

УДК 535.343.2

© 1992

МАГНИТООПТИКА $4f-4f$ ПЕРЕХОДОВ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ СТЕКЛАХ

У. В. Валиев, А. А. Клочков, А. С. Москвин

Исследованы спектральные зависимости оптического поглощения и магнитного кругового дихроизма в парамагнитном фосфатном стекле $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$ в температурном интервале 90—300 К. Для наблюдаемых запрещенных (по четности) $4f-4f$ переходов выполнена интерпретация магнитооптических спектров в рамках теоретической схемы, подобной теории Джадда—Офельта, и проведено сравнение с опытными данными.

В работе [1] при анализе магнитооптических спектров водных растворов солей редкоземельных (РЗ) элементов было показано, что джаддовский механизм интенсивности запрещенных (по четности) оптических $4f-4f$ переходов [2], происходящих внутри основной $4f^{(n)}$ -конфигурации РЗ-иона, играет существенную роль в магнитооптике РЗ-соединений. В этой работе была развита теоретическая схема (подобная теории Джадда [2]), в которой использовалось несколько феноменологических параметров F_λ (обычно их три, но может быть и меньше), учитывающих несимметричное поле окружения РЗ-иона в кристалле. Эти параметры являются общими для всех электронных переходов внутри $4f^{(n)}$ -конфигурации РЗ-иона и должно подбираться из эксперимента. В работе [3] при анализе спектров магнитного кругового дихроизма (МКД) в парамагнитном фосфатном стекле $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$ было обнаружено, что для отдельных $4f-4f$ переходов может быть установлена довольно простая связь между параметрами F_λ и Ω_λ (для частного случая $\lambda=6$), где Ω_λ ($\lambda=2, 4, 6$ — «переходный» угловой момент [1, 2]) — джаддовские параметры, в которых заключена зависимость интенсивности переходов от несимметричного кристаллического поля (КП) окружения РЗ-иона, «снимающего» запрет с электродипольных $4f-4f$ переходов [2]. Однако детальное теоретическое и экспериментальное рассмотрение вклада $4f-4f$ переходов в магнитооптику РЗ-соединений, выполненное в настоящей работе, показало, что эта связь носит более общий характер и, вообще говоря, справедлива в случае неупорядоченных сред — растворов и стекол.

1. Теоретическое рассмотрение вклада $4f-4f$ переходов

Основным фактором, определяющим особенности энергетического спектра и волновых функций РЗ-ионов в стеклах, является флуктуация локальных параметров как четного, так и нечетного КП [3, 4]. Считая флуктуации параметров четного и нечетного КП независимыми и проводя статистическое усреднение комбинаций коэффициентов нечетной части кристаллического потенциала $A_{i,r}$, входящих в выражение для F_λ (см. формулу (9) в [1]) по всевозможным ориентациям РЗ-центров в неупорядоченных средах, найдем, что

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

где $\left\{ \dots \right\}$ — 6j-символ [1, 3]; $t = 1, 3, 5, 7$ — индекс нечетной сферической гармоники; $\Omega_\lambda(t)$ — так называемый «парциальный» вклад в параметр Джадда Ω_λ слагаемого с определенным t .¹ В этом приближении выражение для «парамагнитного» вклада (C -член) МКД (или ЭФ) может быть представлено в довольно компактной форме (аналогично выражению для дипольной «силы перехода» D , фигурирующей в теории Джадда [2, 3])

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

$$D = \frac{1}{(2J_0 + 1)} \sum_\lambda \Omega_\lambda |(J_0 \| U^{(\lambda)} \| J)|^2, \quad (3)$$

где β — магнетон Бора; g_0 — фактор Ланде основного состояния; J_0 и J — полные моменты основного и возбужденного состояния РЗ-иона соответственно; остальные обозначения совпадают с обозначениями работ [1, 3].

Так как магнитооптическая активность (МОА) отдельного электронного перехода может быть охарактеризована величиной (и знаком) отношения «парамагнитного» вклада C к дипольной «силе перехода» D (вообще говоря, пропорционального магнитному моменту основного состояния РЗ-иона) [3, 5], то из формул (1)–(3) нетрудно получить «парциальный» вклад в величину фактора C/D для перехода ($S_0 L_0 J_0 \rightarrow S L J$)

$$\frac{C(t\lambda)}{D(t\lambda)} = \frac{g_0 \beta}{B\lambda(\lambda + 1)} [t(t + 1) - \lambda(\lambda + 1) - 2][J(J + 1) - J_0(J_0 + 1) - \lambda(\lambda + 1)]. \quad (4)$$

При заданном λ индекс t принимает два значения $t = (\lambda \pm 1)$ [2], причем из (4) имеем

$$\frac{C(\lambda, \lambda - 1)}{D(\lambda, \lambda - 1)} = -\frac{(\lambda + 1)}{\lambda} \frac{C(\lambda, \lambda + 1)}{D(\lambda, \lambda + 1)}, \quad (5)$$

так что соответствующие отношения всегда имеют различные знаки.

Учитывая, что $D(t\lambda) \geq 0$, можно сделать вывод о том, что слагаемые в C с различными t при определенном λ всегда частично компенсируют друг друга.

Если же в механизме «снятия запрета» с $4f-4f$ перехода играет существенную роль какое-либо слагаемое нечетного КП (с определенным индексом t), то отношение C/D , согласно (1)–(4), может быть представлено в следующем виде:

¹ Это следует из соотношения

$$\Omega_\lambda = \sum_t \Omega_\lambda(t) = \sum_t (2\lambda + 1) (2t + 1)^{-1} \Xi^2(t\lambda) (A^{+1}t),$$

где $(A^t A^t) = \sum_p A_{t,p} A_{t,p}$ — квадратичный инвариант нечетного кристаллического поля;

$\Xi(t\lambda)$ — параметры, определяющие величину «подмешивания» к $4f^{(n)}$ -состояниям состояний противоположной четности ($5d, 5g \dots$) за счет нечетного КП

$$V_{\text{КП}} = \sum_{t,p} A_{t,p}^* Y_{t,p}(OY) [2].$$

² Простой анализ показывает, что предельно допустимое значение C/D : $|C/D| \leq (1/2) g_0 (J_0 + 1) \beta$.

$$\frac{C(t)}{D(t)} = \frac{\sum_{\lambda} \frac{g_{\lambda}^2}{8\lambda(\lambda+1)} [t(t+1) - \lambda(\lambda+1) - 2] [J(J+1) - J_0(J_0+1) - \lambda(\lambda+1)] \times \times \Omega_{\lambda}(t) |(J_0 \| U^{(\lambda)} \| J)|^2}{\sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}(t) |(J_0 \| U^{(\lambda)} \| J)|^2} \quad (6)$$

При анализе экспериментальных данных по МКД удобно использовать метод моментов, развитый Стефенсом [5], в котором численное интегрирование спектральных зависимостей МКД, выполненное при разных температурах, позволяет решить задачу определения фарадеевских параметров A , B , C для изолированного электронного перехода [3, 5]

$$\langle \Theta_0 \rangle = \gamma \left[\frac{C}{kT} + B \right] = \int_{\text{по полосе}} \frac{\Theta_{\Phi} d\omega}{\omega}, \quad (7)$$

$$\langle \Theta_1 \rangle = \int_{\text{по полосе}} \frac{\Theta_{\Phi} (\omega - \omega_0)}{\omega} d\omega = \gamma \frac{A}{\hbar}, \quad (8)$$

$$\langle \alpha_0 \rangle = \int_{\text{по полосе}} \frac{\alpha d\omega}{\omega} = 2\gamma D, \quad (9)$$

где Θ_{Φ} — фарадеевская эллиптичность, обусловленная МКД,

$$\gamma = \frac{2\pi^2 N}{3c\tilde{n}\hbar} \left(\frac{\tilde{n}^2 + 2}{3} \right)^2,$$

B — вклад «смешивания», A — «диамагнитный» вклад, α — коэффициент поглощения; \tilde{n} — показатель преломления, ω_0 — частота «центра тяжести» электронного перехода. Фактор C/D легко определить из численного интегрирования температурных зависимостей МКД и оптического поглощения, согласно формуле [3],³

$$2 \frac{\langle \Theta_0 \rangle}{\langle \alpha_0 \rangle} = \frac{1}{D} \left(\frac{C}{kT} + B \right). \quad (10)$$

Таким образом, сравнение экспериментально определенного значения фактора C/D с теоретически вычисленными величинами отношений соответствующих «парциальных» вкладов дает важную информацию не только о пределах применимости теории Джадда, но и о роли различных слагаемых нечетного КП в механизме «снятия запрета» с $4f-4f$ переходов.

2. Экспериментальные установки и образцы

Экспериментальные исследования МКД и оптического поглощения проводились в фосфатных стеклах $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$, допированных РЗ-ионами Er^{3+} в интервале температур 90—300 К, в диапазоне длин волн 350—700 нм. Измерения МКД были выполнены в постоянных магнитных полях (~ 9 кЭ) с использованием пьезооптического модулятора светового излучения [6]. Образцы парамагнитных фосфатных стекол, используемых в измерениях, представляли собой механически отполированные диски диаметром 6 мм и толщиной не более 0.5 мм. Экспериментальные погрешности в определении коэффициента поглощения и фарадеевской эллиптичности Θ_{Φ} не превышали 3—5 %.

³ Здесь $\int \frac{\Theta_{\Phi} d\omega}{\omega}$ — нулевой момент полосы МКД; $\int \frac{\alpha d\omega}{\omega}$ — нулевой момент полосы поглощения.

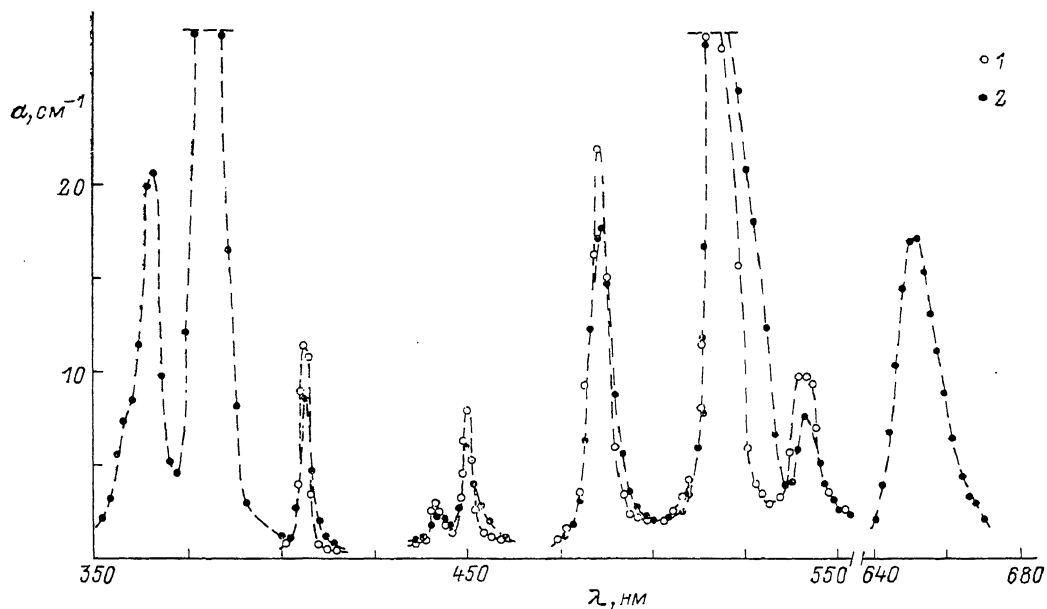


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α фосфатного стекла $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$ при $T=90$ (1) и 300 К (2).

Коэффициенты поглощения в максимумах полос при $\lambda=380$ и 520 нм составляли соответственно ~ 73 и $\sim 84 \text{ см}^{-1}$.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 приведены результаты измерений спектральной зависимости коэффициента оптического поглощения α в $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$ при температурах 90 и 300 К.

Расчет сил осцилляторов f для ряда полос поглощения,⁴ связанных с $4f-4f$ переходами в возбужденные мультиплеты $4f^{(n)}$ -конфигурации, таких как ${}^2H_{5/2}$ (406 нм), ${}^4F_{3/2}$ (440 нм), ${}^4F_{5/2}$ (450 нм), ${}^4F_{7/2}$ (486 нм), показал, что величина f от температуры практически не зависит, что указывает на статический характер механизма «снятия запрета» с $4f-4f$ переходов. Отсутствие температурной зависимости для сил осцилляторов полос поглощения, связанных с $4f-4f$ переходами, по-видимому, характерно для неупорядоченных сред — растровов и стекол [4].

В то же время результаты измерений спектральных зависимостей МКД при $T=90$ и 300 К (рис. 2, 3) показали, что с понижением температуры наблюдается значительный рост величины МКД (а точнее, нулевого момента $\langle \Theta_0 \rangle$ полос МКД; см. вставку к рис. 2), обусловленного температурно-зависимым «парамагнитным» вкладом РЗ-ионов Er^{3+} в МОА фосфатного стекла ($\sim 1/T$). Однако анализ полос МКД методом моментов [5] (см. также формулы (7)–(9)) показал, что наряду с температурно-зависимым «парамагнитным» вкладом в МКД (или ЭФ) в фосфатных стеклах присутствует сравнимый по ве-

⁴ Сила осциллятора полосы поглощения вычислялась по формуле [4]

$$f = \frac{mc^2}{N\pi l^2} \frac{9\bar{n}}{(\bar{n}^2 + 2)^2} \int \alpha d\left(\frac{1}{\lambda}\right),$$

где N — число РЗ-ионов (см^{-3}), $1/\lambda$ — волновое число.

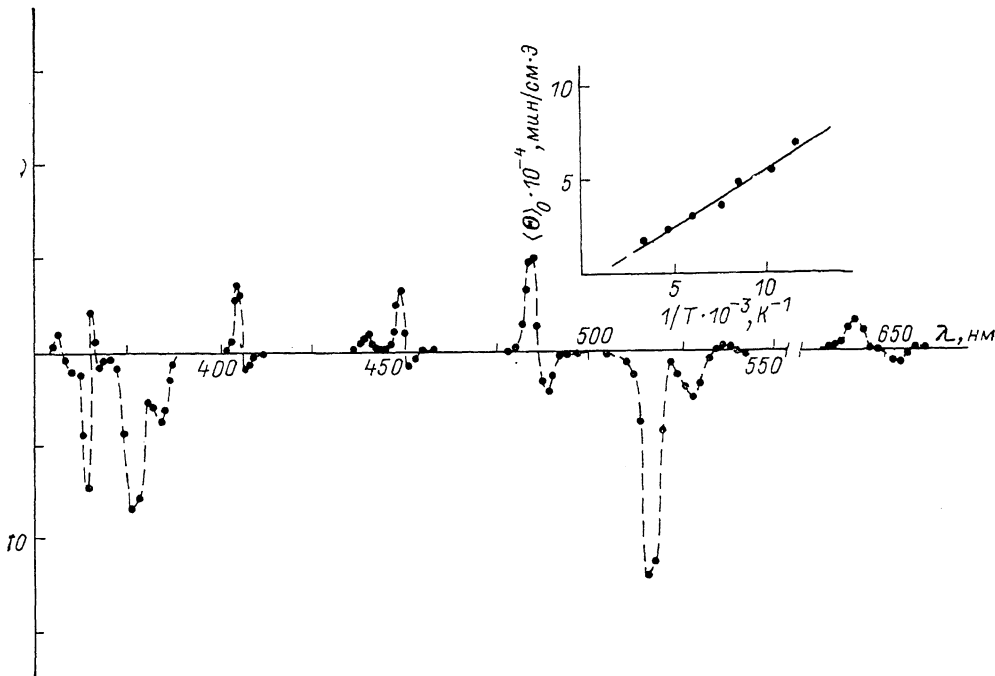


Рис. 2. Спектральная зависимость МКД в $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$ при $T=300$ К.

На вставке — зависимость нулевого момента $\langle \Theta_0 \rangle$ полосы МКД при $\lambda=486$ нм от обратной температуры $1/T$.

личине температурно-независимый вклад в МОА — «диамагнитный», обусловленный зеемановским расщеплением во внешнем магнитном поле основного и возбужденного мультиплетов иона Er^{3+} , в то время как вклад механизма «смешивания» довольно мал.⁵

Теоретическая зависимость МКД была рассчитана нами в области наблюдаемых $4f-4f$ переходов при температуре 90 К (в лоренцевском приближении) согласно выражению

$$\Theta_{\Phi} = \frac{2}{\pi} \gamma \left[\frac{A}{\hbar} f_1(\omega, \omega_0) + \left(B + \frac{C}{kT} \right) f_2(\omega, \omega_0) \right] H, \quad (11)$$

в котором

$$f_1 = \frac{4\omega_0\omega^3(\omega_0^2 - \omega^2)\Gamma}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma^2]}, \quad (12)$$

$$f_2 = \frac{\omega^3\Gamma}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma^2]}, \quad (13)$$

где H — магнитное поле, Γ — полуширина полосы поглощения. Данная зависимость приведена на рис. 3, и хорошо видно, что она неплохо коррелирует с экспериментальной зависимостью МКД, измеренной при той же температуре.

Расчет величины МОА (а точнее, отношения C/D) для наблюдаемых $4f-4f$ переходов между состояниями $4f^{(n)}$ -конфигурации в РЗ-ионах Er^{3+} был вы-

⁵ Результаты наших измерений качественно неплохо согласуются с данными аналогичных измерений, выполненных в содовых стеклах, допированных ионами Er^{3+} [7].

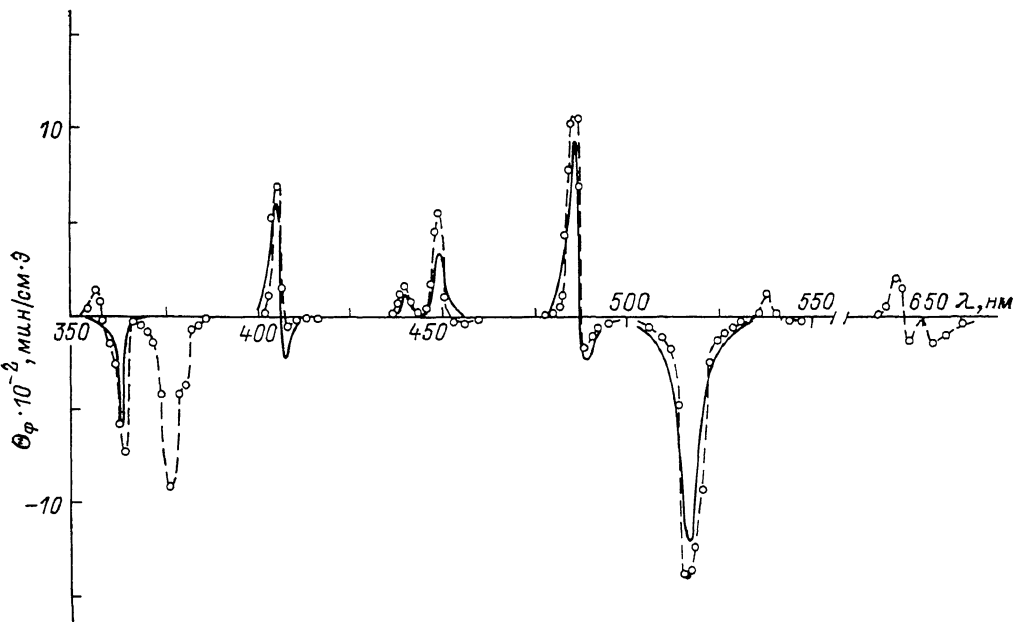


Рис. 3. Спектральная зависимость МКД в $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$ при $T=90$ К (точки).
Сплошные линии — восстановленная зависимость по формуле (11) при $T=90$ К.

полнен согласно (10) с использованием результатов численного интегрирования экспериментальных зависимостей МКД, измеренных при двух температурах: 90 и 300 К. Полученные из опыта значения параметров МОА C/D приведены в третьем столбце таблицы, и их сравнение с теоретически вычисленными значениями параметров C/D делает возможным оценку роли различных слагаемых нечетного кристаллического поля в механизме «снятия запрета» с $4f-4f$ переходов, наблюдаемых в $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$.

Действительно, если использовать формулу (4) для анализа «парциальных» вкладов в C и D при рассмотрении $4f-4f$ переходов в возбужденные мультиплеты ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4F_{5/2}$, то нетрудно видеть, что для них можно ограничиться только одним значением «переходного» момента $\lambda=6$ (что следует из условий «треугольника» для $6j$ -символов в формуле (2)). Учет «подмешивания» нечетным КП смешанной возбужденной конфигурации $4f^{(n-1)}5d$ ($l'=2$) к состояниям $4f^{(n)}$ -конфигурации ($l=3$) позволяет сохранить в разложении кристаллического потенциала по нечетным сферическим функциям только член с $t=5$. Это следует из рассмотрения условий «треугольника» для $3j$ -символов в выражении для параметра $\Xi(t, \lambda)$ (см., например, формулу (5) в [4]). Тогда расчет «парциального» вклада в отношении C/D по формуле (4) для переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ и ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ приводит соответственно к 5.1β и 4.9β (см. таблицу).

Неплохое согласие теоретически вычисленных величин отношения C/D с опытными данными свидетельствует о доминирующем вкладе «подмешивания» состояний возбужденной конфигурации $4f^{(n-1)}5d$ ($l'=2$) к состояниям $4f^{(n)}$ -конфигурации, «снятующем запрет» с $4f-4f$ переходов в возбужденные мультиплеты ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4F_{5/2}$ РЗ-иона Er^{3+} .

Что же касается оценки МОА переходов в возбужденные мультиплеты $4f^{(n)}$ -конфигурации РЗ-иона Er^{3+} : ${}^4G_{7/2}$, ${}^2H_{9/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4F_{9/2}$, то в этом случае возможны два значения «переходного» момента $\lambda=4, 6$. Если опять же ограничиться учетом «подмешивания» состояний смешанной конфигурации

Мультиплет (<i>SLJ</i>)	<i>E</i> , см ⁻¹	<i>C/D</i> (β)		λ, <i>t</i> *
		экспер.	теор.	
⁴ G _{9/2}	27470	-(1.5±0.13)	-1.9	λ=4, 6, <i>t</i> =5
⁴ G _{11/2}	26450	-(1.5±0.22)	-2.58	λ=2, 4, ** <i>t</i> =3
² H _{9/2}	24630	+(3.15±0.25)	+3.03	λ=4, 6, <i>t</i> =5
⁴ F _{3/2}	22670	+(4.5±0.35)	+5.1	λ=6, <i>t</i> =5
⁴ F _{5/2}	22220	+(3.9±0.25)	+4.9	λ=6, <i>t</i> =5
⁴ F _{7/2}	20530	+(2.5±0.2)	+2.4	λ=4, 6, <i>t</i> =5
² H _{11/2}	19160	-(2.2±0.3)	-2.57	λ=2, 4, ** <i>t</i> =3
⁴ F _{9/2}	15337	-(0.43±0.09)	-1.1	λ=4, 6, <i>t</i> =5

* Значения индексов λ, *t*, используемых при расчетах по формулам (4) и (6). ** Что касается теоретического анализа МОА переходов ⁴I_{13/2} → ⁴H_{11/2} и ⁴I_{15/2} → ⁴G_{11/2}, то он был выполнен при значениях параметров λ=2.4 и *t*=2, так как, согласно данным работ [2*, 4], Ω₂, Ω₄ ≳ Ω₆ и |(J₀ || U⁽²⁾ || J)|², |(J₀ || U⁽⁴⁾ || J)|² ≳ |(J₀ || U⁽⁶⁾ || J)|².

4*f*^(*n*-1)5*d* (*l*'=2), то для значения λ=6 возможно только одно значение *t*=5, в то время как для «переходного» момента λ=4 индекс *t*=3, 5. При вычислении отношения *C/D* предположим, что в разложении кристаллического потенциала по нечетным сферическим гармоникам существенны члены с индексом *t*=5, т. е. механизм «снятия запрета» с 4*f*—4*f* переходов обусловлен конкретным слагаемым нечетного КП.⁶ Тогда расчет МОА вышеуказанных 4*f*—4*f* переходов может быть выполнен согласно формуле (6) с использованием данных работ [2*, 4*, 8], в которых приведены значения спектроскопических коэффициентов |(J₀ || U^(λ) || J)|² для переходов в мультиплеты ⁴G_{9/2}, ²H_{9/2}, ⁴F_{7/2}, ⁴F_{9/2} в ионах Er³⁺ [2*, 8] и экспериментально определенные значения Джаддовских параметров Ω₄ и Ω₆ для метафосфатных стекол [4]. Результаты расчета величин *C/D* приведены в четвертом столбце таблицы; хорошо видно, что теоретические оценки МОА, выполненные по формулам (4), (6), неплохо коррелируют по величине (и по знаку) с экспериментально определенными значениями параметров *C/D* для наблюдаемых 4*f*—4*f* переходов в РЗ-ионах Er³⁺ в фосфатных стеклах.

Таким образом, проведенное выше рассмотрение показывает, что трехпараметрическая теория Джадда [2] может быть с успехом использована для количественного описания спектров МКД (и ЭФ) в РЗ парамагнитных стеклах. При этом вполне естественным оказывается предположение о статическом характере нечетного КП (или одного из его слагаемых), «сняющего запрет» с электрических дипольных переходов, и о доминирующем вкладе «подмешивания» одной из возбужденных смешанных конфигураций РЗ-иона в механизм разрешения 4*f*—4*f* переходов в неупорядоченных средах.

Список литературы

- [1] Лившиц М. А. // Опт. и спектр. 1972. Т. 33. № 6. С. 1099—1104.
- [2] Judd B. R. // Phys. Rev. 1962. V. 127. P. 750—751.
- [3] Валиев У. В., Ключков А. А., Москвин А. С., Широки П. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. № 1. С. 111—114.

⁶ Предположение о существенном вкладе членов с индексом *t*=3 при λ=4 приводит к значениям отношения *C/D*, в несколько раз превышающим опытные данные (с противоположными знаками).

- [4] Брачковская Н. Б., Лунгер С. Г., Пржеvusский А. К., Раабен Е. Л., Толстой М. И. // Опт. и спектр. 1977. Т. 43. № 74. С. 694—698.
- [5] Stephens P. I. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. N 7. P. 3489—3516.
- [6] Valiev U. V., Klochkov A. A., Siroky P. // Czech. J. Phys. 1988. V. B39. P. 697—698.
- [7] Collocot G. A., Teylor K. N. R. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1978. V. 11. P. 2885—2893.
- [8] Carnall W. T., Fields P. R., Rajnak K. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. N 10. P. 4412—4450.

Ташкентский государственный университет им. В. И. Ленина

Поступило в Редакцию
17 июня 1991 г.