности $D(\lambda)$ в функции от длин волны λ производится путем поочередного сравнения интенсивностей излучения,

прошедшего через образец и падающего на него. Подобный метод измерений весьма трудоемок и требует большой затраты времени из-за отсутствия возможности непрерывной регистрации значений $D(\lambda)$ в широких спектральных интервалах. Поэтому нами был разработан и применён оригинальный метод непрерывной регистрации оптической плотности D , основанный на принципе стабилизации среднего тока фотоприемника однолучевого спектрофотометра на постоянном уровне [14], позволивший в сравнительно простом варианте реализовать запись спектров поглощения в широких спектральных интервалах с использованием двойного дифракционного монохроматора МДР-23. На рис.2. приведена принципиальная схема модифицированного однолучевого спектрофотометра. Излучение источника сплошного спектра (S) направляется на входную щель монохроматора спектрофотометра (М). Вышедший из монохроматора световой поток проходит исследуемый образец (О) и проектируется на фотокатод фотоумножителя (Ф), используемого в качестве приемника светового излучения. Напряжение на динодах ФЭУ - U_n меняется в соответствии с изменениями освещенности фотокатода таким образом, чтобы анодный ток ФЭУ - i_ϕ поддерживался на постоянном уровне с точностью не хуже $\sim 1 \div 2\%$. Подобный режим управления параметрами фотоприемника обеспечивается введением обратной связи в системе: "ФЭУ - источник высокого напряжения", осуществляемой блоком стабилизации (БС) среднего тока фотоумножителя сопряженного с источником высокого напряжения (ИВН). В этом случае можно показать, что в пределах линейного участка световой характеристики используемого ФЭУ изменение динодного напряжения умножителя - U_n соответствует относительному изменению освещенности фотокатода $-\frac{\Delta\Phi}{\Phi}$ (где Φ - световой поток) согласно соотношению: $\Delta U_n \sim \frac{\Delta\Phi}{\Phi}$. Действительно, между анодным током i_ϕ , световым

потоком – Φ и диодным напряжением – U_n существует следующее соотношение [14]:

$$i_{\phi} = A \cdot \Phi \cdot f(U_n) \quad (2.1)$$

где A – коэффициент пропорциональности; $f(U_n)$ – нелинейная функция (обычно, показательная $f \sim 10^{U_n}$) характеризующая зависимость анодной чувствительности ФЭУ от напряжения на его диодах – U_n .

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

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

и если учесть то обстоятельство, что в рассматриваемом режиме стабилизации среднего тока ФЭУ на постоянном уровне - $\Delta i_{\phi} = 0$, и следовательно:

$$\Delta U \approx -\frac{\Delta \Phi}{\Phi} = KD, \quad (2.3)$$

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

Таким образом, при непрерывной регистрации аналогового сигнала с использованием методики стабилизации среднего тока ФЭУ на постоянном уровне на измерительном самописце (СП) при сканировании по длинам волн спектра поглощения (а точнее, оптической плотности) исследуемого образца записывается сигнал пропорциональный высокому напряжению подаваемому на диоды ФЭУ. Этот сигнал, благодаря введению обратной связи однозначно соответствует освещенности ФЭУ - Φ определяемой оптической плотностью D измеряемого образца. Возможный уход "нулевой" линии при записи спектров поглощения, вызванный изменением пропускания оптической системы, излучательной способности источника света и

спектральной чувствительности используемого ФЭУ может быть скорректирован соответствующим подбором источника сплошного спектра и типом фотоумножителя, для которых изменение "нуля" записи (при выведенном образце) не превышает допустимых значений ($\sim 1 \div 2\%$ от величины среднего анодного тока) в исследуемом диапазоне длин волн.⁷

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 измерений⁸.

В разработанном нами однолучевом спектрофотометре (на базе монохроматора МДР - 23) с непрерывной регистрацией сигнала используется ФЭУ – 71 в комбинации с источником света – ксеноновой лампой ДКСШ-150 в УФ – области спектра (ФЭУ – 100 с галогеновой лампой накаливания ~ 100 Вт в видимой области спектра), для которых изменение нулевой линии в спектральных диапазонах $310 \div 420$ нм $470 \div 650$ нм соответственно, незначительно. Стабилизация среднего анодного тока используемых фотоумножителей (с точностью до $1 \div 2\%$ при изменении освещенности

⁷ Если же девиация "нулевой" линии превышает допустимые пределы, то в данном случае целесообразно произвести ее вычитание из записанного спектра исследуемого образца (в соответствии с формулой (2.3)).

⁸ Диапазон допустимых изменений диодного напряжения используемых ФЭУ выбирается таким образом чтобы величина темнового тока не превышала $2 \div 3\%$ от величины среднего анодного тока ФЭУ, что разумеется может ограничить диапазон измеряемых значений оптической плотности D . В этом случае, для уменьшения уровня темнового тока ФЭУ использовалось их охлаждение до $20 \div 30^0$ С.

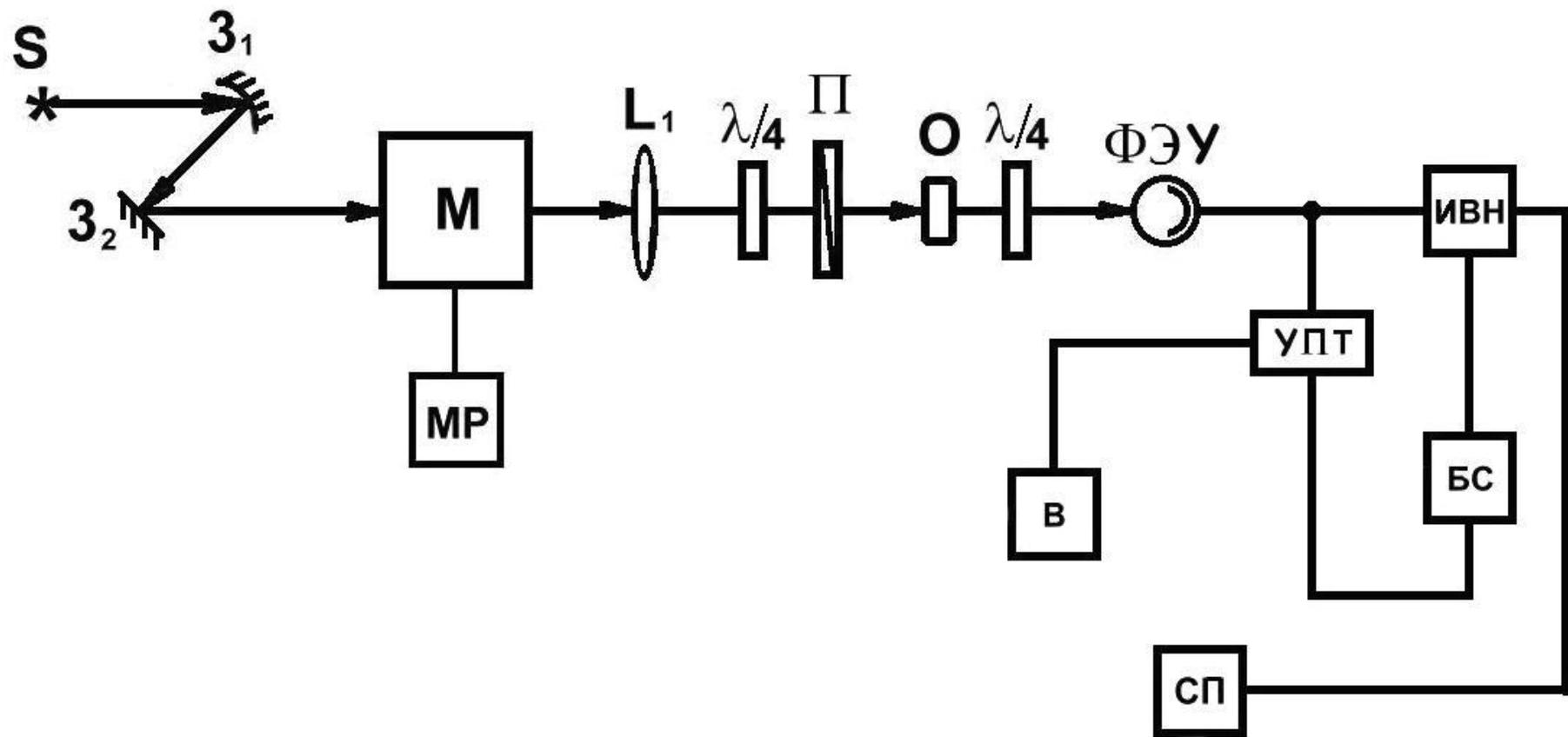


Рис. 2. Принципиальная схема модифицированного однолучевого спектрофотометра с непрерывной регистрацией сигнала: S – источник света; М – монохроматор; Z₁ – сферическое; Z₂ – плоское зеркала зеркального осветителя; P – поляризатор; L₁ – собирающая линза O – образец; ФЭУ – фотоумножитель; БС – блок стабилизации среднего тока ФЭУ; ИВН – источник высокого напряжения (высоковольтный выпрямитель); УПТ – усилитель постоянного тока; В – цифровой вольтметр; СП – самописец; МР – мотор развертки спектра.

более чем на два порядка) осуществляется переводом источников высокого напряжения БНВН – 0,5 (либо ВС – 22) из режима стабилизации напряжения в режим стабилизации тока ФЭУ. Для стабилизации среднего тока ФЭУ используется блок стабилизации (БС) состоящий из дифференциального усилителя постоянного тока - у.п.т. (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 у.п.т. Принцип работы блока стабилизации - БС таков, что он поддерживает средний ток ФЭУ на одном 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 задаваться в пределах от 100 мВ до 1В.

Сканирование исследуемых спектров поглощения (по длине волны) осуществляется при плавном повороте дифракционной решётки (~ 1200 *штр./мм*) выполняемым блоком сканирования МДР-23. При проведении низкотемпературных измерений (при $T=78\text{K}$) спектров поглощения исследуемые образцы размещались в азотной ванне оптического криостата устанавливаемого в отсеке для образцов монохроматора МДР-23.

Оптический криостат представлял собой открытую ванну (изготовленную из пенопласта), в которой помещается образец и заливается жидким азотом. Чтобы прохождению света через образец не препятствовали пузырьки кипящего (и испаряющегося) вблизи образца жидкого азота, последний плотно зажимается между двумя штапиками прямоугольной формы, изготовленными из плавленого 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, штапики и образец, плотно зажаты 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 Вт. Данный криостат свободно размещается в отсеке для образцов, придаваемом к дифракционному монохроматору МДР-23 и при заливке жидким азотом обеспечивается продолжительность измерений в течении ~ 1 часа.

§2.3. Установка для измерения эффекта Фарадея в РЗ-ортоалюминатах RAIO_3

Как отмечалось в гл. 1(см. § 1.3), магнитооптические свойства РЗ – ортоалюминатов RAIO_3 отличаются рядом характерных особенностей. Во-первых, вследствие отсутствия пропорциональности между толщиной орторомбического кристалла RAIO_3 и величиной магнитооптического эффекта (см. ф-лу) из-за большого естественного двупреломления, характерного для подобных кристаллов [14-15], угол поворота большой оси эллипса поляризации светового излучения, прошедшего через кристалл θ довольно мал и вряд ли превышает по абсолютной величине несколько дуговых минут в реально достижимых магнитных полях (~ 10 кЭ) в видимой области спектра. В этом нетрудно убедиться, проводя вычисление угла поворота большой оси эллипса поляризации θ , в согласии с формулой (1.16) с использованием известных значений n , Δn , λ , V , характерных для данного случая [16]: $n \approx 2,0$; $\Delta n \approx 3 \cdot 10^{-2}$; $V \approx 1$ (мин/см·Э); $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-5}$ см. Нетрудно видеть, что найденная подобным образом величина угла θ в поле $H \approx 5 \cdot 10^3$ Э не превышает $\sim 3'$.

Во-вторых, наличие большого естественного двупреломления ($\sim 10^{-2}$) весьма осложняет прецизионные оптические измерения, приводя в конечном итоге к появлению сильно осциллирующих зависимостей (от длины волны и температуры) угла поворота большой оси эллипса поляризации θ светового излучения.

Поэтому, вышеуказанные факторы и послужили причиной того, что для измерения угла θ был использован высокочувствительный метод динамической регистрации угла поворота плоскости поляризации, суть которого заключается в следующем [14,16]:

В данном методе величину угла поворота большой оси эллипса поляризации θ определяют из относительного изменения интенсивности света $\delta = \Delta I/I_0$, прошедшего оптическую систему, состоящего из поляризатора, образца и анализатора. Перемагничивание образца приводит к тому, что угол поворота θ является периодической функцией, частота которого совпадает с частотой переменного магнитного поля H . Таким образом, в световом потоке I , попадающем на фотоприемник будут присутствовать два сигнала: переменный ΔI , связанный с поворотом плоскости поляризации света (а точнее, большой эллипса поляризации) $\Delta I = (I - I_0)$, и постоянный I_0 , интенсивность которого определяется световым потоком, прошедшего через систему: поляризатор – образец – анализатор при $H = 0$. Используя матрицу Джонса (1.14), определяющую относительные амплитуды и фазы компонент электрического вектора светового излучения, прошедшего намагниченный орторомбический образец (см. [15] и §1.3) и учитывая ориентацию плоскостей пропускания поляризатора (П) и анализатора (А) относительно осей орторомбического кристалла (см. рис. 4, нетрудно показать, что интенсивность света I , попадающего на фотоприемник в данном случае будет определяться следующим выражением:

$$I = 1/2 I_0 \cdot (1 \pm \sin \chi \cdot \sin \varphi) \quad (2.4)$$

где, все обозначения совпадают с обозначениями работы [15] и §1.3, а знаки (\pm) – соответствуют двум ортогональным положениям плоскости пропускания поляризатора (см. рис. 4). Отсюда, можно получить, что выражение для относительного изменения интенсивности света δ прошедшего намагниченный орторомбический кристалл (в приближении большого естественного двупреломления: $n \cdot \Delta n \gg \varepsilon'$) будет равно:

$$\delta = (I - I_0) / I_0 = 2\theta = (\varepsilon_{xy} / n \cdot \Delta n) \cdot \sin(2\pi \cdot \Delta n \cdot e / \lambda) \quad (2.5)$$

поскольку, в приближении малых углов поворота, относительное изменение интенсивности света δ определяет удвоенный угол поворота плоскости поляризации θ (при азимуте анализатора A , равного 45°).

Таким образом, в данной геометрии эксперимента, относительное изменение интенсивности света δ , будет представлять собой осциллирующую зависимость, как от длины волны, так и от температуры (т.к. естественное двулучепреломление кристалла Δn является функциональной зависимостью этих параметров), причем амплитуда осцилляций будет непосредственно определяться величиной угла фарадеевского вращения α_f (т.к. $\alpha_f \sim \varepsilon_{xy}$), а их период - величиной естественного кристаллографического двулучепреломления Δn .

Анализ выражения (2.5) (наряду с формулой (1.16)) позволяет извлечь из измеряемых значений угла θ удельное фарадеевское вращение – постоянную Верде V и кристаллографической двулучепреломление Δn (см. §1.3 и [14,16]). Для исследования температурных и спектральных зависимостей угла поворота большой оси эллипса поляризации θ в интервале температур $85 \div 300\text{K}$ и длин волн $400 \div 750 \text{ нм}$ мы использовали измерительную установку, блок-схема которой приведена на рис. 3. Световой поток от источника излучения (S) пройдя монохроматор (M), фокусируется линзой (L_1) на образце (O), размещенном внутри электромагнита (ЭМ), переменное поле которого совпадает по направлению с направлением распространения света. На пути света перед образцом располагается поляризатор (П). Прошедший образец свет, минуя анализатор (A) фокусируется линзой (L_2) на фотокатод фотоумножителя (ФЭУ), на выходе которого подключена электронная регистрирующая система. На выходе ФЭУ, электрический сигнал усиливается разделительным усилителем - повторителем с высоким входным сопротивлением и далее, происходит раздельное усиление переменного сигнала $\Delta I \sim U$ (на частоте $\approx 80\text{Гц}$) синхронным усилителем, состоящим из селективного усилителя (СУ) и

синхронного детектора (СД) и постоянного сигнала $I_0 \sim U^{\pm}$, который усиливается усилителем постоянного тока (УПТ). Переменный сигнал U^{\sim} , после соответствующего детектирования синхронным усилителем, поступает на вход числителя измерителя отношения напряжений - цифрового вольтметра В7-23, а постоянный U^{\pm} , на вход знаменателя того же вольтметра. Коэффициенты усиления трактов переменного и постоянного сигналов подбирались таким образом, чтобы величина отношения U^{\sim}/U^{\pm} , измеряемого вольтметром В7-23 была бы равна углу фарадеевского вращения (выраженного в градусах). В связи с этим калибровка установки проводилась подачей в “постоянный” и “переменный каналы” измерительного тракта электрических сигналов с известной величиной напряжения. Остановимся теперь на некоторых конструктивных особенностях данной установки: - монохроматорами в ней служили монохроматор ИСП-51 (в видимой области спектра), либо, диспергирующая часть спектрофотометра СФ-26 (при измерениях в ближней УФ-области спектра). Спектральная ширина щели используемых монохроматоров не превышала ~ 1 нм во всем исследуемом диапазоне длин волн. В качестве источника света, в видимой области спектра, обычно использовалась галогеновая лампа КГМ-100 или 150, причем, для эффективного подавления 100-герцовой составляющей световой интенсивности лампы накаливания, параллельно лампе подключалась батарея аккумуляторов, обеспечивающая подавление переменной составляющей в токе лампы до $\sim 2\div 3\%$ величины силы тока (~ 6 А), протекающего по спирали лампы. При измерениях в ближней УФ-области спектра в качестве источника света использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-150. Сходимость световых пучков $\sim 5^{\circ}$, обеспечиваемая линзами L_1 и L_2 не влияла на результаты измерений и поляризационные свойства поляроидных пленок, используемых в качестве поляризаторов. Переменное магнитное поле создавалось электромагнитом с сердечником «броневое» типа, выполненным из пластин трансформаторной стали, питание

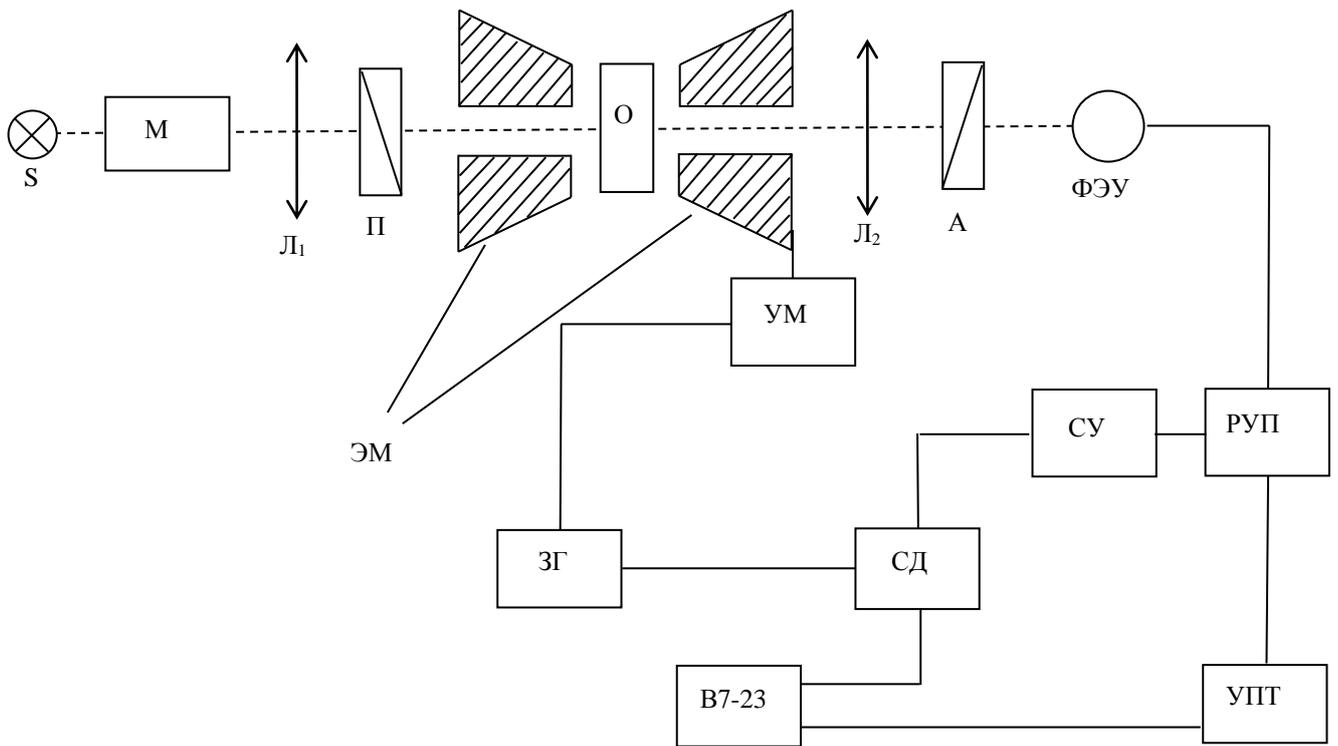


Рис.3. Блок-схема измерительной установки для исследования эффекта Фарадея в переменном магнитном поле.

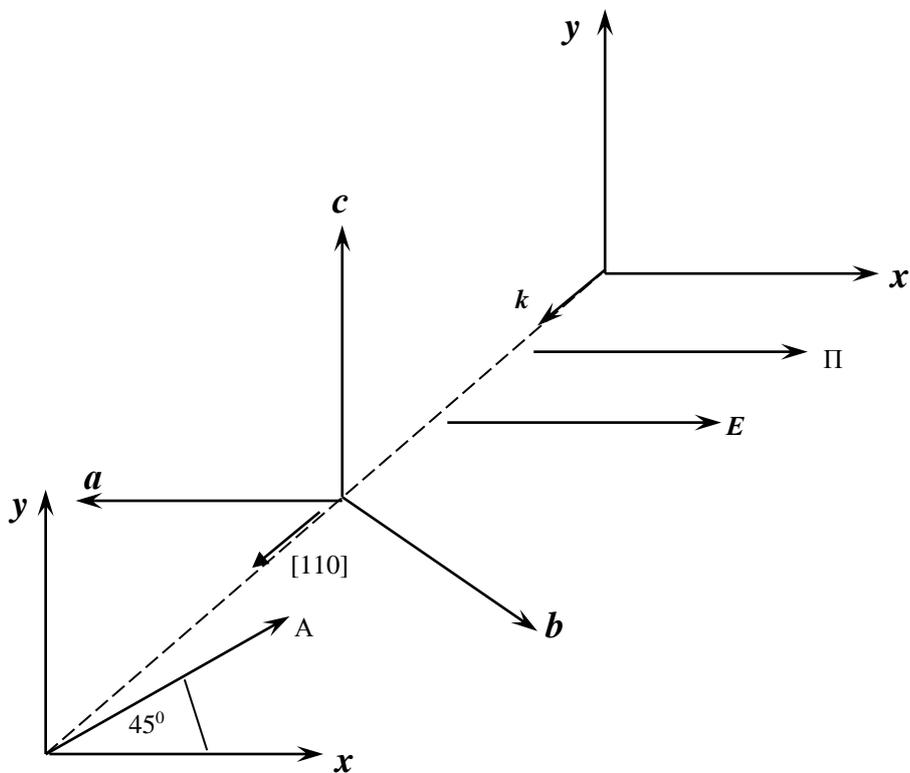


Рис.4. Относительная ориентация плоскостей пропускания поляризационных элементов – поляризатора П, анализатора А и осей орторомбического кристалла при измерении угла поворота большой оси эллипса поляризации θ .

которого (с частотой ~ 80 Гц) осуществлялось от звукового генератора ГЗ-102 через усилитель мощности ТУ-100. На резонансной частоте $f \approx 80$ Гц (при резонансе напряжений) электромагнит обеспечивал максимальное магнитное поле $H \approx 4,5$ кЭ. Приемниками излучения служили фотоумножители: ФЭУ-71, ФЭУ-79 и ФЭУ-100.

При измерениях в области низких температур исследуемый образец располагается в малогабаритном «заливном» оптическом криостате, изготовленном из тонкостенной нержавеющей стали.

Чувствительность установки по углу вращения была лучше $\sim 0,1$ дуговой минуты в видимой области спектра и определялась в основном пороговой величиной электрических шумов в измерительном электронном тракте экспериментальной установки. Относительная погрешность в определении угла поворота θ не превышала $\sim 2\div 3\%$.

ГЛАВА III. Экспериментальные результаты и их обсуждение

§3.1. Спектроскопические

исследования энергетической структуры иона Er^{3+}

в эрбий-иттриевом ортоалюминате ErYAlO_3

Хорошо известно, что обычная практика спектроскопических исследований РЗ-соединений в большинстве случаев заключается в восстановлении электронной структуры $4f^{(n)}$ и $4f^{(n-1)}5d$ конфигураций трехвалентных РЗ-ионов в кристаллах (где n - число электронов в незаполненной $4f$ -оболочке), для чего и используются экспериментальные данные, полученные при исследовании оптического поглощения и спектров люминесценции [3]. В то время как, спектры люминесценции дают возможность обнаружения и идентификации т.н. кристалл-полевых (т.е. штарковских) подуровней основного (либо низкоэнергетических) мультиплетов РЗ-ионов в кристаллах, спектры поглощения могут использоваться для исследования и отождествления штарковских подуровней возбужденных мультиплетов иона, наблюдаемых при более высоких энергиях.

Поэтому в данной работе одновременно были проведены экспериментальные исследования спектров поглощения и люминесценции эрбий-иттриевых ортоалюминатов $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3$ с различной концентрацией ионов Er^{3+} ($x = 1\%$ и 50% , соответственно) в спектральной области ($450 \div 600\text{нм}$) при температурах $T = 78\text{К}$ и 300К с использованием высокоразрешающего дифракционного монохроматора МДР-23 [14]. Эти измерения дают возможность определения как энергий штарковских подуровней возбужденных $2S+1L_J$ мультиплетов $4S_{3/2}$ и $4I_{13/2}$ основной $4f^{(11)}$ -конфигурации РЗ-иона Er^{3+} в структуре ортоалюмината, так и отождествления оптических переходов происходящих между ними и штарковскими подуровнями основного $4I_{15/2}$ мультиплета. В Таблице I приведены найденные экспериментально из спектров поглощения, измеренных при $T = 78\text{К}$ (см. рис.) энергии штарковских подуровней мультиплетов $4S_{3/2}$ и $4I_{13/2}$ основной

4f⁽¹¹⁾-конфигурации РЗ-иона Er³⁺, а также, результаты идентификации оптических переходов происходящих между ними и штарковскими подуровнями основного ⁴I_{15/2} мультиплета.

Для наглядности, на рис.5 и 6, характерные особенности полос поглощения и излучения указываются вертикальными стрелками, а в Таблице I, штарковские подуровни ^{2S+1}L_J мультиплетов обозначаются как: Z₁, Z₂, ... Z₈ – для мультиплета ⁴I_{15/2}; U₁, U₂, ... – для мультиплета ⁴S_{3/2}, соответственно.

В связи с вышесказанным, энергии 8 штарковских уровней (а точнее, крамеровских дублетов) основного мультиплета ⁴I_{15/2} иона Er³⁺ в структуре

Таблица I						
^{2S+1} L _J	λ(нм)	α (см ⁻¹)	E (см ⁻¹)	Переход		E _{эксп} (см ⁻¹)
⁴ I _{15/2}				Z ₁	1	0
				Z ₂	2	49
				Z ₃	3	170
				Z ₄	4	214
				Z ₅	5	260
				Z ₆	6	387
				Z ₇	7	437
				Z ₈	8	516
⁴ I _{13/2} (6724)	1526.0	0.02	6551	Z ₂ → Y ₁		50
	1516.9	0.02	6591	Z ₂ → Y ₂		49
	1514.6	0.94	6601	Z ₁ → Y ₁	9	6601
	1505.7	0.51	6640	Z ₁ → Y ₂	10	6640
	1499.5	0.53	6667	Z ₁ → Y ₃	11	6667
	1489.5	3.26	6712	Z ₁ → Y ₄	12	6712
	1476.8	2.03	6770	Z ₁ → Y ₅	13	6770
	1467.4	0.68	6813	Z ₁ → Y ₆	14	6813
1456.4	3.55	6864	Z ₁ → Y ₇	15	6864	
⁴ S _{3/2} (18445)	542.99	0.46	18411	Z ₁ → U ₁	32	18411
	540.74	1.26	18488	Z ₁ → U ₂	33	18488

ортоалюмината были определены из спектров люминесценции, измеренных при T = 78К на излучательном переходе ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}. На рис.6 показаны спектры люминесценции эрбий-иттриевых ортоалюминатов (с различной концентрацией Er³⁺), соответствующие излучательному переходу ⁴S_{3/2} → ⁴I_{13/2}, записанные при T = 78К и 300К. Из приведенных экспериментальных данных хорошо видно, что наряду с частичным

«вымораживанием» ряда длинноволновых линий люминесценции в сложной полосе свечения (²G_{9/2} + ⁴S_{3/2}) → (⁴I_{13/2} + ⁴I_{15/2}) в ортоалюминате Er_{0,5}Y_{0,5}AlO₃, рост интенсивности коротковолновых линий излучения, по-видимому,

относящихся к полосе люминесценции ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ сопровождается одновременным резким

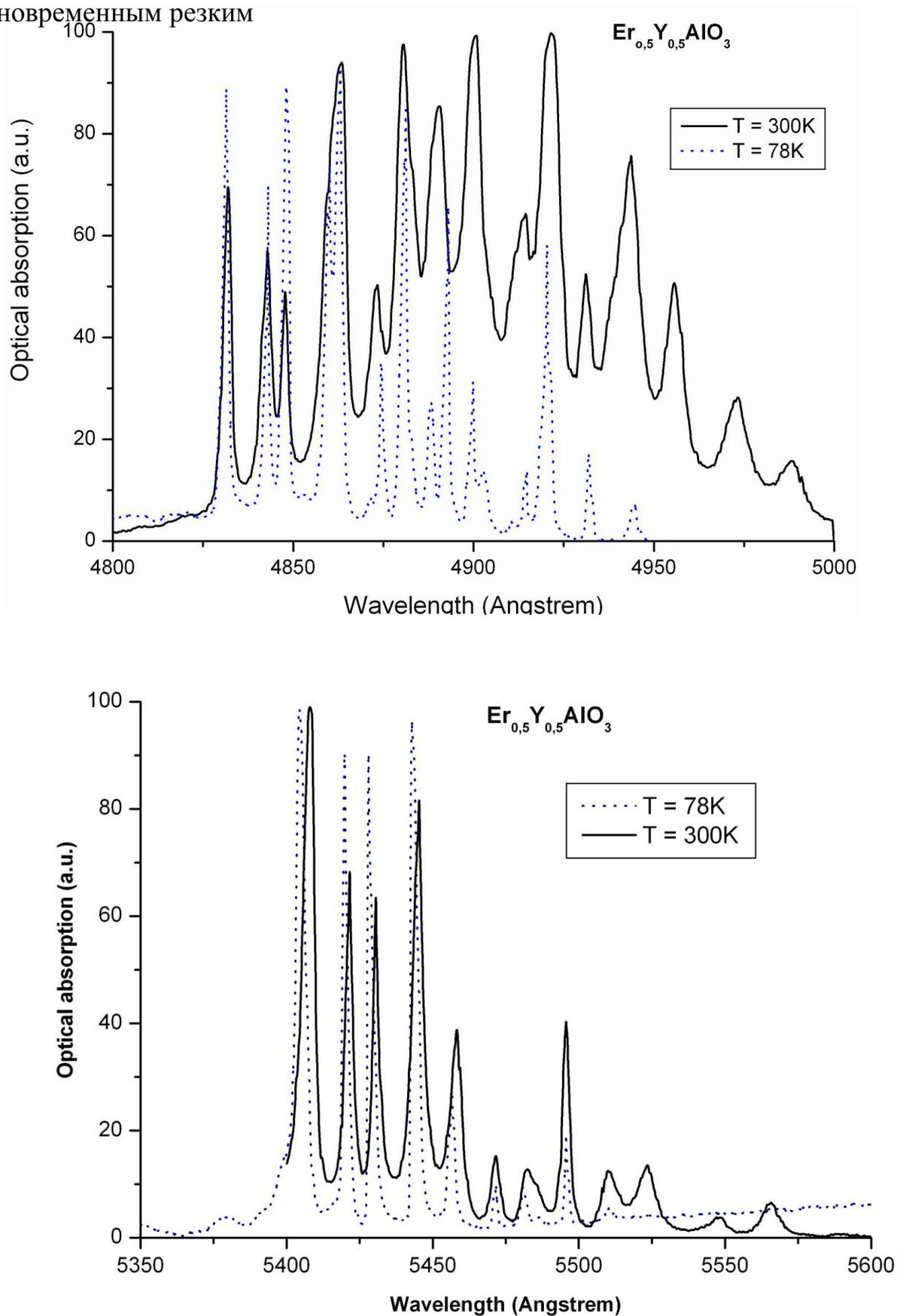


Рис.5. Спектры поглощения монокристалла $\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AlO}_3$, записанные на переходах ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$

и ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ при $T=78K$ (пунктир) и $293K$ (сплошные линии).

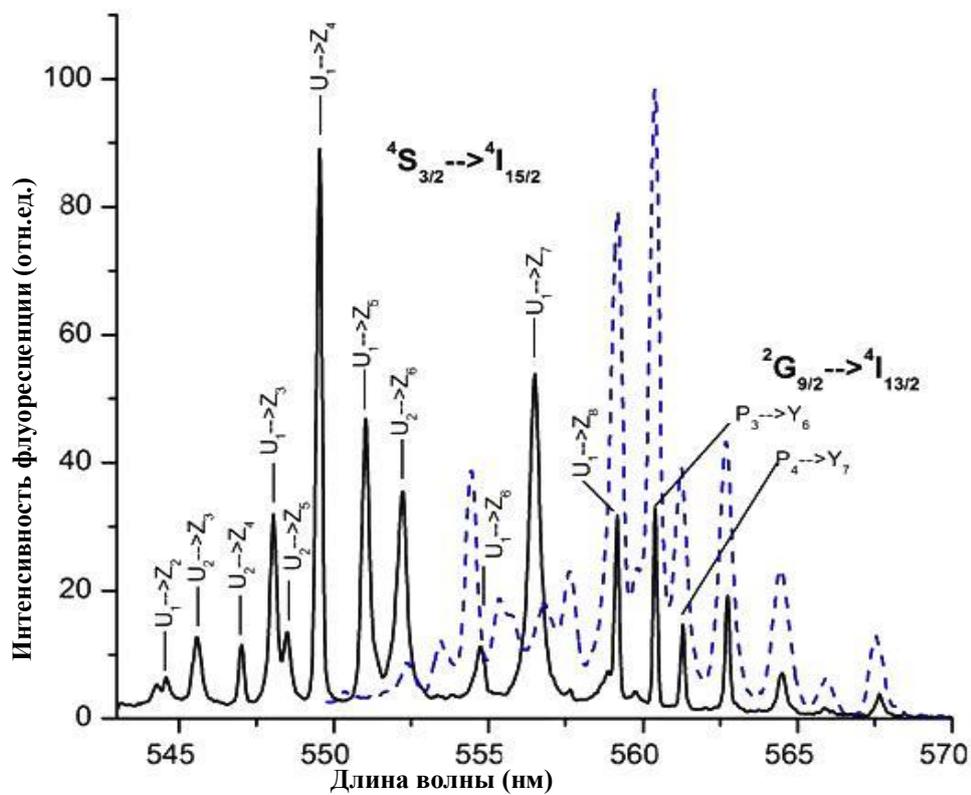
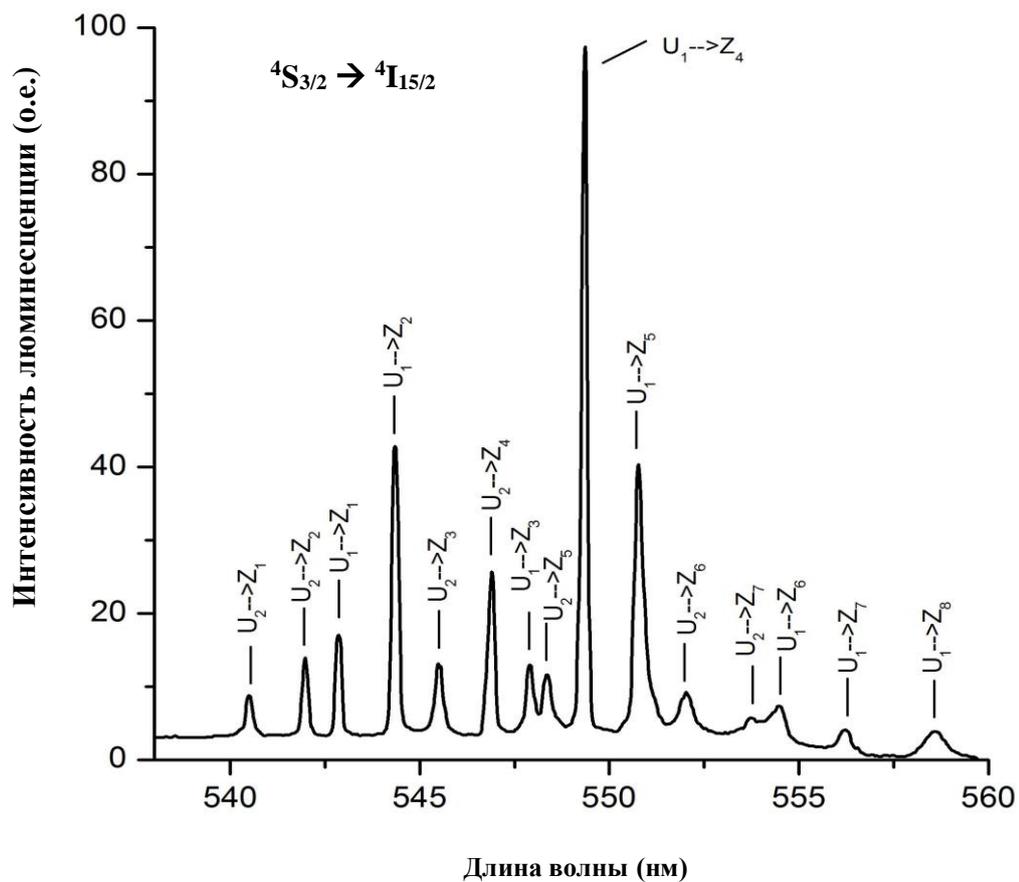


Рис.6. Спектры люминесценции $Er_{0,5}Y_{0,5}AlO_3$ и $Er^{3+}:YAlO_3$ ($C_{Er} \sim 1\%$), записанные

при T=78K (сплошная линия) и 293K (пунктир).

сужением наблюдаемых линий при охлаждении кристалла. В то же время, существенным является то обстоятельство, что спектр люминесценции ортоалюмината $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ ($C_{\text{Er}} \sim 1\%$) при T=78K оказывается сформированным узкими, хорошо разрешенными линиями люминесценции, что и дает возможность надежной идентификации излучательных переходов и определения энергий штарковских подуровней мультиплетов, комбинирующих в оптических переходах, со вполне приемлемой точностью (порядка нескольких см^{-1})⁹.

§3.2. Магнитная восприимчивость редкоземельных парамагнитных ортоалюминатов ErYAlO_3

В этом параграфе мы обсудим влияние кристаллического поля (КП) на восприимчивость χ парамагнитных редкоземельных ортоалюминатов. При вычислении этой величины, в теории РЗ-магнетизма используется малый параметр $W_{\text{крист}}/kT$ (где $W_{\text{крист}}$ - энергия взаимодействия f -электрона с внутрикристаллическим электростатическим потенциалом), и это позволяет рассмотреть с единой точки зрения и слабоанизотропные, и сильноанизотропные редкоземельные магнетики. Главное проявление $W_{\text{крист}}$ сводится, во-первых, к возникновению сильной анизотропии магнитной восприимчивости РЗ-магнетика, и, во-вторых, к анизотропии температуры Кюри T_c в законе Кюри-Вейсса [1,2].

В приближении молекулярного поля, восприимчивость системы N ионов в парамагнитной области можно записать (согласно Ван-Флеку [1,14]) как:

$$\chi_{\alpha\alpha} = g_J^2 \mu_B^2 N \sum_n e^{-E_n/kT} \frac{\left[\langle n | \hat{J}_\alpha | n \rangle^2 / kT + 2 \sum_{m \neq n} \langle n | \hat{J}_\alpha | m \rangle^2 / (E_m - E_n) \right]}{\sum_l e^{-E_l/kT}} \quad (3.1)$$

⁹ Измерения спектров люминесценции проводились на измерительной установке, выполненной на базе дифракционного монохроматора МДР-23, с использованием модуляции ($f = 400\text{Гц}$) светового пучка при температурах T = 78 и 300K [].

где $\chi_{\alpha\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) - компоненты тензора магнитной восприимчивости в кристаллическом поле; E_n - энергетические уровни иона в кристаллическом поле.

Рассмотрим полученное выражение в приближении высоких температур (т.е. $\mu_B H / kT \ll 1$). С точностью до членов линейных по $\mu_B H / kT$, из выражения (3.1)

имеем:

$$\chi(T) = \left[\frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} + \bar{\alpha} \right] N \quad (3.2)$$

т.е. формулу Ван-Флека для восприимчивости свободного иона, где $\bar{\alpha}$ - представляет собой т.н. температурно-независимый Ван-Флековский вклад «смешивания» в намагниченность (т.е. результирующий магнитный момент единицы объема) иона [1]¹⁰.

Таким образом, в первом приближении, намагниченность РЗ-соединения с крамерсовскими ионами будет определяться, как средним магнитным моментом РЗ-подрешетки, обусловленным различием в больцмановских населенностях подуровней основного (крамерсовского) дублета, так и Ван-Флековской поправкой к намагниченности возникающей при "смешивании" волновых функций возбужденных состояний основного мультиплета с волновыми функциями подуровней основного дублета.

Что же касается магнитных свойств эрбий-иттриевых РЗ-ортоалюминатов, то при их рассмотрении необходимо учитывать, что РЗ-ионы Er^{3+} в структуре ортоалюмината находятся в двух кристаллографически-неэквивалентных позициях точечной моноклинной C_S симметрии [1]. В связи с этим, мы можем выбрать z -ось локальной системы координат РЗ-иона Er^{3+} (расположенного в одной из кристаллографически-неэквивалентных позиций) параллельной оси

¹⁰ Отметим, что формула Хунда: $\chi_0(T) = \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} N$, может быть переписана в более удобной форме

(в расчете на один моль) как: $\chi_0(T) = \frac{g_J^2 J(J+1)}{8T}$, так как отношение $\frac{\mu_B^2 N_A}{3k} = \frac{1}{8} (\text{см}^3 \cdot \text{К})$. Другими словами,

размерность молярной магнитной восприимчивости может быть определена как: $[\chi_m] = \text{см}^3$, причем удельная магнитная восприимчивость (т.е. рассчитанная на 1г.) будет иметь размерность - $\text{см}^3/\text{г}$, в то время как магнитная восприимчивость, рассчитанная на единицу объема (т.е. на 1см^3) оказывается безразмерной!

- с орторомбического кристалла. В то же время, локальные x - и y - оси, лежащие в « ab » - плоскости, ориентируются под углом $\pm\varphi$ к a - оси кристалла (знаки \pm принадлежат двум кристаллографически-неэквивалентным позициям, отличающимся ориентацией локальных осей).

В этом случае расчет молярной магнитной восприимчивости χ_c вдоль c - оси ромбического кристалла РЗ-ортоалюмината $\text{Er}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{AlO}_3$ проводится согласно соотношению [1]:

$$\chi_c^{(m)} \equiv \chi_z^{(m)} = g_0^2 \mu_B^2 \frac{N_A}{Z_0} \sum_{n=1}^8 \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \left[\frac{|\langle n/\hat{J}_z/n \rangle|^2}{kT} + 2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n/\hat{J}_z/m \rangle|^2}{E_m - E_n} \right] \quad (3.3)$$

где $m \neq n$; E_n и E_m – энергии “смешивающихся” состояний; $|n\rangle$ и $|m\rangle$ - волновые функции вырожденных штарковских подуровней (крамерсовских дублетов) основного мультиплета $^4I_{15/2}$ РЗ-иона Er^{3+} в кристаллическом поле симметрии C_S (см. правый столбец Таблицы П.И). Отметим, что в выражении (3.3) фигурируют комплексно-сопряженные волновые функции крамерсовских дублетов, которые могут быть определены из следующих соображений. С одной стороны, волновые функции крамерсовских дублетов основного и возбужденных мультиплетов РЗ-иона Er^{3+} в кристаллическом поле симметрии C_S описывают дважды вырожденные состояния, соответствующие «эффективному» спину $S_{eff} = 1/2$, и являются крамерсово-сопряженными состояниями, удовлетворяющими следующему условию сопряжения [1]:

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_M C_{JM}^* (-1)^{J-M} |J-M\rangle \quad (3.4)$$

где,

$$|\Psi\rangle = \sum_M C_{JM} |JM\rangle$$

где C_m коэффициенты разложения волновой функции по состояниям $|J, M\rangle$ (см. также Таблицу П.И). С другой стороны, мы можем трактовать эти функции как т.н. сферические тензоры $\Omega_{JM}^L(\theta, \varphi)$ с рангом, равным $1/2$ [18]. Сферические тензоры $\Omega_{JM}^L(\theta, \varphi)$ являются собственными функциями

операторов полного углового, орбитального и спинowego (для спина $S = 1/2$) моментов и выражаются через сферические функции $Y_{LM}(\theta, \varphi)$ и спиновые функции $\chi_{1/2\sigma}$ для частиц со спином $1/2$, согласно формуле [18]:

$$\Omega_{JM}^L(\theta, \varphi) = \sum_m C_{Lm, 1/2\sigma}^{JM} Y_{Lm} \chi_{1/2\sigma} \quad (3.5)$$

где $C_{Lm, 1/2\sigma}^{JM}$ - коэффициенты Клебша-Гордона [18]; а спиновые функции $\chi_{1/2\sigma}$ - являются вещественными и представляют собой 1×2 матрицы типа

$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ [18]. Сферические тензоры $\Omega_{JM}^L(\theta, \varphi)$ при комплексном сопряжении

$$\text{преобразуются по формуле [18]: } \Omega_{JM}^{L*}(\theta, \varphi) = (-1)^{J+L-M} i\hat{\sigma}_y \Omega_{J-M}^L(\theta, \varphi) \quad (3.6)$$

где 2×2 матрица $i\hat{\sigma}_y$ имеет вид: $i\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$. Применим выражение (3.6) к

волновым функциям компонент основного крамерсовского дублета мультиплета $^4I_{15/2}$ при энергии $E \approx 0,0 \text{ см}^{-1}$ из **Таблицы П.П**, которая имеет вид 1×2 матрицы:

$$\begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \tilde{\Psi}_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,57e^{i88,4} / 15/2, 15/2 > + 0,45e^{-i51,6} / 15/2, 7/2 > + 0,36e^{-i53,7} / 15/2, 3/2 > + 0,34e^{-i53,6} / 15/2, -5/2 > + \\ + 0,31e^{i76,5} / 15/2, 11/2 > + 0,24e^{-i60,1} / 15/2, -1/2 > - 0,19e^{-i11,8} / 15/2, -13/2 > - 0,1e^{i12,8} / 15/2, -9/2 > \\ 0,57e^{-i88,4} / 15/2, -15/2 > + 0,45e^{i51,6} / 15/2, -7/2 > + 0,36e^{i53,7} / 15/2, -3/2 > + 0,34e^{i53,6} / 15/2, 5/2 > + \\ + 0,31e^{-i76,5} / 15/2, -11/2 > + 0,24e^{i60,1} / 15/2, 1/2 > - 0,19e^{i11,8} / 15/2, 13/2 > - 0,1e^{-i12,8} / 15/2, 9/2 > \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

и получим, что комплексно сопряженная волновая функция, соответствующая подуровню основного крамерсовского дублета иона Er^{3+} с волновой функцией $|\Psi_1\rangle$ будет равна:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | = (|\Psi_1\rangle)^* &= \sum_M C_{JM}^* \langle JM | = [0,57e^{-i88,4} \langle 15/2, 15/2 | + 0,45e^{i51,6} \cdot \\ \cdot \langle 15/2, 7/2 | - 0,36e^{i53,7} \langle 15/2, 3/2 | + 0,34e^{i53,6} \langle 15/2, -5/2 | + 0,31e^{-i76,5} \cdot \\ \cdot \langle 15/2, 11/2 | + 0,24e^{i60,1} \langle 15/2, -1/2 | - 0,19e^{i11,8} \langle 15/2, -13/2 | - 0,1e^{-i12,8} \cdot \\ \cdot \langle 15/2, -9/2 | \end{aligned}$$

(3.8)

При этом вычисление z -компоненты g -тензора основного крамерсовского дублета мультиплета ${}^4I_{15/2}$ при энергии $E \approx 0,0\text{см}^{-1}$ проводится на основе известной формулы для z -компоненты эффективного g -тензора [1]:

$$g_z \equiv g_{zz} = 2g_0 \left\langle +/\hat{J}_z/+ \right\rangle = 2,4[(0,57)^2 15/2 + (0,45)^2 7/2 + (0,36)^2 3/2 - (0,34)^2 5/2 + (0,31)^2 11/2 - (0,24)^2 1/2 - (0,19)^2 13/2 - (0,1)^2 9/2] = 7,35 \quad (3.9)$$

где, $|+ \rangle = \sum_m C_m |Jm \rangle$ и $\langle +/ = (|+ \rangle)^* = \sum_m C_m^* \langle Jm/$ - представляют собой комплексно-сопряженные волновые функции основного дублета (3.7) и (3.8); $g_0=1,2$ - фактор Ланде основного ${}^4I_{15/2}$ мультиплета РЗ-иона Er^{3+} . В результате рассчитанное значение z -компоненты магнитного момента основного дублета μ_g оказывается равным: $\mu_g^z = \frac{1}{2} g_z \mu_B = 3,68 \mu_B$.

Проводя аналогичные вычисления z -компонент магнитных моментов возбужденных крамерсовских дублетов основного мультиплета иона эрбия и учитывая Ван-Флековское «смешивание» их состояний в согласии с формулой (3.3), нетрудно установить, что молярная магнитная восприимчивость $\chi_c^{(m)}$ эрбий-иттриевого ортоалюмината может быть описана следующим выражением:

$$\chi_c^{(m)} = \frac{3}{8} \left[\frac{28,41\rho_1 + 23,41\rho_2 + 23,82\rho_3 + 28,41\rho_4 + 25,3\rho_5 + 19,56\rho_6 + 4\rho_6}{T} + 0,00092(\rho_1 - \rho_3) + \right. \\ \left. + 0,0459(\rho_1 - \rho_4) + 0,4744(\rho_3 - \rho_4) + 0,0266(\rho_4 - \rho_5) \right] \quad (3.10)$$

где, $g_0 = 6/5$ - фактор Ланде ${}^4I_{15/2}$ мультиплета; N_A - число Авогадро; $\frac{N_A \mu_B^2}{3k} = \frac{1}{8} (\text{см}^3 \cdot \text{К} / \text{моль})$; $Z_0 = \sum_{n=1}^8 \exp(-E_n / kT)$. В уравнении (3.10), примененого в интервале температур $20 \div 300\text{К}$, ρ_1 - представляет собой больцмановскую населенность подуровней основного крамерсовского дублета, а ρ_{2-6} - характеризует больцмановские населенности подуровней вышележащих крамерсовских дублетов при энергиях: $\sim 54, \sim 166, \sim 214, \sim 267$ и ~ 386 (все в см^{-1}), соответственно. Температурная зависимость обратной магнитной

восприимчивости χ_c^m , рассчитанная из соотношения (3.10) приведена на рис.7, где проведено ее сопоставление с экспериментальной зависимостью обратной магнитной восприимчивости, измеренной в РЗ-ортоалюминате $\text{Er}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{AlO}_3$ в диапазоне температур $78 \div 300\text{K}$. Следует отметить хорошее согласие вычисленных теоретически и найденных экспериментально величин магнитной восприимчивости χ_c^m вдоль оси c кристалла $\text{Er}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{AlO}_3$ в исследованном интервале температур.

В том же приближении соответствующее выражение для молярных магнитных восприимчивостей $\chi_X^{(m)}$ и $\chi_Y^{(m)}$ может быть записано (в локальной системе координат РЗ-иона) как [1]:

$$\chi_{X,Y}^{(m)} = g_0^2 \mu_B^2 \frac{N_A}{Z_0} \sum_{n=1}^8 \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \left[\frac{|\langle n / \hat{J}_{X,Y} / \tilde{n} \rangle|^2}{kT} + 2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n / \hat{J}_{X,Y} / \tilde{m} \rangle|^2}{E_m - E_n} \right] \quad (3.11)$$

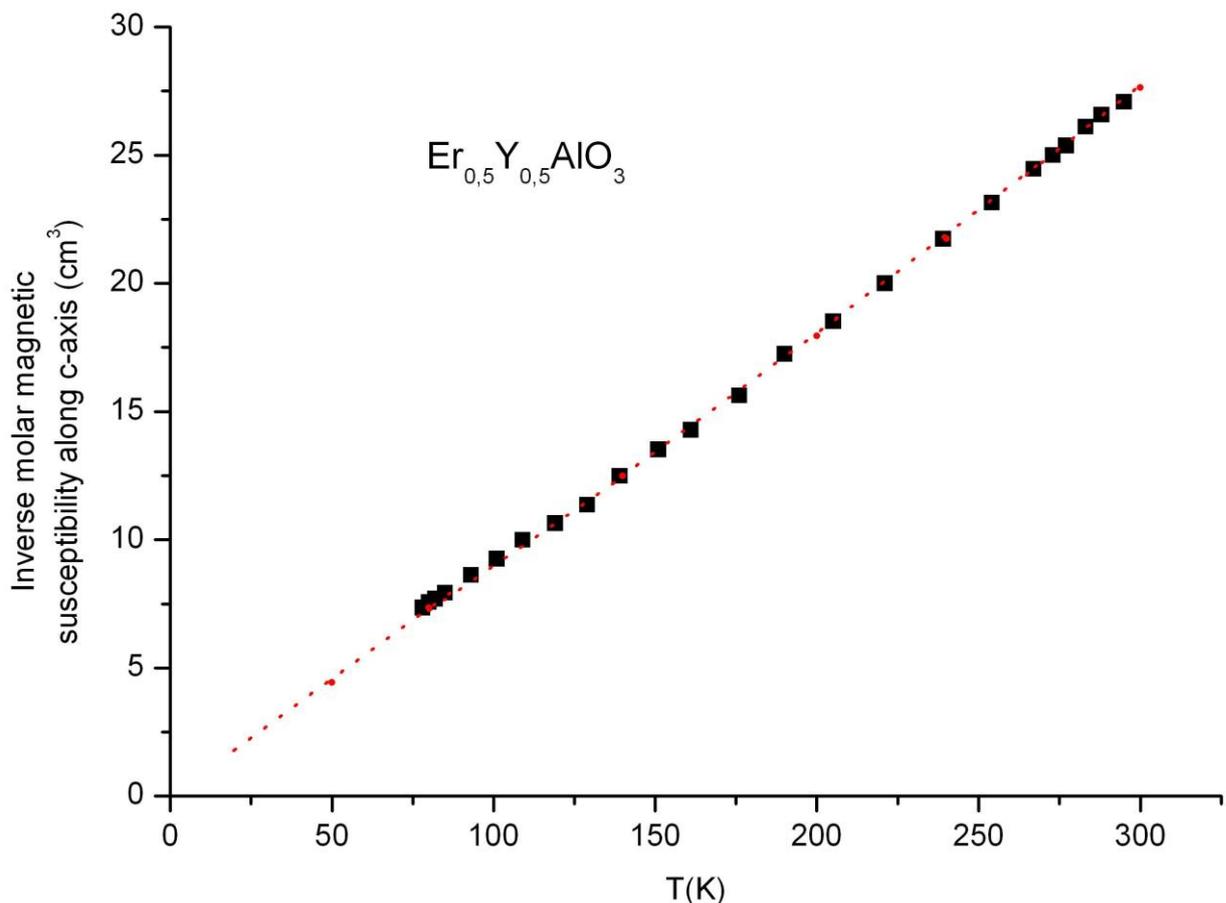


Рис. 7. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости РЗ-ортоалюмината $\text{Er}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{AlO}_3$: (-■-) – результаты измерений χ_c^m ; (-●-) – теоретическая зависимость обратной восприимчивости χ_c^m , рассчитанная по формуле (3.10).

где $|n\rangle$ и $|\tilde{n}\rangle$ - крамерово-сопряженные волновые функции вырожденных подуровней крамеровских дублетов; $|n\rangle$ и $|\tilde{m}\rangle$ - крамерово-сопряженные волновые функции “смешиваемых” внешним полем состояний близлежащих крамеровских дублетов (см. крайний правый столбец Таблицы П.И). Однако, численное вычисление температурных зависимостей магнитных восприимчивостей $\chi_x^{(m)}$ и $\chi_y^{(m)}$ в эрбиевом ортоалюминате усложнено тем обстоятельством, что в случае C_S симметрии каждый крамеровский дублет основного мультиплета РЗ-иона характеризуется как собственной локальной системой координат [1], так и определенной ориентацией ее локальных осей относительно кристаллографической системы координат (т.е. различными значениями углов φ)¹¹.

§3.3. Эффект Фарадея в эрбий-иттриевом ортоалюминате ErYAlO₃

Как мы уже говорили выше в гл. 1(см. § 1.3), при исследовании магнитооптических свойств РЗ – ортоалюминатов RAlO₃ необходимо учитывать следующее:

Во-первых, отсутствие пропорциональности между толщиной орторомбического кристалла RAlO₃ и величиной магнитооптического эффекта (см. ф-лу) из-за большого естественного двупреломления, характерного для подобных кристаллов [15]. Поэтому угол поворота большой оси эллипса поляризации светового излучения, прошедшего через кристалл ортоалюмината θ довольно мал и не превышает по абсолютной величине несколько дуговых минут в реально достижимых магнитных полях (~ 10 кЭ) в видимой области спектра.

Во-вторых, наличие большого естественного двупреломления ($\Delta n \sim 10^{-2}$) весьма осложняет прецизионные оптические измерения, приводя в конечном итоге к появлению сильно осциллирующих зависимостей (от длины волны и

¹¹ В ряде случаев удается определить угол φ только для основного крамеровского дублета основного мультиплета РЗ-иона в структуре ортоалюмината [1].

температуры) угла поворота большой оси эллипса поляризации θ светового излучения.

В связи с вышеизложенным, первоначально мы выполнили исследования поляризационно-оптических свойств (в линейно-поляризованном свете) эрбий-иттриевых $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3$ РЗ-ортоалюминатов с разными концентрациями ионов эрбия ($x = 0,3$ и $0,5$), ориентированных в кристаллографической c - плоскости ромбического кристалла при $T = 300\text{K}$. Было обнаружено практически полное отсутствие естественного двулучепреломления в кристалле $\text{Er}_{0,3}\text{Y}_{0,7}\text{AlO}_3$ при $T=300\text{K}$ при его наблюдении вдоль оси - c орторомбического кристалла, что, по-видимому, связано с ориентацией одной из оптических осей двухосного кристалла (каковыми являются кристаллы РЗ-ортоалюминатов) вдоль данной

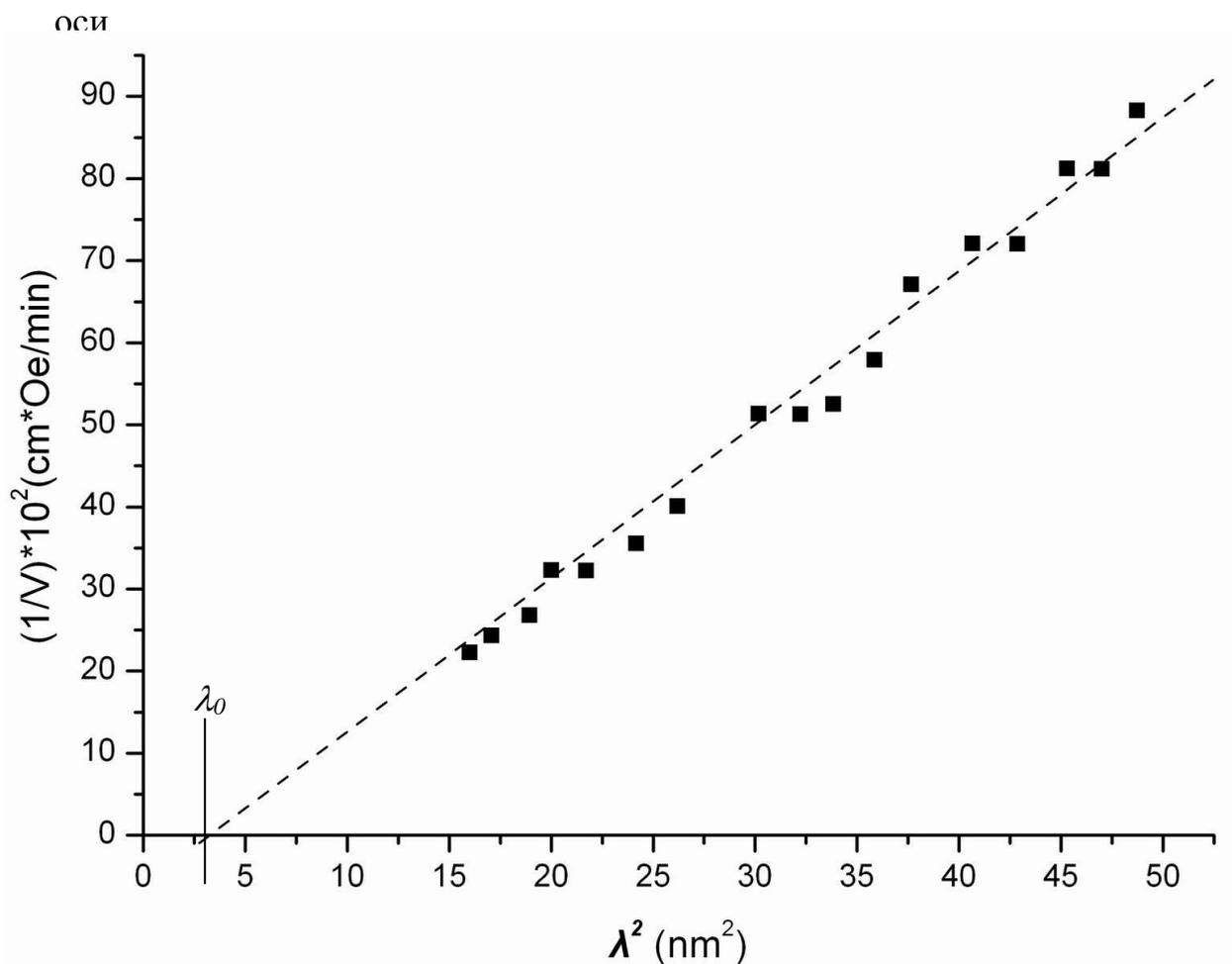


Рис. 8. Зависимость $1/V \sim \lambda^2$ - (-■-) в $\text{Er}_{0,3}\text{Y}_{0,7}\text{AlO}_3$, измеренная при $T=300\text{K}$ во внешнем магнитном поле $H //$ оси - c кристалла.

Особенно наглядно это проявилось при исследовании зависимости от длины волны угла поворота большой оси θ эллипса поляризации светового излучения, прошедшего через намагниченный (вдоль c - оси) кристалл ортоалюмината $\text{Er}_{0,3}\text{Y}_{0,7}\text{AlO}_3$, на которой наблюдалась монотонная убывающая зависимость эффекта (в данном случае эффекта Фарадея) от длины волны λ и практически не были видны осцилляции угла θ . Это хорошо видно из рис.8, на котором приводится функциональная зависимость $1/V \sim \lambda^2$, свидетельствующая о т.н. «парамагнитном» (C-член ЭФ [15]) характере частотной зависимости $(\alpha_F^c \sim \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \sim \frac{1}{\lambda^2})$ эффекта Фарадея в РЗ-ортоалюминате $\text{Er}_{0,3}\text{Y}_{0,7}\text{AlO}_3$ в видимой области спектра и позволяющая определить численное значение «эффективной» частоты ω_0 разрешенных $4f \rightarrow 5d$ электродипольных переходов в ионах Er^{3+} в структуре ортоалюмината. Обработка функциональной зависимости $1/V \sim \lambda^2$ методом наименьших квадратов показала, что «эффективная» частота оказывается равной $\omega_0 = 11,4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ($\lambda_0 = 165 \text{ нм}$), что неплохо согласуется по величине с величинами частот $4f \rightarrow 5d$ переходов, полученными из измерений эрбий-иттриевых ортоалюминатов проведенных в [13] в области вакуумного ультрафиолета.

ПРИЛОЖЕНИЕ

§П.1. Энергетический спектр и волновые функции штарковских подуровней ${}^4I_{15/2}$ мультиплета основной $4f^{(11)}$ конфигурации крамерсовского РЗ – иона Er^{3+} в $YAlO_3$

Вычисление энергий и волновых функций штарковских подуровней ${}^4I_{15/2}$ мультиплета основной $4f^{(11)}$ конфигурации крамерсовского РЗ-иона Er^{3+} были выполнены на основе гамильтониана КП РЗ-иона, находящегося в одной из неэквивалентных c -позиций кристаллографической структуры ортоалюмината $YAlO_3$, характеризуемой группой симметрии C_S :

$$\widehat{H}_{CF} = \sum_{k,q} B_q^k \cdot C_q^{(k)} \quad (\text{П.1.1})$$

где $k = 2, 4, 6$ and $|q| \leq k$. Для РЗ-ионов находящихся в КП C_S симметрии отличны от нуля 15 независимых параметров КП - B_q^k : три чисто вещественных параметра B_0^k ($k = 2, 4, 6$) и шесть комплексных параметров $B_q^k + iS_q^k$ ($k = 2, 4, 6$; $q = 2, 4, 6$; $q \leq k$). Коэффициенты $C_q^{(k)}$ представляют собой неприводимые тензорные операторы [1].

Если в качестве оси квантования выбрана ось - Z исходной системы координат иона используемой в вычислениях (она также параллельна оси - c орторомбического кристалл), то в этом случае, при произвольной ориентации оси - X данной системы координат в « ab » - плоскости кристалла, величина одного из параметров КП - S_q^k может быть выбрана произвольным образом. Обычно это условие применяется для параметра S_2^2 , величина которого принимается равной нулю (см. также Таблицу П.1). Используя это условие, и также набор исходных параметров КП из [13,19] (и приведенных во втором столбце Таблицы П.1), можно найти волновые функции основного крамерсовского дублета мультиплета ${}^4I_{15/2}$ РЗ – иона Er^{3+} в КП C_S симметрии. Знание волновых функций основного состояния крамерсовского иона, в свою очередь, позволяет найти величину угла поворота α осей - X и - Y исходной

системы координат в «*ab*» - плоскости кристалла, необходимого для их совмещения с осями локальной системы координат РЗ-иона в структуре $YAlO_3$ ¹². В рассматриваемом случае величина угла поворота α составила $7,5^\circ$ относительно положения оси - X исходной системы координат [19].

В Таблице **П.П.** приведены волновые функции и энергии штарковских подуровней основного $^4I_{15/2}$ мультиплета крамерсовского РЗ – иона Er^{3+} в КП симметрии C_S рассчитанные с использованием параметров КП соответствующие локальной системе координат иона Er^{3+} в структуре ортоалюмината и показанные в третьем столбце Таблицы **П.И** [19].

¹² Систему координат, в которой g -тензор диагонален, обычно называют локальной системой координат. Диагональность g -тензора означает, что зеемановское расщепление энергетических уровней определяется только g_x , g_y , g_z - компонентами тензора.

Таблица П.1. Параметры КП симметрии C_S для основной $4f^{(11)}$ конфигурации кramerсовского P3 – иона Er^{3+} в $YAlO_3$

Параметры КП	Исходные значения (в cm^{-1})	Конечные значения (в cm^{-1})
B_0^2	-160 (10)	-160 (10)
B_2^2	-485 (5)	-470 (5)
S_2^2	[0]	[122]
B_0^4	-120 (35)	-120 (35)
B_2^4	-468 (24)	-493 (22)
S_2^4	-162 (31)	-39 (33)
B_4^4	40 (26)	-273 (27)
S_4^4	-633 (22)	-572 (21)
B_0^6	-424 (40)	-424 (40)
B_2^6	-198 (27)	-213 (27)
S_2^6	-83 (33)	-30 (33)
B_4^6	797 (17)	693 (33)
S_4^6	-6 (55)	-394 (48)
B_6^6	71 (23)	53 (25)
S_6^6	3 (25)	-47 (23)

Примечание: Во втором и третьем столбцах таблицы в круглых скобках приведены статистические погрешности в определении параметров КП. В квадратных – даны фиксированные значения параметров КП.

Таблица П.П Волновые функции и энергии штарковских подуровней ${}^4I_{15/2}$ мультиплета в $Er^{3+}:YAlO_3$, записанные в $|J, M_J\rangle$ базисе

Энергия (см $^{-1}$)		Непр. предст.	Волновые функции (компл. форма записи)	Волновые функции (общепринятая. форма записи)	
Экспер	Расчет				
0	-2	Γ_{32}	$\Psi_1 =$ $+(0.0154+0.5659i) 15/2, 15/2\rangle$ $+(0.2806-0.3540i) 15/2, 7/2\rangle$ $+(0.2148-0.2920i) 15/2, 3/2\rangle$ $+(0.2016-0.2738i) 15/2, -5/2\rangle$ $+(0.0724+0.3020i) 15/2, 11/2\rangle$ $+(0.1186-0.2066i) 15/2, -1/2\rangle$ $-(0.1851-0.0386i) 15/2, -13/2\rangle$ $-(0.0989+0.0224i) 15/2, -9/2\rangle$	$\Psi_1 =$ $+0.5661 e^{-82.44i} 15/2, 15/2\rangle$ $+0.4517 e^{-51.60i} 15/2, 7/2\rangle$ $+0.3625 e^{-53.66i} 15/2, 3/2\rangle$ $+0.3400 e^{-33.64i} 15/2, -5/2\rangle$ $+0.3106 e^{+76.52i} 15/2, 11/2\rangle$ $+0.2382 e^{-60.14i} 15/2, -1/2\rangle$ $-0.1891 e^{-11.78i} 15/2, -13/2\rangle$ $-0.1014 e^{+12.76i} 15/2, -9/2\rangle$	
0	-2	Γ_{12}	$\Psi_2 =$ $+(0.0154-0.5658i) 15/2, -15/2\rangle$ $-(0.2730+0.3623i) 15/2, -7/2\rangle$ $-(0.2043+0.2976i) 15/2, -3/2\rangle$ $-(0.1942+0.2759i) 15/2, 5/2\rangle$ $-(0.0903-0.2981i) 15/2, -11/2\rangle$ $-(0.1127+0.2078i) 15/2, 1/2\rangle$ $+(0.1849+0.0394i) 15/2, 13/2\rangle$ $+(0.0990-0.0217i) 15/2, 9/2\rangle$	$\Psi_2 =$ $+0.5661 e^{-82.44i} 15/2, -15/2\rangle$ $+0.4517 e^{+51.60i} 15/2, -7/2\rangle$ $+0.3625 e^{+53.66i} 15/2, -3/2\rangle$ $+0.3400 e^{+53.64i} 15/2, 5/2\rangle$ $+0.3106 e^{-76.52i} 15/2, -11/2\rangle$ $+0.2382 e^{+60.14i} 15/2, 1/2\rangle$ $-0.1891 e^{-11.78i} 15/2, 13/2\rangle$ $-0.1014 e^{-12.76i} 15/2, 9/2\rangle$	
49	52	Γ_{32}	$\Psi_3 =$ $-(0.4841-0.3546i) 15/2, -5/2\rangle$ $-(0.1113-0.4237i) 15/2, 15/2\rangle$ $+(0.2847-0.2592i) 15/2, 7/2\rangle$ $+(0.3799+0.0192i) 15/2, -13/2\rangle$ $-(0.2348-0.2293i) 15/2, 3/2\rangle$ $+(0.1251+0.0160i) 15/2, -9/2\rangle$	$\Psi_3 = e^{(+6.44i)} \times$ $[-0.6001 e^{-29.78i} 15/2, -5/2\rangle$ $-0.4381 e^{-68.84i} 15/2, 15/2\rangle$ $+0.3850 e^{-35.88i} 15/2, 7/2\rangle$ $+0.3804 e^{+9.33i} 15/2, -13/2\rangle$ $-0.3282 e^{-37.88i} 15/2, 3/2\rangle$ $+0.1261 e^{+13.73i} 15/2, -9/2\rangle]$	
49	52	Γ_{12}	$\Psi_4 =$ $-(0.5510+0.2378i) 15/2, 5/2\rangle$ $-(0.2029+0.3883i) 15/2, -15/2\rangle$ $+(0.3353+0.1892i) 15/2, -7/2\rangle$ $+(0.3661-0.1033i) 15/2, 13/2\rangle$ $-(0.2800+0.1712i) 15/2, -3/2\rangle$ $+(0.1184-0.0435i) 15/2, 9/2\rangle$	$\Psi_4 = e^{(+6.44i)} \times$ $[-0.6001 e^{+29.78i} 15/2, 5/2\rangle$ $-0.4381 e^{-68.84i} 15/2, -15/2\rangle$ $+0.3850 e^{+35.88i} 15/2, -7/2\rangle$ $+0.3804 e^{-9.33i} 15/2, 13/2\rangle$ $-0.3282 e^{+37.88i} 15/2, -3/2\rangle$ $+0.1261 e^{-13.73i} 15/2, 9/2\rangle]$	

170	164	$\Gamma_{3/2}$	$\Psi_5 =$ $-(0.5863-0.0401i) 15/2,-9/2\rangle$ $-(0.1743+0.4277i) 15/2,11/2\rangle$ $+(0.1029-0.3431i) 15/2,7/2\rangle$ $-(0.0672+0.3133i) 15/2,-1/2\rangle$ $-(0.1423-0.2285i) 15/2,3/2\rangle$ $-(0.2688+0.0019i) 15/2,-13/2\rangle$ $-(0.14567+0.1198i) 15/2,15/2\rangle$	$\Psi_5 = e^{(+30.52^\circ)} \times$ $[-0.5877 e^{+35.01i} 15/2,-9/2\rangle$ $+0.4619 e^{-72.65i} 15/2,11/2\rangle$ $+0.3582 e^{-33.79i} 15/2,7/2\rangle$ $+0.3204 e^{-62.59i} 15/2,-1/2\rangle$ $-0.2692 e^{-18.57i} 15/2,3/2\rangle$ $-0.2688 e^{+39.92i} 15/2,-13/2\rangle$ $-0.1886 e^{+78.98i} 15/2,15/2\rangle]$
170	164	$\Gamma_{1/2}$	$\Psi_6 =$ $-(0.1509-0.5680i) 15/2,9/2\rangle$ $+(0.3867+0.2525i) 15/2,-11/2\rangle$ $+(0.3564-0.0357i) 15/2,-7/2\rangle$ $+(0.2948+0.1256i) 15/2,1/2\rangle$ $-(0.2514-0.0963i) 15/2,-3/2\rangle$ $-(0.0492-0.2643i) 15/2,13/2\rangle$ $+(0.0900+0.1657i) 15/2,-15/2\rangle$	$\Psi_6 = e^{(+30.52^\circ)} \times$ $[-0.5877 e^{-35.01i} 15/2,9/2\rangle$ $+0.4619 e^{+72.65i} 15/2,-11/2\rangle$ $+0.3582 e^{+33.79i} 15/2,-7/2\rangle$ $+0.3204 e^{+62.59i} 15/2,1/2\rangle$ $-0.2692 e^{+18.57i} 15/2,-3/2\rangle$ $-0.2688 e^{-39.92i} 15/2,13/2\rangle$ $-0.1886 e^{-78.98i} 15/2,-15/2\rangle]$
214	212	$\Gamma_{3/2}$	$\Psi_7 =$ $+(0.6439-0.1267i) 15/2,-9/2\rangle$ $-(0.2171+0.4097i) 15/2,11/2\rangle$ $+(0.0843-0.3888i) 15/2,7/2\rangle$ $+(0.1412-0.2968i) 15/2,-5/2\rangle$ $+(0.0571+0.1142i) 15/2,3/2\rangle$ $-(0.0051+0.1258i) 15/2,15/2\rangle$ $+(0.0074+0.1220i) 15/2,-13/2\rangle$ $+(0.1049-0.0284i) 15/2,-1/2\rangle$	$\Psi_7 = e^{(+30.30^\circ)} \times$ $[+0.6562 e^{+28.17i} 15/2,-9/2\rangle$ $+0.4637 e^{-78.62i} 15/2,11/2\rangle$ $+0.3978 e^{-38.46i} 15/2,7/2\rangle$ $+0.3287 e^{-25.26i} 15/2,-5/2\rangle$ $-0.1277 e^{-71.27i} 15/2,3/2\rangle$ $+0.1259 e^{-53.00i} 15/2,15/2\rangle$ $-0.1222 e^{-54.18i} 15/2,-13/2\rangle$ $+0.1087 e^{+24.14i} 15/2,-1/2\rangle]$
214	212	$\Gamma_{1/2}$	$\Psi_8 =$ $+(0.2513-0.6062i) 15/2,9/2\rangle$ $+(0.3588+0.2938i) 15/2,-11/2\rangle$ $+(0.3978-0.0059i) 15/2,-7/2\rangle$ $+(0.3188-0.0798i) 15/2,5/2\rangle$ $-(0.1006+0.0785i) 15/2,-3/2\rangle$ $+(0.1233+0.0298i) 15/2,-15/2\rangle$ $-(0.1181+0.0314i) 15/2,13/2\rangle$ $+(0.0486-0.0972i) 15/2,1/2\rangle$	$\Psi_8 = e^{(+30.30^\circ)} \times$ $[+0.6562 e^{-28.17i} 15/2,9/2\rangle$ $+0.4637 e^{+78.62i} 15/2,-11/2\rangle$ $+0.3978 e^{+38.46i} 15/2,-7/2\rangle$ $+0.3287 e^{+25.26i} 15/2,5/2\rangle$ $-0.1277 e^{+71.27i} 15/2,-3/2\rangle$ $+0.1259 e^{+53.00i} 15/2,-15/2\rangle$ $-0.1222 e^{+54.18i} 15/2,13/2\rangle$ $+0.1087 e^{-24.14i} 15/2,1/2\rangle]$

260	265	Γ_{32}	$\Psi_9 =$ $+(0.0025+0.4715i) 15/2,3/2\rangle$ $+(0.1396+0.4326i) 15/2,-1/2\rangle$ $+(0.3454+0.2890i) 15/2,15/2\rangle$ $-(0.3030-0.2881i) 15/2,-13/2\rangle$ $-(0.0840+0.2124i) 15/2,-5/2\rangle$ $+(0.0648+0.2183i) 15/2,7/2\rangle$ $-(0.1379+0.1742i) 15/2,-9/2\rangle$ $-(0.0755+0.0678i) 15/2,11/2\rangle$	$\Psi_9 = e^{(-34.45i)} \times$ $[+0.4715 e^{+55.25i} 15/2,3/2\rangle$ $+0.4546 e^{+37.67i} 15/2,-1/2\rangle$ $+0.4504 e^{+54.7i} 15/2,15/2\rangle$ $-0.4181 e^{-78.00i} 15/2,-13/2\rangle$ $-0.2284 e^{+33.98i} 15/2,-5/2\rangle$ $+0.2277 e^{+39.02i} 15/2,7/2\rangle$ $-0.2222 e^{+17.120i} 15/2,-9/2\rangle$ $-0.1015 e^{+7.47i} 15/2,11/2\rangle]$
260	265	Γ_{12}	$\Psi_{10} =$ $+(0.4408-0.1674i) 15/2,-3/2\rangle$ $+(0.4538-0.0255i) 15/2,1/2\rangle$ $+(0.3940+0.2182i) 15/2,-15/2\rangle$ $+(0.1597-0.3864i) 15/2,13/2\rangle$ $-(0.2284+0.0018i) 15/2,5/2\rangle$ $+(0.2270-0.0181i) 15/2,-7/2\rangle$ $-(0.2122+0.0659i) 15/2,9/2\rangle$ $-(0.0904+0.0460i) 15/2,-11/2\rangle$	$\Psi_{10} = e^{(-34.46i)} \times$ $[+0.4715 e^{-55.25i} 15/2,-3/2\rangle$ $+0.4546 e^{-37.67i} 15/2,1/2\rangle$ $+0.4504 e^{-54.7i} 15/2,-15/2\rangle$ $-0.4181 e^{+78.00i} 15/2,13/2\rangle$ $-0.2284 e^{-33.98i} 15/2,5/2\rangle$ $+0.2277 e^{-39.02i} 15/2,-7/2\rangle$ $-0.2222 e^{-17.20i} 15/2,9/2\rangle$ $-0.1015 e^{-7.47i} 15/2,-11/2\rangle]$
387	384	Γ_{32}	$\Psi_{11} =$ $-(0.1811+0.7128i) 15/2,-1/2\rangle$ $-(0.0614-0.4245i) 15/2,3/2\rangle$ $+(0.0832+0.3091i) 15/2,7/2\rangle$ $+(0.0449+0.2264i) 15/2,11/2\rangle$ $+(0.2066-0.0744i) 15/2,-9/2\rangle$ $+(0.1404+0.0207i) 15/2,15/2\rangle$ $-(0.0296-0.1189i) 15/2,-13/2\rangle$	$\Psi_{11} = e^{(+49.87i)} \times$ $[+0.7354 e^{-54.30i} 15/2,-1/2\rangle$ $-0.4289 e^{-31.90i} 15/2,3/2\rangle$ $-0.3201 e^{-55.20i} 15/2,7/2\rangle$ $-0.2308 e^{-51.35i} 15/2,11/2\rangle$ $+0.2196 e^{+30.07i} 15/2,-9/2\rangle$ $+0.1419 e^{+38.26i} 15/2,15/2\rangle$ $-0.1225 e^{-26.15i} 15/2,-13/2\rangle]$
387	384	Γ_{12}	$\Psi_{12} =$ $+(0.7331+0.0581i) 15/2,1/2\rangle$ $-(0.4080-0.1323i) 15/2,-3/2\rangle$ $-(0.3187+0.0298i) 15/2,-7/2\rangle$ $-(0.2308+0.0060i) 15/2,-11/2\rangle$ $+(0.0384-0.2162i) 15/2,9/2\rangle$ $-(0.0442+0.1349i) 15/2,-15/2\rangle$ $-(0.1122-0.0493i) 15/2,13/2\rangle$	$\Psi_{12} = e^{(+49.87i)} \times$ $[+0.7354 e^{+54.30i} 15/2,1/2\rangle$ $-0.4289 e^{+31.90i} 15/2,-3/2\rangle$ $-0.3201 e^{+55.20i} 15/2,-7/2\rangle$ $-0.2308 e^{+51.35i} 15/2,-11/2\rangle$ $+0.2196 e^{-30.07i} 15/2,9/2\rangle$ $+0.1419 e^{-38.26i} 15/2,-15/2\rangle$ $-0.1225 e^{+26.15i} 15/2,13/2\rangle]$

437	435	$\Gamma_{3/2}$	$\Psi_{13} =$ $+(0.2051-0.4798i) 15/2,11/2\rangle$ $+(0.4528+0.2476i) 15/2,-13/2\rangle$ $-(0.1376-0.3665i) 15/2,15/2\rangle$ $-(0.2758-0.2381i) 15/2,7/2\rangle$ $+(0.2547-0.0374i) 15/2,-5/2\rangle$ $+(0.1766-0.0397i) 15/2,3/2\rangle$ $-(0.1497+0.0716i) 15/2,-9/2\rangle$ $+(0.0620-0.1242i) 15/2,-1/2\rangle$	$\Psi_{13} = e^{(+i5.90^{\circ})} \chi$ $[+0.5218 e^{-51.35^{\circ}} 15/2,11/2\rangle$ $+0.5161 e^{+44.17^{\circ}} 15/2,-13/2\rangle$ $-0.3915 e^{-53.92^{\circ}} 15/2,15/2\rangle$ $-0.3644 e^{-25.30^{\circ}} 15/2,7/2\rangle$ $+0.2574 e^{+7.15^{\circ}} 15/2,-5/2\rangle$ $+0.1810 e^{+2.83^{\circ}} 15/2,3/2\rangle$ $-0.1659 e^{+41.07^{\circ}} 15/2,-9/2\rangle$ $+0.1388 e^{-47.97^{\circ}} 15/2,-1/2\rangle]$
437	435	$\Gamma_{1/2}$	$\Psi_{14} =$ $+(0.4229+0.3056i) 15/2,-11/2\rangle$ $+(0.2606-0.4454i) 15/2,13/2\rangle$ $-(0.3067+0.2432i) 15/2,-15/2\rangle$ $-(0.3590+0.0620i) 15/2,-7/2\rangle$ $+(0.2375-0.0991i) 15/2,5/2\rangle$ $+(0.1718-0.0569i) 15/2,-3/2\rangle$ $-(0.0914-0.1385i) 15/2,9/2\rangle$ $+(0.1171+0.0745i) 15/2,1/2\rangle$	$\Psi_{14} = e^{(+i5.90^{\circ})} \chi$ $[+0.5218 e^{+51.35^{\circ}} 15/2,-11/2\rangle$ $+0.5161 e^{-44.17^{\circ}} 15/2,13/2\rangle$ $-0.3915 e^{+53.92^{\circ}} 15/2,-15/2\rangle$ $-0.3644 e^{+25.30^{\circ}} 15/2,-7/2\rangle$ $+0.2574 e^{-7.15^{\circ}} 15/2,5/2\rangle$ $+0.1810 e^{-2.83^{\circ}} 15/2,-3/2\rangle$ $-0.1659 e^{-41.07^{\circ}} 15/2,9/2\rangle$ $+0.1388 e^{+47.97^{\circ}} 15/2,1/2\rangle]$
516	526	$\Gamma_{3/2}$	$\Psi_{15} =$ $-(0.5112+0.0016i) 15/2,-5/2\rangle$ $-(0.3836+0.3151i) 15/2,-13/2\rangle$ $+(0.4511+0.0027i) 15/2,3/2\rangle$ $+(0.1985-0.2653i) 15/2,11/2\rangle$ $-(0.1690-0.1278i) 15/2,7/2\rangle$ $+(0.1674+0.1246i) 15/2,-9/2\rangle$ $+(0.0693-0.1608i) 15/2,-1/2\rangle$ $-(0.0866-0.1505i) 15/2,15/2\rangle$	$\Psi_{15} = e^{(+i5.07^{\circ})} \chi$ $[-0.5112 e^{+15.85^{\circ}} 15/2,-5/2\rangle$ $-0.4964 e^{+55.07^{\circ}} 15/2,-13/2\rangle$ $+0.4511 e^{+16.01^{\circ}} 15/2,3/2\rangle$ $+0.3313 e^{-37.53^{\circ}} 15/2,11/2\rangle$ $-0.2119 e^{-21.42^{\circ}} 15/2,7/2\rangle$ $+0.2087 e^{+52.33^{\circ}} 15/2,-9/2\rangle$ $+0.1751 e^{-51.02^{\circ}} 15/2,-1/2\rangle$ $-0.1736 e^{-44.41^{\circ}} 15/2,15/2\rangle]$
516	526	$\Gamma_{1/2}$	$\Psi_{16} =$ $-(0.4359-0.2672i) 15/2,5/2\rangle$ $-(0.1638-0.4686i) 15/2,13/2\rangle$ $+(0.3839-0.2369i) 15/2,-3/2\rangle$ $+(0.3075+0.1234i) 15/2,-11/2\rangle$ $-(0.2108+0.0212i) 15/2,-7/2\rangle$ $+(0.0782-0.1935i) 15/2,9/2\rangle$ $+(0.1428+0.1013i) 15/2,1/2\rangle$ $-(0.1523+0.0835i) 15/2,-15/2\rangle$	$\Psi_{16} = e^{(+i5.07^{\circ})} \chi$ $[-0.5112 e^{-15.85^{\circ}} 15/2,5/2\rangle$ $-0.4964 e^{-55.07^{\circ}} 15/2,13/2\rangle$ $+0.4511 e^{-16.01^{\circ}} 15/2,-3/2\rangle$ $+0.3313 e^{+37.53^{\circ}} 15/2,-11/2\rangle$ $-0.2119 e^{+21.42^{\circ}} 15/2,-7/2\rangle$ $+0.2087 e^{-52.33^{\circ}} 15/2,9/2\rangle$ $+0.1751 e^{+51.02^{\circ}} 15/2,1/2\rangle$ $-0.1736 e^{+44.41^{\circ}} 15/2,-15/2\rangle]$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненной работы позволяют сделать следующие выводы:

1) Освоены методы измерения магнитной восприимчивости и спектров поглощения, люминесценции, эффекта Фарадея в редкоземельных эрбий-иттриевых ортоалюминатах в широком диапазоне температур.

2) Из анализа спектральных зависимостей спектров поглощения и люминесценции выполнена идентификация оптических переходов происходящих между штарковскими подуровнями основного и возбужденных мультиплетов РЗ-иона Er^{3+} в структуре иттриевого ортоалюмината. Показано, что найденные экспериментально из данных оптических исследований энергии штарковских подуровней ${}^4\text{I}_{15/2}$ мультиплета РЗ-иона Er^{3+} в ортоалюминате подтверждают результаты теоретических вычислений энергетического спектра редкоземельного иона Er^{3+} в кристаллическом поле симметрии C_s .

3) Исследован эффект Фарадея в эрбий-иттриевом ортоалюминате вдоль c - оси ромбического кристалла при $T = 300\text{K}$. Было обнаружено отсутствие естественного двулучепреломления в кристалле $\text{Er}_{0,3}\text{Y}_{0,7}\text{AlO}_3$ при $T=300\text{K}$ при его наблюдении вдоль оси - c орторомбического кристалла. Найдена величина «эффективной» частоты ω_0 разрешенных $4f \rightarrow 5d$ электродипольных переходов в ионах Er^{3+} в структуре ортоалюмината.

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. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. - М: Гостехиздат, 1953. - 456с.
4. C. Rudowicz, M. Chua, and M. F. Reid, *Physica B* 291, 327 (2000).
5. H. Kimura, T. Numazawa, M. Sato, T. Ikeya, T. Fukuda, and K. Fujioka. Single crystals of RAIO_3 (R: Dy, Ho, and Er) for use in magnetic refrigeration between 4,2 and 20 K// *Journ. Mater. Sci.* - 1997 - Vol.32 – p.5743
6. H. Kimura, T. Numazawa, M. Sato, T. Ikeya, T. Fukuda. Properties of Czochralski-grown RAIO_3 (R: Dy, Ho, and Er) single crystals for magnetic refrigeration// *Journ. Appl. Phys.* – 1995 – Vol. 77(1) – p.432 - 434
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. Washimiya S. Theoretical studies of an absorption spectrum of an antiferromagnetic rare-earth garnet $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1969. - Vol.27. - No1. - p.56 – 66.
10. Hufner S., Holmes L., Van Viltert L.G. Investigation of magnetic interactions in TbAlO_3 by optical spectroscopy // *Phys. Rev.* – 1968. - Vol.171. - No2. - p. 507-513.

11. Holmes H., Van-Vitert L.G., Hecker R.R., Hull G.W. Magnetic behavior of metamagnetic DyAlO_3 // Phys. Rev. B. – 1972. - Vol.5. - p. 138 - 146.
12. Antonov V.A., Arsenev P.A., Bienert K.E. and Potemkin A.V. Spectral properties of rare-earth ions in YAlO_3 crystals// Phys. Stat. Sol.(a). - 1973 – Vol. 19. – p. 289 - 299.
13. C. Duan, P.A. Tanner, V.N. Makhov, M. Kirm. Vacuum UV-spectra and crystal field analysis of YAlO_3 doped with Nd^{3+} and Er^{3+} // Phys. Rev. B – 2007 – Vol.75 – p.195130(1) - p.195130(12)
14. Uygun V. Valiev, Abdulla A. Uzokov, Sharof A. Rakhimov, John B. Gruber, Dhiraj K. Sardar, Kelly L. Nash, and Gary W. Burdick. Faraday effect and magnetic susceptibility analyses in TbAlO_3 // Journ. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104. – 073903(1) – 073903(5)
15. Писарев Р.В. Магнитное упорядочение и оптические явления в кристаллах: в кн. Физика магнитных диэлектриков. Л., Наука, 1974, с.356-450.
16. Валиев У.В., Клочков А.А., Лукина М.М., Турганов М.М. Магнитооптические свойства ортоалюмината тербия TbAlO_3 . // Опт. и Спектр., 1987, Т.63, в.3, с.543-546.
17. Москвин А.С., Плещев В.М. Роль кристаллического поля в циркулярной магнитооптике РЗ – кристаллов и стекол // Опт. и Спектр., 1990, Т.69, в.3, с.592-596.
18. Варшалович Д.А., и др. Квантовая теория углового момента. - Л: Наука, 1979. - 439с.
19. John B. Gruber, Sreerenjini Chandra, Dhiraj K. Sardar, Uygun V. Valiev, Nafisa I. Juraeva, and Gary W. Burdick. Modeling Optical Spectra and Van-Vleck Paramagnetism in $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ // Journ. of Appl. Phys. – 2009 - Vol. 105 - pp. 023112(1) – 023112(13)

