

УДК 537.632.4

МАГНИТООПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИОНА Er^{3+} В $\text{Er}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

В. С. Гуцын, С. В. Копчик, Г. С. Кринчик, Н. И. Цидаева

Исследованы частотная, полявая и температурная зависимости эффекта Фарадея в системе $\text{Er}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, выявлены вклады парамагнитного механизма и механизма смешивания в эффект Фарадея редкоземельной подрешетки и определены концентрационные зависимости магнитооптических коэффициентов. Показано, что пропорциональный магнитному полю и не зависящий от температуры вклад механизма смешивания превышает парамагнитный вклад. Концентрационная зависимость магнитооптических коэффициентов свидетельствует об одноионной природе магнитооптической активности.

В редкоземельных (РЗ) ферритах-гранатах (ФГ) наблюдаются большие значения магнитного кругового двулучепреломления, природа которого неоднократно дискутировалась [1-3]. Наш интерес к изучению магнитооптической активности иона Er^{3+} в ФГ не случаен. При обсуждении экспериментальных результатов обычно полагают, что магнитооптические эффекты в РЗФГ могут быть объяснены по существу в одноионном приближении в предположении, что вклады магнитных подрешеток можно считать независимыми и пропорциональными их намагниченности. Такая интерпретация эффекта Фарадея (ЭФ) в $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [4] и в $\text{Er}_{2.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [5] привела к тому, что вклад Er подрешетки в ЭФ оказался зависящим от температуры значительно сильнее, чем ее намагниченность. Смена знака и изменение абсолютной величины коэффициента магнитооптической активности почти на порядок при уменьшении температуры от 300 до 80 К, полученные в этих работах, противоречат нашим представлениям об относительном постоянстве физических свойств РЗ ионов в кристаллах. На сложность магнитооптических свойств иона Er^{3+} также указывает тот факт, что для этого иона наблюдается расхождение (в 5 раз) в значении парамагнитной температуры Кюри, полученной в магнитных и магнитооптических измерениях [4], и наибольшие расхождения в ряду ФГ тяжелых РЗ элементов для магнитооптического параметра D , определенного различными методами [6].

ЭФ обусловлен электродипольными (e) и магнитодипольными (m) переходами, вклады этих переходов принято называть giroэлектрическим и giroмагнитным соответственно. И если в происхождении и величине giroмагнитного ЭФ в настоящее время имеется полная ясность, то задача выяснения физической природы giroэлектрического ЭФ еще не решена.

Оптические свойства ФГ в видимой области спектра в значительной степени определяются двухчастичными процессами разрешения запрещенных по спину и четности переходов [7, 8] и не могут рассматриваться в одноионном приближении. Поэтому представляет интерес разделить вклады разрешенных и запрещенных электродипольных переходов в магнитооптическую активность и исследовать основной нерезонансный вклад в ЭФ разрешенных электродипольных переходов, расположенных в далекой ультрафиолетовой области спектра. Узость полос поглощения внутриконфигурационных $f-f$ переходов иона Er^{3+} позволяет при проведении

спектральных измерений выделить и исключить резонансный вклад этих переходов в ЭФ, проявляющийся только непосредственно в области полос поглощения на фоне нерезонансного вклада.

Задача данной работы состояла в изучении спектральных, полевых и температурных зависимостей ЭФ в системе ФГ $\text{Er}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с целью выяснения физической природы магнитооптической активности иона эрбия в гранатах.

1. Методика измерений и образцы

Исследования ЭФ проводились при 130 и 295 К на монокристаллических образцах ФГ $\text{Er}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, где $x=0.4, 1.0, 1.5, 2.5, 3.0$. Образцы были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Механически полированные пластины толщиной от 100 до 250 мкм были ориентированы по плоскости (111). Направления типа $\langle 111 \rangle$ для всех образцов при рабочих температурах (выше точки компенсации) являются осями легкого намагничивания; с одним из них — [111] — совпадают направление распространения света и направление внешнего магнитного поля. В такой геометрии эксперимента кристаллы являются оптически одноосными и отсутствуют эффекты магнитного линейного двулучепреломления.

Измерения полевой зависимости ЭФ и дифференциальной восприимчивости ЭФ $d\alpha/dH$ проводились по статической компенсационной методике при двух длинах волн 1.15 и 1.65 мкм. Магнитное поле изменялось от 0.5 до 18 кЭ. Угол фарадеевского вращения отсчитывался с точностью 0.1°.

Измерения спектральной зависимости ЭФ проводились на динамической магнитооптической установке [9], собранной на основе двойного монохроматора ДМР-4. Запись спектров ЭФ проводилась с разрешением 4—8 см^{-1} в диапазоне энергий 5500—13 000 см^{-1} . Фарадеевские спектры снимались путем модуляции интенсивности света, проходящего через скрещенные под 45° поляризатор и анализатор, при перемагничивании образца полем звуковой частоты. Максимальное значение амплитуды переменного магнитного поля в зазоре электромагнита, в котором размещался хвостовик оптического криостата с образцом, составляло 2.5 кЭ. Анализ полевых зависимостей ЭФ показывает, что это поле достаточно для намагничивания образца до насыщения при обеих температурах.

2. Результаты эксперимента и обсуждение

Дисперсия ЭФ всех исследованных ФГ $\text{Er}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ характеризуется в целом монотонным с увеличением частоты ростом ЭФ, обусловленным вкладом разрешенных электродипольных переходов ионов Fe^{3+} и Er^{3+} (или соответствующих молекулярных комплексов), частоты которых расположены в далекой ультрафиолетовой области спектра. Эти зависимости для двух концентраций для примера показаны на рис. 1. На фоне монотонного роста ЭФ наблюдаются особенности, связанные с внутривибрационными узкими $f-f$ полосами поглощения ${}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}$ ($\sim 6700 \text{ см}^{-1}$), ${}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}$ ($\sim 10\ 300 \text{ см}^{-1}$), ${}^4I_{15/2} - {}^4I_{9/2}$ ($\sim 12\ 500 \text{ см}^{-1}$) иона Er^{3+} и более широкой $d-d$ полосой ${}^6A_{1g} ({}^6S) - {}^4T_{1g} ({}^4G)$ ($\sim 10\ 900 \text{ см}^{-1}$) октаэдрических комплексов FeO_6^{9-} .

Анализ магнитооптической активности ионов Er^{3+} проводился в общепринятом приближении независимости вкладов РЗ подрешетки и подрешеток железа в ЭФ ФГ [1-6, 10], пренебрегая вкладом многочастичных оптических переходов с одновременным участием ионов железной и РЗ подрешеток. Вклад РЗ подрешетки в ЭФ кристалла определяли как разность ЭФ исследуемого кристалла и ЭФ в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. В области полос поглощения РЗ ионов в ряде случаев наблюдаются отклонения от линейной зависимости $\alpha(x)$; при удалении от них ЭФ линейно зависит от концентрации ионов Er^{3+} .

Рассмотрим сначала влияние на ЭФ разрешенных электродипольных переходов. Их вклад в основном определяет магнитооптическую активность, так как влияние запрещенных $f-f$ и $d-d$ переходов проявляется только непосредственно в области полос поглощения и его можно исключить, проводя расчеты для тех областей спектра, в которых вклад запрещенных переходов в ЭФ практически не сказывается.

Обычно ЭФ в магнитоупорядоченных кристаллах считают пропорциональным намагниченности подрешеток [1-5]. В рамках этой модели

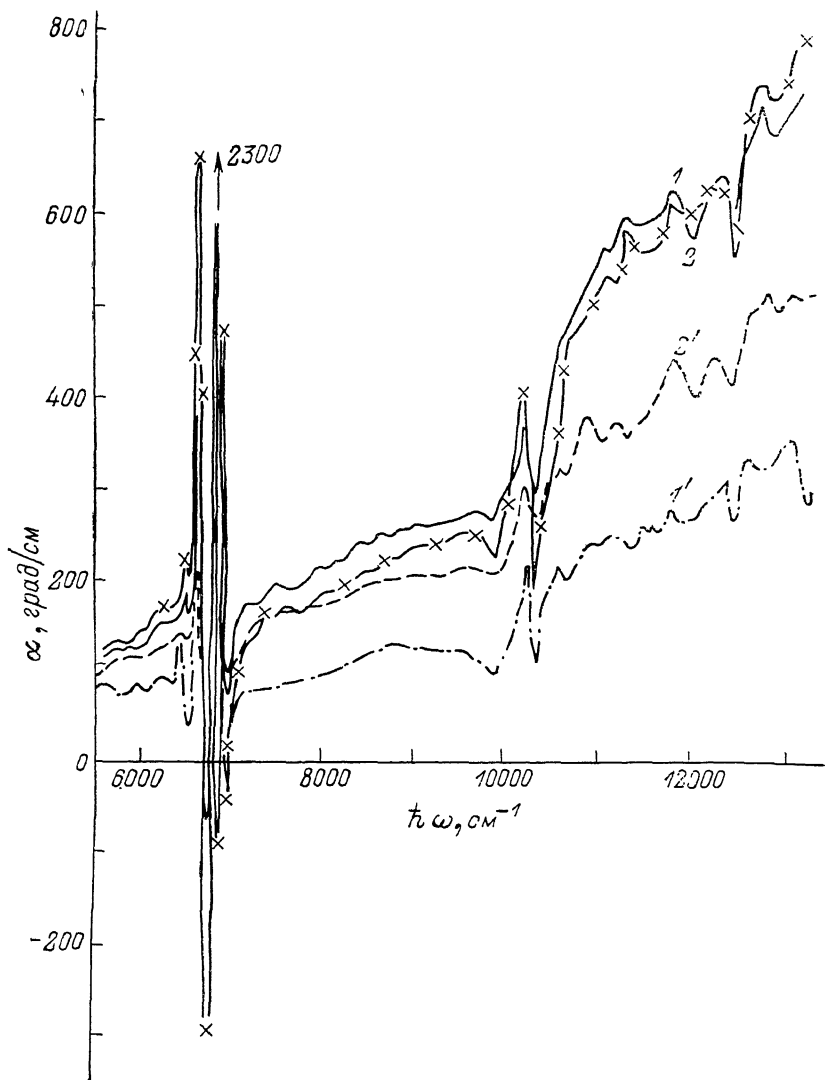


Рис. 1. Частотная зависимость эффекта Фарадея ФГ $Eг_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$. $x=3$ (1, 1') и 1.5 (2, 2').

1, 2 — 130; 1', 2' — 295 К.

выделение нерезонансного вклада привело бы нас, как и в [4, 5], к сильной зависимости коэффициента магнитооптической активности ионов $Eг^{3+}$ от температуры. Поэтому рассмотрим ЭФ исходя из представлений о температурно-независимом вкладе, определяемом непосредственно обменными взаимодействиями [6, 10].

При высоких температурах вклад РЗ подрешетки в ЭФ можно рассматривать как вклад свободных ионов и, пренебрегая диамагнитными вкладами, представить в виде [6]

$$\alpha = C_m n_R + C_e n_R + D H_{ef}, \quad (1)$$

где m_H — магнитный момент иона Er^{3+} в кристалле; C_{mH} — гиромангнитный вклад в ЭФ; $C_{\text{ex}} D$ — магнитооптические коэффициенты гироэлектрического ЭФ. Парамагнитный вклад $C_m m_H$ определяется термическим заселением основного состояния РЗ иона, а вклад механизма смешивания DH_{ef} — примешиванием обменным полем к волновым функциям основного состояния волновых функций возбужденных мультиплетов. Эффективное поле H_{ef} связано с внешним H и молекулярным H_m полями соотношением

$$H_{\text{ef}} = H - g(g-1)^{-1} H_m. \quad (2)$$

Здесь g -фактор полагается равным фактору Ланде свободного иона Er^{3+} и равен 1.2. Вклад магнитодипольных переходов рассчитывался из соотношения $C_m = 1440 \text{ negx}/mc^2 a^3$ [1, 3], где $n=2.2$ — среднее значение показателя преломления, a — параметр элементарной ячейки. Магнитооптические коэффициенты определялись из измерений ЭФ путем совместного

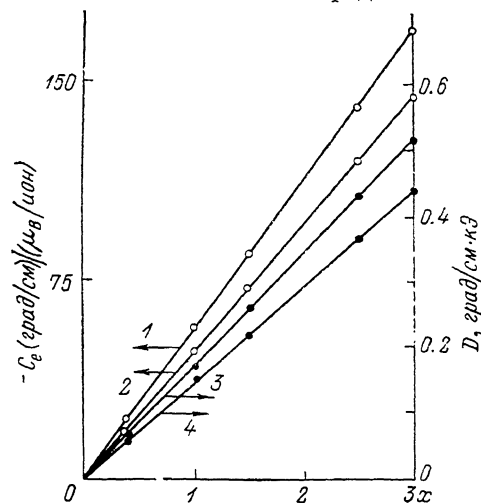


Рис. 2. Концентрационные зависимости магнитооптических коэффициентов C_e (1, 2) и D (3, 4) для λ 1.06 (1, 3) и 1.15 мкм (2, 4).

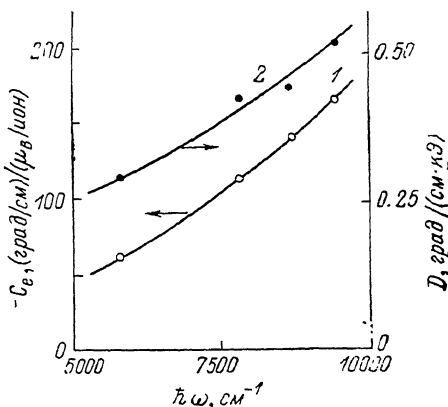


Рис. 3. Спектральные зависимости магнитооптических коэффициентов C_e (1) и D (2) ФГ $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

решения уравнений (1) для двух температур. В расчетах мы использовали данные [11] по намагниченности Er подрешетки и по молекулярным полям H_m для 295 К и данные [12] по намагниченности железных подрешеток, которая полагалась равной намагниченности ФГ $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Молекулярное поле, действующее на РЗ подрешетку, предполагалось пропорциональным намагниченности железных подрешеток.

Определенные таким образом магнитооптические коэффициенты нерезонансного ЭФ C_e и D линейно зависят от концентрации ионов Er^{3+} . Эти зависимости для длин волн $\lambda=1.06$ и 1.15 мкм показаны на рис. 2. Величины коэффициентов для $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ составляют $C_e = -170$ и -145 (град/см)/(μ_B /ион), $D = 0.55$ и 0.45 град/см/кЭ соответственно. Линейная концентрационная зависимость позволяет сделать вывод о том, что нерезонансный вклад разрешенных переходов в магнитооптическую активность ионов Er^{3+} определяется одноионными и (или) одномолекулярными процессами.

Магнитооптический коэффициент C_e монотонно возрастает (по модулю) при увеличении частоты (рис. 3; $x=3$) и хорошо аппроксимируется характерной для парамагнитного вклада зависимостью

$$C_e(\lambda) = C_e^0 (\lambda^2 - \lambda_0^2)^{-1}, \quad (3)$$

где λ — длина волны света (рис. 4). Длина волны эффективного резонансного поглощения $\lambda_0 = 0.15$ мкм. Близость этого значения к длинам волн

первых разрешенных переходов в ионе Er^{3+} [13] показывает, что гироэлектрический эффект Фарадея определяется, по-видимому, прямыми межконфигурационными переходами в ионах Er^{3+} . Коэффициент D (рис. 3) может быть аппроксимирован парамагнитной (3) и диамагнитной $\sim \lambda^2$ ($\lambda^2 - \lambda_0^2$)⁻² зависимостями, однако получаемые длины волн эффективного поглощения не имеют физического смысла ($\lambda_0^2 < 0$). Это обстоятельство, видимо, связано с ограничениями принятого приближения, в частности с пренебрежением диамагнитными вкладами в ЭФ. Действительно, комбинируя парамагнитный и диамагнитный вклады разных знаков при разумных значениях λ_0 , можно получить, что суммарный эффект будет описываться соотношением (3). Для выяснения этого вопроса необходимо произвести измерения ЭФ в области разрешенных электродипольных полюсов поглощения ионов Er^{3+} .

Для всех исследованных составов величина вклада механизма смешивания DH_{ef} превосходит по абсолютной величине парамагнитный вклад

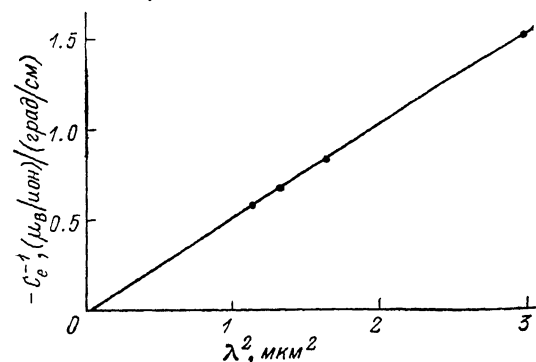


Рис. 4. Зависимость магнитооптического коэффициента C_e^{-1} ФГ $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от квадрата длины волны света.

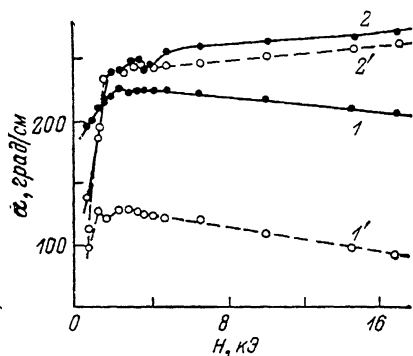


Рис. 5. Полевая зависимость эффекта Фарадея ФГ $\text{Er}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ для $\lambda = 1.15$ мкм. $x = 3$ (1, 1') и 0.4 (2, 2').

1, 2 — 130; 1', 2' — 295 К.

C_m и имеет противоположный знак. Эти вклады и соответствующие коэффициенты для длин волн $\lambda = 1.06$ и 1.15 мкм приведены в таблице. Значение коэффициента C_e близко по величине к значениям этого параметра в парамагнитных кристаллах $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, значения же коэффициентов D существенно различаются [14].¹

Коэффициент D независимо определен нами из соотношения (1) по изменению ЭФ во внешнем магнитном поле в области технического насыщения. Полевые зависимости ЭФ для двух составов приведены на рис. 5. Изменение знаков наклона $d\alpha/dH$ при уменьшении концентрации ионов Er^{3+} объясняется тем, что полевая зависимость ЭФ в $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ определяется РЗ подрешеткой, а в $\text{Er}_{0.4}\text{Y}_{2.6}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ железной подрешеткой. Определенные таким образом значения коэффициента D практически не зависят от температуры и линейно зависят от концентрации. Величина магнитооптической восприимчивости $d\alpha/dH$ для $x = 3$ и $\lambda = 1.15$ мкм равна 2 град/см/кЭ, что примерно в 4 раза превышает ее значение, определенное из температурных измерений.

Одинаковый порядок величины коэффициентов D , определенных двумя независимыми способами, и близость значений C_e для парамагнитных и магнитоупорядоченных гранатов свидетельствуют о правильности использованного метода определения вкладов рассматриваемых механизмов магнитооптической активности. Тем самым мы подтверждаем необходимость учета температурно-независимого вклада DH_{ef} при анализе магнитооптической активности РЗ ионов в гранатах. В то же время отмечен-

¹ В парамагнитных кристаллах механизм смешивания практически не проявляется.

Гироэлектрический эффект Фарадея и вклады парамагнитного механизма и механизма смешивания в ЭФ редкоземельной подрешетки

Гранат	T, K	α_e^R , град/см		$C_e M_R$, град/см		DH_{ef} , град/см		C_e , град/см р/В/ион		D, град/см/кЭ	
		8696 см ⁻¹	9400 см ⁻¹	8696 см ⁻¹	9400 см ⁻¹	8696 см ⁻¹	9400 см ⁻¹	8696 см ⁻¹	9400 см ⁻¹	8696 см ⁻¹	9400 см ⁻¹
Er ₃ Fe ₆ O ₁₂	130	68	84	-208	-244	276	328	-145	-170	0.44	0.52
	295	150	179	-60	-71	210	250	-	-		
Er _{2.5} Y _{0.5} Fe ₆ O ₁₂	130	57	69	-173	-204	230	273	-120	-142	0.36	0.43
	295	125	149	-50	-59	175	208	-	-		
Er _{1.6} Y _{1.6} Fe ₆ O ₁₂	130	34	42	-104	-123	138	165	-72	-85	0.22	0.26
	295	75	90	-30	-35	105	125	-	-		
Er _{1.0} Y _{2.0} Fe ₆ O ₁₂	130	23	27	-69	-82	92	109	-48	-57	0.15	0.17
	295	50	59	-20	-24	70	83	-	-		
Er _{0.4} Y _{2.6} Fe ₆ O ₁₂	130	9	10	-28	-33	37	43	-19	-23	0.06	0.07
	295	20	23	-8	-9	28	32	-	-		

ное различие значений D , определенных из температурных и полевых зависимостей ЭФ, и отличие их от соответствующих значений в парамагнитных кристаллах могут быть связаны с диамагнитными вкладами или с влиянием суперобменных взаимодействий на смешивание волновых функций в молекуле ErO_5^{3-} .

Одноионный характер вклада Er подрешетки в нерезонансную часть ЭФ подтверждает возможность независимого рассмотрения в области прозрачности вкладов РЗ и железных подрешеток в суммарное вращение. В то же время анализ спектров ЭФ показывает, что в области перекрытия запрещенных по спину и четности $f-f$ и $d-d$ полос поглощения природа ЭФ является существенно более сложной. Так, для $f-f$ полосы поглощения ${}^4I_{15/2}-{}^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} при $\hbar\omega \sim 6700 \text{ см}^{-1}$, расположенной в области прозрачности железных подрешеток, интенсивность резонансных линий ЭФ в первом приближении линейно зависит от концентрации ионов Er^{3+} . В области же энергий выше $10\,000 \text{ см}^{-1}$ на фоне линий ЭФ, связанных с $d-d$ полосами поглощения железных подрешеток, наблюдается ряд относительно широких линий (ширина их по порядку величины совпадает с общей шириной полосы ${}^4I_{13/2}-{}^4I_{15/2}$), амплитуда которых от концентрации ионов Er^{3+} зависит слабо. Энергетические положения максимумов этих линий сдвигаются с изменением концентрации и температуры. Повидимому, происхождение этих линий связано с кооперативными взаимодействиями железной и РЗ подсистем. Отметим, что вклад кооперативных межподрешеточных явлений в магнитооптику ярко проявился в области $d-d$ полос поглощения в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [15] и ранее был, видимо, обнаружен в $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (см. кривые I на рис. 3 [10]).

Л и т е р а т у р а

- [1] Кринчик Г. С., Четкин М. В. // УФН. 1969, Т. 98. № 1. С. 3—25.
- [2] Писарев Р. В. // Физика магнитных диэлектриков. Л., 1974. С. 356—451.
- [3] Dillon J. F. Scuola internazionale di fisica «Enrico Fermi». 1978. Cor. 70. P. 379—416.
- [4] Feldmann P., Le Gall H., Desvignes J. M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1980. V. 21. N 3. P. 280—284.
- [5] Feldmann P., Guillot M., Le Gall H., Marchand A. // IEEE Trans. Magn. 1981. V. MAG-17. N 6. P. 3217—3219; J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 3. P. 2486—2488.
- [6] Валлев У. В., Звездин А. К., Кринчик Г. С. и др. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 7. С. 311—327.
- [7] Wood D. L., Remeika J. P. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. N 3. P. 1038—1045.
- [8] Кринчик Г. С., Горбунова В. Д., Гуцин В. С., Милль Б. В. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 1. С. 264—266.
- [9] Горбунова В. Д., Гуцин В. С., Кринчик Г. С. // Деп. в ВИНТИ. 1981. № 1582-81.
- [10] Кринчик Г. С., Гуцин В. С., Цидзава Н. И. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. № 2. С. 700—708.
- [11] Колачева Н. М. // Автореф. канд. дис. М., 1980.
- [12] Pauthenet R. // Ann. de Phys. 1958. V. 3. N 5—6. P. 424—462.
- [13] Loh E. // Phys. Rev. 1966. V. 147. N 1. P. 332—335.
- [14] Соколов Б. Ю. // Автореф. канд. дис. М., 1987.
- [15] Гайдуков Ю. П., Кошчик С. В., Кринчик Г. С., Нагиб Н. Н. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 255—258.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
2 августа 1988 г.