

## Взаимное и невзаимное магнитное линейное двупреломление в полупроводнике $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

© Б.Б. Кричевцов, Х.-Ю. Вебер\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Университет Дортмунда,  
44221 Дортмунд, Германия

(Поступила в Редакцию 29 июля 2003 г.)

В кубическом магнитном полупроводнике  $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> исследованы спектральные зависимости квадратичного по магнитному полю эффекта Коттона–Мутона (ЭКМ), линейного по магнитному полю невзаимного двупреломления (НД) и эффекта Фарадея (ЭФ). ЭКМ и НД в отличие от ЭФ в этом кристалле анизотропны, причем характер анизотропии зависит от энергии фотона. Зависимость дисперсии ЭКМ и НД от направления магнитного поля  $B$  свидетельствует о вкладе различных электронных переходов и различных механизмов в эти явления. Показано, что в области прозрачности резонансные вклады в ЭКМ и НД связаны с электронными переходами, расположенными за краем зоны ( $E_g = 2.8$  eV) в области  $E \cong 3.4$  eV, которые могут быть интерпретированы как переходы из локализованного основного состояния иона Dy<sup>3+</sup> в состояния, образованные в результате смешивания зонных и  $4f^{N-1} 5d$ -состояний иона диспрозия. Характер анизотропии ЭКМ в области прозрачности и в области локального электронного перехода  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$  между состояниями незаполненной  $4f$ -оболочки иона Dy<sup>3+</sup> свидетельствует о присутствии сильной аксиальной компоненты кристаллического поля, действующего на редкоземельный ион.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований — DFG (проект № 02-02-04003).

Полупроводники редких земель  $\gamma$ -Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, где Ln<sup>3+</sup> — трехвалентный редкоземельный ион, кристаллизуются в кубической нецентросимметричной решетке, описываемой точечным классом  $T_d$ , и являются магнитными полупроводниками с шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 3$  eV. Присутствие в структуре иона редкой земли Ln<sup>3+</sup> с незаполненной  $4f$ -оболочкой обуславливает парамагнетизм этих соединений, ярко проявляющийся в  $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> вследствие большой величины магнитного момента ( $m = 10.6\mu_B$ ) иона Dy<sup>3+</sup>. Интерес к исследованию полупроводников определяется, с одной стороны, присутствием в их электронной структуре зонных состояний, в образовании которых участвуют  $3p$ -состояния серы (валентная зона), а также  $5d$ - и  $6s$ -состояния Ln (зона проводимости), и локализованных электронных состояний  $4f^N$ -оболочки иона Ln<sup>3+</sup>, ответственных за магнитные свойства этих кристаллов, а с другой — особенностями их кристаллической структуры. Необходимым элементом структуры полупроводников является наличие вакансий ионов Ln<sup>3+</sup>. Вакансии (V) случайным образом распределены по решетке так, что из 12 возможных позиций в элементарной ячейке занятыми оказываются только  $10^{2/3}$ , поэтому реальная формула полупроводников имеет вид Ln<sub>3-x</sub>V<sub>x</sub>S<sub>4</sub> ( $x = 1/3$ ). Наличие вакансий оказывается принципиальным условием существования широкой запрещенной зоны  $\gamma$ -Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, поскольку полное заполнение всех позиций ионами Ln<sup>3+</sup> приводит к появлению металлического характера проводимости.

Электронная структура, магнитные, оптические и электрические свойства полупроводников, в частности  $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, исследовались в ряде работ, результаты которых отражены в обзорах [1,2]. Оптическими метода-

ми в этом кристалле исследованы спектры поглощения и отражения, а также спектральные зависимости линейного электрооптического эффекта (ЭОЭ), фотопроводимости (ФП) и фотовольтаического эффекта (ФВЭ) [3–8]. Магнитооптические свойства  $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> исследованы в работах [9–14]. В области прозрачности в этом кристалле наблюдается большой по величине эффект Фарадея (ЭФ) ( $\sim 500$  deg/cmT), дисперсия которого описывается эффективным осциллятором с резонансной энергией  $E_{\text{эф}} \approx 3.8$  eV, заметно превышающей ширину запрещенной зоны  $E_g = 2.8$  eV. Исследования полярного эффекта Керра (ЭК) в области фундаментального поглощения  $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> показали присутствие двух полос парамагнитного типа с энергиями  $E_{\text{эф}} = 3.4, 3.8$  eV и диамагнитной полосы с энергией  $E_{\text{эф}} = 6.2$  eV [12,13]. На основе анализа энергий эффективных осцилляторов в различных полупроводниках, а также диэлектрических кристаллах и стеклах, содержащих редкоземельные ионы, в [10–13] было высказано предположение о том, что оптические переходы, ответственные за ЭФ в  $\gamma$ -Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, происходят из основного состояния иона Ln<sup>3+</sup> в возбужденные состояния, которые возникают в результате смешивания  $4f^{N-1} 5d$ -состояний ионов Ln<sup>3+</sup> и электронных состояний зоны проводимости. Это предположение, насколько нам известно, не нашло до настоящего времени экспериментального подтверждения. Тем не менее можно было ожидать, что обусловленные такими переходами магнитооптические явления второго порядка, например, квадратичные по магнитному полю или билинейные по магнитному полю и волновому вектору света, могут проявлять свойства, характерные как для локальных, так и нелокальных (межзонных) оптических переходов.

До последнего времени исследование оптических свойств полупроводников сульфидов ограничивалось изучением явлений, описываемых тензорами второго (поглощение и отражение света, ФП) и третьего рангов (ЭФ, ЭК, ЭОЭ, ФГЭ), имеющими в кристаллах симметрии  $T_d$  только один независимый параметр. Недавно было показано, что в полупроводниках сульфидов, в частности в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ , на длине волны  $\lambda = 633 \text{ nm}$  наблюдается магнитное линейное дупреломление (МЛД), которое является линейной комбинацией двух вкладов: квадратичного по магнитному полю взаимного эффекта Коттона–Мутона (ЭКМ) и линейного по магнитному полю невзаимного дупреломления (НД), обусловленного проявлением магнитоиндуцированной пространственной дисперсии [15]. Эти явления описываются тензорами четвертого ранга (поляризуемым в случае ЭКМ и аксиальным в случае НД), имеющими в классе  $T_d$  два независимых параметра. В кубических кристаллах ЭКМ и НД анизотропны, т.е. их величина зависит от направления магнитного поля  $\mathbf{B}$  и волнового вектора света  $\mathbf{k}$  относительно кристаллографических осей.

Исследование анизотропных магнитооптических явлений в кристаллах, содержащих редкоземельные элементы, проводилось до настоящего времени в основном в парамагнитных и магнитоупорядоченных диэлектриках [16–18]. Изучение этих явлений в редкоземельных полупроводниках может дать новые сведения об электронной структуре этих кристаллов, поэтому целью работы явилось изучение полевых, угловых и спектральных зависимостей ЭКМ и НД в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ . Интересным представлялось также сравнение спектрального поведения этих явлений с аналогичными явлениями в магнитных проводниках семейства  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , содержащих  $3d$ -ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , случайным образом распределенные по решетке. Структура этих материалов также относится к точечному классу  $T_d$ , а магнитооптические явления в области прозрачности определяются межзонными оптическими переходами [19,20].

## 1. Методика

Измерения МЛД проводились по методике, описанной в [19,20]. Измерялись углы поворотов плоскости поляризации  $\varphi$  света, прошедшего через кристалл, помещенный в магнитное поле  $\mathbf{B}$  (величиной до 0.5 Т), ориентированное перпендикулярно направлению света  $\mathbf{k}$ , и перестраиваемую четвертьволновую пластинку. Модуляция азимута поляризации света после пластинки  $\lambda/4$  осуществлялась фарадеевским модулятором. В качестве источника света использовались перестраиваемый титан-сапфировый лазер, работающий в диапазоне длин волн  $\Delta\lambda = 700\text{--}900 \text{ nm}$ , аргоновый лазер  $\lambda = 488 \text{ nm}$ , гелий-неоновый лазер  $\lambda = 633 \text{ nm}$  и лазерный диод  $\lambda = 670 \text{ nm}$ . Измерения проводились в геометриях  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$  и  $\mathbf{E45B}$ , что позволяло определять разность показателей преломления света  $\Delta n$  для нормальных мод, ориентированных под

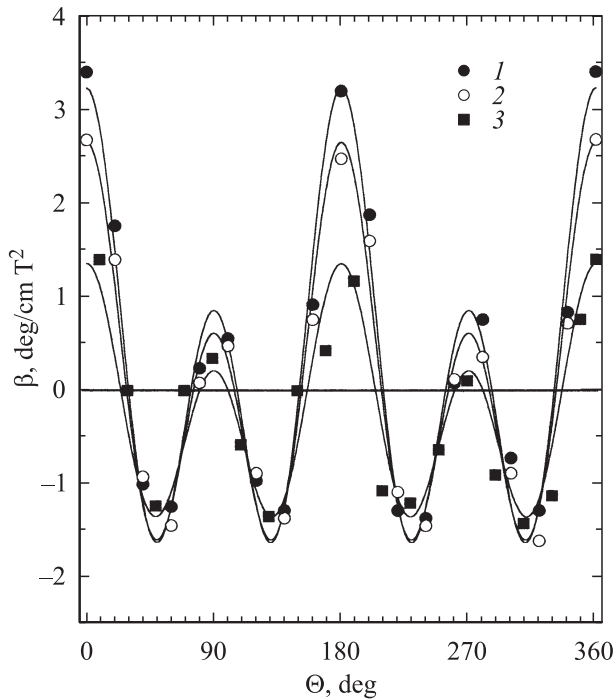
углом  $\pm 45^\circ$  по отношению к направлению магнитного поля, а также параллельно и перпендикулярно направлению  $\mathbf{B}$ . Для исключения влияния фотохромного эффекта интенсивность лазерного луча ослаблялась с помощью фильтров. Величина измеряемых поворотов плоскости поляризации не зависела от интенсивности света. Чувствительность измерений поворотов плоскости поляризации была порядка  $10''$ . При измерениях угловых зависимостей МЛД кристалл поворачивался вокруг оси, совпадающей с направлением  $\mathbf{k}$ , в пределах  $\Theta = (0\text{--}360)^\circ$  с точностью  $\approx 2^\circ$ . Для разделения квадратичного и линейного по магнитному полю вкладов в МЛД при каждом значении азимута образца  $\Theta$  измерялось вращение плоскости поляризации  $\varphi$  при значениях магнитного поля  $B = 0$  и  $\pm 0.5 \text{ T}$ . Величина линейного по магнитному полю НД  $\alpha$  [deg/cm T] определялась по формуле  $\alpha = [\varphi(+B) - \varphi(-B)]/2Bd$ , где  $d$  — толщина образца, а квадратичного по магнитному полю ЭКМ  $\beta$  [deg/cm T<sup>2</sup>] — по формуле  $\beta = \{[\varphi(+B) + \varphi(-B)]/2 - \varphi(0)\}/B^2d$ . При измерениях ЭФ магнитное поле было ориентировано вдоль направления распространения света  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k}$ .

Монокристаллы  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  вырезались в плоскости типа (110) в виде пластинок толщиной порядка (0.5–1) мм и площадью граней 2·3 мм. Ориентация кристаллов проводилась рентгенографически по измерению лауэграмм. Отклонение плоскости поверхности образцов от плоскости (110) составляло не более  $3^\circ$ . Лауэграммы снимались от различных частей образцов, с тем чтобы избежать возможного проявления сростков и блоков. Полировка образцов проводилась алмазными порошками с минимальным размером зерна порядка 0.5 м.

## 2. Результаты

На рис. 1 представлены угловые зависимости ЭКМ  $\beta(\Theta)$ , где  $\Theta$  — угол между направлением магнитного поля и осью [001], в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ , полученные в геометрии  $\mathbf{E45B}$  на различных длинах волн. Во всем исследованном спектральном диапазоне ЭКМ обладает сильной анизотропией, характерной чертой которой является смена знака эффекта при изменении направления магнитного поля от  $\mathbf{B} \parallel [001]$  к  $\mathbf{B} \parallel [111]$ . Зависимости  $\beta(\Theta)$  описываются комбинацией гармоник нулевого, второго и четвертого порядков по углу  $\Theta$ .

Как известно, ЭКМ описывается поляризуемым тензором четвертого ранга  $\rho_{\{ij\}\{kl\}}$ , симметричным по двум парам индексов, который связывает изменения оптической индикатрисы  $\Delta B_{ij}$  с компонентами магнитного поля:  $\Delta B_{ij} = \rho_{ijkl} B_k B_l$ . В кубических кристаллах класса  $T_d$  ЭКМ описывается компонентами  $(\rho_{11} - \rho_{12})$  и  $\rho_{44}$  [16,21]. При ориентации магнитного поля в плоскости (110) вдоль осей [001] ( $\beta_{001}$ ,  $\Theta = 0$ ) и [111] ( $\beta_{111}$ ,  $\Theta = 55^\circ$ ) и распространении света в направлении, перпендикулярном этой плоскости, выражения для  $\beta$



**Рис. 1.** Угловые зависимости ЭКМ в  $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в геометрии E45B при  $\mathbf{k} \parallel [110]$  при различных энергиях фотонов  $E$ , eV: 1 — 2.54, 2 — 2.41, 3 — 1.85.

имеют вид

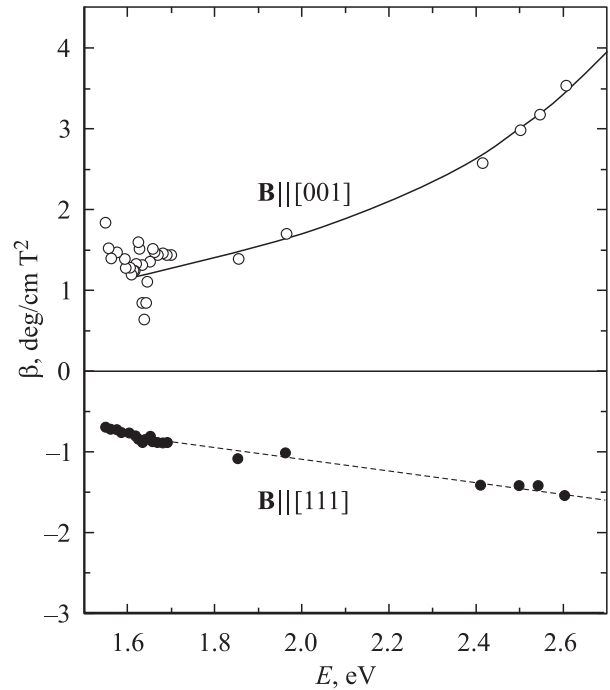
$$\beta_{001} = -\pi(1/2)n^3(\rho_{11} - \rho_{12})/\lambda, \quad (1)$$

$$\beta_{111} = -\pi n^3 \rho_{44}/\lambda. \quad (2)$$

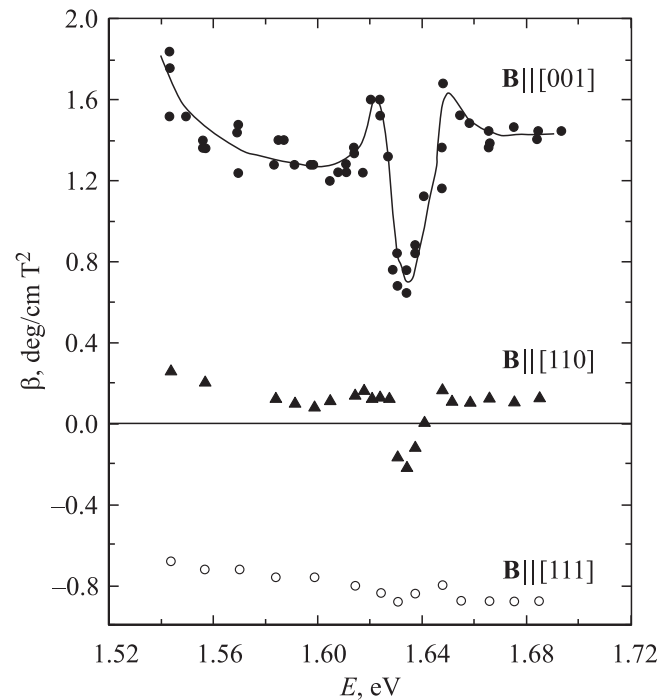
При направлении магнитного поля вдоль оси [110] величина ЭКМ равна полусумме  $\beta_{001}$  и  $\beta_{111}$  (правило четных эффектов). Как видно из рис. 1, зависимости  $\beta(\Theta)$  удовлетворяют этому требованию, что свидетельствует о том, что присутствие большого числа вакансий не нарушает кубической симметрии кристалла. Параметры  $(\rho_{11} - \rho_{12})$  и  $\rho_{44}$  в  $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> имеют разный знак и по-разному зависят от длины волны света.

На рис. 2 представлены спектральные зависимости  $\beta_{001}$  и  $\beta_{111}$  в  $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. При увеличении энергии фотона абсолютные значения  $\beta_{001}$  и  $\beta_{111}$  возрастают с энергией фотона  $E$ , однако, дисперсии этих величин существенно различаются. Величина  $\beta_{111}$  линейно растет с увеличением  $E$ , что свидетельствует о независимости двупреломления  $\Delta n_{111}$  от энергии фотона (так как  $\beta \sim E\Delta n$ ). В отличие от этого  $\beta_{001}$  резонансно возрастает с увеличением  $E$ . При  $E \cong 1.6$  eV на спектральной зависимости  $\beta_{001}$  вида особенность в области относительно узкой полосы поглощения, связанной с внутриконфигурационным оптическим переходом в ионе Dy<sup>3+</sup>  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$  [4] (рис. 3). Дисперсия ЭКМ в области перехода описывается второй производной от формы полосы поглощения. На спектральной зависимости  $\beta_{011}$  эта особенность выражена слабее, а на зависимости  $\beta_{111}$  она практически не проявляется.

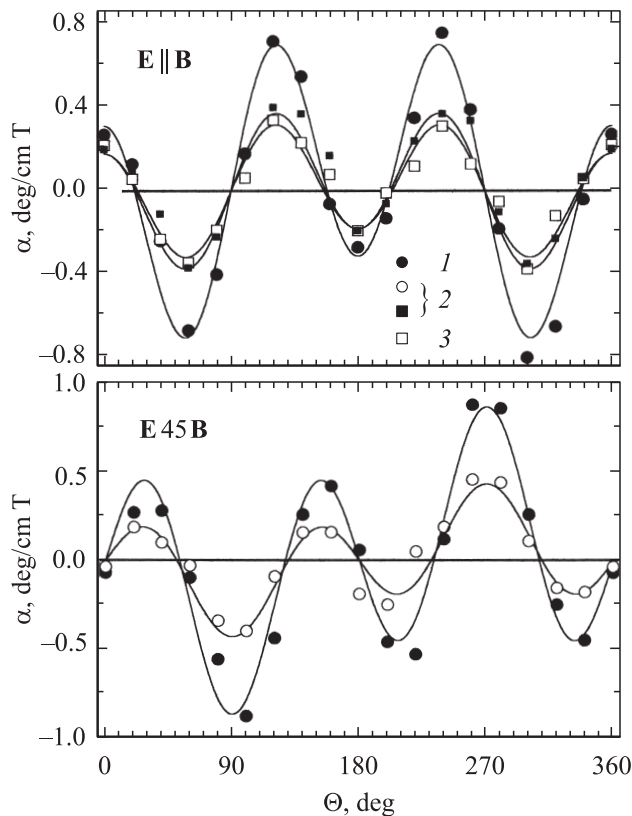
На рис. 4 представлены угловые зависимости НД  $\alpha(\Theta)$  в геометриях E || B и E45B. НД описывается аксиальным тензором четвертого ранга  $\gamma_{\{ij\}kl}$ , симметричным по од-



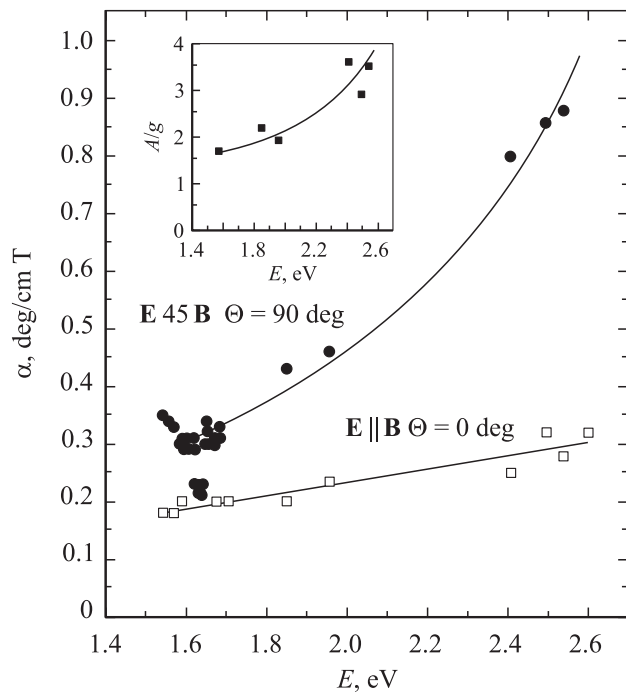
**Рис. 2.** Спектральные зависимости ЭКМ в  $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при  $\mathbf{k} \parallel [1\bar{1}0]$ . Сплошная линия соответствует расчету в одноосцилляторной модели с  $E_{\text{eff}} = 3.4$  eV, штриховая линия — линейная аппроксимация.



**Рис. 3.** Спектральные зависимости ЭКМ при  $\mathbf{k} \parallel [1\bar{1}0]$  при различных направлениях магнитного поля в области перехода  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$  в ионе Dy<sup>3+</sup>.



**Рис. 4.** Угловые зависимости НД в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  в геометриях **E45B** и **E || B** при различных энергиях фотона.  $E$ , eV: 1 — 2.54, 2 — 1.85, 3 — 1.7.



**Рис. 5.** Спектральные зависимости НД в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  в геометрии **E45B** при **B || [011]** и в геометрии **E || B** при **B || [001]**. На вставке показана спектральная зависимость отношения параметров  $A/g$ .

ной паре индексов [22,23]. Тензор  $\gamma_{ijkl}$  определяет вклад членов, билинейных по магнитному полю **B** и волновому вектору света **k**, в тензор диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{B}, \mathbf{k}) = \gamma_{ijkl}B_k k_l$  и описывает оптические явления магнитоиндуцированной пространственной дисперсии. В кристаллах симметрии  $T_d$  тензор  $\gamma_{ijkl}$  имеет два независимых параметра  $A$  и  $g$ . В соответствии с феноменологическим рассмотрением [19,20] зависимости  $\alpha(\Theta)$  в плоскости  $(1\bar{1}0)$  описываются комбинацией гармоник первого и третьего порядков. Как видно на рис. 4, угловые зависимости  $\alpha(\Theta)$  в геометрии **E || B** хорошо описываются комбинацией  $A_1 \cos \Theta + B_1 \cos 3\Theta$ , а в геометрии **E45B** — комбинацией  $A_2 \sin \Theta + B_2 \sin 3\Theta$  на различных длинах волн.

На рис. 5 представлены спектральные зависимости НД в геометрии **E45B** при  $\Theta = 90^\circ$  (**B || [011]**) —  $\alpha_{011}$  и в геометрии **E || B** при  $\Theta = 0^\circ$  (**B || [001]**) —  $\alpha_{001}$ . В первом случае величина НД определяется комбинацией параметров  $A$  и  $g$

$$\alpha_{011} = \pi(3A + 2g)k/4n\lambda, \quad (3)$$

а во втором — только параметром  $g$

$$\alpha_{001} = \pi gk/n\lambda. \quad (4)$$

Как видно на рис. 5,  $\alpha_{001}$  и, следовательно, параметр  $g$  слабо зависят от энергии фотона в области  $\Delta E = (1.4\text{--}2.6)$  eV. В отличие от этого  $\alpha_{011}$  резонансно увеличивается с ростом  $E$ , что свидетельствует о сильной дисперсии параметра  $A$ .

Величина и дисперсия ЭФ в наших образцах  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  согласуется с результатами работ [9–14].

### 3. Обсуждение результатов

ЭКМ в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  во всем исследованном спектральном диапазоне характеризуется очень сильной анизотропией (рис. 1, 2). Это проявляется в том, что параметры  $(\rho_{11} - \rho_{22})$  и  $\rho_{44}$  близки по величине, но имеют разный знак. Более того, спектральные зависимости этих параметров существенно различаются. Наличие резонансного увеличения  $(\rho_{11} - \rho_{22})$  с ростом  $E$  и отсутствие его у параметра  $\rho_{44}$  свидетельствует о вкладах в ЭКМ различных по энергии электронных переходов, либо о проявлении принципиально различных механизмов ЭКМ. Дисперсия  $\beta_{001}$ , а также  $\beta_{111}$ , как и в случае ЭФ [9–14], не описывается обычной для полупроводников зависимостью  $\beta \sim E(E_g - E)^{-\tau}$  [24], которая характеризуется быстрым возрастанием ЭКМ при приближении к краю зоны ( $E_g = 2.8$  eV). Данное обстоятельство указывает на то, что ЭКМ в магнитном полупроводнике  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  не связан непосредственно с проявлением межзонных переходов. Удовлетворительное описание дисперсии  $\beta_{001}$  получается при использовании одноосцилляторной модели

$$\beta_{001} = RE/(E_{\text{эф}}^2 - E^2) \quad (5)$$

при значении  $E_{\text{эф}} = 3.4$  eV ( $R$  — параметр, не зависящий от энергии фотона). Погрешность определения  $E_{\text{эф}}$  при

такой аппроксимации составляет всего 5%. Результаты расчета приведены на рис. 2 сплошной линией. Таким образом, электронный переход при  $E = 3.4 \text{ eV}$ , который проявляется в спектрах ЭК [12,13], а также в спектре отражения  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  [5,6], является ответственным за ту часть ЭКМ в области прозрачности, которая описывается параметром  $(\rho_{11} - \rho_{22})$ . Если бы этот переход вносил вклад в параметр  $\rho_{44}$ , дисперсия этого параметра также имела бы резонансный характер, что не наблюдается в эксперименте. Слабая дисперсия  $\beta_{111}$  и соответственно параметра  $\rho_{44}$ , очевидно, связана с проявлением более высокоэнергетических переходов, энергия которых  $E_{\text{eff}}$  много больше, чем  $E = 3.4 \text{ eV}$ . Как видно из (5), при  $E_{\text{eff}} \gg E$  величина  $\Delta n$  должна слабо зависеть от энергии фотона  $E$ , а следовательно, величина  $\beta$  линейно уменьшается с понижением  $E$ .

Рассмотрим анизотропию ЭКМ в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  в рамках феноменологической „аксиальной модели“, рассмотренной в [25]. В этой модели предполагается, что энергия взаимодействия  $\delta W_i$  света с парамагнитным ионом, находящимся в определенной позиции  $i$  в кристалле, содержит члены

$$\delta W_i = \xi (\mathbf{E} \mathbf{u}_i)^2 (\mathbf{B} \mathbf{u}_i)^2, \quad (6)$$

где  $\mathbf{E}$  — поляризация света,  $\mathbf{u}_i$  — единичный вектор, характеризующий направление аксиальной компоненты кристаллического поля в локальной позиции  $i$ . Доминирующий вклад членов (6) в энергию взаимодействия света с кристаллом возможен при условии сильной поляризации оптических переходов (дипольные моменты переходов параллельны  $\mathbf{u}_i$  или находятся в плоскости, перпендикулярной  $\mathbf{u}_i$ ) и сильной зависимости расщепления основного и возбужденного состояний парамагнитного иона от взаимной ориентации магнитного поля  $\mathbf{B}$  и направления  $\mathbf{u}_i$ . Отметим, что такое поведение „изинговского“ типа характерно для иона  $\text{Dy}^{3+}$ , находящегося в низкосимметричных позициях. Оно проявляется в сильной анизотропии  $g$ -фактора основного и возбужденных состояний [26] и свидетельствует о присутствии сильной аксиальной компоненты кристаллического поля в позициях, занимаемых ионом  $\text{Dy}^{3+}$ .

После суммирования  $\delta W_i$  по всем позициям  $i$  кубической элементарной ячейки „аксиальная модель“ предсказывает строго определенную анизотропию квадратичных магнитооптических явлений для выбранного направления вектора  $\mathbf{u}_i$ . При  $\mathbf{u}_i \parallel \{001\}$  ЭКМ описывается только параметром  $(\rho_{11} - \rho_{12})$ , а при  $\mathbf{u}_i \parallel \{111\}$  — только параметром  $\rho_{44}$ . Анизотропия ЭКМ, обусловленного переходом при  $E = 3.4 \text{ eV}$ , соответствует в такой модели направлению  $\mathbf{u}_i$  в локальных позициях иона  $\text{Dy}^{3+}$  вдоль кристаллографических осей четвертого порядка. Как показал эксперимент, точно такую же анизотропию ( $\beta_{001} \neq 0, \beta_{111} = 0$ ) имеет ЭКМ, обусловленный локальным электронным переходом  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$  (рис. 3). В структуре полуторных сульфидов (решетка типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) ионы  $\text{Ln}^{3+}$  занимают позиции внутри восьмивершинников, образованных ионами серы, симметрия которых

относится к точечному классу  $S_4$  [27]. Направления аксиальной компоненты кристаллического поля в различных позициях парамагнитного иона в такой структуре совпадают с кристаллическими осями четвертого порядка ( $S_4$ ), что согласуется с предсказанием „аксиальной модели“.

ЭКМ, наблюдающийся при  $\mathbf{B} \parallel [111]$  ( $\beta_{111}$ ), с позиций „аксиальной модели“, наоборот, соответствует направлению аксиальных искажений  $\mathbf{u}_i$  вдоль осей типа  $[111]$ . Существование таких искажений возможно, если учесть присутствие в структуре большого числа вакансий, т.е. пустых восьмивершинников, которые могут искажать кристаллическое поле в соседних позициях, занятых редкоземельным ионом. Однако, присутствие ионов  $\text{Dy}^{3+}$ , находящихся в позициях, искаженных вдоль направления  $[111]$ , должно было бы привести также к появлению вклада в ЭКМ, обусловленному переходами с энергией  $E_{\text{eff}} = 3.4 \text{ eV}$ , т.е. к резонансному поведению компоненты  $\beta_{111}$ , что не наблюдается в эксперименте. Таким образом, можно заключить, что компонента  $\beta_{111}$  связана с переходами, расположенными существенно выше  $E = 3.4 \text{ eV}$ , и для этих электронных переходов выводы „аксиальной модели“ неприменимы.

Одной из причин появления компоненты  $\beta_{111}$  может быть проявление вторичного механизма, связанного с комбинацией квадратичного магнитоэлектрического (МЭ) эффекта и линейного ЭОЭ. В нецентросимметричном классе  $T_d$  отлична от нуля компонента  $r_{123}$  полярного тензора третьего ранга  $r_{ijk}$ , который описывает эти явления. В присутствии магнитного поля в кристаллах этого класса может индуцироваться электрическая поляризация  $P_i = r_{ijk}^{ME} B_j B_k$ , квадратичная по магнитному полю (МЭ эффект типа  $B^2E$ ). При приложении внешнего электрического поля  $\mathbf{E}$  появляются деформации оптической индикатрисы  $\Delta B_{ij} = r_{ijk}^{EO} E_k$ , линейные по  $\mathbf{E}$  (ЭОЭ). Эти деформации можно выразить через наведенную электрическим полем поляризацию  $\mathbf{P}$ :  $\Delta B_{ij} = \tau_{ijk}^{EO} P_k = r_{ijk}^{EO} P_k / \epsilon_0 (\epsilon - 1)$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость кристалла [28]. В результате появляется вклад в ЭКМ

$$\Delta B_{ij} = \tau_{ijk}^{EO} r_{klm}^{ME} B_l B_m. \quad (7)$$

Произведение тензоров  $\tau_{ijk}^{EO}$  и  $r_{klm}^{ME}$ , каждый из которых имеет один параметр, вносит вклад только в компоненту  $\rho_{44}$  тензора  $\rho_{ijkl}$ , т.е. в  $\beta_{111}$ . Как показано в [7], электрооптический коэффициент  $r_{ijk}^{EO}$  в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  имеет в области прозрачности слабую дисперсию и спектральная зависимость ЭОЭ определяется в основном дисперсией показателя преломления  $n(E)$ . Оценка величины МЭ параметра  $r_{123}^{ME}$ , которая необходима для объяснения наблюдаемого в эксперименте ЭКМ ( $\beta_{111}$ ) при использовании величин  $n^3 r_{123}^{EO} = 5.6 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$  [7],  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 23$  [1] дает  $r_{123}^{ME} \cong 2 \cdot 10^{-17} \text{ s/A}$ . Это значение примерно на порядок превышает величину квадратичного МЭ параметра, наблюдаемого в других соединениях диспрозия, кристаллизующихся в нецентросимметричной

структуре [29]. Экспериментальные данные о величине параметра  $r_{123}^{\text{ME}}$  в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  в настоящее время отсутствуют, и можно ожидать, что вклад рассмотренного механизма ЭКМ составляет не более 10% от наблюдаемого в эксперименте. Следует, однако, отметить, что формула пересчета электрооптических параметров, описывающих связь двупреломления с внешним электрическим полем  $\mathbf{E}(r_{ijk}^{\text{EO}})$  и поляризацией ( $\tau_{ijk}^{\text{EO}}$ ):  $\tau_{ijk}^{\text{EO}} = r_{ijk}^{\text{EO}}/\epsilon_0(\epsilon - 1)$ , в применении к МЭ эффекту является весьма приближенной, поскольку вклады в поляризацию  $\mathbf{P}$  (т.е. смещения ионов, деформации электронных оболочек), индуцированные в кристалле электрическим полем  $\mathbf{E}$ , могут существенно отличаться от вкладов, индуцированных магнитным полем  $\mathbf{B}$ . Таким образом, компонента ЭКМ  $\beta_{111}$  в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ , в принципе, может быть обусловлена проявлением комбинированного механизма ЭКМ.

Дисперсия НД в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ , также как и ЭКМ, зависит от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей. Величина  $\alpha_{001} \sim gE/n$  (геометрия  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ ) линейно увеличивается с ростом  $E$  в области  $\Delta E = 1.6\text{--}2.6\text{ eV}$ . Напротив,  $\alpha_{011} \sim (3A + 2g)E/4n$  (геометрия  $\mathbf{E}45\mathbf{B}$ ) в этой области резонансно увеличивается. Спектральная зависимость  $\alpha_{011}(E)$  описывается одноосцилляторной моделью:  $\alpha_{011}(E) = CE/(E_{\text{eff}}^2 - E^2)$  с энергией  $E_{\text{eff}} = (3.4 \pm 0.1)\text{ eV}$  (рис. 5). Таким образом, как и в случае ЭКМ, дисперсия НД в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  определяется переходами в области энергий  $E \cong 3.4\text{ eV}$ .

Рассмотрим возможные механизмы НД в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ . Как было показано в [15], на длине волны  $\lambda = 633\text{ nm}$  отношение параметров  $A$  и  $g$  тензора  $\gamma_{ijkl}$  близко к 2, что характерно для проявления магнитоэлектрической восприимчивости второго порядка в оптическом диапазоне [30]. При увеличении энергии фотонов в область  $E \sim 2.6\text{ eV}$  отношение  $A/g$  увеличивается ( $A/g \sim 3.5$ , см. вставку на рис. 5.), что свидетельствует о проявлении в этой области других механизмов. Отметим, что отношение  $A/g \cong 3.5$  наблюдалось также при  $\lambda = 633\text{ nm}$  в  $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$  [15]. С позиций модели локальных переходов отклонение значений отношения  $A/g$  от 2 свидетельствует о проявлении квадрупольного механизма НД [30]. Однако, в данном случае применимость модели локальных переходов неочевидна, поскольку энергия переходов лежит значительно выше края зоны  $E_g$ , и можно предполагать, что возбужденные состояния представляют собой смесь зонных и ионных  $4f^N-15d$ -состояний.

В связи с этим представляет интерес сравнить спектральное поведение и анизотропию магнитооптических явлений в магнитных полупроводниках семейства  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  и редкоземельном полупроводнике  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ . В первом случае большие величины МО явлений в области прозрачности связаны с  $sp-d$ -обменным расщеплением зонных состояний, возникающим из-за перекрытия волновых функций зонных электронов и  $3d$ -электронов ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . При этом основной вклад в линейные и квадратичные МО явления вносят межзонные переходы [31–33]. Волновые функции основного  $4f^N$ -состояния редкоземельных ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в

отличие от  $\text{Mn}^{2+}$  более компактны и слабо перекрываются с волновыми функциями зонных состояний. Это приводит к тому, что в  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  вклад в ЭФ межзонных переходов относительно мал [12,13], и величина ЭФ в полупроводниках  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  примерно на порядок меньше, чем в кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ .

В кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  дисперсия МО явлений в области прозрачности описывается зависимостями типа  $(E - E_g)^{-\tau}$ , имеющими сингулярность при  $E = E_g$ , характерную для проявления межзонных оптических переходов [19,20]. Напротив, в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  основной вклад в НД и ЭКМ, а также в ЭФ связан с переходами, расположенными выше края зоны. В случае ЭФ, как показано в [10] и подтверждается нашими измерениями, энергия эффективного осциллятора составляет  $E_{\text{eff}} \approx 3.8\text{ eV}$ . В случае ЭКМ и НД компоненты  $\beta_{001}$  и  $\alpha_{011}$  связаны с переходами при  $E \approx 3.4\text{ eV}$ , а  $\beta_{111}$  определяется переходами с более высокой энергией.

Анизотропия ЭКМ в кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  принципиально отличается от  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ . Если в первых наблюдается изотропный ЭКМ [19,20], то в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ , это явление обладает сильной анизотропией, отражающей симметрию кристаллического поля в локальных позициях парамагнитного иона. Отметим, что анизотропное поведение ЭКМ при  $T = 294\text{ K}$  наблюдалось также в диэлектрических кристаллах  $\text{DyAlG}$  и  $\text{DyGaG}$  [15], в которых МО явления связаны с локальными переходами  $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ .

В то же время спектральное поведение и анизотропия НД в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  имеет общие черты с магнитными полупроводниками  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  и  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . В области прозрачности всех этих кристаллов наблюдается очень слабая дисперсия параметра  $g$  и сильное возрастание при увеличении  $E$  параметра  $A$ . Как показано в [19,20], при учете межзонных переходов такое поведение параметра  $A$  при  $E \rightarrow E_g$  в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  объясняется присутствием линейных и кубических по волновому вектору  $\mathbf{q}$  членов в дисперсии  $E_{r,s}(\mathbf{q})$  валентной зоны  $r$  и зоны проводимости  $s$  и зависимостью от волнового вектора  $\mathbf{k}$  матричных элементов оператора тока  $\mathbf{J}(\mathbf{k})$ , описываемую параметром Кейна. Проявление этих механизмов можно также ожидать в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  в том случае, если возбужденные состояния ответственных за НД переходов при  $E \approx 3.4\text{ eV}$  представляют собой смесь зонных электронных состояний и состояний конфигурации  $4f^{N-1}5d$  иона  $\text{Dy}^{3+}$ . При уменьшении энергии фотона в область, далекую от резонансов, в указанных кристаллах наблюдается НД, слабо зависящее от  $E$ , анизотропия которого описывается отношением параметром  $A/g \cong 2$ , характерным для проявления магнитоэлектрической восприимчивости второго порядка в оптическом диапазоне [34].

Таким образом, можно заключить, что электронные переходы, ответственные за спектральное поведение линейных и квадратичных МО явлений в области прозрачности  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ , идут из основного состояния незаполненной  $4f^0$ -оболочки иона  $\text{Dy}^{3+}$  в состояния, расположен-

ные в области энергий  $E \sim 3.4 \text{ eV}$ . Анизотропия ЭКМ, обусловленного этими переходами, а также локальным переходом между состояниями  $4f^N$ -оболочки иона  $\text{Dy}^{3+}$ , показывает присутствие сильной аксиальной компоненты кристаллического поля, направленной вдоль осей  $S_4$  в локальных позициях, занимаемых парамагнитным ионом и указывает на „изинговское“ поведение этого иона в решетке полупроводников. В то же время анизотропия и спектральная зависимость НД в  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  имеет черты, характерные для проявления межзонного механизма явлений МИПД, что свидетельствует в пользу того, что возбужденные состояния переходов при  $E \sim 3.4 \text{ eV}$  представляют собой смесь зонных и  $4f^{N-1}5d$ -состояний иона  $\text{Dy}^{3+}$ .

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко за проведение рентгенографической ориентации образцов, В.А. Янковской за обработку кристаллов и А.Ю. Зюзину за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] В.П. Жузе, А.И. Шельх. ФТП **23**, 393 (1990).
- [2] S. Methfessel, D.C. Hattis. In: *Handbuch der Physik. Band XVIII/1 Magnetism* / Ed. by H.P. J. Wijn. N.Y. (1968). P. 517.
- [3] J.R. Henderson, M. Muramoto, E. Loh. *J. Chem. Phys.* **47**, 3347 (1967).
- [4] J.R. Henderson, M. Muramoto, J.B. Gruber, R. Menzel. *J. Chem. Phys.* **52**, 2311 (1970).
- [5] В.П. Жузе, А.А. Камарзин, М.Г. Карин, К.К. Сидорин, А.И. Шельх. ФТТ **21**, 3410 (1979).
- [6] В.П. Жузе, М.Г. Карин, К.К. Сидорин, В.В. Соколов, А.И. Шельх. ФТТ **27**, 3662 (1985).
- [7] Т.И. Волконская, А.И. Шельх, В.В. Соколов, И.А. Смирнов. ФТТ **27**, 1132 (1985).
- [8] Т.М. Багиров, К.А. Верховская, А.А. Камарзин, Ю.Н. Маловицкий, В.И. Лисовайн, В.М. Фридкин. ФТТ **24**, 1313 (1982).
- [9] А.И. Шельх. Письма ЖТФ **13**, 1351 (1987).
- [10] Р. Дагис, Г. Бабонас, Г. Пукинскас. Литов. физ. сб. **28**, 559 (1988).
- [11] Ю.-Г. Бабонас, Р. Дагис, Г. Пукинскас. Оптика и спектроскопия **68**, 824 (1988).
- [12] Г. Бабонас, Р. Дагис, Г. Пукинскас. ФТТ **30**, 3460 (1988).
- [13] G. Babonas, R. Dagys, G. Pukinskas. *Phys. Stat. Sol. (b)* **153**, 741 (1989).
- [14] A.V. Prokofiev, A.I. Shelykh, A.V. Golubkov, I.A. Smirnov. *J. Alloys Comp.* **219**, 172 (1995).
- [15] Б.Б. Кричевцов. ЖЭТФ **119**, 954 (2001).
- [16] Р.В. Писарев. В кн.: *Физика магнитных диэлектриков*. Наука, Л. (1974). 454 с.
- [17] A.K. Zvezdin, V.A. Kotov. *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (1997). 386 p.
- [18] А.К. Звездин, А.И. Попов, Х.И. Туркменов. ФТТ **28**, 1760 (1986).
- [19] В.В. Кричевцов, Р.В. Писарев, А.А. Ржевский, В.Н. Гриднев, Н.-У. Вебер. *Phys. Rev. B* **57**, 14611 (1998).
- [20] Б.Б. Кричевцов, Р.В. Писарев, А.А. Ржевский, В.Н. Гриднев, Х.-Ю. Вебер. ЖЭТФ **114**, 3, 1018 (1998).
- [21] Р.В. Писарев. ФТТ **17**, 1396 (1975).
- [22] D.L. Portigal, E. Burstein. *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 603 (1971).
- [23] В.М. Агранович, В.Л. Гинзбург. *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов*. Наука, М. (1979). 432 с.
- [24] Ф.Ф. Сизов, Ю.И. Уханов. *Магнитооптические эффекты Фарадея и Фойгта в применении к полупроводникам*. Наук. думка, Киев (1979). 180 с.
- [25] Б.Б. Кричевцов, Р.В. Писарев. ЖЭТФ **84**, 865 (1983).
- [26] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*. Наука, М. (1985). 204 с.
- [27] П.П. Крипякевич. *Кристаллография* **7**, 686 (1962).
- [28] Т. Нарасимхамутри. *Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов*. Мир, М. (1984). 621 с.
- [29] В.К. Ponomarev. *Ferroelectrics* **280**, 95 (2002).
- [30] В.В. Krichevstov, A.A. Rzhetskii, H.-J. Weber. *Phys. Rev. B* **61**, 10 084 (2000).
- [31] J.K. Furdyna. *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
- [32] А.И. Савчук, П.И. Никитин. УФН **160**, 167 (1990).
- [33] Б.Б. Кричевцов, Р.В. Писарев, А.А. Ржевский, В.Н. Гриднев, Х.-Ю. Вебер. Письма в ЖЭТФ **67**, 569 (1998).
- [34] В.Н. Гриднев. ФТТ **43**, 656 (2001).