

05,13,08,09

## Влияние $J-J$ -взаимодействия возбужденных состояний редкоземельного иона $\text{Pr}^{3+}$ на магнитополяризованную люминесценцию празеодим-иттриевого граната-алюминия

© У.В. Валиев<sup>1</sup>, Gary W. Burdick<sup>2</sup>, P.P. Вильданов<sup>1</sup>, R.Yu. Rakhimov<sup>3</sup>, Dejun Fu<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Национальный университет Узбекистана (НУУз),  
Ташкент, Узбекистан

<sup>2</sup> Department of Physics, Andrews University, Berrien Springs,  
Michigan, USA

<sup>3</sup> School of Physics and Technology, Wuhan University,  
Wuhan, China

E-mail: uygun\_valiev@mail.ru

Исследованы спектры люминесценции и магнитной циркулярной поляризации люминесценции празеодим-иттриевого граната-алюмината  $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{PrYAG}$ ) в видимом спектральном диапазоне при температуре  $T = 300$  К. Анализ спектральных зависимостей магнитооптического и оптического спектров позволил идентифицировать оптические  $4f-4f$ -переходы, происходящие между штарковскими подуровнями мультиплетов  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3H_5$  и  $^3H_6$  в  $\text{PrYAG}$ . Было показано, что для этого парамагнитного граната в спектре степени магнитной циркулярной поляризации люминесценции для „зеленой“ полосы люминесценции, связанной с запрещенным  $4f \rightarrow 4f$ -переходом  $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$  в видимом спектральном диапазоне, значительную роль играет эффект квантовомеханического  $J-J$ -смешивания состояний штарковских синглетов  $^3H_5$  и  $^3H_6$  некрамерсовского редкоземельного иона  $\text{Pr}^{3+}$ . Для интерпретации спектров магнитной циркулярной поляризации люминесценции использовались энергии определенных из эксперимента штарковских подуровней исследуемых мультиплетов, их неприводимые представления и волновые функции, найденные из численного моделирования энергетического спектра редкоземельного иона  $\text{Pr}^{3+}$  в структуре граната.

Работа поддержана Программой международного сотрудничества Министерства науки и технологий Китая (грант № 2015DFR00720), Проектом по инновационным технологиям провинции Хубэй (грант № 2016АНВ004) и Государственным научным проектом Республики Узбекистан (грант № ОТ-Ф2-09).

DOI: 10.21883/FIT.2019.05.47578.29F

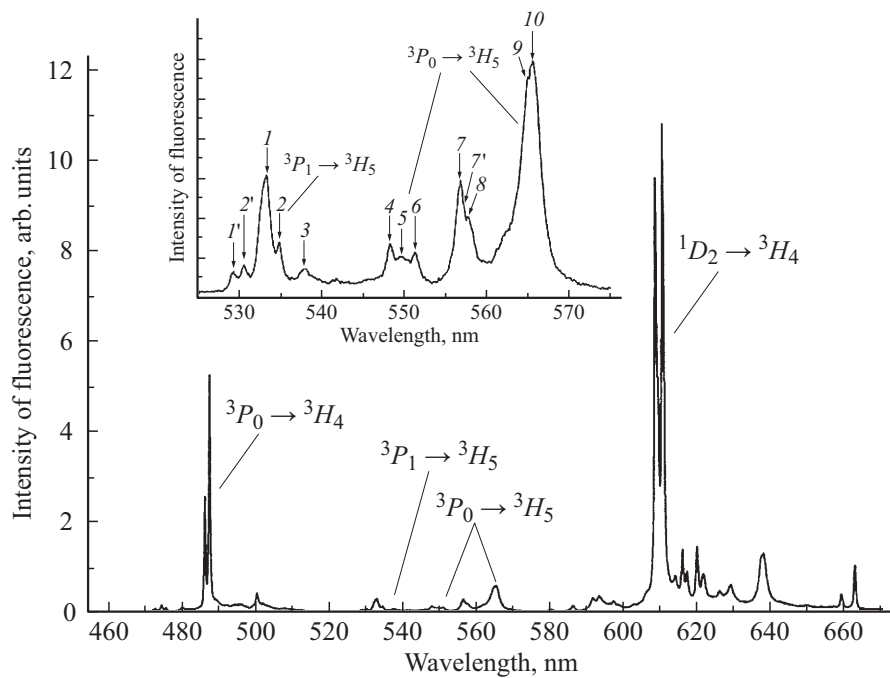
### 1. Введение

Уже достаточно давно было установлено, что в оптических спектрах редкоземельных кристаллов со структурой граната [1,2] в некоторых случаях отчетливо проявляется эффект взаимодействия возбужденных состояний (мультиплетов  $S, L, J$ ) редкоземельного ( $\text{PZ}$ ) иона. Этот эффект взаимодействия близлежащих возбужденных мультиплетов  $\text{PZ}$ -иона (часто называемый  $J-J$ -смешиванием) обычно характеризуется возникновением дополнительных линий, связанных с первоначально запрещенными (правилами отбора по полному угловому моменту  $J$  в теории Джадда–Офельта [3–5]) оптическими переходами  $4f \rightarrow 4f$  в спектрах поглощения (или люминесценции)  $\text{PZ}$ -соединения. Существенно отметить, что наблюдаемые интенсивности этих линий часто бывают сравнимыми по величине с интенсивностями линий, обусловленных разрешенными (рамках той же теории) оптическими переходами  $4f \rightarrow 4f$ . Это например, хорошо видно из сравнения полос люминесценции, измеренных в празеодим-иттриевом гранате-алюминате  $\text{PrYAG}$  ( $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) [6], имеющих сравнимые интенсивности и связанных с запрещенным переходом  $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ , с одной стороны, и разрешенным (в рамках

вышеупомянутой теории) переходом  $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$  (см. рис. 1), с другой.

Действительно, исходная формулировка теории Джадда–Офельта [3,4] включает в рассмотрение только четные значения параметра  $\lambda$ , т.е.  $\lambda = 2, 4, 6$ . Параметр  $\lambda$  играет роль так называемого „переходного момента“ в этой теории. При этом угловые моменты  $J$  и  $J'$  электронных состояний редкоземельного иона, определяющих оптический переход, связаны соотношением  $J-J' = \lambda$  [3,4]. Отметим, что, с одной стороны, в той же теории были также установлены дополнительные правила отбора для электродипольных переходов, возникающих вследствие „смешивания“ низкосимметричным кристаллическим полем (КП) состояний основной ( $4f^{(n)}$ ) и возбужденной ( $4f^{(n-1)}5d$ ) конфигураций  $\text{PZ}$ -иона, из которых следует, что если: (1)  $J = 0$  и  $J'$  — нечетное число, то переход имеет малую интенсивность, (2)  $J = 0$  и  $J' = 2, 4, 6$ , то переходы характеризуются значительной интенсивностью [3,4,7].

Но, с другой стороны, приведенные на рис. 1 экспериментальные данные из [1] свидетельствуют о том, что эмиссионные переходы, образующие полосу люминесценции  $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ , по-видимому, могут возникнуть за счет  $J-J$ -смешивания КП волновых функций штарковских подуровней близлежащих мультиплетов  $^3H_5$  и



**Рис. 1.** Спектры люминесценции, измеренные в полосах излучения, связанных с переходами  $4f \rightarrow 4f$ :  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ ,  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ ,  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$  и  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  в PrYAG при  $T = 300$  К в кристаллографической плоскости (110). На вставке: Спектры излучения полос  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$  и  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$  даны в увеличенном масштабе. Характерные особенности спектров полос люминесценции обозначены пронумерованными вертикальными стрелками.

${}^3H_6$  РЗ-иона  $\text{Pr}^{3+}$  в гранате. В то же время детальное рассмотрение результатов оптических исследований, выполненных в [1], показывает, что к мультиплету  ${}^3P_0$  иона  $\text{Pr}^{3+}$  в структуре граната также „примешиваются“ состояния близлежащего мультиплета  ${}^1I_6$ . Однако  $J$ – $J$ -взаимодействие, существующее между данными мультиплетами не оказывает никакого влияния на оптические спектры рассматриваемого граната вследствие запрета по спину, накладываемого на переходы типа „синглет–триплет“ а именно,  ${}^1I_6 \rightarrow {}^3H_6$ . В связи с этим следует заметить, что для  $4f \rightarrow 4f$ -перехода  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ , связанного с интенсивной полосой эмиссии PrYAG в видимой области спектра при 610 nm (рис. 1) запрет по спину видимо не играет существенной роли, так как этот переход может быть скорее отнесен к т.н. „сверхчувствительным“ переходам ( $|\Delta J| \leq 2$ ), обусловленным наличием ковалентной связи между РЗ-ионом и лигандами [8].

Таким образом, результаты ранее выполненных экспериментальных исследований в PrYAG свидетельствуют об определенной ограниченности и качественном характере этих исследований. Например, в настоящее время отсутствуют какие-либо конкретные данные как о возможной симметрии „смешивающихся“ штарковских подуровней мультиплетов  ${}^3H_5$  и  ${}^3H_6$ , так и о влиянии внешних физических воздействий (электрического и магнитного полей, температур, ионизирующих излучений и т.п.) на эффект  $J$ – $J$ -смешивания в исследуемом гранате. Так как в настоящее время активированные

ионами  $\text{Pr}^{3+}$  кристаллы иттрий-алюминиевого граната YAG (как и лютеций-алюминиевого граната LuAG [9]) стали широко использоваться при создании скintилляционных датчиков ионизирующих излучений [9], то проведение детальных оптических и магнитооптических исследований в празеодимсодержащих гранатах представляется весьма актуальным и своевременным. В первую очередь это связано с тем, что локальные искажения кристаллической решетки граната, индуцированные облучением, приводят к изменению параметров кристаллического поля окружения РЗ-иона в гранате, и, как следствие, к изменению как величин, так и характера поведения спектральных зависимостей магнитооптических эффектов, обусловленных исследуемыми РЗ-ионами [10].

В связи с изложенным выше, мы провели в настоящей работе детальные измерения спектров магнитной циркулярной поляризации люминесценции (МЦПЛ) и люминесценции на эмиссионном переходе  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$  в парамагнитном гранате PrYAG, так как именно этот переход  $4f \rightarrow 4f$  возникает благодаря существованию  $J$ – $J$ -взаимодействия близлежащих возбужденных мультиплетов  ${}^3H_5$  и  ${}^3H_6$  иона  $\text{Pr}^{3+}$ , индуцированного низкосимметричным кристаллическим окружением РЗ-иона в структуре граната. Кристалл-полевое моделирование штарковского расщепления мультиплетов  ${}^3P_0$ ,  ${}^3P_1$ ,  ${}^3H_5$  и  ${}^3H_6$  иона  $\text{Pr}^{3+}$  в YAG, выполненное одним из нас (GWB), позволило найти как волновые функции, так и симметрию подуровней мультиплетов  ${}^3H_5$  и  ${}^3H_6$ ,

„смешиваемых“  $J$ – $J$ -взаимодействием [11], что дало возможность объяснения возникновения характерных особенностей спектров магнитополяризованной люминесценции (спектров степени МЦПЛ) в PrYAG на переходе  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ , обнаруженных в настоящей работе.

## 2. Образцы и методика измерений

Монокристаллы празеодим-иттриевого граната-алюмината PrYAG были выращены по методу спонтанной кристаллизации из раствора-в-расплаве в Дармштадтском техническом университете (Германия). Образец, содержащий 1% ионов  $\text{Pr}^{3+}$ , ориентировался рентгенографически и вырезался в плоскости (110), после чего его поверхность полировалась алмазными пастами с медленно уменьшающимся размером зерна (до  $\sim 1 \mu\text{m}$ ).

Как оптический, так и магнитооптический спектры были измерены при температуре  $T = 300 \text{ K}$ . Для лучшего разрешения структуры, наблюдаемой в спектрах фотолюминесценции (флуоресценции) мы использовали двойной дифракционный монохроматор МДР-23 (MDR model 23, LOMO, Russian) и флуоресцентный спектрометр FSL920 (FSL920, Edinburgh Instruments Ltd., UK). В магнитооптическом эксперименте, выполненном с использованием дифракционного монохроматора МДР-23, естественное (полностью неполяризованное) ультрафиолетовое (УФ) излучение проектировалось на исследуемый образец, расположенный в продольном (относительно распространения света) внешнем магнитном поле  $H$ . УФ-излучение (длиной волны 240–400 nm) использовалось для возбуждения люминесценции PrYAG в видимой области спектра, а спектры степени МЦПЛ измерялись на полосе излучения, связанной с  $4f \rightarrow 4f$ -переходом  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ . Степень циркулярности  $P$  частично поляризованного излучения определяется соотношением  $P = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-}$ , где  $I_{\pm}$  — интенсивности двух ортогональнополяризованных циркулярных световых компонент [12]. Значения  $P$  измерялись по методике с модуляцией поляризации излучения с использованием фотоупругого модулятора [13]. Относительная погрешность измеряемых величин  $P$  и интенсивности люминесценции  $I = \frac{1}{2}(I_+ + I_-)$  во всех экспериментах не превышала  $\sim 5\%$ .

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Детальное рассмотрение спектра возбуждения люминесценции (LES) PrYAG, приведенного на рис. 2, измеренного на флуоресцентном спектрометре FSL92 в спектральном диапазоне от 220 до 500 nm при температуре 300 K, показывает, что наиболее предпочтительный диапазон длин волн для эффективного возбуждения спектров фотолюминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в YAG находится между 270 и 280 nm. Энергия фотовозбужде-

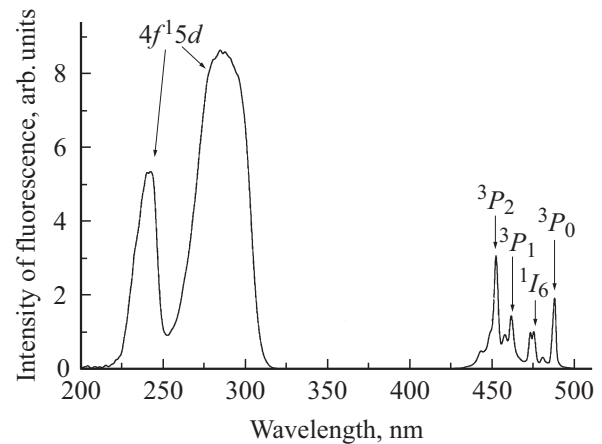
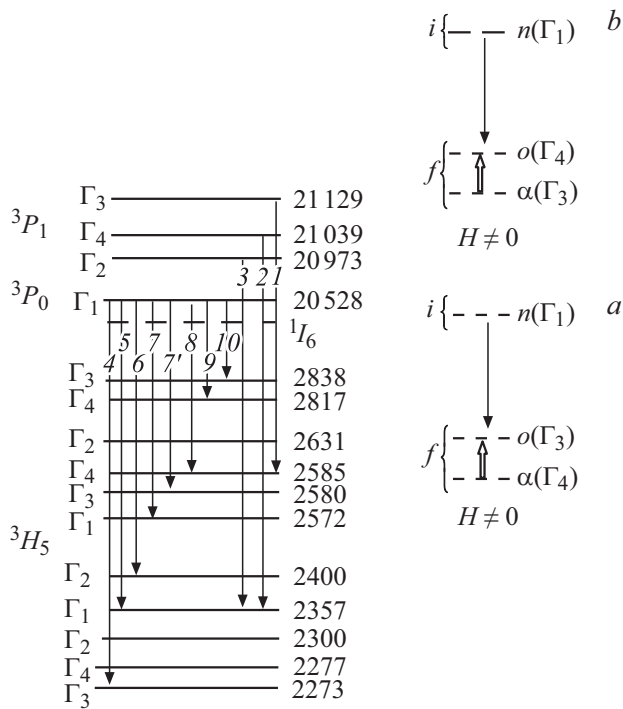


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции PrYAG, измеренный при 300 K. Длина волны наблюдения  $\lambda = 610 \text{ nm}$ .

ния, поглощенная низшими разрешенными состояниями „смешанной“ возбужденной  $4f^{15d}$ -конфигурации иона  $\text{Pr}^{3+}$  в гранате, переносится безизлучательным образом в состояния  ${}^3P_2$ ,  ${}^1I_6$ ,  ${}^3P_0$  и  ${}^3P_1$  основной электронной конфигурации  $4f^2$  исследуемого РЗ-иона. В результате люминесценция, возникающая при фотовозбуждения с длиной волны  $\lambda = 274 \text{ nm}$  создает хорошо разрешенный спектр „зеленого“ свечения в PrYAG, наблюдаемый при температуре  $T = 300 \text{ K}$  (рис. 1) и связанный с запрещенными  $4f \rightarrow 4f$ -переходами  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$  и  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$ .

Согласно экспериментальным данным, полученным нами в видимой области спектра, в исследуемом гранате помимо сильных эмиссионных  $4f \rightarrow 4f$ -переходов, образующих полосы люминесценции  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$  и  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  (рис. 1), наблюдается относительно слабая флуоресценция, обусловленная переходами  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$  и  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$ , спектр которой показан на вставке в рис. 1 в увеличенном масштабе. Сравнение энергий экспериментально наблюдаемых эмиссионных линий 1, 2, ..., 10 на рис. 1 с диаграммой энергетических уровней основной конфигурации  $4f^2$  иона  $\text{Pr}^{3+}$  в КП  $D_2$ -симметрии, рассчитанной одним из нас (GWB), позволяет идентифицировать излучательные  $4f \rightarrow 4f$ -переходы в полосах люминесценции  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$  и  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$  по их симметрии (рис. 3). Симметричная классификация штарковских подуровней мультиплетов  ${}^3P_0$ ,  ${}^3P_1$  и  ${}^3H_5$  выполнялась с использованием неприводимых представлений  $\Gamma_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) группы симметрии  $D_2$  [14]; направления и обозначения осей локальной системы координат, соответствующие одному из кристаллографически-неэквивалентных положений (так называемых  $c$ -мест) РЗ-иона  $\text{Pr}^{3+}$  в структуре граната, такие же, что и в [1].

Детальное рассмотрение схемы эмиссионных переходов (рис. 3) указывает на то, что дублетные линии 7' и 8 обусловлены переходами со штарковского подуровня (синглета)  $\Gamma_1$ , лежащего при энергии  $\sim 20534 \text{ cm}^{-1}$  в мультиплете  ${}^3P_0$ , на близко расположенные друг к другу штарковские подуровни  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_4$  мультипле-



**Рис. 3.** Слева — схема оптических переходов между штарковскими подуровнями мультиплетов <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub> и <sup>3</sup>H<sub>5</sub> иона Pr<sup>3+</sup> в PrYAG. Нумерация переходов соответствует нумерации эмиссионных линий на рис. 1. Энергии и индексы неприводимых представлений Γ<sub>i</sub> штарковских подуровней мультиплетов <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub> и <sup>3</sup>H<sub>5</sub> иона Pr<sup>3+</sup> в PrYAG. Справа — схемы магнитооптически активных эмиссионных переходов (вертикальные стрелки), возникающих между штарковскими подуровнями мультиплетов <sup>3</sup>P<sub>0</sub> и <sup>3</sup>H<sub>5</sub> в правой (а) и левой (b) круговых поляризациях. ван-Флековское „смешивание“ состояний штарковских синглетов внешним магнитным полем **H** показано вертикальными утолщенными стрелками.

та <sup>3</sup>H<sub>5</sub>, лежащие при энергиях 2580 и 2585 см<sup>-1</sup> соответственно. Тогда учет J–J-взаимодействия между мультиплетами <sup>3</sup>H<sub>5</sub> и <sup>3</sup>H<sub>6</sub> в гранате приводит к тому, что к волновым функциям указанных выше подуровней мультиплетта <sup>3</sup>H<sub>5</sub> примешиваются волновые функции подуровней мультиплетта <sup>3</sup>H<sub>6</sub>. В то же время перекрывающиеся эмиссионные линии 9 и 10 могут быть связаны с эмиссионными переходами, происходящими между штарковским синглетом <sup>3</sup>P<sub>0</sub>(Γ<sub>1</sub>) и близлежащими подуровнями <sup>3</sup>H<sub>5</sub>(Γ<sub>4</sub>) и <sup>3</sup>H<sub>5</sub>(Γ<sub>3</sub>), расположенными при энергиях 2817 и 2838 см<sup>-1</sup> и имеющими также характер <sup>3</sup>H<sub>6</sub> за счет примешивания к ним состояний штарковских подуровней мультиплетта <sup>3</sup>H<sub>6</sub>. Что же касается эмиссионных переходов 1, 2, 3, наблюдаемых в полосе люминесценции <sup>3</sup>P<sub>1</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub> (см. вставку на рис. 1), то они подчиняются правилам отбора теории Джадда–Офельта [3,4], в то время как два слабых пика 1' и 2', наблюдаемые на рис. 1 в диапазоне длин волн 528–531 нм (18832–18939 см<sup>-1</sup>), могут быть приписаны ионам Pr<sup>3+</sup>, занимающим кристаллографические

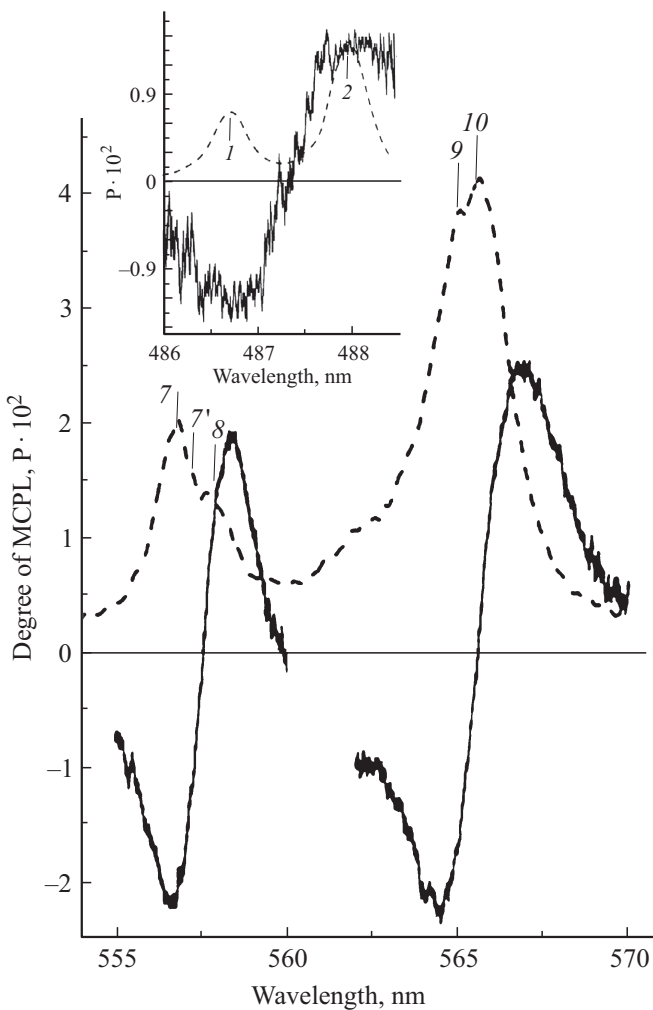
позиции в структуре граната, характеризующиеся точечной симметрией, отличной от D<sub>2</sub>-симметрии.

Спектр степени МЦПЛ, полученный при T = 300 К на „зеленой“ полосе люминесценции PrYAG, связанной с эмиссионным 4f → 4f-переходом <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub>, показан на рис. 4. Сравнение спектров степени МЦПЛ P и люминесценции (флуоресценции) показывает, что спектр степени МЦПЛ на некоторых эмиссионных линиях этой полосы люминесценции выглядит достаточно простым. Действительно, на линиях 7' и 8 (а также, 9 и 10) спектральные зависимости величины P могут быть аппроксимированы линейными наклонными зависимостями с симметричными относительно нуля значениями эффекта (при изменении знака эффекта в центрах соответствующих линий) в пределах линии люминесценции.

Упомянутые выше особенности поведения магнитополяризованной люминесценции в области эмиссионного перехода <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub> присущи так называемому „диамагнитному“ вкладу, то есть A-члену степени МЦПЛ [10,12], характеризующему линейной зависимостью от частоты света значения P внутри линии излучения (с изменением знака эффекта в центре линии). Угол наклона линейной зависимости пропорционален „эффективному“ зеемановскому расщеплению комбинированных квазидублетных состояний в эмиссионном 4f → 4f-переходе в некрамерсовском ионе. Согласно [6,10] A-член степени МЦПЛ характеризует вклад магнитооптически активного перехода „изолированный синглет → квазидублет“. В этом случае значение энергетической щели в квазидублетных состояниях (или в т.н. „случайных дублетах“ [14]) для некрамерсовских РЗ-ионов Tb<sup>3+</sup> [15] и Ho<sup>3+</sup> [16] обычно не превышает 1–3 см<sup>-1</sup>, что обеспечивает почти полное смешивание волновых функций штарковских синглетов в относительно слабых магнитных полях H (т.н. механизм Ван-Флека [14]) и возникновение значительных по величине магнитооптических эффектов в указанных выше РЗ-ионах.

Однако результаты оптических исследований, выполненных в иттрий-алюминиевом гранате YAG, легированном некрамерсовскими РЗ-ионами Pr<sup>3+</sup> [1], и данные численных расчетов их энергетических спектров в КП симметрии D<sub>2</sub> показывают, что вместо квазидублетов в спектре возбужденного мультиплетта <sup>3</sup>H<sub>5</sub> иона Pr<sup>3+</sup> можно найти две группы штарковских синглетов, расположенных на энергетических расстояниях 5–10 см<sup>-1</sup> друг от друга (см. также рис. 3). Интересно отметить, что именно эти штарковские подуровни оказываются конечными состояниями в магнитооптически активных эмиссионных переходах типа „изолированный синглет → квазидублет“: <sup>3</sup>P<sub>0</sub>(Γ<sub>1</sub>) → <sup>3</sup>H<sub>5</sub>(Γ<sub>3</sub>, Γ<sub>4</sub>) и <sup>3</sup>P<sub>0</sub>(Γ<sub>1</sub>) → <sup>3</sup>H<sub>5</sub>(Γ<sub>4</sub>, Γ<sub>3</sub>), на которых при энергиях ~ 17690 см<sup>-1</sup> и ~ 17945 см<sup>-1</sup> наблюдаются диамагнитные особенности спектра степени МЦПЛ в PrYAG (см. рис. 3 и 4).

По-видимому, физической причиной неожиданного возникновения магнитооптической активности (МОА)



**Рис. 4.** Спектральные зависимости люминесценции (штриховая линия) и степени МЦПЛ (сплошная линия), измеренные при  $T = 300$  К на полосе эмиссии  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$  в PrYAG во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}$ , ориентированном параллельно кристаллографическому направлению  $[110]$ . На вставке: спектры люминесценции (штриховая линия) и степени МЦПЛ (сплошная линия), измеренные на полосе люминесценции  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$  в PrYAG при  $T = 300$  К [6].

на запрещенном в рамках теории Джарда–Офельта [3,4]  $4f \rightarrow 4f$ -переходе  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ , величина которой сравнима с ранее обнаруженными величинами МОА на разрешенных (в рамках той же теории) переходах  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$  и  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  (см. вставку на рис. 4), с одной стороны, может служить  $J$ – $J$ -смешивание низкосимметричным КП волновых функций штарковских подуровней, принадлежащих близлежащим мультиплетам  ${}^3H_5$  и  ${}^3H_6$  РЗ-иона  $\text{Pr}^{3+}$  в гранате. А с другой, немаловажную роль в этом случае может играть ван-Флековское смешивание во внешнем магнитном поле волновых функций (одной и той же симметрии) этих же штарковских подуровней. Действительно, в соответствии с результатами работы [17], приложение постоянного внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  к ансамблю излучающих ионов в направлении

оси  $z$ , параллельной направлению наблюдения эмиссии, приводит к изменению дифференциальной вероятности перехода, связанной со спонтанным испусканием лево- и правоциркулярно поляризованных фотонов. Если же в этом случае поле  $\mathbf{H}$ , прикладываемое при переходе иона с энергетического уровня  $\varepsilon_n$  (начальное состояние  $n$ ) на уровень  $\varepsilon_0$  (конечное состояние  $f$ ), одновременно „смешивает“ волновые функции  $|\alpha\rangle$  энергетического уровня  $\varepsilon_\alpha$  (промежуточное состояние  $\alpha$ ) с волновыми функциями  $|0\rangle$  близкорасположенного к нему конечного состояния  $\varepsilon_0$ , то выражения для вероятностей излучательного перехода  $W_{if}^\pm$  как функции  $\varepsilon$  в левой и правой круговой поляризации могут быть представлены как [17]

$$W_{if}^\pm = \left( \frac{\varepsilon^3}{512\pi^5 c^3 \hbar^5 \bar{n}^2} \right) \times \left[ (|\langle n | \hat{D}_x | 0 \rangle|^2 + |\langle n | \hat{D}_y | 0 \rangle|^2) \mp \frac{2H}{\Delta} \times \text{Im} \left\{ \langle \alpha | \hat{\mu}_z | 0 \rangle (\langle n | \hat{D}_x | \alpha \rangle \langle 0 | \hat{D}_y | n \rangle - \langle n | \hat{D}_y | \alpha \rangle \langle 0 | \hat{D}_x | n \rangle) \right\} \right], \quad (1)$$

где  $\hat{\mu}_z$  —  $z$ -компонента магнитного момента (в величинах магнетона Бора  $\mu_B$ );  $\bar{n}$  — средний показатель преломления среды;  $\Delta = \varepsilon_\alpha - \varepsilon_0$  — энергетический интервал (в  $\text{cm}^{-1}$ ) между смешиваемыми состояниями;  $\hat{D}_{x,y}$  — операторы  $x$ - и  $y$ -компонент электрического дипольного момента;  $(|\langle n | \hat{D}_x | 0 \rangle|^2 + |\langle n | \hat{D}_y | 0 \rangle|^2)$  — т.н. „дипольная сила“ оптического перехода, определяющая полную интенсивность эмиссионной линии.

Используем правила отбора (для группы симметрии  $D_2$ ) для матричных элементов как электрического, так и магнитного дипольных моментов иона в формуле (1) при анализе схем магнитооптически активных переходов, представленных справа на рис. 3. Тогда нетрудно показать, что схема (а) на этом рисунке описывает магнитооптически активный эмиссионный переход, реализуемый в правой (+) круговой поляризации, тогда как схема (b) связана с эмиссионным переходом в левой (–) круговой поляризации. Поэтому возникновение данных магнитооптически активных эмиссионных переходов во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}$  в PrYAG приводит к появлению особенностей спектра степени МЦПЛ, связанных с линиями люминесценции 7, 8 и 9, 10, соответственно. В этом случае спектр степени МЦПЛ, наблюдаемый на линиях люминесценции 9 и 10 (а также, 7' и 8), связан с магнитооптически активными переходами (см. правую часть рис. 3), происходящими из синглета  ${}^3P_0(\Gamma_1)$  в синглетные состояния  ${}^3H_6(\Gamma_3)$  и  ${}^3H_6(\Gamma_4)$ , примешанные к состояниям мультиплета  ${}^3H_5$  благодаря существованию  $J$ – $J$ -взаимодействия между этими мультиплетами.

Теперь примем во внимание, что интенсивности циркулярно поляризованных компонент эмиссии связаны с соответствующими вероятностями переходов  $W_{if}^\pm$  следу-



ющим соотношением [17]:

$$I_{\pm} = \varepsilon_0 N_n W_{if}^{\pm} f(\varepsilon, \varepsilon_0), \quad (2)$$

где  $N$  — число ионов в излучательном (т.е. начальном) состоянии  $E_n$ , пропорциональное его бoльцмановской заселенности,  $f(\varepsilon, \varepsilon_0)$  — нормированная функция формы контура линии (обычно гауссовская) с центром при энергии  $\varepsilon_0$ . Тогда разность циркулярно поляризованных компонент интенсивностей излучения во внешнем поле  $\Delta I(H)$  оказывается связанной с разницей в вероятностях излучательных переходов  $W_{if}^{\pm}$ , и выражение для степени МЦПЛ определяется величиной относительного изменения вероятностей излучательных переходов в противоположных циркулярных поляризациях, индуцируемого магнитным полем  $\mathbf{H}$  [11]:

$$P = \frac{\Delta I(H)}{I(0)} = \frac{2\Delta W_{if}}{W_{if}^+ + W_{if}^-} \cdot \frac{e^{-(\varepsilon - \varepsilon_{01}/\hbar\Gamma)^2} - e^{-(\varepsilon - \varepsilon_{02}/\hbar\Gamma)^2}}{e^{-(\varepsilon - \varepsilon_{01}/\hbar\Gamma)^2} + e^{-(\varepsilon - \varepsilon_{02}/\hbar\Gamma)^2}}, \quad (3)$$

где  $\Delta W = (W_{if}^+ - W_{if}^-)$  — разность вероятностей излучательных переходов в противоположных циркулярных поляризациях в поле  $\mathbf{H}$ ;  $\varepsilon_{01} = \bar{\varepsilon} - \Delta/2 = \varepsilon_{\Gamma_3}$  и  $\varepsilon_{02} = \bar{\varepsilon} + \Delta/2 = \varepsilon_{\Gamma_4}$  — энергии центров линий 9 и 10 (или линий 7' и 8);  $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{01} + \varepsilon_{02})/2$  — усредненная энергия рассматриваемых излучательных переходов;  $\Gamma$  — полуширина линии люминесценции;  $\Delta = (\varepsilon_{\Gamma_3} - \varepsilon_{\Gamma_4})$ . При выводе соотношения (3) предполагалось, что перекрывающиеся линии эмиссии 9 и 10 (так же как 7' и 8) могут описываться гауссовскими контурами, имеющими близкие интенсивности, с незначительно отличающимися полуширинами.

Линейную (наклонную) зависимость магнитополяризованной люминесценции на линиях излучения 9 и 10 в PrYAG, нетрудно получить из формулы (3), если учесть, что частотный фактор  $f(\varepsilon, \varepsilon_0)$  (мы предполагаем, что он гауссовский) в выражении для степени поляризации  $P$  может быть разложен в ряд Тейлора при сохранении членов первого порядка малости по  $\Delta/\hbar\Gamma$

$$P = -\frac{K}{\Delta} \left( \frac{e^{\Delta(\varepsilon - \bar{\varepsilon})/(\hbar\Gamma)^2} - e^{-\Delta(\varepsilon - \bar{\varepsilon})/(\hbar\Gamma)^2}}{e^{\Delta(\varepsilon - \bar{\varepsilon})/(\hbar\Gamma)^2} + e^{-\Delta(\varepsilon - \bar{\varepsilon})/(\hbar\Gamma)^2}} \right) = -\frac{K}{\Delta} \operatorname{th} \frac{\Delta(\varepsilon - \bar{\varepsilon})}{(\hbar\Gamma)^2} \approx -K \cdot \frac{\varepsilon - \bar{\varepsilon}}{(\hbar\Gamma)^2}, \quad (4)$$

где численное значение коэффициента  $K$ , найденное в [11], оказывается равным 1.33, что неплохо согласуется по величине с экспериментально найденным значением этого же коэффициента, равным 1.5<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Коэффициент  $K$  можно найти из экспериментальных данных, используя соотношение [18]:  $2 \left( \frac{\Delta P}{\Delta \varepsilon} \right) \cdot (\hbar\Gamma)^2 = K$ , где  $\frac{\Delta P}{\Delta \varepsilon}$  — угол наклона экспериментальной линейной зависимости степени МЦПЛ, зависящий от энергии (или частоты);  $\Gamma$  — полуширина линии излучения (при  $I = I_0/2$ , где  $I_0$  — интенсивность линии излучения в ее центре).

Таким образом, мы видим, что результаты проведенных выше магнитооптических исследований в PrYAG убедительно подтверждают предположение о существовании механизма  $J$ – $J$ -смешивания в возбужденных состояниях некрамерсовского иона  $\text{Pr}^{3+}$  в структуре граната, вклад которого в основном определяет характерные особенности оптических и магнитооптических свойств празеодим-иттриевых гранатов-алюминатов.

## 4. Заключение

Результаты приведенных выше экспериментальных исследований оптических и магнитооптических спектров некрамерсовского PЗ-иона  $\text{Pr}^{3+}(4f^2)$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в видимом спектральном диапазоне, дополненного кристаллополюсовым моделированием его энергетического спектра, позволяют сделать следующие выводы:

— Возникновение МОА запрещенных (правилами отбора по полному угловому моменту  $J$  в теории Джадда–Офельта) эмиссионных переходов  $4f \rightarrow 4f$  непосредственно связано с существованием эффекта  $J$ – $J$ -смешивания возбужденных состояний ( $L, S, J$  мультиплетов) PЗ-ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в кристаллах.

— О существовании эффекта  $J$ – $J$ -взаимодействия возбужденных  $^3H_5$  и  $^3H_6$  мультиплетов, с одной стороны, так и ван-флековского „смешивания“ волновых функций штарковских подуровней данных мультиплетов внешним магнитным полем в некрамерсовском PЗ-ионе  $\text{Pr}^{3+}$ , с другой, свидетельствует возникновение характерных линейных (наклонных) спектральных зависимостей степени МЦПЛ на запрещенном (правилами отбора теории Джадда–Офельта)  $4f \rightarrow 4f$  эмиссионном переходе  $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$  в PrYAG.

В заключение мы можем утверждать, что экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе из магнитооптических исследований празеодим-иттриевого граната-алюмината, наряду с теоретической интерпретацией результатов этих экспериментов, показали, что эффект ван-флековского „смешивания“ может играть существенную роль в магнитооптике некрамерсовских PЗ-ионов, имеющих относительно близкорасположенные (не более 5–10  $\text{cm}^{-1}$ ) немагнитные (то есть невырожденные) штарковские синглеты в энергетическом спектре PЗ-иона.

## Список литературы

- [1] J.B. Gruber, M.E. Hills, R.M. Macfarlane, C.A. Morrison, G.A. Turner. Chem. Phys. **134**, 241 (1989).
- [2] O.K. Moune, Y. Rabinovitch, D. Tetard, M. Pham-Thi, E. Lallier, M.D. Faucher. Eur. Phys. J. D **19**, 275 (2002).
- [3] B.R. Judd. Phys. Rev. **127**, 750 (1962).
- [4] G.S. Ofelt. J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).
- [5] C. Görller-Walrand, K. Binnemans. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / Ed. K.A. Gschneidner, L. Eyring. North-Holland, Amsterdam (1998). V. 25. 101 p.

- [6] U.V. Valiev, J.B. Gruber, G.W. Burdick, A.K. Mukhammadiev, D.Fu, V.O. Pelenovich. *J. Lumin.* **145**, 393 (2014).
- [7] J.D. Axe. *J. Chem. Phys.* **39**, 1154 (1963).
- [8] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. *Спектры люминесценции европия*. Наука, М. (1974). 195 с.
- [9] А.Х. Исламов, Э.М. Ибрагимова, И.А. Хайитов, Р.Р. Вильданов, М.З. Амонов. *Оптика и спектроскопия* **125**, 1, 46 (2018).
- [10] U.V. Valiev, J.B. Gruber, G.W. Burdick. *Magneto-optical Spectroscopy of the Rare-Earth Compounds: Development and Application*. Scientific Research Publishing, USA, (2012). p. 139.
- [11] R.Yu. Rakhimov, U.V. Valiev, G.W. Burdick, R.R. Vildanov, D.Fu. *J. Lumin.* **207**, 339 (2019).
- [12] В.С. Запасский, П.П. Феофилов. *УФН* **116**, 1, 41 (1975).
- [13] F.S. Richardson, J.P. Riehl. *Chem. Rev.* **77**, 773 (1977).
- [14] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. *Резкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*. Наука, М. (1985). 296 с.
- [15] U.V. Valiev, J.B. Gruber, B. Zandi, U.R. Rustamov, A.S. Rakhmatov, D.R. Dzhuraev, N.M. Narzullaev. *Phys. Status Solidi B* **242**, 933 (2005).
- [16] U.V. Valiev, Sh.A. Rakhimov, N.I. Juraeva, R.A. Rupp, L. Zhao, Zh. Wang, Zh. Zhai, J.B. Gruber, G.W. Burdick. *Phys. Status Solidi B* **247**, 163 (2010).
- [17] J.P. Riehl, F.S. Richardson. *J. Chem. Phys.* **65**, 3, 1011 (1976).
- [18] U.V. Valiev, J.B. Gruber, I.A. Ivanov, G.W. Burdick, H. Liang, L. Zhou, D. Fu, O.V. Pelenovich, V.O. Pelenovich, Zh. Lin. *Opt. Mater.* **46**, 282 (2015).

Редактор Е.Ю. Флегонтова