## О природе эффекта Фарадея в редкоземельном ортоалюминате TbAlO<sub>3</sub>

© У.В. Валиев, М.М. Лукина, К.С. Саидов

Ташкентский государственный университет, 700095 Ташкент, Узбекистан

E-mail: valiev@phys.silk.org

(Поступила в окончательном виде 29 апреля 1999 г.)

Экспериментально исследованы магнитная восприимчивость  $\chi$ , спектры поглощения и люминесценции, спектральная зависимость постоянной Верде V вдоль различных кристаллографических осей ромбического кристалла TbAlO3 в интервале температур 78–300 К. Обнаружено, что в отличие от магнитной восприимчивости  $\chi$ , измеренной вдоль оси [110] кристалла TbAlO3, постоянная Верде V меняется обратно пропорционально температуре в указанном интервале T. Показано, что подобная температурная зависимость постоянной Верде, измеренной вдоль оси [110], связана с отсутствием вклада ван-флековского механизма "смешивания" (во внешнем поле H) состояний редкоземельного иона Tb<sup>3+</sup> в фарадеевское вращение. Из сопоставления данных оптических и магнитных измерений определены волновые функции и величины штарковских интервалов между нижайшими штарковскими подуровнями основного мультиплета  $^7F_6$  иона Tb<sup>3+</sup> в структуре ортоалюмината TbAlO3.

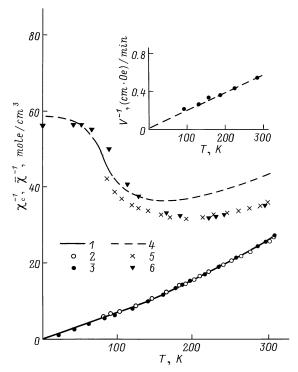
Хорошо известно, что взаимодействие с кристаллическим полем (КП) симметрии  $C_S$  приводит к сильной анизотропии магнитного момента редкоземельного (P3) иона Тb<sup>3+</sup> в структуре ортоалюмината ТbAlO<sub>3</sub> (пространственная группа  $D_{2h}^{16}$ ), особенно при низких Существенный вклад в эту температурах T [1,2]. анизотропию вносит составляющая магнитного момента РЗ-подрешетки, связанная с ван-флековским вкладом в намагниченность [1]. Этот вклад, обусловленный "примешиванием" возбужденных состояний к основному при наложении внешнего магнитного поля H, становится весьма заметным в области высоких температур ( $T \ge 100 \,\mathrm{K}$ ) и сравнимым по величине со средним магнитным моментом РЗ-иона [2]. Поэтому при исследовании эфффекта Фарадея (ЭФ) в TbAlO<sub>3</sub> наряду с "парамагнитным" механизмом фарадеевского вращения (C-член ЭФ [3,4]), обусловленным различной заселенностью нижайших штарковских подуровней основного мультиплета (и, следовательно, пропорционального среднему магнитному моменту иона), необходимо учитывать вклад механизма "смешивания" основного и возбужденных состояний магнитоактивного иона (B-член  $\Theta\Phi$  [3,4]) в результирующий  $\Theta\Phi$ . Однако для корректного сопоставления вкладов различных механизмов магнитооптической активности (МОА) необходима детальная информация об энергетическом спектре и симметрии волновых функций электронных состояний P3-иона  $Tb^{3+}$  в структуре ортоалюмината. Поэтому в данном случае большую актуальность приобретает изучение поляризационно-оптических, магнитных и магнитооптических явлений, чувствительных к особенностям электронной структуры РЗ-ионов в низкосимметричных кристаллах.

В настоящей работе исследованы магнитная восприимчивость  $\chi$ , ЭФ, спектры поглощения и люминесценции на монокристаллических образцах TbAlO<sub>3</sub>, выращенных из раствора в расплаве. Измерение магнитной восприим-

чивости  $\chi$  проводилось на вибрационном магнитометре в температурном интервале 80-300 К вдоль кристаллографических направлений [110] и [001] (ось c) ромбического кристалла TbAlO<sub>3</sub>. Спектры поглощения и люминесценции измерялись в линейно-поляризованном свете в области полосы поглощения  $^7F_6 \rightarrow {}^5D_4 \; (20\,000-20\,700\,\mathrm{cm}^{-1})$ при T=77 и  $300\,\mathrm{K}$  со спектральным разрешением не хуже  $1-2 \, \mathrm{cm}^{-1}$  при исследовании оптического поглощения и  $10-15\,\mathrm{cm}^{-1}$  — для спектров вторичного свечения. Поляризационно-оптические эксперименты проводились при распространении света вдоль направлений [010] (ocь b) и [001] (ocь c) кристалла  $TbAlO_3$ . Фарадеевское вращение вычислялось из температурных и спектральных зависимостей углов поворота большой оси эллипса поляризации светового излучения  $\Theta$ , измеренных при перемагничивании вдоль оси [110] магнитоактивного кристалла в диапазоне длин волн 440-750 nm и интервале температур 90-300 К. Во всех экспериментах ошибки измерений величин магнитной восприимчивости  $\chi$  не превышали  $\sim 2 - 3\%$ , углов фарадеевского вращения  $\sim 5-7\%$ . Точность установки осей кристалла была не хуже  $\sim 2 - 3\%$ .

## 1. Экспериментальные результаты и их обсуждение

 $1.1.\ B$  о с п р и и м ч и в о с т ь T b A  $1O_3$ . На рис. 1 приведены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости TbAlO $_3$  для кристаллографических направлений [110] и [001], а также даны для сравнения результаты магнитных измерений из работы [2]. Из рис. 1 хорошо видно, что температурная зависимость величины  $\chi_{[110]}$  весьма неплохо (в пределах ошибки измерений) согласуется с данными [2], в то время как для восприимчивости  $\chi_c$  соответствие с ними имеет более качественный характер в исследованном интервале температур.



**Рис. 1.** Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi$ , измеренной вдоль осей [110] и [001] ромбического кристалла TbAlO3: I — расчет  $\chi_{[110]}^{-1}$  по формуле (3);  $2-\chi_{[110]}^{-1}$ , экспериментальные данные настоящей работы;  $3-\bar{\chi}^{-1}$ , где  $\bar{\chi}=\frac{\chi_a+\chi_b}{2}$  ( $\chi_a$  и  $\chi_b$  — значения  $\chi$  вдоль осей a и b по данным [2]); 4 — расчет  $\chi_c^{-1}$  по формуле (2);  $5,6-\chi_c^{-1}$ , экспериментальные данные настоящей работы и [2] соответственно. На вставке — зависимости обратной постоянной Верде 1/V от температуры T. Постоянная Верде V определена на длине волны  $\lambda=506$  nm для кристаллографического направления [110].

На рис. 1 при низких температурах ( $T \leq 100 \, \text{K}$ ) максимальная магнитная восприимчивость TbAlO<sub>3</sub> наблюдается в плоскости ab, а восприимчивость вдоль оси c ( $\chi_c$ ) существенно меньше  $\chi_{[110]}$  и стремится с понижением температуры к постоянному пределу, свидетельствующему о ее ван-флековском происхождении (согласно данным [2]). С другой стороны, несмотря на резкое уменьшение величины восприимчивости  $\chi_{[110]}$ с возрастанием температуры, анизотропный характер магнитной восприимчивости TbAlO<sub>3</sub> сохраняется и в области высоких температур (рис. 1). Как установлено в [1], подобное поведение магнитной восприимчивости  $TbAlO_3$  (особенно при низких T [2,5]) свидетельствует о том, что основным состоянием иона  $\mathrm{Tb}^{3+}$  в КП является квазидублет, образованный двумя близко расположенными штарковскими синглетами (величина "щели"  $\leq 10\,{\rm cm}^{-1}$ ), волновые функции которых принадлежат к различным неприводимым представлениям точечной группы  $C_S$  (A и B) [1]. Поэтому ион  $\mathrm{Tb}^{3+}$  в  $\mathrm{TbAlO}_3$  при низких температурах рассматривается как "изинговский" с осью анизотропии — "изинговской" осью, лежащей в плоскости ab под углом  $\alpha \approx \pm 36^{\circ}$  к оси a кристалла (знаки  $(\pm)$  относятся к двум кристаллографически неэквивалентным позициям, различающимся ориентацией локальных осей). В этой области температур восприимчивость  $TbAlO_3$ , измеренная вдоль оси [110], может быть представлена, согласно [2], в следующем виде:

$$\chi_{[110]} = \frac{1}{2} \left( \chi_0^{(0)} + \chi_{V-F}^{(0)} \right)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{N\mu_B^2}{k} \left[ \frac{81}{T + \Theta_p} + \frac{13.5k}{\Delta_1} \right], \tag{1}$$

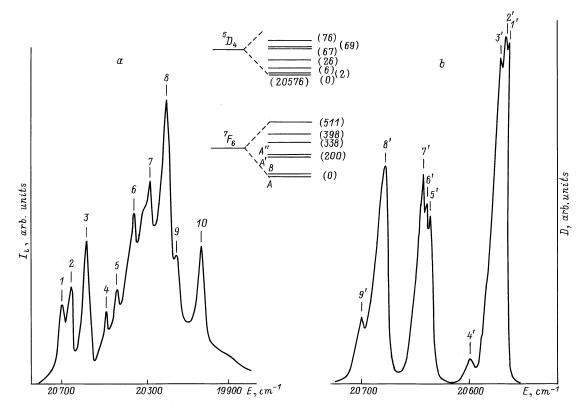
где N — число РЗ-ионов;  $\mu_B$  — магнетон Бора; k — постоянная Больцмана;  $\Theta_p \approx 5\,\mathrm{K}$  — парамагнитная температура Кюри, обусловленная  $R^{3+} - R^{3+}$ -взаимодействием;  $\Delta_1 pprox 200\,cm^{-1}$  — энергетический интервал между "смешивающимися" состояниями РЗ-иона Тb<sup>3+</sup> [2]. В формуле (1) вклад  $\chi_0^{(0)}$  — восприимчивость вдоль "изинговской" оси (продольная восприимчивость), соответствующая магнитному моменту, параллельному оси анизотропии:  $\mu_0 \approx 9\mu_B$  [2], слагаемое  $\chi^{(0)}_{V-F}$  — ван-флековский вклад при низких  $T.^1$  Если выбрать "изинговскую" ось в качестве оси z — локальной системы координат РЗ-иона (находящегося в одной из неэквивалентных позиций), а ось y — параллельной оси c кристалла, то волновые функции основного квазидублета, соответствующие максимальному магнитному моменту иона  $Tb^{3+}$  ( $\mu_0 \approx 9\mu_B$ ), запишутся в локальных осях

$$|A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|6, +6\rangle + |6, -6\rangle),$$

$$|B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|6, +6\rangle - |6, -6\rangle).$$

В то же время величину ван-флековской поправки к магнитному моменту иона  $Tb^{3+}$  при низких T нетрудно объяснить, предполагая, что в разложении волновой функции первого возбужденного состояния ("примешивающегося" к основному) со значительным весом ( $\sim$ 1) представлены "чистые"  $|J, \pm M_J\rangle$ -состояния типа  $|6, \pm 5\rangle$ . В выражении (1) множитель (1/2) появляется при суммировании (и последующем усреднении) по неэквивалентным позициям РЗ-ионов в структуре ортоалюмината, а верхний индекс (0) означает принадлежность к основному состоянию. При повышении температуры поведение магнитных свойств  $TbAlO_3$  существенно усложняется и помимо отмеченной выше анизотропии  $\chi$  обратные магнитные восприимчивости начинают нелинейно

 $<sup>^1</sup>$  Выбор оси [110] в наших измерениях продиктован тем, что при наложении магнитного поля H в этом направлении РЗ-ионы  $\mathrm{Tb}^{3+}$ , находящиеся в одной из групп неэквивалентных позиций, намагничиваются в линейном по полю приближении, так как их "изинговские" оси почти параллельны оси [110]. Для ионов  $\mathrm{Tb}^{3+}$ , находящихся в другой группе неэквивалентных мест, этого не происходит, так как их "изинговские" оси почти перпендикулярны полю H (и оси [110]) и их вклад в магнитный момент является ван-флековской поправкой к нему.



**Рис. 2.** Спектры люминесценции (a) и поглощения (b) ТbAlO<sub>3</sub>, измеренные при T=300 (a) и 78 K (b) в поляризованном свете  $(E \parallel a - \text{ оси, где } E - \text{ электрический вектор световой волны}). <math>a-\text{ вдоль оси } c$ , b- вдоль оси b кристалла. Энергии переходов указаны в таблице. На вставке — штарковская структура основного  $^7F_6$  и возбужденного  $^5D_4$  мультиплетов иона  $Tb^{3+}$  в  $TbAlO_3$ . В скобках указаны энергии штарковских подуровней  $(b-c)^7$ 0.

зависеть от T (рис. 1). В этом случае их температурный ход может быть объяснен значительным вкладом первого возбужденного состояния, расположенного при энергии  $\sim 200\,\mathrm{cm^{-1}}$  в спектре основного мультиплета  $^7F_6$  иона  $\mathrm{Tb^{3+}}$  в  $\mathrm{TbAlO_3}$  и термически заселяемого по мере повышения температуры T. Предположим, что это состояние представляет собой квазидублет, образованный возбужденными штарковскими синглетами, волновые функции которых преобразуются по двум однотипным неприводимым представлениям группы  $C_S$  (A' и A'') и могут быть записаны (в локальных осях  $\mathrm{P3-}$ иона)

$$egin{align} |A'
angle &\simeq rac{1}{\sqrt{2}}ig(e^{-i\Psi_1}|6,\ +5
angle - e^{i\Psi_1}|6,\ -5
angleig), \ |A''
angle &\simeq -rac{i}{\sqrt{2}}ig(e^{-i\Psi_2}|6,\ +4
angle - e^{i\Psi_2}|6,\ -4
angleig), \end{gathered}$$

где  $e^{i\Psi_1}$ ,  $e^{i\Psi_2}$  — фазовые множители, удовлетворяющие условию  $(\Psi_1 + \Psi_2) \approx \pi/2$ . Подобное возбужденное состояние приводит к тому, что магнитный момент, связанный с ним, направлен вдоль оси y (оси c) локальной системы координат иона, обнаруживая при этом "изинговское" поведение. Его величина близка к максимально возможной и составляет  $\mu_1 \approx 7\mu_B$ . Поэтому, если поле H направлено вдоль оси c кристалла, то происходит как "перемешивание" волновых функций состоя-

ний основного (A, B) и первого возбужденного (A', A'') квазидублетов, так и расщепление в поле H заселяемых при повышении температуры подуровней квазидублета (A', A''). Следовательно, выражение для поперечной восприимчивости  $\chi_c$ , справедливое в области высоких температур, имеет следующий вид:

$$\chi_c = \frac{N\mu_B^2}{k} \left[ \frac{13.5k}{\Delta_1} (\rho_0 - \rho_1) + \frac{49.5}{T} \rho_1 \right], \quad (2)$$

где  $\rho_0$  и  $\rho_1$  — больцмановские населенности состояний основного и первого возбужденного квазидублетов. В то же время магнитная восприимчивость  $\chi_{[110]}$  TbAlO<sub>3</sub> в широком интервале температур ( $T \geqslant 100 \, \mathrm{K}$ ) определяется соотношением, близким по форме к соотношению (1)

$$\chi_{[110]} = \frac{1}{2} N \mu_B^2 k \left[ \frac{81}{T + \Theta_p} \rho_0 + \frac{13.5k}{\Delta_1} (\rho_0 - \rho_1) \right]$$
$$= \frac{1}{2} (\chi_0 + \chi_{V-F}), \tag{3}$$

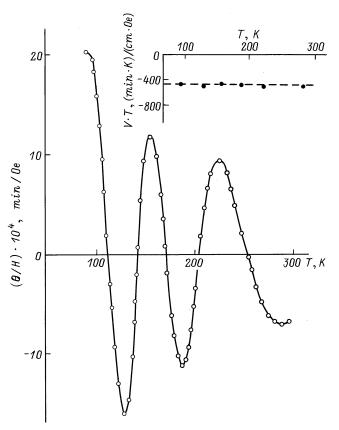
в котором вкладом первого возбужденного квазидублета (A',A'') можно пренебречь, так как его "изинговский" магнитный момент ориентирован параллельно оси c и состояния квазидублета (A',A'') не расщепляются во внешнем поле H, ориентированном в плоскости

Энергии переходов в TbAlO<sub>3</sub>

Люминесценция TbAlO <sub>3</sub>		Поглощение TbAlO <sub>3</sub>	
полоса	энергия перехода, $cm^{-1}$	полоса	энергия перехода, $cm^{-1}$
1	20699	1'	20575
2	20658	2'	20578.5
3	20588	3'	20582
4	20500	4′	20601
5	20456	5′	20642
6	20374	6'	20646.4
7	20296	7'	20651
8	20236	8′	20686.4
9	20176	9′	20702.2
10	20063		

симметрии КП — плоскости ав кристалла. Результаты расчетов температурной зависимости величины  $\chi_{[110]}$ , выполненные по формуле (3), приводятся на рис. 1, из которого видно, что в исследованном интервале температур 80-300 К экспериментальные и теоретические зависимости магнитной восприимчивости  $\chi_{[110]}$  хорошо согласуются друг с другом (в пределах погрешности опыта  $\sim 2 - 3\%$ ). Некоторые количественные отличия теоретически рассчитанных (по формуле (2)) и измеренных в настоящей работре (и в [2]) величин ванфлековской — поперечной восприимчивости  $\chi_c$  — в области температур  $T > 100 \, \mathrm{K}$  вполне могут быть связаны с тем обстоятельством, что при выводе соотношения (2) мы пренебрегли взаимодействием состояний первого возбужденного квазидублета ( $\sim 200\,\mathrm{cm}^{-1}$ ) с вышележащими штарковскими подуровнями основного мультиплета иона Tb<sup>3+</sup>. Предполагаемый выше характер штарковского расщепления в КП нижних подуровней основного мультиплета  ${}^7F_6$  иона  ${\rm Tb}^{3+}$  вполне однозначно подтверждается данными поляризационно-оптических исследований. На рис. 2 представлен спектр люминесценции P3-иона  $Tb^{3+}$  в  $TbAlO_3$ , записанный при  $T=300\,\mathrm{K}$ в линейно-поляризованном свете на излучательном 4f-4f-переходе  $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  (20000-20700 cm<sup>-1</sup>). Детальное сопоставление энергий характерных особенностей спектра вторичного свечения (см. таблицу) позволяет, с одной стороны, идентифицировать их с оптическими переходами, происходящими между штарковскими подуровнями основного и возбужденного мультиплетов иона  $Tb^{3+}$  в структуре ортоалюмината, а с другой воссоздать (хотя и частично) картину штарковского расщепления основного мультиплета  ${}^{7}F_{6}$  в КП симметрии  $C_S$  (вставка на рис. 2). Действительно, сравнение энергий полос: -1, -2, -3 и соответственно -4, -5, -6 показывает, что ближайшим к основному состоянию является уровень или группа уровней, расположенных на расстоянии  $\approx 200\,{\rm cm}^{-1}$  от него. Сопоставление энергий других полос друг с другом (например, -1 и -10 и т.д.) позволяет однозначно определить энергии вышележащих штарковских подуровней и установить, что общая величина кристаллического расщепления основного мультиплета  $^7F_6$  в TbAlO3 составляет  $\sim 500\,\mathrm{cm}^{-1}$  (вставка на рис. 2). Более того, достаточно высокая степень "изолированности" подуровней основного состояния (квазидублета) от вышележащих возбужденных состояний мультиплета  $^7F_6$  ( $\Delta_1 \approx 200\,\mathrm{cm}^{-1}$ ) позволила также установить из спектроскопических данных по энергиям пиков поляризованного оптического поглощения на переходе  $^7F_6 \to ^5D_4$  при  $T=78\,\mathrm{K}$  (см. таблицу) характер штарковского расщепления возбужденного мультиплета  $^5D_4$  основной  $^4f^8$  конфигурации иона  $^4f^8$  в структуре ортоалюмината (рис. 2).

 $1.2.\, \Im\, \varphi\, \varphi\, e\, \kappa\, \tau\, \Phi\, a\, p\, a\, g\, e\, g\, B\, T\, b\, A\, l\, O_{\,3}$ . Р3-соединения со структурой ортоалюмината в оптическом отношении представляют собой двухосные кристаллы, и при их исследовании возникает проблема изучения линейных магнитооптических эффектов ( $\Im \Phi\,$  и т.п.) на "фоне" большого естественного двупреломления ( $\Delta_n\sim 10^{-2}$ ) [5,6]. Поэтому измеряемые зависимости углов поворота большой оси эллипса поляризации  $\Theta$  в  $TbAlO_3$  от длины волны  $\lambda$ , толщины кристалла l (а также и темпера-



**Рис. 3.** Температурная зависимость угла поворота большой оси эллипса поляризации  $\Theta$  в TbAlO<sub>3</sub> на длине волны  $\lambda=506$  nm. На вставке — зависимость  $V\cdot T$  от температуры на длине волны  $\lambda=506$  nm для оси [110].

туры  $T^2$  (рис. 3)) имеют осциллирующий характер, причем амплитуда осцилляций пропорциональна углу фарадеевского вращения  $\alpha_F$ , а их период — величине естественного двупреломления  $\Delta_n$  [6,7]. Восстанавливая из температурных (рис. 3) и спектральных зависимостей углов  $\Theta$ , измеренных вдоль оси [110], аналогичные зависимости для углов фарадеевского вращения (по методике работы [5]), нетрудно найти постоянную Верде Vортоалюмината TbAlO<sub>3</sub>. Анализ спектрального хода постоянной Верде V в ТbAlO $_3$  показал, что он с хорошей степенью точности аппроксимируется частотной зависимостью:  $V \sim \omega^2/(\omega_0^2 - \omega^2)$ , где  $\omega$  — световая частота,  $\omega_0 = 99 \cdot 10^{14} \, \mathrm{s}^{-1}$ — "эффективная" частота разрешенных (по спину и по четности) электродипольных переходов 4f - 5d в ионах  $Tb^{3+}$  в структуре ортоалюмината. В то же время исследования температурной зависимости ЭФ в TbAlO<sub>3</sub> вдоль оси [110] в температурном интервале 90–300 К привели к неожиданному результату. Из рис. 1 следует, что в отличие от обратной восприимчивости  $\chi^{-1}$  зависимость обратной постоянной Верде 1/V от температуры T на длине волны  $\lambda = 506\,\mathrm{nm}$  оказывается линейной (в пределах ошибки эксперимента ~ 7%). Наряду с постоянством произведения  $V \cdot T$  в исследованном интервале температур отмеченная особенность поведения ЭФ свидетельствует о том, что константа Верде V в первом приближении меняется обратно пропорционально температуре (вставка на рис. 3). ким образом, постоянная Верде  $V_{[110]}$  РЗ-ортоалюмината ТbAlO<sub>3</sub> в направлении оси [110] оказывается связанной с обратной температурой ( $V \sim 1/T$ ), что существенно отличается от зависимости ( $V \sim \chi$ ), обнаруженной в [5] при исследовании ЭФ вдоль оси *а* кристалла TbAlO<sub>3</sub>. При этом отсутствие наклона температурной зависимости  $V \cdot T$  (рис. 3), по-видимому, обусловлено очевидной малостью вклада температурно-независимого (либо слабо зависящего от температуры T) механизма ванфлековского "смешивания" (В-член ЭФ [3]) в фарадеевское вращение TbAlO<sub>3</sub>, измеренного вдоль оси [110].<sup>3</sup> Это может быть вызвано следующими причинами. Как известно [8,9], зависящий от T вклад в магнитооптическую активность некрамерсовского РЗ-иона (Tb<sup>3+</sup>,  ${\rm Ho^{3+}}$  и т.д.), энергетический спектр которого состоит из полностью вырожденных штарковских подуровнейсинглетов, может возникнуть лишь при учете (по теории возмущения) эффекта "смешивания" во внешнем магнитном поле Н близко расположенных синглетов основного состояния — квазидублета. В этом случае выражение для C-члена  $\Theta\Phi$  может быть записано [8]

$$\alpha_F^C = \frac{2\pi N}{c\bar{n}\hbar} \left(\frac{\bar{n}^2 + 2}{3}\right)^2 \omega^2 H \frac{1}{2} \times \sum_{a,b,j,r} \frac{\text{Im}\left[\langle a'|\hat{\mu}_z|b'\rangle\left(\langle b'|\hat{P}_x|j\rangle\langle j|\hat{P}_y|a'\rangle - \langle b'|\hat{P}_y|j\rangle\langle j|\hat{P}_x|a'\rangle\right)\right]}{kT(\omega_{0j}^2 - \omega^2)}, \quad (4)$$

где r=1,2 — индекс неэквивалентной позиции;  $\hat{P}_x$  и  $\hat{P}_y$  — соответствующие компоненты дипольного момента РЗ-иона, находящегося в r-м узле (позиции);  $\hat{\mu}_z$  — оператор z-проекции магнитного момента;  $|a^r\rangle$ ,  $|b^r\rangle$  — волновые функции подуровней квазидублета,  $|j\rangle$  — волновая функция возбужденного синглета, на который происходит оптический переход с частотой  $\omega_{0j}$ ;  $\bar{n}$  — средний показатель преломления среды. В этом же приближении выражение для температурнонезависимого B-члена ЭФ, обусловленного "примешиванием" первого возбужденного состояния основного мультиплета к основному (квазидублету) во внешнем поле H, запишется, согласно [10],

$$\alpha_F^B = \frac{4\pi N}{c\bar{n}\hbar} \left(\frac{\bar{n}^2 + 2}{3}\right)^2 \frac{\omega^2 H}{\Delta_1} \frac{1}{2} \times \sum_{a,b,j,r} \frac{\text{Im}\left[\langle a^r | \hat{\mu}_y | d^r \rangle \left(\langle a^r | \hat{P}_x | j \rangle \langle j | \hat{P}_x | d^r \rangle - \langle a^r | \hat{P}_x | j \rangle \langle j | \hat{P}_z | d^r \rangle\right)\right]}{(\omega_{0_j}^2 - \omega^2)}, \quad (5)$$

где  $|a^r\rangle$ ,  $|d^r\rangle$  — волновые функции основного и возбужденного состояний основного мультиплета РЗ-иона;  $\hat{\mu}_{v}$  — оператор *у*-проекции магнитного момента. Пренебрегая расщеплением уровней (приближение Джадда-Офельта) при суммировании формул (4) и (5) по возбужденным состояниям  $|j\rangle$ , принадлежащим смешанной возбужденной  $4f^{n-1}5d$  конфигурации РЗ-иона, усредним полученные выражения по кристаллографическинеэквивалентным позициям иона в структуре ортоалюмината. В рамках такой модели нетрудно убедиться, что константы Верде V РЗ-ортоалюмината вдоль осей а, b и с кристалла пропорциональны соответствующим магнитным восприимчивостям. Действительно, расчет постоянной Верде  $V_a$  (вдоль оси a) в ТbAlO<sub>3</sub> показал, что в широком интервале температур она может быть описана следующим выражением:

$$V_a = \left(\frac{2 - g_0}{g_0}\right) A \chi_a \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2},\tag{6}$$

где  $\chi_a = (\chi_0 \cos^2 \alpha_0 + \chi_{V-F} \sin^2 \alpha_0)$  — магнитная восприимчивость TbAlO<sub>3</sub> вдоль оси a (см. также формулу (3)); A — постоянная, пропорциональная силе осциллятора f разрешенного оптического перехода со средней частотой  $\omega_0$ . Однако при ориентации внешнего поля H вдоль оси [110] для P3-ионов Tb<sup>3+</sup>, находящихся в одной из неэквивалентных позиций в структуре ортоалюмината, локальная ось z (а для другой — ось x) почти совпадает по направлению с направлением распространения поперечной световой волны:  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{H}$ , где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор.

 $<sup>^2</sup>$  В случае, если двупреломление в кристалле зависит от температуры. Величина  $\Delta_n$  на длине волны  $\lambda\approx 500\,\mathrm{nm}$  составляет  $1.8\cdot 10^{-2}$  при  $T=300\,\mathrm{K}.$ 

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Отсутствие наклона зависимости  $V \cdot T$  также указывает и на пренебрежимо малый вклад в ЭФ "диамагнитного" (*A*-член ЭФ [3]) механизма МОА, обусловленного расщеплением во внешнем поле *H* возбужденных состояний РЗ-ионов Tb<sup>3+</sup> в TbAlO<sub>3</sub> (см. также [5]).

В этом случае z-компонента дипольного момента иона и связанные с ней матричные элементы:  $\langle a|\hat{P}_z|j\rangle$  (и  $\langle j|\hat{P}_z|d\rangle$ ) в формуле (5) будут близки к нулю, вследствие чего температурная зависимость константы Верде  $V_{[110]}$  в ТbAlO3 будет определяться только продольной восприимчивостью  $\chi_0$ . Как видно из выражения (3), слагаемое  $\chi_0$ , вообще говоря, пропорционально обратной температуре 1/T в интервале 90–300 K, что по крайней мере на качественном уровне согласуется с результатами магнитооптических экспериментов, приводимых на рис. 1, 3.

## Список литературы

- [1] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. Наука, М. (1985). 296 с.
- [2] L. Holmes, R. Sherwood, L.G. Van Vitert. J. Appl. Phys. 39, 2, 1373 (1968).
- [3] A.D. Buckingham, P.J. Stephens. Ann. Phys. Chem. **17**, 399 (1966).
- [4] У.В. Валиев, А.И. Попов, Б.Ю. Соколов. Оптика и спектроскопия **61**, *5*, 1156 (1986).
- [5] У.В. Валиев, А.А. Клочков, М.М. Лукина, М.М. Турганов. Оптика и спектроскопия **63**, *3*, 543 (1987).
- [6] Р.В. Писарев. В сб.: Физика магнитных диэлектриков / Под ред. Г.А. Смоленского. Наука, Л. (1974). С. 356.
- [7] М.В. Четкин, Ю.И. Щербаков. ФТТ 11, 6, 1620 (1969).
- [8] P.J. Stephens. Adv. Chem. Phys. 35, 197 (1976).
- [9] У.В. Валиев, Б.Ю. Соколов, Ж.Ш. Сиранов. Оптика и спектроскопия 84, 3, 477 (1998).
- [10] П.Н. Шатц, А.Д. Мак-Каффри. Успехи химии **40**, *9*, 1698 (1971).