

УДК 537.632; 538.615

© 1990

АНИЗОТРОПИЯ ЭФФЕКТА ЗЕЕМАНА ИОНА Tb^{3+} В ПАРАМАГНИТНЫХ ГРАНАТАХ

*Н. П. Колмакова, С. В. Копцик, Г. С. Криничк,
В. Н. Орлов, А. Я. Саранцев*

Исследование спектров поглощения линейно-поляризованного света в магнитном поле до 20 кЭ позволило впервые наблюдать эффект Зеемана для ионов Tb^{3+} , находящихся в отдельных неэквивалентных позициях в алюминате- и галлате-гранате. Из полевой зависимости расщепления основного квазидублета определены компоненты g -тензора и величина расщепления кристаллическим полем. Показано, что эффект Зеемана имеет сильно анизотропный характер, что свидетельствует об изинговском поведении иона Tb^{3+} в структуре граната. Проведен численный анализ на основе гамильтониана, включающего взаимодействие редкоземельного иона с кристаллическим и магнитным полями.

Разнообразные редкоземельные (РЗ) соединения с низкой симметрией кристаллического окружения РЗ иона характеризуются наибольшими величинами магнитных, магнитоупругих и магнитооптических эффектов чаще всего в том случае, когда РЗ ионом является Tb^{3+} . Это относится и к РЗ парамагнитным гранатам (алюминатам и галлатам). $Tb_3Al_5O_{12}$ в упорядоченной области ($T < T_N = 1.35$ К) проявляет весьма интересные парамагнитные свойства [1]. $Tb_3Ga_5O_{12}$ характеризуется необычными ступенчатыми кривыми намагничивания в парамагнитной ($T > T_N = 0.25$ К) области [2]. Среди РЗ алюминатов- и галлатов-гранатов выделяется наибольшей величиной магнитострикции [3], для него также характерна необычная температурная зависимость параметра кристаллической решетки при $T < 100$ К [4]. Тербиевые парамагнитные гранаты имеют большие постоянные Верде [5] и наибольшую в ряду РЗ гранатов величину магнитного линейного двупреломления [3].

Все перечисленные особенности термодинамических свойств обусловлены особенностями электронной структуры $4f$ -оболочки иона Tb^{3+} , которая в гранате формируется кристаллическим окружением низкой симметрии (D_2-222) и наиболее ярко проявляется при низких температурах, когда максимальна несферичность $4f$ -оболочки. В незаполненной $4f$ -оболочке иона Tb^{3+} находится четное число электронов — восемь. В гранатах кристаллическое поле полностью снимает вырождение электронных уровней энергии. Поскольку термодинамические свойства тербиевых гранатов при гелиевых температурах определяются нижними уровнями основного мультиплетта, представляет большой интерес получение непосредственной информации об основном состоянии иона Tb^{3+} в гранатах, например, из наблюдения эффекта Зеемана.

Из исследований оптических [6-8] и магнитных [9, 10] свойств тербиевых гранатов известно, что основное состояние иона Tb^{3+} в них представляет собой квазидублет, отделенный достаточно большим энергетическим интервалом (~ 70 см $^{-1}$ в $Tb_3Al_5O_{12}$ и ~ 40 см $^{-1}$ в $Tb_3Ga_5O_{12}$). Квазидублет непосредственно оптически не разрешается, его расщепление было рассчитано на основании экспериментальных параметров кристаллического поля в $Tb_3Al_5O_{12}$ [6, 7] или интерполированных параметров в $Tb_3Ga_5O_{12}$ [8].

Кубическая симметрия структуры граната (пространственная группа $O_h^{10}-Ia3d$), приводящая к изотропии спектров поглощения, не позволяет даже при поляризационных измерениях определить симметрию электронных состояний индивидуальных РЗ ионов, которые занимают в структуре граната 6 позиций, отличающихся ориентацией локальных осей симметрии. Лишь исследования в магнитном поле, приложенном в разных направлениях, позволяют различать спектры РЗ ионов, находящихся в разных позициях. Хотя такая методика была предложена относительно давно [11], нам не известны экспериментальные работы, реализующие ее в гранатах с некрамерсовскими ионами.

С целью определения расщепления основного квазидублета иона Tb^{3+} в кристаллическом и магнитном полях и симметрии электронных состояний мы исследовали поглощение линейно-поляризованного света в парамагнитных кристаллах $Tb_3Ga_5O_{12}$ и $Tb_3Al_5O_{12}$.

1. Методика измерений и образцы

Монокристаллы $Tb_3Ga_5O_{12}$ и $Tb_3Al_5O_{12}$ были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Спектры поглощения линейно-поляризованного света мы исследовали в области полосы поглощения ${}^7F_6-{}^5D_4$ при гелиевых температурах на установке, собранной на базе спектрометра ДФС-12 с аппаратным разрешением $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Регистрацию спектров осуществляли с помощью охлажденного до 220 К ФЭУ-83 в режиме обратносмещенного модулятора [12]. Измерения проводили при распространении света вдоль направления [011]. Магнитное поле H , создаваемое магнитом ФЛ-1, было перпендикулярно направлению распространения света и прикладывалось параллельно осям [100], [011] и [111]. Точность установки осей контролировалась рентгенографически и была не хуже 3° . Образец помещали в ванне проточного гелиевого криостата. Охлаждение образца достигалось обдуванием струей пара заданной температуры. Отклонение температуры от заданной не превышало 1 К.

2. Результаты эксперимента

Анализ числа линий в спектрах полос поглощения ${}^7F_6-{}^5D_4$, характера температурной зависимости поглощения и расщепления линий в магнитном поле показывает, что линии поглощения при $\hbar\omega \sim 20\,590 \text{ см}^{-1}$ в $Tb_3Ga_5O_{12}$ и $20\,690 \text{ см}^{-1}$ в $Tb_3Al_5O_{12}$ соответствуют бесфонному переходу в синглетное состояние. Силы осцилляторов, соответствующие этим линиям

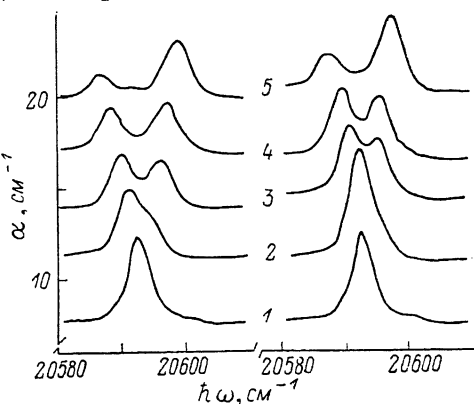


Рис. 1. π -Спектры коэффициентов поглощения α в области переходов Γ_1 , Γ_2 (7F_6)— Γ_1 (5D_4) в $Tb_3Ga_5O_{12}$ при $H \parallel [100]$ (слева) и $H \parallel [011]$ (справа). 1 — $H=0$, 2 — 4.5, 3 — 8.5, 4 — 12.5, 5 — 19 кэ. Каждая кривая сдвинута относительно нижней лежащей на 3 см^{-1} .

и оцененные по интегральному коэффициенту поглощения, составляют $\sim 10^{-9}$. Эти линии удобны для наблюдения расщепления уровней энергии основного состояния, поскольку энергетическое положение синглета, на который происходит переход, при увеличении магнитного поля практически не изменяется, а симметрия его волновых функций такова, что картина эффекта Зеемана наиболее простая. Этот синглет достаточно хорошо отделен от остальных уровней возбужденного мультиплета (энергетический интервал составляет 35 см^{-1} в $Tb_3Ga_5O_{12}$ и 14 см^{-1}

в $Tb_3Al_5O_{12}$). Вследствие этого при анализе зависимостей расщепления и относительной интенсивности компонент исследуемых линий от магнитного поля в первом приближении можно пренебречь примешиванием в поле волновых функций остальных состояний как к квазидублету, так и к синглету. Расстояния между неперекрывающимися линиями, обусловленными переходами на другие синглеты возбужденного мультиплета, совпадают с расщеплениями исследуемых линий. Спектры поглощения π -поляризованного света при 5.5 К при намагничивании кристалла $Tb_3Ga_5O_{12}$ вдоль направлений $[100]$ и $[011]$ показаны на рис. 1. Линия поглощения расщепляется на две компоненты. Расщепление линий поглощения анизотропно — максимально при $H \parallel [100]$ и минимально при $H \parallel [111]$. По мере увеличения магнитного поля интенсивность коротковолновой компоненты увеличивается, а длинноволновой уменьшается, и в поле 10 кЭ коэффициенты поглощения сравниваются. Когда электрический вектор световой волны e перпендикулярен магнитному полю (σ -поляризация), форма линий поглощения практически не изменяется при наложении магнитного поля и совпадает со спектрами (рис. 1) при $H=0$. При $H \parallel [111]$ линия поглощения расщепляется на две, а π - и σ -спектры близки. Спектры поглощения $Tb_3Al_5O_{12}$ аналогичны.

3. Обсуждение результатов

Для объяснения поляризационных свойств спектров поглощения и зависимости расщепления от магнитного поля для разных кристаллографических направлений рассмотрим

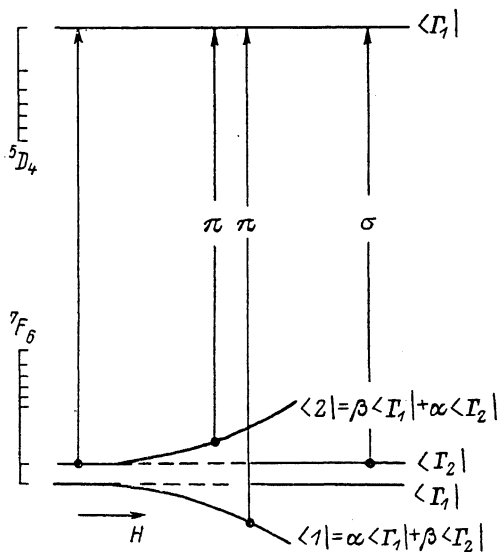


Рис. 2. Схема оптических переходов иона Tb^{3+} в гранатах для двух групп неэквивалентных позиций при $H \parallel [100]$ и $[011]$.

поглощение света в модели «изолированный квазидублет—изолированный синглет» (рис. 2). Для моделирования спектров поглощения необходимо определить расщепление квазидублетов отдельных ионов и поглощение групп неэквивалентных ионов и затем просуммировать по всем неэквивалентным положениям. Мы выбрали ориентацию локальных осей (совпадающих с поворотными осями симметрии второго порядка) относительно кристаллографической системы координат такой, что для каждой неэквивалентной позиции оси x и y совпадают с направлениями типа $\langle 110 \rangle$, а оси z — с $\langle 001 \rangle$ [13].

Качественно одинаковое изменение коэффициентов поглощения компонент π -спектров с увеличением магнитного поля при любой его ориентации в кристалле может быть объяснено, только если волновые функции возбужденного синглета преобразуются по тому же неприводимому представлению, что и волновые функции нижнего уровня квазидублета. В этом случае переход между нижним уровнем квазидублета и возбужденным состоянием запрещен и при $H=0$ наблюдается только переход с верхнего уровня квазидублета. В магнитном поле происходит «перемешивание» волновых функций квазидублета, которое в спектрах поглощения проявляется «возгоранием» коротковолновой линии. Изменение заселенности уровней квазидублета при увеличении расщепления, вызванного магнитным полем, приводит к уменьшению интенсивности длинноволновой ли-

НИИ. Этим и определяется изменение отношения их коэффициентов поглощения при изменении поля.

Будем считать, что симметрия волновых функций квазидублета Tb^{3+} в галлате такая же, как и в алюминатах $Tb_3Al_5O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}$: Tb [6, 14]. Дальнейший анализ покажет, что это действительно так. Тогда волновые функции верхнего и нижнего синглетов и в алюминате, и в галлате преобразуются соответственно по неприводимым представлениям Γ_1 и Γ_2 группы D_2 . Тогда симметрия возбужденного состояния — Γ_1 и дипольная линия поглощения $\Gamma_2 - \Gamma_1$ может наблюдаться только от тех неэквивалентных положений, для которых проекция электрического или магнитного поля световой волны на ось z отлична от нуля.

В приближении изолированного квазидублета рассмотрение эффекта Зеемана [11] значительно упрощается. Расщепление квазидублета в магнитном поле определяется эффективным g -тензором $ig_k = 2g \langle \Gamma_1 | J_k | \times \times \Gamma_2 \rangle$, где J_k — k -компонента оператора углового момента, g_l — фактор Ланде и отлична от нуля только z -компонента g -тензора (см., например, [13]). Тогда полевая зависимость расщепления квазидублета в локальной системе координат определяется выражением

$$\Delta E(H) = \{D^2 + (\mu_B g_z H_z)^2\}^{1/2}, \quad (1)$$

где D — расщепление в нулевом поле. Магнитное поле, приложенное в любом направлении, перпендикулярном оси z , не расщепляет квазидублет. На рис. 2 показано расщепление для двух неэквивалентных положений с $H_x \neq 0$ и $H_z = 0$.

Поляризационные правила отбора при учете различной величины расщепления квазидублетов неэквивалентных ионов объясняют наблюдаемые спектры поглощения. При намагничивании кристалла вдоль направления [100] неэквивалентны две группы мест — места с локальными z -осями, параллельными (2 места) и перпендикулярными (4 места) направлению поля, в которых уровни энергии ионов соответственно смещаются и не смещаются при изменении поля. Поскольку при $e \parallel H$ наблюдается расщепление линии на две компоненты, а при $e \perp H$ линия остается неизменной (рис. 1), мы приходим к выводу, что поглощение описывается электродипольными правилами отбора. Анализ спектров при намагничивании вдоль [011] подтверждает этот вывод. При таком намагничивании также неэквивалентны две группы мест — места с локальными z -осями, перпендикулярными (2 места) и составляющими 45° с направлением поля (4 места), которые в спектрах поглощения проявляются при $e \perp H$ и $e \parallel H$ соответственно. Действующее поле, расщепляющее квазидублет, равно $H/\sqrt{2}$. При $H \parallel [111]$ все ионы эквивалентны, π - и σ -спектры практически совпадают, а величина действующего поля равна $H/\sqrt{3}$. Заметим, что при $H \parallel [100]$, [011] и [111] в общем случае должны наблюдаться 3, 4 и 2 группы неэквивалентных мест соответственно. Уменьшение числа неэквивалентных мест связано с тем, что примешиванием в магнитном поле вышележащих состояний к квазидублету можно пренебречь («изинговость» иона Tb^{3+}).

Анизотропия g -тензора приводит к анизотропии зеемановского расщепления. Для примера на вставке рис. 3 показана зависимость расщепления в $Tb_3Ga_5O_{12}$ от магнитного поля для трех кристаллографических направлений. Анизотропия расщепления в $Tb_3Al_5O_{12}$ качественно такая же. Зависимость же расщепления от действующего поля действительно одинакова в обоих кристаллах (рис. 3). Сплошными кривыми показаны зависимости (1). Определенные по методу наименьших квадратов параметры равны $D = 1.8 \pm 0.4$ см $^{-1}$, $g_z = 14.7 \pm 0.4$ в $Tb_3Ga_5O_{12}$ и $D = 2.1 \pm 0.4$ см $^{-1}$, $g_z = 16.3 \pm 0.4$ в $Tb_3Al_5O_{12}$ и в пределах экспериментальных ошибок совпадают с данными магнитных измерений [9, 10]. Расщепление квазидублета x - и y -компонентами магнитного поля приводит к уширению линий σ -спектров при $H \parallel [100]$ и [011]. Наблюдаемое уширение находится в пре-

делах ошибки измерений и не превышает 0.5 см⁻¹, что дает оценку верхней границы эффективных поперечных компонент g -тензора $g_x, g_y \leq 0.5$.

Чтобы убедиться в правомерности рассмотрения изолированного квазидублета некрамерсовского иона Tb³⁺, мы провели расчет эффекта Зеемана на основе полного гамильтониана для иона Tb³⁺, находящегося в одной из неэквивалентных позиций,

$$\hat{H} = \sum_{k,q} B_{kq} (C_k^q + C_k^{-q}) + \mu_B g_J \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}, \quad (2)$$

где для симметрии D_2 отличны от нуля 9 параметров кристаллического поля, C_k^q — неприводимые тензорные операторы (см., например, [15]).

Отметим, что наши расчеты, проводимые с учетом LS - и J -смешивания, в принципе снимают запрет на магнитодипольные переходы ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$. Однако учет примешивания 7F терма к 5D терму и ${}^7F_{5,4}$ мультиплетов к 7F_6 мультиплету дает оценку для величины силы осциллятора, пренебрежимо малую по сравнению с экспериментально наблюдаемой. Используя

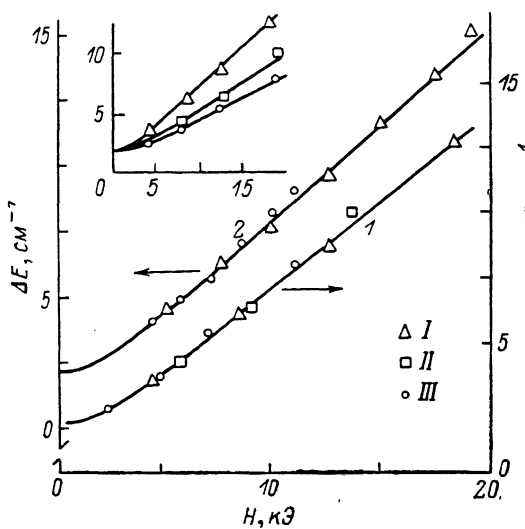


Рис. 3. Зависимость расщепления основного квазидублета иона Tb³⁺ от действующего магнитного поля в Tb₃Ga₅O₁₂ (I) и Tb₃Al₅O₁₂ (2) для направлений $\mathbf{H} \parallel [100]$ (I), $[011]$ (II), $[111]$ (III).

надежно определенные данные для кристаллического поля Tb₃Al₅O₁₂ [6], мы получили теоретическую зависимость $E(H)$, которая хорошо описывает нашу экспериментальную кривую 2 (рис. 3). Теоретическая кривая привязана к экспериментальной в одной точке при $H=0$. Вычисленные значения параметров основного квазидублета равны $g_z=15.9$, $D=2.4$ см⁻¹.

Для Tb₃Ga₅O₁₂ исследования кристаллического поля фактически отсутствуют. Только в работе [8] из спектроскопических данных определены положения трех возбужденных уровней основного мультиплета, но не расщепление основного квазидублета. В [2] был предложен интерполированный набор параметров поля, который неплохо зарекомендовал себя для объяснения особенностей кривых намагничивания [2], а также магнитного линейного двупреломления [16]. Воспользовавшись этим набором параметров кристаллического поля, мы получили теоретические кривые, которые хорошо описывают эффект Зеемана, наблюдаемый в эксперименте (рис. 3; кривая 1 привязана в одной точке). Рассчитанные параметры квазидублета равны $g_z=14.8$, $D=2.2$ см⁻¹.

Расчет показывает, что магнитное поле примешивает более высокие состояния мультиплета к основному квазидублету весьма незначительно. Так, расщепления квазидублета при направлениях поля вдоль локальных x и y осей (перпендикулярно изинговской оси z), которое обусловлено примешиванием возбужденных состояний, для поля 20 кЭ совпадают и равны 0.6 см⁻¹ для Tb₃Ga₅O₁₂ и 0.4 см⁻¹ для Tb₃Al₅O₁₂. Однако можно ожидать, что смешивание в магнитном поле волновых функций в мультиплетах 7F_6 и 5D_4 сильнее проявится в интенсивности линий поглощения. Рассматривая смешивание волновых функций изолированного квазидублета, можно показать, что скорость «возгорания» перехода с нижнего уровня квазидублета по порядку величины близка к наблюдаемой эксперимен-

тально. Более строгое рассмотрение подтверждает этот вывод. Используя волновые функции уровней квазидублета, полученные при численном расчете на основе гамилтониана (2), мы рассчитали относительные интенсивности переходов $|^7F_6, 1\rangle \rightarrow |^5D_4, \Gamma_1\rangle$ и $|^7F_6, 2\rangle \rightarrow |^5D_4, \Gamma_1\rangle$ при учете бoльцмановского заселения уровней квазидублета. Интенсивности должны сравняться в поле ~ 5 кЭ. В эксперименте уравнивание интенсивностей происходит в поле 10 кЭ. Заметим также, что отклонение поведения иона Tb^{3+} от изинговского ярче проявляется в интенсивностях линий поглощения, чем в расщеплениях. Так, отношения интенсивностей компонент исследуемых линий несколько различаются для π - и σ -спектров при $H \parallel [111]$, что свидетельствует о двух неэквивалентных позициях иона Tb^{3+} при таком намагничивании кристаллов.

Таким образом, показано, что поглощение света в области перехода $\Gamma_1, \Gamma_2 (^7F_6) - \Gamma_1 (^5D_4)$ обусловлено электродипольными переходами. Определены кристаллографические расщепления и g -тензоры основных состояний иона Tb^{3+} в $Tb_3Ga_5O_{12}$ и $Tb_3Al_5O_{12}$. Наблюдаемая анизотропия эффекта Зеемана и численные расчеты с использованием известных кристаллических полей подтверждают изинговское поведение иона Tb^{3+} в парамагнитных гранатах.

В заключение благодарим Б. В. Милля за предоставление для исследования монокристаллов $Tb_3Ga_5O_{12}$ и $Tb_3Al_5O_{12}$.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Gavignet-Tillard A., Hamman J., de Seze L. // J. de Phys. 1973. V. 34. N 1. P. 27—34.
- [2] Guillot M., Marchand A., Nekvasil V., Tcheou F. // J. Phys. C. 1985. V. 18. N 18. P. 3547—3550.
- [3] Ведерников Н. Ф., Звездин А. К., Левитин Р. З., Попов А. И. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 8. С. 358—370.
- [4] Sayetat F., Boucherle J. X., Tcheou F. // J. Magn. Magn. Mater. 1984. V. 46. N 1/2. P. 219—232.
- [5] Rubinstein C. B., van Viter L. G., Grodkiewicz W. H. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. N 10. P. 3069—3070.
- [6] Boal D., Grunberg P., Koningstein J. A. // Phys. Rev. B. 1973. V. B7. N 11. P. 4757—4763.
- [7] Gavignet-Tillard A., Hamman J., de Seze L. // J. Phys. Chem. Sol. 1973. V. 34. N 2. P. 241—248.
- [8] Koningstein J. A., Kane-Maguire C. J. // Can. J. Chem. 1974. V. 52. N 20. P. 3445—3450.
- [9] Hamman J., Manneville P. // J. de Phys. 1973. V. 34. N 7. P. 615—622.
- [10] Novak P., Nekvasil V., Egami T. e. a. // J. Magn. Magn. Mater. 1980. V. 22. N 1. P. 35—40.
- [11] Kambara T., Haas W. J., Spedding F. H., Good R. H. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. N 2. P. 672—686.
- [12] Вахитов М. А., Лаврухин В. П. // Изв. вузов, приборостроение. 1986. Т. 29. № 12. С. 75—77.
- [13] Звездин А. К., Матвеев В. М., Мухин А. А., Попов А. И. // Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М., 1985. 294 с.
- [14] Bayerer R., Hezber J., Matzeika D. // J. Phys. B. 1986. V. B64. N 2. P. 201—210.
- [15] Wybourne B. G. // Spectroscopic properties of rare earths. N. Y., 1965. 236 p.
- [16] Kolmakova N. P., Levitin R. Z., Popov A. I. e. a. // J. de Phys. 1988. Col. C8. V. 49. Suppl. N 12. P. 955—956.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
8 августа 1989 г.
В окончательной редакции
16 ноября 1989 г.