

УДК 535.343.2

©1995

ОПТИКО-МАГНИТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ШТАРКОВСКИХ ПОДУРОВНЕЙ ОСНОВНОГО МУЛЬТИПЛЕТА 7F_6 ИОНА Tb^{3+} В $Y_3Al_5O_{12}$

У.В.Валиев, Л.Л.Горбунова, М.М.Турганов, Б.Неквасил,¹ Д.Сиранов

Ташкентский государственный университет
(Поступила в Редакцию 11 октября 1993 г.
В окончательной редакции 1 ноября 1994 г.)

Выполнены исследования спектральных и температурных зависимостей магнитоциркулярной поляризации люминесценции (МЦПЛ) парамагнитного граната $Y_3Al_5O_{12} : Tb^{3+}$ в интервале температур $90 \div 300$ К, в диапазоне длин волн $4800-5000 \text{ \AA}$ ($20\,000 \div 20\,800 \text{ см}^{-1}$). Обнаруженная анизотропия спектров МЦПЛ, измеренных при ориентации магнитного поля H вдоль кристаллографических направлений $[100]$ и $[011]$, связывается как с «изинговским» характером поведения иона Tb^{3+} в структуре парамагнитного граната $Y_3Al_5O_{12}$, так и с возможным возникновением магнитной линейной поляризации люминесценции при $H \parallel [011]$.

Энергетический спектр основного мультиплета 7F_6 редкоземельного (РЗ) иона Tb^{3+} в структуре иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YALG) исследован достаточно подробно как оптическими [1], так и магнитными методами [2]. Однако анализ экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов, проводимых в рамках теории кристаллического поля (КП) (см., например, [3]), показывает, что если энергия и симметрия волновых функций нижних штарковских подуровней основного 7F_6 мультиплета РЗ иона Tb^{3+} в структуре парамагнитного граната YALG известны достаточно точно, то информация, относящаяся к более высокоэнергетическим подуровням мультиплета, зачастую носит весьма приближенный характер [3]. Например, авторам работы [4] хотя и удалось с помощью высокоразрешающей поляризационной лазерной методики Site-Selective Polarized Spectroscopy (SSPS) исследовать структуру штарковских подуровней 7F_J (где $J = 6, 5, \dots, 1$) мультиплетов иона Tb^{3+} в YALG, данные по высокоэнергетическим подуровням 7F_6 и 7F_5 мультиплетов не были ими получены из-за сильного вибронного уширения полос флуоресценции РЗ соединения YALG : Tb^{3+} . На наш взгляд, дополнительную и очень важную информацию о характере штарковского расщепления и симметрии волновых функций подуровней (в том числе и высокоэнергетических) основного мультиплета 7F_6 РЗ иона Tb^{3+} в кристалле парамагнитного

¹ Институт физики АН Чешской Республики, Прага

граната можно получить из экспериментальных данных по магнитоциркулярной поляризации люминесценции (МЦПЛ), наблюдаемой в РЗ соединении $YAlG : Tb^{3+}$ [5], так как поведение спектров МЦПЛ в существенной степени определяется структурой штарковского расщепления полосы люминесценции магнитоактивного иона [5,6]. Действительно, дифференциальная методика МЦПЛ оказывается уникальной в смысле получения информации о симметрии электронных состояний и расщеплениях (как зеемановских, так и в кристаллических полях) вышележащих штарковских подуровней как основного 7F_6 мультиплета, так и релаксированных штарковских подуровней возбужденного 5D_4 мультиплета РЗ иона Tb^{3+} в кристаллах $YAlG$. Это не кажется удивительным, так как в процессе люминесценции (флуоресценции) участвуют все штарковские подуровни основного 7F_6 мультиплета и часть (термически заселенных) штарковских подуровней возбужденного 5D_4 мультиплета РЗ иона Tb^{3+} и наложение продольного магнитного поля, совпадающего по направлению с направлением наблюдения и возбуждения люминесценции, будет приводить к расщеплению и смешиванию электронных состояний РЗ ионов, так или иначе проявляющимся в спектрах магнитополяризованной люминесценции.

С целью определения характера штарковского расщепления основного мультиплета 7F_6 РЗ иона Tb^{3+} (в структуре $YAlG$) в кристаллическом и магнитном полях и симметрии электронных состояний мы провели в настоящей работе детальное исследование спектральных, полевых и температурных зависимостей МЦПЛ вдоль разных кристаллографических направлений в кристаллах парамагнитного граната $YAlG$, допированных относительно малыми концентрациями РЗ ионов Tb^{3+} (5 вес.%).

1. Методика измерений и образцы

Монокристаллы парамагнитного граната $YAlG : Tb^{3+}$ были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [5]. Поскольку измерения МЦПЛ (и спектров люминесценции) проводились вдоль кристаллографических осей $[100]$, $[011]$ и $[0\bar{1}1]$ кубического кристалла, точность установки осей контролировалась рентгенографически и была не хуже $2-3^\circ$. Спектры МЦПЛ (и люминесценции) исследовались в области излучательного перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ («голубой» полосы флуоресценции) со спектральным разрешением $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$ в области $20\,500 \text{ cm}^{-1}$ в интервале температур $90 \div 300 \text{ K}$ на высокочувствительной измерительной установке, собранной на базе спектрографа ИСП-51 (с камерой 120 mm). Как возбуждение, так и наблюдение люминесценции производилось на «просвет» в продольной геометрии намагничивающего поля H (до 10 кОе), при этом источником неполяризованного фотовозбуждения служила ксеноновая лампа ДКСШ-200 с ультрафиолетовым фильтром УФС-1. Измерение степени циркулярности вторичного свечения P ($P = I_+ - I_- / I_+ + I_-$, где I_{\pm} — интенсивности право- и левациркулярно поляризованных компонент люминесценции [6]) проводилось по методике управляемого (по фазе) «циркулярного анализатора» [5,7], которым служил фотоупругий модулятор светового

излучения [5], установленный перед выходным линейным поляризатором, плоскость пропускания которого составляла угол 45° с наведенными осями активного элемента модулятора. Регистрацию спектров МЦПЛ осуществляли с помощью ФЭУ-110, постоянная составляющая фототока которого стабилизировалась с точностью не хуже 2–3%. Переменная составляющая фототока, пропорциональная величине P (в относительных единицах), усиливалась, синхронно детектировалась и записывалась на самописце. Погрешность в определении величины степени МЦПЛ составляла в центральной области полосы люминесценции ≈ 2 –3% и возрастала на краях полосы люминесценции до $7 \div 10\%$. Отклонение температуры образца, помещенного в оптический кристалл, от заданной не превышало 1 К.

2. Результаты эксперимента

На рис. 1–3 приведены записи спектральных зависимостей степени МЦПЛ — величин P , полученных при температурах $T = 92$ и 300 К, в окрестности излучательного перехода ${}^5D_4 - {}^7F_6$ ($20\,050 - 20\,750 \text{ cm}^{-1}$) в $\text{YAlG} : \text{Tb}^{3+}$ при ориентации намагничивающего поля H вдоль кристаллографических направлений $[011]$ и $[100]$. Для сравнения в ниж-

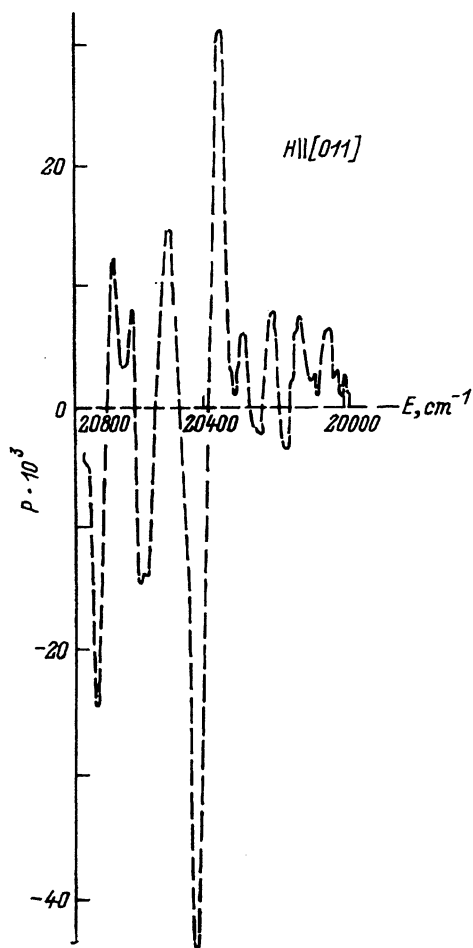


Рис. 1. Спектральная зависимость МЦПЛ ($P = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-}$), измеренная при ориентации внешнего поля ($H \approx 8$ кОе) параллельно кристаллографическому направлению $[011]$ при $T = 300$ К в парамагнитном гаранате $\text{YAlG} : \text{Tb}^{3+}$.

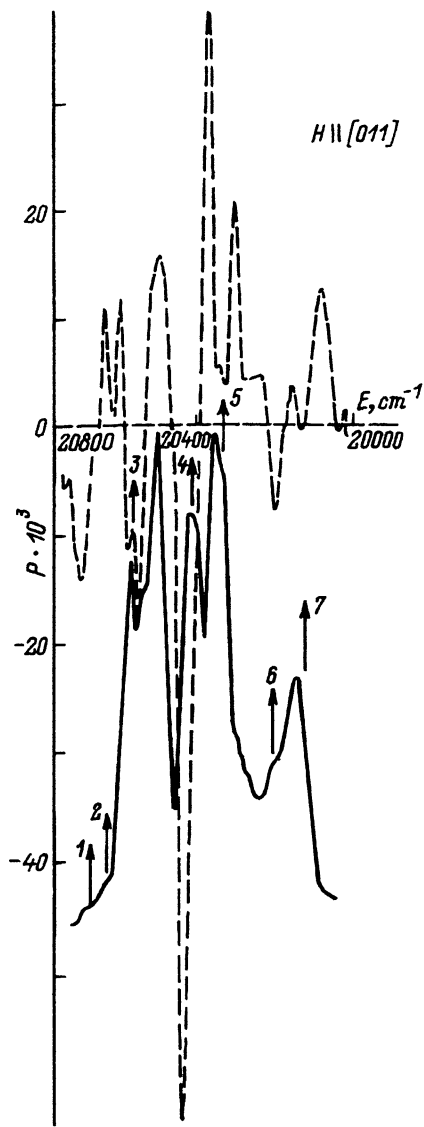


Рис. 2. Спектральная зависимость степени МЦДЛ, измеренная при ориентации намагничивающего поля ($H \approx 8$ кОе) вдоль оси [100] при $T = 92$ К в $YAlG:Tb^{3+}$.

В нижней части рисунка приведен спектр люминесценции иона Tb^{3+} в $YAlG$, записанный при $T = 92$ К.

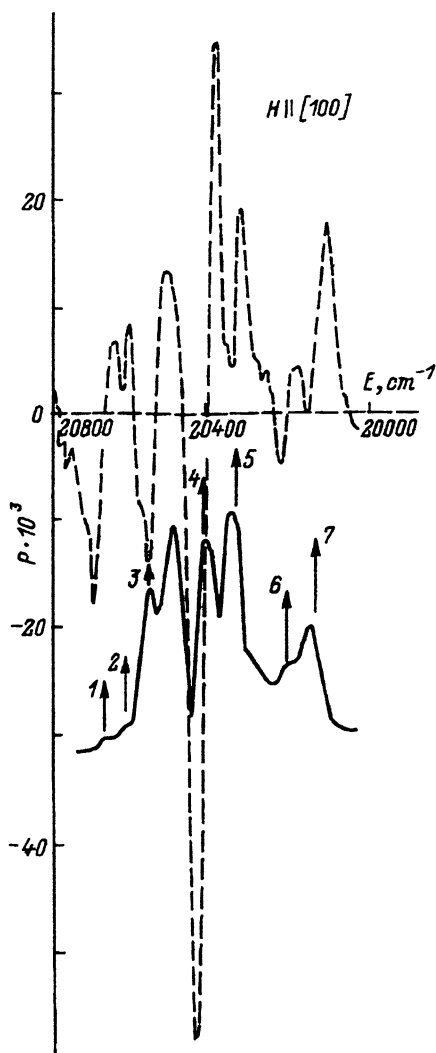


Рис. 3. Спектр степени МЦДЛ, измеренный при ориентации внешнего поля ($H \approx 8$ кОе) вдоль оси [011] при $T = 92$ К в $YAlG:Tb^{3+}$.

ней части рис. 2 и 3 приведены спектры флуоресценции иона Tb^{3+} в $YAlG$ при $T = 92$ К, в которых характерные пики свечения обозначены вертикальными стрелками. Сопоставление спектров МЦПЛ и люминесценции соединения $YAlG : Tb^{3+}$, выполненное при $T = 92$ и 300 К, показывает, что в спектрах МЦПЛ четко проявляется структура, соответствующая наблюдаемым особенностям «голубой» полосы люминесценции ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, причем, некоторые особенности спектров свечения и МЦПЛ являются температурно-зависимыми. Например, с понижением температуры от 300 до 92 К амплитуда пиков свечения -1 и -2 уменьшается, в то время как амплитуды пиков свечения 3-5 возрастают. Особенности спектров МЦПЛ, соответствующие пикам свечения 1-4 (пик 1 — $20\,665\text{ см}^{-1}$, 2 — $20\,616\text{ см}^{-1}$, 3 — $20\,556\text{ см}^{-1}$, 4 — $20\,428\text{ см}^{-1}$) и пикам 5-7 (пик 5 — $20\,354\text{ см}^{-1}$, 7 — $20\,141\text{ см}^{-1}$), ведут себя с понижением температуры существенно различным образом. Например, амплитуды пиков МЦПЛ, соответствующих пикам свечения -5 и -7, возрастают приблизительно обратно пропорционально температуре ($\approx 1/T$) (рис. 1, 2),² в то время как положительные пики МЦПЛ, соответствующие пику свечения -6, с понижением температуры трансформировались в отрицательный пик МЦПЛ (рис. 2, 3). Что же касается особенностей спектров МЦПЛ, связанных с пиками свечения 1-4, то их спектральные зависимости (в области полос свечения) имеют характерную *S*-образную форму, по-видимому, обусловленную переналожением линейных (наклонных) зависимостей МЦПЛ (*A*-членов МЦПЛ [6]). С понижением температуры *S*-образный характер спектральных зависимостей МЦПЛ сохраняется (особенно наглядно это видно на особенности спектра МЦПЛ, соответствующей пику свечения -4), хотя амплитуды (а точнее, размах) данных *S*-образных зависимостей меняются. Например, амплитуда *S*-образной зависимости, связанной с пиком свечения -1, значительно уменьшилась с понижением температуры (рис. 1, 2), в то время как амплитуда *S*-образной зависимости (пик -4) немного возросла с понижением температуры (особенно в области отрицательных значений величин *P*).

В то же время весьма неординарными оказываются ориентационные зависимости спектров МЦПЛ, измеренных при $T = 92$ К при переориентации внешнего намагничивающего поля от кристаллографического направления $[100]$ к перпендикулярному направлению $[011]$ (результаты измерений МЦПЛ вдоль направления $[0\bar{1}1]$ полностью эквивалентны результатам измерений МЦПЛ вдоль оси $[011]$). Во-первых, немного возросли по величине амплитуды (а точнее, размах) *S*-образных спектральных зависимостей МЦПЛ, соответствующих пикам свечения 1-2 (рис. 2, 3). Что же касается *S*-образной зависимости, соответствующей пику свечения -4, то ее изменение при переориентации внешнего поля можно считать незначительным ($\approx 10\%$). Во-вторых, довольно сильные изменения при переориентации внешнего поля от оси $[100]$ к осям типа $[011]$ (и $[0\bar{1}1]$) претерпевают пики МЦПЛ, соответствующие пикам свечения 5-7 (рис. 2, 3). Из рис. 3 хорошо видно, что изменилось соотношение амплитуд пиков МЦПЛ -5 и -7 (пик -7 уменьшается

² Спектр степени МЦПЛ, измеренный при $T = 300$ К для направления $[100]$, полностью совпадает (в пределах погрешности измерений) со спектром МЦПЛ для кристаллографического направления $[011]$.

по амплитуде по сравнению с пиком -5 МЦПЛ почти в два раза при $H \parallel [011]$ и $H \parallel [0\bar{1}1]$, в то время как отрицательный пик МЦПЛ -6 возрос по амплитуде почти в 1.5 раза по сравнению со случаем ориентации поля вдоль оси $[100]$. Для сравнения укажем, что в спектрах люминесценции иона Tb^{3+} в $YAlG$, измеренных при $T = 92$ К, подобных изменений для пиков свечения 5-7 при исследовании ориентационных зависимостей флуоресценции обнаружено не было.

3. Обсуждение результатов

Явление МЦПЛ целесообразно рассматривать с точки зрения простой модели [6], включающей в себя три наиболее распространенных случая.

1) Переход типа «изолированный дублет (квазидублет)–синглет», приводящий к появлению парамагнитного, температурно-зависящего вклада в МЦПЛ (C -член), не зависящего от частоты света.

2) Переход типа «изолированный синглет–дублет (квазидублет)» — так называемый «диамагнитный» (A -член) вклад в МЦПЛ, характеризующийся линейной зависимостью величины P от частоты света, угол наклона которой зависит от величины зеемановского расщепления во внешнем поле дублета (квазидублета). Хотя данный вклад является температурно-независимым, с уменьшением ширины полосы излучения Γ амплитуда A -члена МЦПЛ растет пропорционально $1/\Gamma^2$, так как $P^A = \frac{\Delta}{\Gamma^2}(\nu - \nu_0)$, где Δ — величина расщепления дублета (квазидублета) во внешнем магнитном поле, ν — частота света.

3) Переход типа «изолированный дублет (квазидублет)–дублет (квазидублет)» — достаточно общий случай, включающий в себя как C -, так и A -члены МЦПЛ [6]. В этом случае спектральная зависимость МЦПЛ представляет собой наклонную линейную зависимость, смещенную относительно нуля (центра полосы излучения) на величину «парамагнитной подставки» [5,6,8]. При этом существенно отметить то обстоятельство, что переходы типа «изолированный синглет–синглет» не дают вклада в МЦПЛ, в то время как возможно их наблюдение в спектрах свечения.

Таким образом, по виду и характеру поведения спектральных и температурных зависимостей МЦПЛ возможна идентификация электронных состояний принадлежащих как основному, так и возбужденным мультиплетам R_3 иона в кристаллах, причем учет правил отбора по симметрии для оптических излучательных переходов может существенным образом облегчить интерпретацию спектров МЦПЛ. Действительно, матричные элементы оптических переходов зависят от характера симметрии электронных состояний, участвующих в данном переходе, причем в спектрах МЦПЛ R_3 соединений (при низких температурах) необходимо учитывать особенности анизотропного намагничивания R_3 иона во внешнем поле (другими словами, его «изинговость» [3,5]). Если учесть то обстоятельство, что как C -, так и A -члены МЦПЛ зависят от разности квадратов матричных элементов переходов для циклических компонент оператора координаты \hat{r}_{\pm} [5], то матричные элементы переходов будут определяться результатом прямого произведения неприводимых представлений Γ_i и Γ_j (представлений

группы симметрии D_2 , характерной для структуры YAlG), по которым соответственно преобразуются волновые функции электронных состояний основного и возбужденных мультиплетов РЗ иона в гранате и неприводимого представления Γ_k , согласно которому преобразуется оператор \hat{r}_\pm . Следует заметить, что в соответствии с выбором локальных осей c -позиций РЗ иона в кристаллической системе координат (см. далее) оператор \hat{r}_\pm преобразуется согласно неприводимому представлению Γ_4 группы симметрии D_2 (т.е. аналогично оператору координаты \hat{x}). Из теории групп хорошо известно, что для того, чтобы матричный элемент оптического перехода не был равен нулю, необходимо выполнение следующего условия для прямого произведения неприводимых представлений: $\Gamma_i \times \Gamma_k \times \Gamma_i = \Gamma_1$ (где Γ_1 — единичное представление группы D_2), либо представление Γ_k должно содержаться в разложении прямого произведения представлений Γ_i и Γ_i группы D_2 [3]. При включении магнитного поля происходит «перемешивание» волновых функций квазидублетов, что и делает разрешенными (в соответствии с правилами отбора по симметрии) оптические переходы с компонент квазидублета на уровни синглетов (или квазидублетов). Следовательно, для моделирования спектров МЦПЛ необходимо определить величину расщепления и симметрию квазидублетов, с которых (или на которые) происходят излучательные переходы. Напомним, что в приближении изолированного квазидублета [3] полевая зависимость эффективного зеемановского расщепления квазидублета описывается выражением

$$\Delta(H) = \left\{ D^2 + (g_k \beta H_k)^2 \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

где D — расщепление в нулевом поле, β — магнетон Бора, а компоненты $-g_k$ эффективного g -тензора определяются выражением

$$ig_k = 2g_0 \left(\Gamma_l / \hat{J}_k / \Gamma_m \right), \quad (2)$$

где g_0 — фактор Ланде основного мультиплета РЗ иона, J_k — k -компонента оператора полного углового момента \hat{J} , $\Gamma_{l,m}$ — неприводимые представления группы симметрии D_2 , по которым преобразуются волновые функции соответствующих штарковских подуровней квазидублета. Магнитное поле, приложенное в любом направлении, перпендикулярном оси z , не расщепляет квазидублет, поэтому в (1) и (2) отлична от нуля только z -компонента g -тензора.

С другой стороны, при рассмотрении излучательных переходов, вносящих вклад в МЦПЛ РЗ иона, весьма существенной при интерпретации S - и A -членов МЦПЛ оказывается пространственная ориентация относительно направления намагничивания компонент g -фактора (g_x, g_y, g_z) квазидублетов, принадлежащих как основному, так и возбужденным мультиплетам РЗ иона в кристалле.

В кристаллах парамагнитных РЗ гранатов наряду с учетом изинговского характера намагничивания РЗ иона необходимо также провести суммирование (а также усреднение по числу c -позиций) вкладов в МЦПЛ от РЗ ионов, находящихся в разных неэквивалентных кристаллографических позициях РЗ подрешетки. Ориентация локальных осей,

совпадающих с поворотными осями куба второго порядка, неэквивалентных s -позиций относительно кристаллографической системы координат была выбрана такой, что для каждой неэквивалентной позиции локальные оси z и v совпадают с кристаллографическими направлениями типа $[110]$, а оси x — с кристаллографическими направлениями типа $[100]$ (см. также $[2-4]$). Подобный выбор локальных осей диктовался теми соображениями, что расчет энергетического спектра основного мультиплета 7F_6 РЗ иона Tb^{3+} в $YAlG$, приведенный на рис. 4, был выполнен нами в таких же локальных осях неэквивалентных s -позиций в структуре граната для удобства сопоставления с данными аналогичных расчетов, выполненных в работе $[4]$ (подробное описание деталей расчета штарковской структуры основного 7F_6 мультиплета иона Tb^{3+} в $YAlG$, приводится в Приложении 1).

Сравнение результатов наших расчетов и цитируемой работы $[4]$ (рис. 4) показывает, что, несмотря на наблюдаемое качественное согласие, ширина мультиплета 7F_6 , обусловленная расщеплением в КП граната $YAlG$, по данным $[4]$ превышает ширину мультиплета 7F_6 , рассчитанную нами с использованием параметров КП из работ $[9]$ (см. также Приложение 1). Обращают также на себя внимание различающийся энергетические положения синглетов Γ_2 , Γ_4 , Γ_1 , Γ_3 и отличающийся порядок классификации неприводимых представлений компонент квазидублета в высокоэнергетической части мультиплета 7F_6 (рис. 4). По-видимому, подобное различие в характере расщепления энергетического спектра иона Tb^{3+} в $YAlG$, рассчитанного в данной работе и в $[4]$, в большей степени обусловлено различием в исходных значениях параметров КП, используемых при проведении вычислений.

Исходя из числа линий в спектре люминесценции полосы ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, характера температурной зависимости полос свечения, а также данных измерений МППЛ при $T = 92$ и 300 К и ориентационных зависимостей магнитополяризованной люминесценции, мы построили схему магнитооптически активных излучательных переходов с термически заселенных штарковских подуровней возбужденного 5D_4 мультиплета на штарковские подуровни основного 7F_6 мультиплета РЗ иона Tb^{3+} в $YAlG$, справедливую и в области низких температур ($T < 100$ К). Анализ данной схемы излучательных переходов вполне однозначно позволяет объяснить особенности спектра МППЛ, соответствующие пику свечения 1–4, так как данные особенности спектров описываются A -членами МППЛ, т.е. наложением наклонных линейных зависимостей, величина наклона которых обусловлена расщеплением (в магнитном поле) квазидублетов (Γ_1 , Γ_4) и (Γ_1 , Γ_3), квазидублетов (Γ_1 , Γ_4) и (Γ_1 , Γ_2) и синглетов Γ_1 и Γ_4 , принадлежащих соответственно к основному и возбужденному мультиплетам РЗ иона Tb^{3+} . Действительно, учет правил отбора по симметрии для матричных элементов переходов и их энергий показывает, что особенность спектра МППЛ, соответствующая пику люминесценции — 1, связана с переходами с одиночного синглета Γ_1 , принадлежащего мультиплету 5D_4 , в состояния квазидублета (Γ_1 , Γ_4) основного 7F_6 мультиплета. В то же время особенность спектра МППЛ, соответствующая пику свечения — 4, обусловлена переходами с квазидублета (Γ_1 , Γ_2) и синглета Γ_4 мультиплета 5D_4 в состояния квазидублета (Γ_1 , Γ_3) основного 7F_6 мульти-

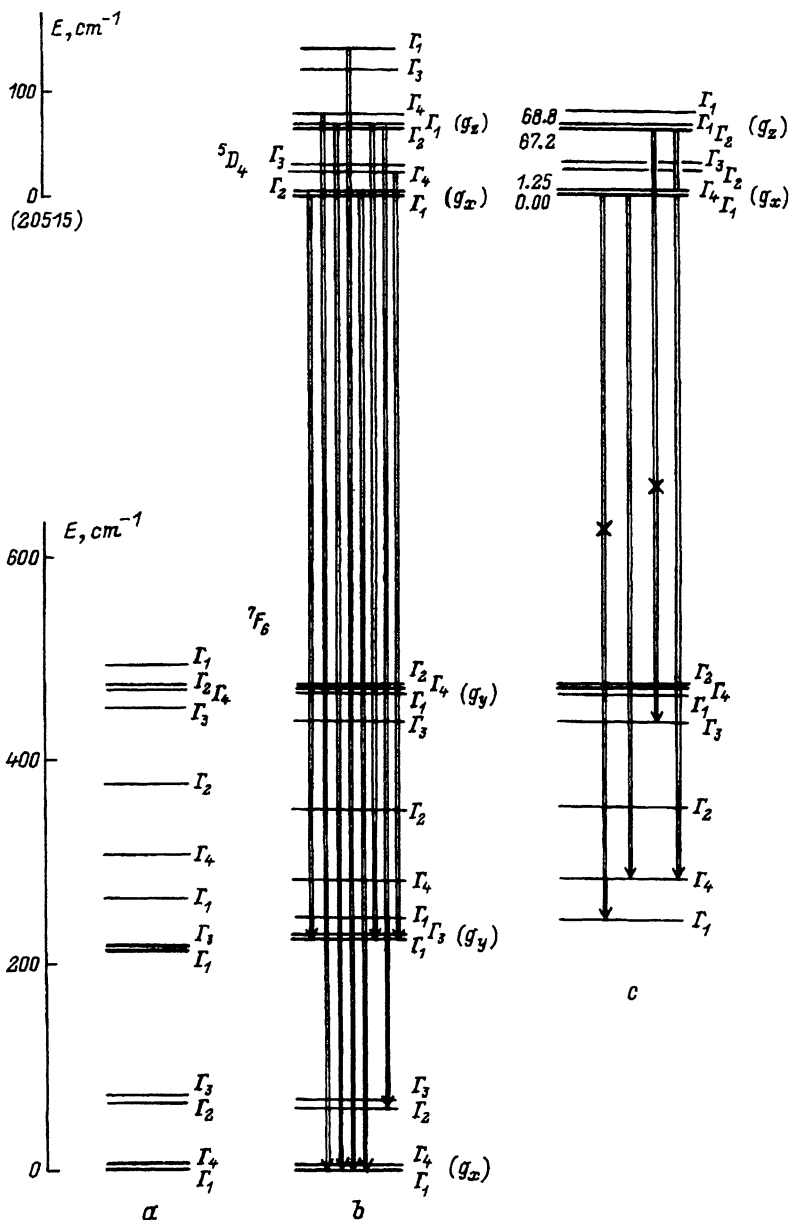


Рис. 4. Схема излучательных переходов со штарковских подуровней возбужденного мультиплета 5D_4 [4] на штарковские подуровни основного 7F_6 мультиплета РЗ иона Tb^{3+} с структуре $YAlG$.

а — данные работы [4]; б — схема переходов на уровни энергии мультиплета 7F_6 , рассчитанных с использованием параметров КП — величин из [9] (см. также Приложение 1); с — фрагмент схемы излучательных переходов ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ на высокоэнергетические штарковские подуровни основного мультиплета 7F_6 . Крестиками отмечены излучательные переходы, связанные с «парамагнитными» пиками -5 и -7 магнитополяризованной люминесценции.

плета. Уменьшение амплитуды S -образной особенности, связанной с пиком свечения -1 , с понижением температуры вполне логично может быть объяснено уменьшением степени заселенности синглета Γ_1 , принадлежащего возбужденному мультиплету 5D_4 при $T = 92$ К. Добавим, что особенность спектра МЦПЛ, соответствующая пику свечения -3 , связана с переходами с квазидублета (Γ_1, Γ_4) мультиплета 5D_4 в состояния квазидублета (Γ_1, Γ_4) мультиплета 7F_6 . Характер идентификации A -члена (пик -1) подтверждается оценкой величины g -фактора квазидублета (Γ_1, Γ_4) при энергии $E_1 \approx 0$ из данных по МЦПЛ (см. Приложение 2). Что же касается возможной идентификации температурно-зависимых особенностей спектров МЦПЛ, обусловленных пиками свечения -5 и -7 , то характер температурной зависимости ($\approx 1/T$) пиков МЦПЛ -5 и -7 однозначно указывает на «парамагнитный» (C -член МЦПЛ) тип излучательных переходов, для которых амплитуда C -членов определяется как степень заселенности возбужденного состояния, так и величиной его эффективного зеемановского расщепления. Ими (с учетом энергии переходов) являются переходы с квазидублета (Γ_4, Γ_1) , принадлежащего мультиплету 5D_4 , на одиночный синглет Γ_1 (мультиплет 7F_6) — пик -5 МЦПЛ, а также переходы с квазидублета (Γ_1, Γ_2) мультиплета 5D_4 на одиночный синглет Γ_3 (мультиплет 7F_6) — пик -7 МЦПЛ (рис. 4). Особенность спектра МЦПЛ, обусловленная пиком свечения -6 , по-видимому может быть связана с возможной при понижении температуры конкуренцией различных по знаку вкладов в МЦПЛ излучательных переходов «парамагнитного» типа ${}^5D_4(\Gamma_1, \Gamma_4) - {}^7F_6(\Gamma_4)$ и ${}^5D_4(\Gamma_1, \Gamma_2) - F_6(\Gamma_4)$. Подобный характер идентификации магнитооптически активных излучательных переходов ${}^5D_4 - {}^7F_6$ подтверждается и данными измерений ориентационных зависимостей МЦПЛ вдоль кристаллографических направлений $[100]$, $[011]$ и $[0\bar{1}1]$ при $T = 92$ К. Однако при объяснении особенностей спектров МЦПЛ, а именно характера поведения температурных ориентационных зависимостей магнитополяризованной люминесценции (при низких температурах), уместно сделать следующее предваряющее замечание, которое, на наш взгляд, может существенным образом прояснить физический смысл полученных ниже результатов. Хорошо известно, что кристаллы парамагнитных РЗ гранатов с макроскопической точки зрения представляют собой кубические кристаллы, характеризующиеся изотропией физических (в том числе оптических) свойств относительно разных кристаллографических направлений, даже в области низких температур. Но уже в работе [8], в которой исследовалась МЦПЛ при $T = 4.2$ К кубического РЗ соединения $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{2+}$, была обнаружена анизотропия спектров МЦПЛ, обусловленная появлением магнитной линейной поляризации люминесценции при ориентации внешнего поля вдоль оси $[110]$. Если учесть то обстоятельство, что в кристаллографической структуре граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ РЗ ионы (Tb^{3+} и т.д.) находится в разных, кристаллографически неэквивалентных, позициях с симметрией D_2 и для них характерен анизотропный (т.е. «изинговский») характер намагничивания РЗ иона во внешнем поле $[1^{-3}]$, то возможность появления анизотропии в линейной магнитооптике излучательных $4f-4f$ -переходов в ионах R^{3+} становится вполне реальной при температурах ~ 100 К. Это

может быть обусловлено появлением значительной поперечной компоненты магнитного момента «изинговского» РЗ иона при намагничивании структуры граната вдоль кристаллографического направления [110] (или [011], [011] и т.д.), что в свою очередь ведет к возникновению магнитной линейной поляризации люминесценции, уменьшающей степень циркулярной поляризации свечения РЗ иона.³ Действительно, при ориентации внешнего магнитного поля H вдоль кристаллографического направления [100] (ось X) оказываются неэквивалентными две группы s -позиций: позиции с локальными X -осями, параллельными (две позиции) и перпендикулярными (четыре позиции) направлению поля, в которых энергии РЗ ионов соответственно смещаются или не смещаются при наложении внешнего поля. При переориентации внешнего поля вдоль кристаллографического направления типа [011], также неэквивалентными оказываются две группы позиций: позиции с локальными X -осями, перпендикулярными (две позиции) и составляющими угол 45° с направлением поля (четыре позиции). Таким образом, вклады в S - и A -члены МППЛ, связанные с эффективными зеемановскими расщеплениями квазидублетов, описывающихся g_x -компонентами g -фактора и просуммированные (и усредненные) по неэквивалентным позициям РЗ ионов в структуре $YAlG$, будут себя вести с переориентацией внешнего поля по отношению к кристаллографическому направлению [110] (или [011], [011] и т.д.) похожим образом и практически не должны меняться по абсолютной величине. Данный вывод связан с тем обстоятельством, что для магнитного момента РЗ иона, обусловленного g_x -компонентой g -фактора, поперечной (по отношению к внешнему полю) компоненты момента не возникает, что и объясняет отсутствие анизотропии спектров МППЛ. Действительно, амплитуды особенностей спектров МППЛ, связанных с пиками свечения -3 и -5 , эффективные зеемановские расщепления которых обусловлены g_x -компонентой g -фактора иона Tb^{3+} (рис. 2-4), незначительно отличаются для направлений [100] и [011] (и [011]).

Что же касается вкладов в S - и A -члены МППЛ, обусловленных эффективными зеемановскими расщеплениями квазидублетов, описывающихся g_x -компонентами g -фактора РЗ иона, то при ориентации внешнего поля вдоль оси [100] неэквивалентными оказываются две группы s -позиций: позиции с локальными Z -осями, перпендикулярными (две позиции) и составляющими угол 45° (четыре позиции) с направлением поля. При переориентации внешнего поля по отношению к кристаллографическому направлению типа [011] (или [011] и т.п.) уже оказываются неэквивалентными три типа s -позиций: позиции с локальными Z -осями, параллельными (одна позиция) и перпендикулярными (одна позиция) направлению поля $H \parallel [011]$; позиции с локальными Z -осями, составляющими угол 60° с направлением поля (две позиции). Оставшиеся две позиции с локальными Z -осями ориентированы таким образом относительно направления намагничивания ($H \parallel [011]$), что магнитные моменты РЗ иона, связанные с ними, имеют составляющую, перпендикулярную направлению поля, значительно меньшую по величине

³ Появление сравнимой по величине с МППЛ магнитной линейной поляризации люминесценции в РЗ гранатах при $T \approx 100$ К становится возможным из-за относительной узости линий излучения РЗ ионов в структуре граната $YAlG$ и рекордно больших значений g -факторов РЗ ионов (Tb^{3+} , Dy^{3+} и т.д.) штарковских подуровней (квазидублетов и т.п.) мультиплетов $4f^{(n)}$ -конфигурации.

вкладов в результирующий магнитный момент других неэквивалентных s -позиций.

Поэтому отличительной особенностью данной геометрии намагничивания $H \parallel [011]$ (или $[0\bar{1}1]$ и т.п.) для вкладов в S - и A -члены МЦПЛ, описывающихся g_z -компонентой g -фактора РЗ иона, является возникновение (значительной по величине) поперечной компоненты магнитного момента РЗ иона, перпендикулярной направлению $[011]$, т.е. направлению внешнего поля H . В этом случае возможное появление магнитной линейной поляризации люминесценции (при $T \approx 100$ К) должно уменьшить амплитуды пиков (и особенностей) спектров МЦПЛ, связанных с g_z -компонентами g -фактора РЗ иона, по сравнению с амплитудами данных особенностей в геометрии намагничивания $H \parallel [100]$. Это наглядно проявляется при сравнении амплитуд пика -7 МЦПЛ для кристаллографических направлений $[100]$ и $[011]$ (или $[0\bar{1}1]$) (соответственно рис. 2, 3). Значительное (в $1.5 \div 2$ раза) уменьшение амплитуды пика -7 МЦПЛ в геометрии $H \parallel [011]$ (или $[-\bar{1}1]$), обусловленное возникновением магнитной линейной поляризации люминесценции, свидетельствует о правомерности идентификации пика -7 МЦПЛ с излучательным парамагнитным переходом ${}^5D_4(\Gamma_1, \Gamma_2) \rightarrow {}^7F_6(\Gamma_3)$, характеризующимся g_z -компонентой g -фактора РЗ иона Tb^{3+} в структуре YAIG.

В заключение отметим еще раз, что результаты качественной интерпретации данных измерений магнитополяризованной люминесценции вполне убедительно подтверждают предположение о «изинговском» характере поведения РЗ ионов Tb^{3+} в структуре парамагнитного граната YAIG, обусловленном низкой симметрией КП граната и несферичностью $4f$ -оболочки РЗ иона, и хорошо согласуются с разработанной нами схемой магнитооптически активных излучательных $4f-4f$ -переходов, построенной на базе микроскопических расчетов энергетической структуры основного и возбужденного мультиплетов РЗ иона Tb^{3+} в YAIG.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Энергетический спектр основного мультиплета 7F_6 РЗ иона Tb^{3+} в YAIG

Расчеты были выполнены на основе полного гамильтониана для РЗ иона Tb^{3+} , находящегося в одной из неэквивалентных позиций кристаллографической структуры YAIG, характеризующейся группой симметрии D_2

$$\hat{H} = \sum_{k,q} B_{kq} (C_k^q + C_k^{-q}) + \beta g_0 \mathbf{HJ}, \quad (\text{П}1.1)$$

где для симметрии D_2 отличны от нуля девять параметров КП, C_k^q — неприводимые тензорные операторы [10]. Исходные значения параметров КП — величин B_{kq} [9], использованных при проведении расчетов, приведены в табл. 1. Все вычисления проводились с использованием численных методов, результаты расчетов представлены в табл. 2. Отметим, что расчеты спектра РЗ иона Tb^{3+} в КП YAIG были выполнены с учетом « $J-J$ -смешивания», а волновые функции, приведенные

Таблица 1

Параметры кристаллического поля B_{kq} , использованные при расчетах энергетического спектра основного мультиплета 7F_6 РЗ иона Tb^{3+} в YAlG

k	q	B_{kq}, cm^{-1}
2	0	-433.0
2	2	200.0
4	0	-2364.0
4	2	332.0
4	4	937.0
6	0	924.0
6	2	-261.0
6	4	1200.0
6	6	-27.0

в табл. 2, записаны в простом $|JM_J\rangle$ -базисе. Вычисления компонент g -фактора квазидублетов (Γ_1, Γ_4) при энергии $E_1 \approx 0.0 \text{ cm}^{-1}$, (Γ_1, Γ_3) при $E_2 \approx 224 \text{ cm}^{-1}$ и (Γ_2, Γ_4) при $E_3 \approx 468 \text{ cm}^{-1}$ были выполнены с использованием формулы (2) на основе волновых функций из табл. 2, и их значения составили соответственно $E_1 - g_x = 15.656$, $E_2 - g_y = 17.57$ и $E_3 - g_z = -14.83$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Определение компонент g -факторов штарковских подуровней основного 7F_6 и возбужденного 5D_4 мультиплетов РЗ иона Tb^{3+} в структуре YAlG из данных по магнитополяризованной люминесценции

Спектроскопические параметры штарковских подуровней (компонент g -факторов квазидублетов, расщеплений в нулевом поле и т.д.) основного и возбужденных мультиплетов РЗ иона в структуре граната можно однозначно определить из анализа полевых зависимостей МЦПЛ с использованием (1). Однако в нашем случае из-за невысокой точности измерений полевых зависимостей МЦПЛ ($\sim 7 \div 10\%$) и довольно узкого интервала намагничивающих полей мы были вынуждены ограничиться их приближенной оценкой из данных по магнитополяризованной люминесценции (рис. 1, 2). Для чисто «диамагнитной» особенности спектра МЦПЛ (А-член), связанной с пиком свечения -1, и «парамагнитного» пика спектра МЦПЛ (С-член), соответствующего пику свечения -5, их интерпретация в рамках соотношения (1) осуществлялась лишь частично с использованием данных по спектроскопическим параметрам мультиплетов 7F_6 , 5D_4 (см. Приложение 1) и [4].

Так, например, «диамагнитная» особенность спектра МЦПЛ (пик свечения -1), обусловленная излучательным переходом ${}^5D_4(\Gamma_1) \rightarrow {}^7F_6(\Gamma_1, \Gamma_4)$, может быть описана в рамках простой модели излучательного перехода «изолированный синглет-дублет (квазидублет)». В

Уровни энергии и волновые функции штатковских подуровней основного мультиплета 7F_6 РЗ иона Tb^{3+} в ромбическом КП с симметрией D_2

Уровни энергии, cm^{-1}	Представления группы D_2	Волновые функции в базе $ JM_J\rangle$
0.00	Γ_1	$-0.098(6+4\rangle + 6-4\rangle) + 0.221(6+2\rangle + 6-2\rangle) + 0.938 \cdot 60\rangle + 0.023(5+2\rangle - 5-2\rangle) - 0.035 \cdot 40\rangle$
2.45	Γ_4	$-0.03(6+5\rangle + 6-5\rangle) - 0.064(6+3\rangle + 6-3\rangle) + 0.702(6+1\rangle + 6-1\rangle) + 0.025(5+1\rangle - 5-1\rangle) - 0.028(4+1\rangle + 4-1\rangle)$
61.25	Γ_2	$-0.034(6+5\rangle - 6-5\rangle) + 0.331(6+3\rangle - 6-3\rangle) + 0.622(6+1\rangle - 6-1\rangle) + 0.024(5+3\rangle + 5-3\rangle) + 0.037(5+1\rangle + 5-1\rangle)$
68.80	Γ_3	$0.049(6+4\rangle - 6-4\rangle) + 0.704(6+2\rangle - 6-2\rangle) + 0.041(5+2\rangle + 5-2\rangle)$
224.44	Γ_1	$0.687(6+6\rangle + 6-6\rangle) - 0.105(6+4\rangle + 6-4\rangle) - 0.125(6+2\rangle + 6-2\rangle) - 0.021(5+2\rangle - 5-2\rangle) + 0.023 \cdot 60\rangle$
224.80	Γ_3	$0.702(6+6\rangle - 6-6\rangle) - 0.084(6+4\rangle - 6-4\rangle) - 0.016(5+4\rangle - 5-4\rangle)$
243.40	Γ_1	$0.149(6+6\rangle + 6-6\rangle) + 0.161(6+4\rangle + 6-4\rangle) + 0.631(6+2\rangle + 6-2\rangle) - 0.274 \cdot 60\rangle + 0.115(5+2\rangle - 5-2\rangle) + 0.032(3+2\rangle - 3-2\rangle) + 0.033(2+2\rangle + 2-2\rangle)$
280.00	Γ_4	$-0.023(6+5\rangle + 6-5\rangle) + 0.693(6+3\rangle + 6-3\rangle) + 0.057(6+1\rangle + 6-1\rangle) + 0.089(5+3\rangle - 5-3\rangle) + 0.073(5+1\rangle - 5-1\rangle) + 0.021(4+3\rangle + 4-3\rangle) - 0.02(4+1\rangle + 4-1\rangle) - 0.039(3+3\rangle - 3-3\rangle)$
351.21	Γ_2	$-0.053(6+5\rangle - 6-5\rangle) - 0.614(6+3\rangle - 6-3\rangle) + 0.322(6+1\rangle - 6-1\rangle) - 0.089(5+3\rangle + 5-3\rangle) + 0.058(5+1\rangle + 5-1\rangle) - 0.031(4+3\rangle - 4-3\rangle) - 0.04(4+1\rangle - 4-1\rangle) + 0.044(3+3\rangle + 3-3\rangle)$
435.97	Γ_3	$0.086(6+6\rangle - 6-6\rangle) + 0.69(6+4\rangle - 6-4\rangle) - 0.048(6+2\rangle - 6-2\rangle) + 0.034(5+4\rangle + 5-4\rangle) + 0.072(4+4\rangle - 4-4\rangle) - 0.039 \cdot 00\rangle + 0.033 \cdot 10\rangle$
463.95	Γ_1	$0.075(6+6\rangle + 6-6\rangle) + 0.665(6+4\rangle + 6-4\rangle) - 0.142(6+2\rangle + 6-2\rangle) + 0.201 \cdot 60\rangle + 0.03(5+4\rangle - 5-4\rangle) + 0.078(4+4\rangle + 4-4\rangle) - 0.089 \cdot 40\rangle + 0.037 \cdot 00\rangle$
468.63	Γ_4	$0.697(6+5\rangle + 6-5\rangle) + 0.022(6+3\rangle + 6-3\rangle) + 0.03(6+1\rangle + 6-1\rangle) - 0.097(5+5\rangle - 5-5\rangle) - 0.031(4+1\rangle + 4-1\rangle) - 0.027(3+1\rangle - 3-1\rangle) - 0.024(2+1\rangle + 2-1\rangle)$
469.22	Γ_2	$-0.695(6+5\rangle - 6-5\rangle) + 0.029(6+3\rangle - 6-3\rangle) - 0.054(6+1\rangle - 6-1\rangle) + 0.099(5+5\rangle + 5-5\rangle) + 0.032(4+1\rangle - 4-1\rangle) + 0.029(3+1\rangle + 3-1\rangle) + 0.021(2+1\rangle - 2-1\rangle)$

этом случае выражение для степени МЦПЛ P (A -член) представляется выражением [6]

$$P^A = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} = \frac{\overline{\Delta(H)}}{\Gamma^2} (\nu - \nu_0), \quad (\text{П2.1})$$

где

$$\overline{\Delta(H)} = \frac{1}{6} \sum_{\tau=1}^6 \Delta^{(\tau)}(H). \quad (\text{П2.2})$$

Здесь $\overline{\Delta(H)}$ — эффективное зеемановское расщепление квазидублета, просуммированное (и усредненное) по неэквивалентным позициям РЗ иона в структуре YAlG с учетом геометрии намагничивания; $\Delta^{(\tau)}(H) = \{D^2 + (g_k \beta H_k^{(\tau)})^2\}^{1/2}$ — зеемановское расщепление квазидублета в τ -м (неэквивалентном) месте [3]; $H_k^{(\tau)}$ — компоненты внешнего поля относительно локальной k -оси; ν_0 — средняя частота перехода.

Поскольку линейная зависимость от частоты A -члена МЦПЛ справедлива лишь в пределах ширины полосы излучения ($|\nu - \nu_0| \sim \Gamma$) [6], то из экспериментальных значений линейной зависимости A -члена МЦПЛ, соответствующей пику свечения -1 (рис. 1), нетрудно оценить ширину полосы излучения ($\Gamma \approx 65 \text{ см}^{-1}$).

Используя выражение (П2.2) для эффективного зеемановского расщепления $\overline{\Delta(H)}$, обусловленного g_x -компонентой g -фактора, с учетом геометрии намагничивания $H \parallel [011]$ и известное значение $D \approx 2.4 \text{ см}^{-1}$ (см. Приложение 1), находим значение g_x -компоненты g -фактора нижнего квазидублета ${}^7F_6(\Gamma_1, \Gamma_4)$ $g_x = 16.1 \mp 2.4$. Отметим, что найденное из эксперимента значение g_x неплохо согласуется с данными теоретических расчетов, выполненных в Приложении 1, и данными других авторов [1-3].

Что же касается «парамагнитного» пика МЦПЛ (пик свечения -5), то он связан с излучательным переходом ${}^5D_4(\Gamma_1, \Gamma_4) \rightarrow {}^7F_6(\Gamma_1)$ и его поведение может быть описано в рамках простого перехода «изолированный дублет (квазидублет)–синглет». В этом случае выражение для C -члена МЦПЛ записывается как

$$P^C = \frac{\overline{\Delta(H)}}{kT}, \quad (\text{П2.3})$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Оценка величины g_x -компоненты g -фактора нижнего квазидублета ${}^5D_4(\Gamma_1, \Gamma_4)$ из данных по МЦПЛ, полученных при $T = 93 \text{ К}$ и $H \parallel [100]$ (рис. 2), по формулам (П2.3) и (П2.2) показала, что величина $g_x = 1.7 \mp 0.2$, причем используемое в расчетах значение величины расщепления квазидублета ${}^5D_4(\Gamma_1, \Gamma_4)$ в нулевом поле не превышало $D \approx 1.2 \text{ см}^{-1}$ (по данным работы [4]).

⁴ При численной оценке величины g_x -компоненты g -фактора учитывалось то обстоятельство, что относительная заселенность штарковского синглета ${}^5D_4(\Gamma_1)$ при $T = 300 \text{ К}$ не превышала $52 \div 53\%$ (по данным [4]).

Таким образом, результаты наших измерений свидетельствуют также и о том, что компоненты g -тензоров для штарковских подуровней возбужденного мультиплета 5D_4 РЗ иона Tb^{3+} с структуре YAIG не столь велики, как для основного мультиплета 7F_6 , и данное обстоятельство должно быть учтено в дальнейшем рассмотрении магнитооптической активности иона Tb^{3+} , допированного в структуру граната.

Список литературы

- [1] Koningstein J.A., Kane-Maguire C.J. Can. J. Chem. **52**, 20, 3445 (1974).
- [2] Cavignet-Tilland A., Hamman J., De Seze L.J. J. Phys. Chem. Sol. **34**, 241 (1973).
- [3] Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М. (1985), С. 296.
- [4] Baurer R., Heber J., Mateika D. Z. Phys. B.: Cond. Matter. **64**, 201 (1986).
- [5] Валиев У.В., Клочков А.А., Москвин А.С., Широки П. ФТТ **32**, 11, 3259 (1990); Валиев У.В. Автореф. докт. дисс. X. (1993).
- [6] Запасский В.С., Феофилов П.П. УФН **116**, 1, 41 (1975).
- [7] Bado J., Billardon M., Canit J.C., Russel J. J. Opt. (Paris) **8**, 6, 373 (1977).
- [8] Запасский В.С., Феофилов П.П. Опт. и спектр. **41**, 6, 1051 (1976).
- [9] Morrison C.A., Wortman D.E., Karayinis M. Harry Diamonds Lab. (1976), TR. — 1773, P. 10.
- [10] Wybourne B.G. Spectroscopic properties of rare-earth. N.-Y. (1965), 236 p.