

ФАРАДЕЕВСКОЕ ВРАЩЕНИЕ В Ln_2O_3

Р. Дагис, Г.-Ю. Бабонас, Г. Пужинскас

Обычно предполагается, что в неметаллических редкоземельных (РЗ) соединениях сильные магнитооптические эффекты обусловлены внутриионными $4f-5d$ переходами РЗ ионов. Это предположение основывается главным образом на результатах исследования диэлектриков, содержащих примесные РЗ ионы и обладающих широкой областью прозрачности, и РЗ соединений с двухвалентными (Ln^{2+}) РЗ ионами, в которых энергии нижних $4f-5d$ переходов меньше энергий более интенсивных межзонных возбуждений. В [1] установлено, что в неметаллических РЗ монокристаллах энергия $f-d$ переходов таким же образом зависит от типа РЗ элемента, как и в свободных РЗ атомах, только в кристалле они уменьшены на 1—1.5 эВ за счет понижения $5d_{t_{2g}}$ уровня в кубическом кристаллическом поле.

В соединениях с трехвалентными РЗ ионами Ln^{3+} ситуация более сложна, так как энергии $4f-5d$ переходов, как правило, попадают в область сильного межзонного поглощения. В [2] было показано, что спектры оптических функций Ln_2O_3 и Ln_2S_3 в широком диапазоне энергий практически не зависят от типа РЗ элемента, т. е. в обычных оптических спектрах не проявляется характерная зависимость $f-d$ переходов от Ln. В то же время вращательная сила осцилляторов, полученная из анализа в одноосцилляторной модели экспериментальных данных фарадеевского вращения РЗ фосфатных стекол [3] и монокристаллов Ln_2S_3 [4, 5], сильно зависит от Ln. Эта зависимость хорошо объясняется в предположении, что вращение обусловлено $4f-5d$ переходами РЗ ионов. Более того, энергии эффективных осцилляторов E_0 для стекол с Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , обладающих наибольшим вращением, как и в случае двухзарядных Ln^{2+} ионов, хорошо коррелируют с энергиями E_{fd} нижних $4f-5d$ переходов соответствующих свободных ионов Ln^{3+} . Значения E_0 приблизительно на 2 эВ меньше, чем E_{fd} , что опять можно объяснить простым влиянием кристаллического поля.

Однако иное поведение E_0 наблюдается в относительно слабо вращающих стеклах [3], а также в Ln_2S_3 [4]. В этих материалах отсутствует столь ярко выраженная корреляция между E_0 и E_{fd} и E_0 значительно сильнее смещены относительно соответствующих E_{fd} , чем в сильно вращающих стеклах. При этом, как следует из исследований эффектов Фарадея [4] и Керра [6], в случае Ln_2S_3 это уменьшение наблюдается также в соединениях с $\text{Ln}=\text{Ce}$, Pr , Dy , т. е. с элементами, для которых соответствующие стекла имеют нормальное поведение E_0 .

Для выяснения причины такого аномального изменения E_0 в РЗ соединениях в данной работе проведены исследования фарадеевского вращения в монокристаллах Ln_2O_3 . В Ln_2O_3 , с одной стороны, влияние кристаллического поля на электронные состояния иона Ln^{3+} должно быть похожем, как и в РЗ фосфатных стеклах. С другой стороны, зонные эффекты, которые, как следует из исследований твердых растворов $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{S}_3$ [7], могут быть частично ответственны за уменьшение E_0 в Ln_2S_3 , в Ln_2O_3 должны проявляться сильнее из-за меньшего в них расстояния $\text{Ln}-\text{Ln}$, чем в Ln_2S_3 .

Результаты и их обсуждение

Фарадеевское вращение в монокристаллах $c\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Er , Tm) измерялось при 300 К в области 1—5 эВ на спектральном эллипсометре, описанном в [8]. На рис. 1 приведены спектральные зависимости коэффициентов Верде $V(E)$. Спектры $V(E)$ являются типичными для пара-

магнитных кристаллов с усилением дисперсии в сторону края поглощения. Тонкая структура спектров обусловлена внутривибрационными $4f-4f$ переходами РЗ ионов Ln^{3+} . Фарадеевское вращение в Ln_2O_3 качественно соответствует наблюдаемому в РЗ фосфатных стеклах [3]: оно сильнее в Ho_2O_3 , чем в Er_2O_3 , и имеет противоположный знак в Tm_2O_3 .

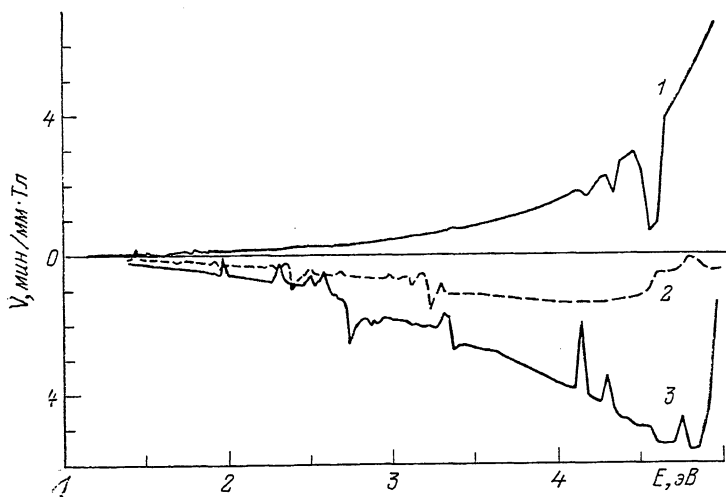


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициентов Верде $V(E)$ в кристаллах Tm_2O_3 (1), Er_2O_3 (2) и Ho_2O_3 (3).

В пренебрежении тонкой структурой спектры $V(E)$ хорошо описывались одноосцилляторной моделью: $V(E) = BE^2 / (E_0^2 - E^2)$, где B — сила осциллятора фарадеевского вращения. Значения B равны -4.6 , -2.4 и 0.9 мин./мм·мТл для Ho_2O_3 , Er_2O_3 и Tm_2O_3 соответственно. Абсолютные значения B для Ln_2O_3 значительно больше, чем для соответствующих РЗ стекол, что обусловлено главным образом концентрацией РЗ ионов.

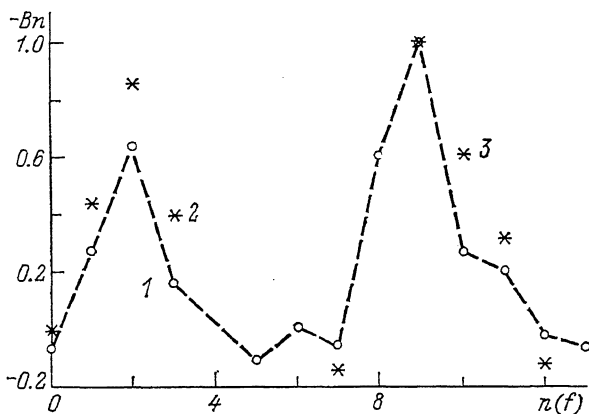


Рис. 2. Зависимость нормированной силы фарадеевского вращения B_n от типа иона Ln^{3+} ($4f^n$) в РЗ стеклах (1), Ln_2S_3 (2) и Ln_2O_3 (3).

Зависимость B от Ln в Ln_2O_3 такая же, как в фосфатных стеклах и Ln_2S_3 (рис. 2), и согласуется с предположением о доминирующей роли $4f^N - 4f^{N-1}5d$ переходов в фарадеевском вращении в прозрачной области этих материалов.

Значения E_0 , полученные из экспериментальных данных в одноосцилляторной модели, равны 7.1, 6.9 и 5.5 для Ho_2O_3 , Er_2O_3 и Tm_2O_3 соответственно. Для соответствующих РЗ стекол $E_0 \approx 6$ эВ. Несмотря на погрешности в определении E_0 в стеклах, связанные с пренебрежением диамагнит-

ного вклада в описании относительно слабого фарадеевского вращения, из сопоставления значений E_0 в Ln_2O_3 и соответствующих РЗ стеклах можно заключить, что зонные эффекты сравнительно мало влияют на энергии $5d$ состояний. Следовательно, обнаруженное ранее [4] изменение E_0 в кристаллах Ln_2S_3 обусловлено не прямым влиянием зонных эффектов, а, по-видимому, спецификой взаимодействия $4f^{N-1}5d$ возбужденных состояний с межзонными, энергии которых в Ln_2S_3 на 2.0—2.5 эВ меньше, чем в Ln_2O_3 [2].

Причину более значительного, чем в сильно вращающих стеклах, уменьшения E_0 по отношению к E_{fd} ($E_{fd} \approx 10$ эВ для Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} [9]) в рассмотренных соединениях Ln_2O_3 и соответствующих стеклах можно объяснить следующим образом. В модели $4f-5d$ переходов парамагнитное вращение обусловлено переходами из основного $4f^N L_0 S_0 J_0$ мультиплетта иона Ln^{3+} в возбужденные состояния $4f^{N-1}(\overline{L}\overline{S})5d$ [10]. Для РЗ элементов, обладающих наиболее сильным вращением (Ce, Pr, Tb, Dy), характерно существование одной группы уровней с $L \leq L_0$, которая является единственно возможной (как в Ce^{3+} и Pr^{3+}) или уровни которой находятся значительно ниже остальных (как в Tb^{3+} и Dy^{3+}). Переходы в эти возбужденные состояния и определяют сильное отрицательное вращение. В данном случае использование одноосцилляторной модели вполне обосновано и энергия E_0 эффективного осциллятора представляет собой среднее положение $4f^{N-1}(\overline{L}\overline{S})5d$ уровней с данными $\overline{L}\overline{S}$. Относительно слабое вращение свойственно тем РЗ ионам, в которых, как следует из рассмотрения правил отбора и структуры уровней конфигурации $4f^{N-1}(\overline{L}\overline{S})5d$, существенные вклады во вращение дают переходы в несколько групп уровней с разными квантовыми характеристиками $\overline{L}\overline{S}$. При этом вклады от переходов в $L \leq L_0$ и $L > L_0$ имеют различные знаки и частично компенсируются, что и является причиной слабого вращения. В данном случае применение одноосцилляторной модели формально, а полученное значение E_0 меньше энергии нижней группы уровней конфигурации $4f^{N-1}(\overline{L}\overline{S})5d$.

Следует отметить, что эти рассуждения не относятся к соединениям, содержащим ионы Eu^{3+} и Gd^{3+} , в которых слабое вращение обусловлено спецификой основного мультиплетта ($J_0=0$ для Eu^{3+} и $L_0=0$ для Gd^{3+}).

Список литературы

- [1] Guntherodt G. // Phys. Cond. Matter. 1974. V. 18. N 1. P. 37—78.
- [2] Жузе В. П., Шелых А. И. // ФТП. 1989. Т. 23. № 3. С. 393—415.
- [3] Berger S. B., Rubinstein C. B., Kurkjian C. R., Treptow A. W. // Phys. Rev. 1964. V. 133. N 3A. P. A723—A727.
- [4] Дагис Р., Бабонас Г., Пукинскас Г. // Лит. Физ. сб. 1988. Т. 28. № 5. С. 559—568.
- [5] Babonas G., Dagys R., Pukinskas G. // Phys. Stat. Sol. (b). 1989. V. 153. N 2. P. 741—749.
- [6] Бабонас Г., Дагис Р., Пукинскас Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 11. С. 3460—3464.
- [7] Бабонас Г.-Ю., Васильева И. Г., Дагис Р., Пукинскас Г. // Лит. Физ. сб. 1991. Т. 31. № 1. С. 75—78.
- [8] Бабонас Г., Пукинскас Г. // Препринт № 23 ИФП АН ЛитССР. Вильнюс, 1988. 51 с.
- [9] Brewer L. // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. N 21. P. 1666—1682.
- [10] Бабонас Г.-Ю., Дагис Р., Пукинскас Г. // Опт. спектр. 1990. Т. 68. № 4. С. 824—830.

Институт физики полупроводников
Литовской Академии наук
Вильнюс

Поступило в Редакцию
23 января 1991 г.