Uzbek Journal of Physics
Vol.21(№1) 2019 PP.34-39

МАГНИТООПТИКА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$:5%Pr^{3+}

М.Е. Малышева, У.В. Валиев

Национальный университет Узбекистана, 700174 Ташкент, Узбекистан, mariyaevg@mail.ru
(Получена 10.10.2018)

T=90 К ва *T*=300 К температураларда 450–500 нм тўлқин узунлигида $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$:5% Pr^{3+} МКД парамагнит монокристали спектрлари тадқиқ қилинди. Экспериментал натижалар назарий ҳисоблашлар натижалари билан таққослаганда, Джад параметрлар ўтишлари Ω_6–Ω_4=2.0 ва магнитооптик параметри *C*/*D* аро λ=450 нм ва 475 нм тўлқин узунлигидаги $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$:5% Pr^{3+} МКД монокристал спектрида ҳисобланди.

Из экспериментальных данных магнитного кругового дихроизма (МКД) РЗ-соединений $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$:5% Pr^{3+}, измеренных при *T*=90 и *T*=300 К, найдено отношение джадовских параметров интенсивности переходов Ω_6–Ω_4=2.0. Кроме того, нами экспериментально получена и теоретически рассчитана величина магнитооптической активности, представленная в виде отношения *C*/*D* для полос МКД на длинах волн λ=450 нм и 475 нм.

The spectral dependence of MCD was measured at the temperature *T*=90 K and 300 K in region of λ=400–500 nm. From the experimental results the ratio of Judd`s parameters of intensity of transitions Ω_6–Ω_4 was found. Besides, we were carried out the experimental determination and theoretical estimation of MOA factor *C*/*D* for MCD bands at the λ=450 nm and 475 nm.

I. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что анализ магнитооптических спектров упорядоченных (кристаллы) и неупорядоченных (растворы и стекла) парамагнитных соединений на основе редкоземельных элементов является источником ценной информации о спектроскопических свойствах РЗ ионов.

Магнитооптика, запрещенных (по четности) внутриконфигурационных 4*f*-4*f* переходов, наблюдаемых в РЗ-соединениях в видимой и близкой УФ-области спектра, характеризуется, по существу, теми же особенностями, которые свойственны спектрам оптического поглощения (и излучения). Трудности однозначной интерпретации магнитооптических спектров связаны со сложным характером механизма снятия запрета электронных переходов в пределах основной конфигурации РЗ-ионов [1, 2].

Запрет по четности с таких переходов снимается, согласно теории Джадда-Офельта [2], за счет нечетного (статистического или динамического) кристаллического поля, приводящего к «подмешиванию» к состояниям $4f^{(n)}$-конфигурации РЗ иона близлежащих состояний с противоположной четностью, принадлежащих смешанной возбужденной ($4f^{(n-1)}5d$ или $4f^{(n-1)}5g$) конфигурации иона.

В последнее время в ряде работ [1, 3, 4] была развита полуэмпирическая схема теоретической интерпретации магнитооптических спектров, обусловленных запрещенными 4*f*-4*f* переходами, подобная теории Джадда-Офельта [2]. В этой схеме содержится несколько феноменологических параметров F_λ (обычно их три, но может быть и меньше), которые учитывают несимметричное кристаллическое

поле окружения РЗ-иона в среде и должны подбираться экспериментально. Эти параметры являются общими для всех электронных переходов внутри $4f^{(n)}$-конфигурации РЗ иона [2]. Интересно отметить, что для неупорядоченных парамагнитных РЗ-соединений (растворов, стекол и т.д.) может быть установлена довольно простая связь между параметрами F_λ и Ω_λ (λ=2, 4, 6 – "переходной" угловой момент [2]), где Ω_λ – джаддовские параметры, в которых заключена зависимость интенсивности $4f$-$4f$ переходов от несимметричного кристаллического поля (КП) окружения РЗ-иона, снимающего запрет с $4f$-$4f$ переходов [4].

Учитывая то обстоятельство [5], что основным фактором, определяющим особенности энергетического спектра и характер волновых функций РЗ-ионов в неупорядоченных средах, является флуктуация локальных параметров как четного, так и нечетного компонентов КП, в отличие от аналогичных спектров РЗ-ионов в кристаллах [6], спектры неупорядоченных РЗ-соединений демонстрируют явление неоднородного уширения полос поглощения (а также эффект Фарадея и магнитный круговой дихроизм (МКД)) именно благодаря статистической части кристаллического поля, которое снимает запрет с внутриконфигурационных электродипольных переходов. Согласно джаддовскому механизму возмущения волновых функций штарковских подуровней возбужденных мультиплетов $4f^{(n)}$-конфигурации нечетной частью кристаллического поля [2] и статистическому усреднению комбинаций коэффициентов нечетной части кристаллического потенциала по всевозможным ориентациям РЗ-центров [7, 4], выражение для парамагнитного C-члена магнитооптической активности (МКД и ЭФ), который характеризует магнитооптически активные переходы типа дублет-синглет, может быть представлено в следующем компактном виде [6]:

$$C=\frac{3}{2}\frac{1}{(2J_0+1)}\sum_\lambda F_\lambda(-1)^{J_0+J}\begin{Bmatrix}\lambda & \lambda & 1\\ J_0 & J_0 & J\end{Bmatrix} g_0 < J_0 \| \hat{J} \| J_0 > < J_0 \| U^{(\lambda)} \| J >^2 \beta, \qquad (1)$$

где g_0 – фактор Ланде основного состояния, β – магнетон Бора, F_λ – параметр, представленный в теории Джадда:

$$F_\lambda = 2\sum_p \begin{pmatrix}\lambda & \lambda & 1\\ (p+1) & -(p+1) & 1\end{pmatrix} |\varphi^{(\lambda)}_{p,+1}|^2, \qquad (2)$$

$$|\varphi^{(\lambda)}_{p,+1}|^2 = \sum_t (2\lambda+1)^2 B^2_{tp}\Xi^2(t,\lambda)\begin{pmatrix}1 & \lambda & t\\ 1 & -(p+1) & p\end{pmatrix}^2.$$

Параметр $\Xi(t,\lambda)$ представляет в теории Джада-Офельта интенсивность $4f\rightarrow 4f$ переходов и представлен выражением:

$$\Xi(t,\lambda) = 2(2l+1)\sum_{l'}(2l'+1)(-1)^{l+l'}\begin{Bmatrix}1 & \lambda & t\\ l & l' & l\end{Bmatrix}\begin{pmatrix}l & 1 & l'\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}l' & t & l\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\times \times\frac{< nl|r|n'l' >< nl|r^{(t)}|n'l' >}{(E_{n'l'}-E_{nl})}, \qquad (3)$$

где $\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & j_3\\ m_1 & m_2 & m_3\end{pmatrix}$ – $3j$-символы, $\begin{Bmatrix}a & b & c\\ l & k & m\end{Bmatrix}$ – $6j$-символы, связанные с симметрией элементов [8, 9].

J и J_0 – полный угловой момент возбужденного и основного мультиплета редкоземельного иона (ур-е 1), $\lambda = 2, 4, 6$ – переходный момент в теории Джада-Офельта [2, 10]; $t = \lambda \pm 1$, p – индекс нечетной сферической гармоники нечетного кристаллического поля, $< f^n \varphi J \| U^{(\lambda)} \| f^n \varphi' J' >$ – приведенный матричный элемент $4f \rightarrow 4f$ переходов, рассчитанный в [2, 11, 12].

Согласно расчетам, представленным в работах [13] и [14]:

$$F_\lambda = \sqrt{\frac{2}{3}} \sum_t (2\lambda + 1) \begin{Bmatrix} \lambda & 1 & t \\ 1 & \lambda & 1 \end{Bmatrix} \Omega_\lambda(t), \tag{4}$$

где $\Omega_\lambda(t)$ – парциальный вклад в параметр Джадда слагаемого с определенным t, т.е. $\Omega_\lambda = \sum_t \Omega_\lambda(t)$.

Параметр Ω_λ входит в выражение для дипольной «силы перехода» D, фигурирующей в теории Джадда-Офельта:

$$D = \frac{1}{(2J_0 + 1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |< J_0 \| U^{(\lambda)} \| J >|^2. \tag{5}$$

Согласно методу моментов в МКД, развитому Стефенсом [15], чтобы найти «парамагнитный» вклад в магнитооптическую активность отдельного электронного перехода, необходимо найти величину и знак отношения нулевых моментов полос МКД и полос оптического поглощения (найденных экспериментально путем численного интегрирования кривых МКД и оптического поглощения, соответствующих этому переходу), фигурирующих в формуле [16]:

$$\frac{1}{D}\left(\frac{C}{k_B T} + B\right) = 2.14 \frac{\langle \Delta A \rangle_0}{\langle A_0 \rangle}, \tag{6}$$

где B – вклад «смешивания» в МКД, k_B – константа Больцмана, $\langle \Delta A \rangle_0$ и $\langle A_0 \rangle$ – нулевые моменты полос МКД и оптического поглощения соответственно, которые могут быть вычислены по формуле:

$$\langle A \rangle_0 = \int (A / \omega) d\omega. \tag{7}$$

Величины A и ΔA, представляющие собой оптическую поглощательную способность и магнитооптическую поглощательную способность соответственно, могут быть представлены в виде следующих соотношений [16]:

$$A = \log \frac{I_0}{I(l)} \qquad \text{и} \qquad \Delta A = \frac{\theta_F}{1.152}, \tag{8}$$

где $I(l)$ – интенсивность на выходе образца толщиной l, а θ_F – эллиптичность (в радианах), обусловленная МКД:

$$P = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} = \sin 2\theta_F. \tag{9}$$

В соответствии с методом, предложенным Стефенсом [15], и результатами работы Шатца и Мак-Кафри [17] величину магнитооптической активности (МОА) отдельного электронного перехода удобно характеризовать величиной (и знаком) отношения «парамагнитного» вклада C к дипольной «силе перехода» D.

II. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАЗЦЫ

Образцы были выращены в МГУ в проблемной лаборатории магнетизма Б.В. Милем. Экспериментальное исследование спектров МКД проводили в тригональных ацентричных кристаллах $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$, допированных редкоземельными ионами Pr^{3+}(5%), в интервале температур 90–300 К и в диапазоне длин волн 400–500 нм с использованием оптического криостата. Для выяснения структуры, наблюдаемой в спектрах, в работе использован дифракционный монохроматор высокого разрешения (МДР модели 23"ЛОМО", Россия). Спектры МКД были записаны в магнитных полях противоположных направлений, после чего результаты усреднялись. Регистрацию спектров поглощения проводили с помощью фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) с использованием высокочувствительной методики, основанной на стабилизации среднего тока ФЭУ на постоянном уровне. Регистрацию дифференциальных магнитооптических спектров МКД $P = (I_+ - I_-)/(I_+ + I_-)$ (где $I_\pm$ – интенсивности ортогональных циркулярно-поляризованных компонентов линии поглощения или люминесценции) осуществляли методом модуляции поляризации светового излучения на частоте ~36 кГц фотоупругим модулятором с положительной оптической обратной связью [18]. Относительные погрешности измеряемых величин (интенсивностей линий поглощения и степеней циркулярной поляризации света) во всех экспериментах не превышали ~3–5%.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры МКД РЗ-соединений $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$:5%Pr^{3+} измеренные при T=90 и T=300 К во внешнем магнитном поле, ориентированном вдоль тригональной оси C исследуемого кристалла. Хорошо видно, что характер кривых МКД существенно различается для переходов $^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ и $^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$. В области перехода $^3H_4 \rightarrow P_1$ (длина волны 475 нм) преобладает C-член МОА [15], в то время как в области переходов $^3H_4 \rightarrow P_2$ (длина волны 450 нм) преобладает A-член МОА [15]. Кроме того, наблюдается возрастание величины МКД при понижении температуры (практически для всех наблюдаемых переходов), что свидетельствует о существенном вкладе «парамагнитного» механизма МОА (C-член) в МКД разупорядоченных гранатов $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$:5%Pr^{3+}. Из типа спектральной зависимости МКД в области перехода $^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ мы можем заключить, что диамагнитный

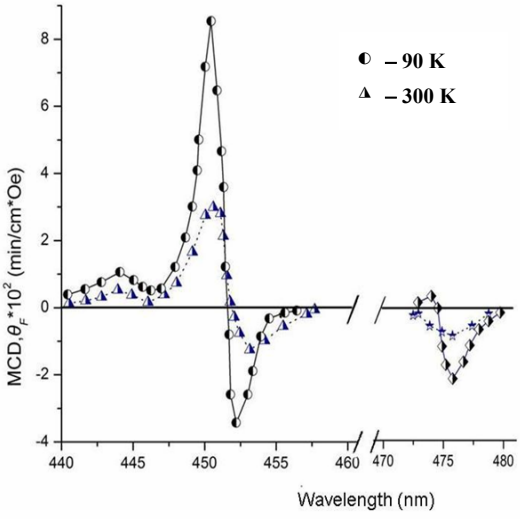


Рис. 1. Спектры МКД РЗ-соединений $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$:5%Pr^{3+}, измеренные при T=90 и T=300 К.

вклад (*A*-член) в магнитооптическую активность не так мал. В соответствии с формулой (6) из температурной зависимости нулевого момента $\langle \Delta A \rangle_0$ полосы МКД на длинах волн λ=450 нм и λ=475 нм мы можем определить значения парамагнитных констант *C* для переходов на мультиплеты $^3P_2$ и $^3P_1$.

С другой стороны, отношение парамагнитных вкладов (*C*-членов МКД) для переходов на мультиплеты $^3P_2$ и $^3P_1$ может быть выражено посредством отношения джадовских параметров F_4:F_6 для 4*f*-4*f* в соответствии с формулой (см. также формулу (1):

$$C(^3P_2)/C(^3P_1) = 3.8+2.6(F_6/F_4). \quad (10)$$

Так как три верхних мультиплета $^3P_{0,1,2}$ принадлежат одному возбужденному терму $4f^{(n)}$-кофигурации ^3P иона Pr^{3+}, то они характеризуются одним общим приведенным матричным элементом перехода $|(J_0/V^{(\lambda)}/J)|^2$. С другой стороны, для линий переходов $^3H_4 \rightarrow {}^3P_{0,1}$ «переходный» угловой момент λ может быть представлен только одним значением λ=4 (вследствие выполнения правила «треугольника» для 6-*j* символов в формуле (1)). Для перехода $^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ существенны значения λ=4, 6 (λ=1, 2 не удовлетворяет условию "треугольника" $\Delta(JJ_0\lambda)$ и $\Delta(LL_0\lambda)$ [1]).

При учете подмешивания состояний возбужденной $4f^{(n-1)}5d$-конфигурации (*l*=3) посредством слагаемого нечетного кристаллического поля кристаллического потенциала, состоящего из нечетных сферических гармоник с индексами *t*=3, 5, и проведя после этого статистическое усреднение по всем возможным ориентациям РЗ-центров, получим более простое выражение для параметра $\Xi(t, \lambda)$, состоящего из 3-*j* символов (формула (5) из [1]). Следовательно слагаемые в величине *C* с различным *t* при определенном λ всегда частично компенсируют друг друга, что делает возможным выделить слагаемое нечетного кристаллического поля (с определенным λ), которое играет существенную роль в механизме снятия запрета с переходов внутри $4f^{(n)}$-конфигурации.

Из экспериментальных данных по МКД, представленных на рис. 1, мы можем найти отношение джадовских параметров интенсивности переходов Ω_6:Ω_4 и сравнить величину отношения с аналогичным отношением, полученным из анализа спектров поглощения изоструктурного кристалла $Ca_3Ga_5SiO_{14}O_{14}:Pr^{3+}$ в работе [19].

В нашем случае при индексе *t*=5 экспериментально определенное отношение джадовских параметров с использованием формулы (4) равно Ω_6:Ω_4=2.0, в то время как для изоструктурного кристалла $Ca_3Ga_5SiO_{14}O_{14}:Pr^{3+}$ это отношение равно Ω_6:Ω_4=2.5 [19]. Кроме того, нами была получена экспериментально и теоретически рассчитана с помощью формул (1) и (5) величина магнитооптической активности, представленная в виде отношения *C*/*D* для полос МКД на длине волны λ=450 нм и 475 нм. Для 4*f*-4*f* переходов на мультиплеты $^3P_2$ и $^3P_1$ экспериментально определённая величина *C*/*D* равна соответственно 0.8β и –0.7β, в то время как теоретические вычисления с использованием формул (1) и (5) при значениях индексов λ=4, *t*=5 для мультиплета $^3P_1$, а также индексов λ=4, 6 и *t*=5 для мультиплета $^3P_2$ привели к соответствующим величинам *C*/*D*, равным –1.5β и 1.6β для переходов $^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$ и $^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ соответственно, что говорит о некотором расхождении с экспериментальными значениями по величине, но не по знаку.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования магнитооптических спектров неупорядоченных парамагнитных соединений $Ca_3Ga_5Ge_4O_{14}:Pr^{3+}$ из полученных экспериментальных данных было найдено отношение джадовских параметров интенсивностей магнитооптически-активных внутриконфигурационных $4f \rightarrow 4f$ переходов на мультиплеты $^3P_2$ и $^3P_1$. В дополнение к ним было также проведено сравнение величины найденного отношения с аналогичным отношением, полученным из анализа спектров поглощения изоструктурного кристалла $Ca_3Ga_5SiO_{14}O_{14}:Pr^{3+}$.

Кроме того, нами была получена экспериментально и теоретически рассчитана величина магнитооптической активности, представленная в виде отношения C/D для полос МКД на длинах волн 450 нм и 475 нм для $4f \rightarrow 4f$ переходов на мультиплеты $^3P_2$ и $^3P_1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.А. Лившиц, Оптика и спектроскопия **33**, №6, 1099 (1972).
2. B.R. Judd, Phys. Rev. **127**, 750 (1962).
3. У.В. Валиев, А.А. Клочков, А.С. Москвин, П. Широкин, Оптика и спектроскопия **69**, №1, 613 (1990).
4. У.В. Валиев, А.А. Клочков, А.С. Москвин, ФТТ **34**, №1-2, 400 (1990).
5. А.К. Пржевусский. Спектроскопия кристаллов (Ленинград, Наука, 1970).
6. Н.Б. Брачковская, С.Г. Лунтер, А.Л. Пржевусскнй, Э.Л. Раабен, М.Н. Толстой, Оптика и спектроскопия **43**, №4, 694 (1977).
7. U.V. Valiev, A.A. Klochkov, A.C. Moskvin, Phys. St. Sol. **167**, 337 (1991).
8. B.G. Wybourne. Spectroscopic Properties of Rare Earths (Interscience, New York, 1965).
9. I.I. Sobelman. Introduction to the Theory of Atomic Spectra (Pergamon, New York, 1972).
10. G.S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).
11. W.T. Carnall, P.R. Fields, and B.G. Wybourne, J. Chem. Phys. **42**, 3797 (1965).
12. W.T. Carnall, P.R. Fields, and K. Rajnak, J. Chem. Phys. **49**, 4412 (1968).
13. I.S. Gorban, A.F. Gumenyuk, and V.Ya. Degoda, Opt. Spectrosc. **58**, 278 (1985).
14. A.K. Zvezdin, V.M. Matveev, A.A. Mukhin, and A.I. Popov. Rare Earth Ions in Magnetically Ordered Crystals (Moscow, Nauka, 1985).
15. P.J. Stephens, J. Chem. Phys. **52**, No 7, 3489 (1970).
16. C. Görller-Walrand, L. Fluyt. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths. Ed. by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 2010).
17. П.Н. Шатц, А.Д. Мак-Кафри, Успехи химии **40**, №9, 1698 (1971).
18. У.В. Валиев, Р.А. Салюков, Т. Асилов, ПТЭ № 4, 87 (1994).
19. A.A. Kaminskiy, B.V. Mill, Butasshin, Opt. Spectr. **68**, 893 (1990).