

УДК 538.61

МАГНИТООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ КЕРРА В КРИСТАЛЛАХ γ -Ln₂S₃

Г. Бабонас, Р. Дагис, Г. Пукинскас

По спектрам полярного магнитооптического эффекта Керра и эллипсометрическим измерениям в кристаллах γ -Ln₂S₃ (Ln—La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy) выявлены оптические переходы, связанные с возбуждением f -электронов в редкоземельных ионах. Особенности спектров обсуждены на основе рассмотрения возбуждений $4f^N - 4f^{N-1}5d$ в Ln³⁺ и их взаимодействий с межзонными возбуждениями $p^6f^N - p^5df^N$.

Известно [1], что редкоземельные (РЗ) ионы в конденсированных средах обуславливают проявляющиеся в них магнитооптические (МО) эффекты. При этом характер изменения фарадеевского вращения в зависимости от номера РЗ атома весьма близок как в РЗ стеклах [2], так и в кристаллах, например в РЗ гранатах [3] и в соединениях γ -Ln₂S₃ [4].

Микроскопическая интерпретация природы МО эффектов в средах, содержащих РЗ примеси, непосредственно связана со структурой энергетических уровней и, как правило [5], основана на определяющем влиянии возбуждения $4f^N - 4f^{N-1}5d$ в ионах РЗ элементов, которое можно оценить исходя из рассмотрения модели свободных ионов [6], учитывая эффекты кристаллического поля. Однако в РЗ диэлектриках и полупроводниках энергия межзонных переходов близка к энергии возбуждения f -электронов РЗ иона и строгий расчет энергетических уровней затруднен.

С другой стороны, оптические переходы, связанные с возбуждением f -электронов, чувствительны к магнитному полю, и эту зависимость можно использовать для их выявления в оптических спектрах. Такие исследования применяются в магнитоупорядоченных твердых телах при идентификации структур определенными оптическими переходами [7]. Изучение группы родственных кристаллов дает возможность определения общих закономерностей МО эффектов и энергетической структуры, связанной с f -электронами в РЗ соединениях. В связи с этим в данной работе проведены исследования полярного МО эффекта Керра в парамагнитных кристаллах γ -Ln₂S₃ в спектральной области полосы собственного электронного поглощения. Для выяснения особенностей спектров проведены также эллипсометрические измерения оптических параметров.

1. Методика

Исследовались монокристаллы γ -Ln₂S₃ (Ln—La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy), полученные [8] из расплава в атмосфере насыщенных паров серы. В γ -фазе эти соединения кристаллизуются [9] в кубической решетке типа Th₃P₄ с симметрией пространственной группы $I\bar{4}3d - T_d^6$. В оптических измерениях использовались образцы с механически полированной лицевой плоскостью площадью не менее 10 мм².

Измерения проведены в спектральной области 0.25—0.7 мкм с использованием аппаратуры на базе автоматического эллипсометра, описанного в [10]. В эллипсометрических исследованиях использовалась фото-

электрическая система с вращающимся анализатором и фотоупругим модулятором поляризации в схеме поляризатор—компенсатор—образец—анализатор [11]. По измерениям азимута θ и эллиптичности ε эллипса поляризации определялись состояния поляризации χ для падающего и отраженного от образца света и вычислялись эллипсометрические углы ψ , Δ [11]

$$\chi = \operatorname{tg} \psi \exp(i\Delta) = (\operatorname{tg} \theta + i \operatorname{tg} \varepsilon)(1 - i \operatorname{tg} \theta \operatorname{tg} \varepsilon). \quad (1)$$

Спектры реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\varepsilon_0 = \varepsilon'_0 - i\varepsilon''_0$ определялись по данным эллипсометрических измерений

$$\begin{aligned} \varepsilon'_0 &= \sin^2 \Phi_0 [1 + \operatorname{tg}^2 \Phi_0 (\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta) / (1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2], \\ \varepsilon''_0 &= \sin^2 \Phi_0 \operatorname{tg}^2 \Phi_0 \sin 4\psi \sin \Delta / (1 + \sin 2\psi \cos \Delta), \end{aligned} \quad (2)$$

где Φ_0 — угол падения света на образец ($\Phi_0 = 45^\circ$). По спектрам диэлектрической проницаемости вычислялись спектральные зависимости комплексного показателя преломления $N = n - ik$.

МО измерения проводились при 4.2 К с использованием модуляции поляризации света и сверхпроводящего соленоида, создающего магнитное поле до 4 Т. В геометрии Фарадея по методике [10] измерялся полярный эффект Керра [12], представляющий нормированную разность коэффициента отражения $\Delta R/R = (R_+ - R_-)/R$ для циркулярно-поляризованного света. Считалось, что в данном случае угол падения света на образец ($\Phi_0 \approx 2^\circ$) достаточно мал для сохранения условий нормального падения. Используя соотношения Крамерса—Кронига для магнитоотражения [13], вычисляли разность фаз $\Delta \eta = \eta_+ - \eta_-$ отраженных от образца компонент света $r_\pm = |r_\pm| \exp(i\eta_\pm)$, где $R = r_\pm^2$. По этим данным определяли недиагональные компоненты тензора диэлектрической проницаемости [14], описывающие МО эффекты

$$\varepsilon'_{xy} = a(\Delta R/4R) + b\Delta\eta/2, \quad \varepsilon''_{xy} = b(\Delta R/4R) - a\Delta\eta/2, \quad (3)$$

где $a = n(n^2 - 3k^2 - 1)$, $b = k(3n^2 - k^2 - 1)$. Анализ формы линии МО спектров проводился по спектрам $\varepsilon_{xy}(E)$.

Судя по результатам ранее проведенных [4] и настоящих измерений МО эффектов, кристаллы $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ в исследованном интервале температур до 4.2 К остаются парамагнитными.

2. Результаты и их обсуждение

Ранее проведенные исследования спектров отражения кристаллов $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ [15, 16] показали, что структура основной полосы электронного поглощения близка для полупроводников сульфидов La, Pr, Nd, Sm, Dy. Главная полоса отражения состоит из нескольких пиков с энергиями в интервале 3—7 эВ. Длинноволновый край электронной полосы поглощения представляет ширину запрещенной зоны от 2 до 3 эВ для разных кристаллов Ln_2S_3 [16].

Характерные энергии (в эВ) в дисперсии оптических и магнетооптических параметров кристаллов $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$

	E_g	E_1	E_2	E'	$E_{\text{эфф}}$	E_0
La_2S_3	2.76 [16]	3.6	4.5	3.5	5.4	—
Ce_2S_3	1.82 [15]	—	—	2.2, 3.5	2.4	2.2
Pr_2S_3	2.42 [16]	3.4	4.5	3.4	3.1	2.9
Nd_2S_3	2.5 [16]	3.5	4.5	3.3	3.2	3.0
Cd_2S_3	2.7	—	—	3.7	3.2	3.1
Dy_2S_3	2.5 [16]	3.6	4.5	3.8	4.0	3.8

Примечание. E_g — ширина запрещенной зоны; E_1 , E_2 [15] и E' — максимумы спектра ε''_0 ; $E_{\text{эфф}}$ — энергия эффективного осциллятора дисперсии фарадеевского вращения [4]; E_0 — пик в спектре ε''_{xy} .

Проведенные в данной работе эллипсометрические измерения подтвердили близкую структуру спектров оптических параметров (рис. 1). Исключение составляют кристаллы Ce_2S_3 , для которых в длинноволновой области наблюдается дополнительный пик при 2.2 эВ в спектре $\epsilon''_0(E)$. Оцененная величина коэффициента поглощения в максимуме этого пика

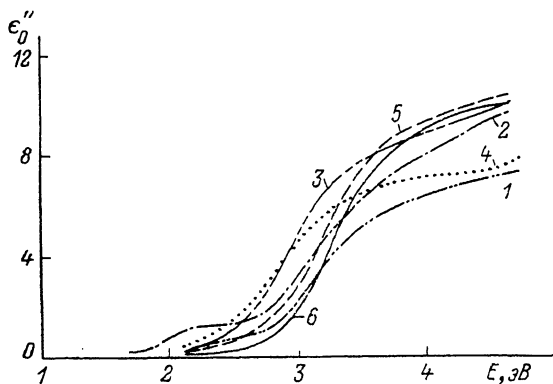


Рис. 1. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости кристаллов γ - Ln_2S_3 , вычисленные по (2) при использовании данных эллипсометрических измерений.

Ln: 1 — La, 2 — Ce, 3 — Pr, 4 — Nd, 5 — Gd, 6 — Dy.

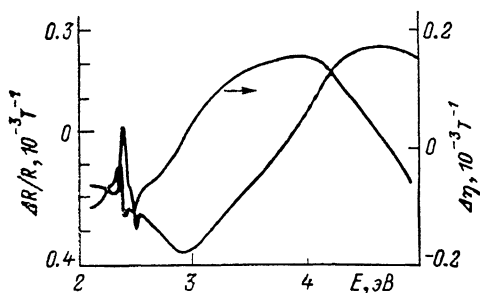


Рис. 2. Экспериментальные спектры полярного МО эффекта Керра $\Delta R/R$ и вычисленные по этим данным спектры разности фаз отраженных компонент $\Delta \eta$ для кристаллов Nd_2S_3 при 4.2 К.

порядка 10^4 см^{-1} , что близко к значению поглощения в полосе $f-d$ переходов РЗ монохалькогенидов, например в EuX ($X=O, S, Se, Te$) [17].

Полярный МО эффект Керра в Ln_2S_3 по величине значительно слабее по сравнению с таковым для магнитоупорядоченных кристаллов [7], поэтому приведенные спектры (рис. 2) были получены при многократном сканировании. Эффект Керра для Ce_2S_3 в несколько раз сильнее, чем в других кристаллах Ln_2S_3 , и не наблюдается в La_2S_3 . На рис. 3 приведены вычисленные по измерениям величины $\Delta R/R$ спектры недиагональных компонент диэлектрической проницаемости $\epsilon_{xy}(E)$.

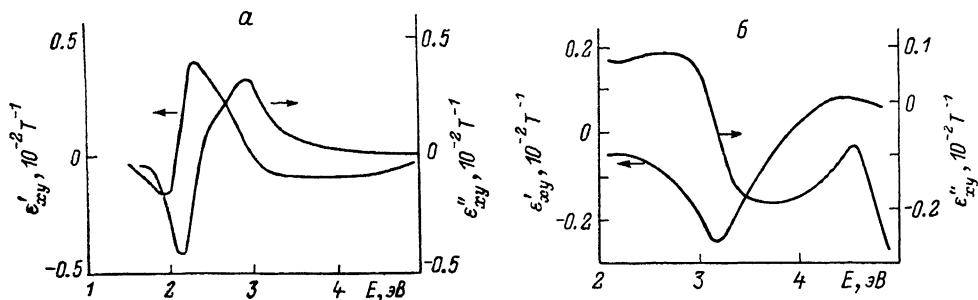


Рис. 3. Спектры недиагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{xy}(E)$, вычисленные по (3) при использовании эллипсометрических данных и измерений эффекта Керра для Ce_2S_3 (а) и Dy_2S_3 (б).

Форма спектров $\epsilon_{xy}(E)$ для кристаллов Ln_2S_3 в основном одинакова. Пренебрегая явно сложной структурой этих спектров, для выявления общей закономерности рассмотрим главные пики в одноосцилляторной модели [12]. Нетрудно видеть (рис. 3), что форма линии спектра ϵ'_{xy} близка к дисперсионной, а ϵ''_{xy} — к диссипативной. Это соответствует случаю «парамагнитной» линии, и можно предположить, что пик в спектре ϵ''_{xy} указывает энергию характерных оптических переходов. Следует отметить, что в Gd_2S_3 полярность главной структуры противоположна, и это согласуется

с положительным фарадеевским вращением в этом кристалле [4]. В Dy_2S_3 примечательно возрастание сигнала в коротковолновой области.

В таблице приведены характерные энергии в оптических и магнито-оптических спектрах Ln_2S_3 . Как видно, энергии эффективных осцилляторов $E_{эфф}$, полученные из описания дисперсии фарадеевского вращения [4], превышают E_g и близки к энергии длинноволновых пиков в спектрах мнимой части диэлектрической проницаемости, установленных по данным отражения E_1 , E_2 [16] и эллипсометрическим измерениям E' . Главный пик в спектре ϵ''_{xy} по энергии E_0 хорошо согласуется с положением эффективного осциллятора $E_{эфф}$, определенного по дисперсии коэффициента Верде, хотя на ~ 0.2 эВ меньше последнего.

Следовательно, в длинноволновой части основной полосы собственного поглощения кристаллов $\gamma-Ln_2S_3$ находятся оптические переходы, которые определяют дисперсию магнитооптического фарадеевского вращения в области прозрачности и поэтому должны быть связаны с возбуждением f -электронов РЗ ионов. Эти переходы непосредственно проявляются в спектрах параметров полярного магнитооптического эффекта Керра.

Учитывая результаты исследования эффекта Фарадея в $\gamma-Ln_2S_3$ [4], эти переходы условно можно интерпретировать как $4f^N - 4f^{N-15}d$. Однако энергии данных переходов в Ln_2S_3 значительно отличаются от их значений в других средах.

В свободных [19] и примесных [20] РЗ ионах существует выраженная зависимость энергии $4f^N - 4f^{N-15}d$ переходов от номера РЗ иона, обусловленная проявлением правила Хунда для основных термов $4f^N$ и $4f^{N-1}$ конфигураций. В кристаллах $\gamma-Ln_2S_3$ такая зависимость хотя и существует, но выражена значительно слабее; при этом энергии рассматриваемых переходов значительно меньше, чем в РЗ фосфатных стеклах [2] и даже в окислах Ln_2O_3 [21]. В Ln_2O_3 данные об энергиях $4f - 5d$ переходов нам не известны, однако длинноволновые структуры в оптических спектрах полосы собственного поглощения находятся в области 5.5 эВ [21].

Таким образом, можно заключить, что энергия $f-d$ переходов в Ln^{3+} в кристаллах Ln_2S_3 уменьшается по сравнению со свободными ионами не только за счет влияния кристаллического поля, но и из-за перекрытия волновых функций и взаимодействия уровней, связанных с межзонным возбуждением типа $p^6f^N - p^5df^N$ и возбуждением РЗ ионов типа $4f^N - 4f^{N-15}d$. При этом, как видно из данных эффекта Керра в $\gamma-Ln_2S_3$, характер этого взаимодействия довольно сильно зависит от РЗ иона.

Авторы благодарят А. А. Камарзина и В. В. Соколова за предоставленные кристаллы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- [2] Berger S. B., Rubinstein C. B., Kurkjian C. R., Treptow A. W. Phys. Rev., 1964, vol. 133, N 3A, p. A723—A727.
- [3] Валиев У. В., Попов А. И., Соколов В. Ю. Опт. и спектр., 1986, т. 61, № 5, с. 1141—1144.
- [4] Дагис Р., Бабонас Г., Пукинскас Г. Лит. физ. сб., 1988, т. 28, № 5, с. 559—568.
- [5] Валиев У. В., Звездин А. К., Криничик Г. С. и др. ЖЭТФ, 1983, т. 85, № 1, с. 311—327.
- [6] Loh E. Phys. Rev., 1966, vol. 147, N 1, p. 332—335.
- [7] Zhang Xu Xin, Schoenes J., Reim W., Wachter P. J. Phys. C, 1983, vol. 16, N 31, p. 6055—6072.
- [8] Миронов А. В., Камарзин А. А., Соколов В. В. и др. В кн.: Редкоземельные полупроводники. Баку: Элм, 1981, с. 52—92.
- [9] Zachariassen W. H. Acta Cryst., 1949, vol. 2, p. 57—60.
- [10] Бабонас Г., Пукинскас Г. Препринт № 23. Вильнюс, ИФП АН ЛитССР, 1988. 51 с.
- [11] Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 584 с.
- [12] Dillon J. E. In: Proc. Int. School Phys. «E. Fermi», course 70. Amsterdam: North Holland, 1978, p. 379—416.
- [13] Smith D. I. J. Opt. Soc. Amer., 1976, vol. 66, N 6, p. 547—554.
- [14] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.

- [15] Жузе В. П., Камарзин А. А., Карин М. Г. и др. ФТТ, 1979, т. 21, № 11, с. 3410—3415.
- [16] Жузе В. П., Карин М. Г., Сидорин К. К. и др. ФТТ, 1985, т. 27, № 12, с. 3662—3666.
- [17] Guntherodt G. Phys. Cond. Matter, 1974, vol. 18, N 1, p. 37—78.
- [18] Schevciw P. Ceramica, 1984, vol. 30, N 177, p. 257—264.
- [19] Brewer L. J. Opt. Soc. Amer., 1971, vol. 61, N 12, p. 1666—1682.
- [20] Blasse G. In: Handbock on the physics and chemistry of rare earths, vol. 4. Amsterdam: North Holland, 1979, p. 237—274.
- [21] Багдасаров Х. С., Жузе В. П., Карин М. Г. и др. ФТТ, 1984, т. 26, № 4, с. 1134—1141.

Институт физики полупроводников АН ЛитССР
Вильнюс

Поступило в Редакцию
8 июля 1988 г.