

Эффект Зеемана и особенности штарковского расщепления электронных состояний редкоземельного иона в тербиевых парамагнитных гранатах $Tb_3Ga_5O_{12}$ и $Tb_3Al_5O_{12}$

© У.В. Валиев, J.B. Gruber *, D. Sardar *, B. Zandi **, И.С. Качур ***, А.К. Мухаммадиев, В.Г. Пирятинская ***, В.Ю. Соколов, И.С. Эдельман ****

Национальный университет Узбекистана,
700174 Ташкент, Узбекистан

* Department of Physics and Astronomy, University of Texas at San Antonio,
Texas 78249-0697, USA

** ARL/Adelphi Laboratory Center,
Adelphi, Maryland 20783-1197, USA

*** Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина Национальной академии наук Украины,
61103 Харьков, Украина

**** Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: ise@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2005 г.
В окончательной редакции 18 апреля 2006 г.)

Исследован эффект Зеемана в полосе поглощения ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ иона Tb^{3+} в парамагнитных гранатах $Tb_3Ga_5O_{12}$ и $Tb_3Al_5O_{12}$. Найдено, что полевые зависимости зеемановского расщепления некоторых линий поглощения ведут себя необычным образом: при возрастании магнитного поля расщепление полос не усиливается, а уменьшается. Проведенный симметричный анализ позволил связать такие линии с $4f \rightarrow 4f$ -электронными переходами типа дублет–квазидублет или квазидублет–дублет, для которых полевые зависимости расщепления принципиально отличаются от хорошо известных полевых зависимостей зеемановского расщепления на переходах квазидублет–квазидублет или квазидублет–синглет в продольном магнитном поле.

Работа частично поддержана грантом Ф-2.1.38 Центра по науке и технологиям Республики Узбекистан.

PACS: 78.20.-e, 78.40.Na, 75.50.Ee

1. Введение

Магнитооптические и оптические свойства редкоземельных (РЗ) гранатов — галлатов и алюминатов — привлекают в последние десятилетия пристальное внимание исследователей ввиду их широкого применения в качестве оптических изоляторов, высокоэффективных лазерных матриц, рабочих элементов устройств интегральной оптики, акустооптики и т.д. Из всех подобных соединений тербиевые гранаты представляются наиболее предпочтительными для создания оптических изоляторов для видимой области спектра из-за большой величины магнитооптического вращения Фарадея и малого оптического поглощения. В частности, в [1] обсуждаются различные конструкции магнитооптических модуляторов (и оптических изоляторов) на основе эффекта Фарадея в РЗ-гранатах (включая $Tb_3Al_5O_{12}$) с эффективностью более 30 dB для видимой и инфракрасной областей спектра. Именно в этой области 470–530 nm находится один из запрещенных (в электродипольном приближении) электронных $4f \rightarrow 4f$ -переходов иона Tb^{3+} — переход ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$. Дальнейший прогресс в развитии приложений тербиевых гранатов в оптике требует более глубокого изучения энергетического спектра иона Tb^{3+} в кристаллическом поле в структуре граната. В связи с этим весьма актуальной представляется задача идентификации запрещенных $4f \rightarrow 4f$ -переходов между штар-

ковскими подуровнями мультиплетов основной $4f^{(n)}$ -конфигурации некрамерсовских РЗ-ионов, к которым относится Tb^{3+} . Решение этой задачи сопряжено с определенными трудностями. Одной из них является несоответствие количества линий, наблюдаемых обычно в спектрах поглощения и люминесценции, а также распределения интенсивностей между линиями с теоретическими предсказаниями [2,3]. Это обусловлено, с одной стороны, особенностями штарковского расщепления энергетических состояний некрамерсовского РЗ-иона в структуре граната. Низкосимметричное кристаллическое поле (КП) формирует так называемые квазидублеты, образованные двумя близко расположенными штарковскими синглетами, щель между которыми может быть крайне малой ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) [2,4,5]. Вследствие этого квазидублеты не разрешаются непосредственно в оптических экспериментах. С другой стороны, сложное поведение наблюдаемых оптических спектров может быть вызвано эффектом наложения оптических переходов, происходящих в РЗ-ионах, занимающих различные кристаллографически неэквивалентные позиции (симметрии D_2), различающиеся ориентацией локальных осей симметрии [6] в кубической структуре граната (пространственная группа симметрии $O_h^{10} - Ia3d$). В значительной степени эти трудности могут быть преодолены при исследовании $4f \rightarrow 4f$ -переходов методами зеемановской спектроскопии, поз-

воляющей различать спектры магнитоактивных ионов, находящихся в различных кристаллографических позициях, и определять как симметрию, так и характер штарковского расщепления электронных $4f$ -состояний [7,8].

Высокая информативность зеемановской спектроскопии не в последнюю очередь обусловлена относительной простотой моделирования и интерпретации магнитооптических спектров, обусловленной уменьшением числа переходов, разрешаемых правилами отбора (по симметрии) в некрамерсовских РЗ-ионах во внешнем магнитном поле H , по сравнению с их оптическими спектрами. При этом учет правил отбора для матричных элементов оптических переходов дает принципиальную возможность определения симметрии волновых функций штарковских подуровней, с которых (или на которые) происходят запрещенные (в электродипольном приближении) $4f \rightarrow 4f$ -переходы в некрамерсовских РЗ-ионах в гранатах [9].

Целью настоящей работы является исследование особенностей расщепления в кристаллическом и магнитном полях нижних штарковских подуровней мультиплетов 7F_6 и 5D_4 иона Tb^{3+} , переходы между которыми формируют полосу оптического поглощения ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$, наблюдаемую в РЗ-гранатах $Tb_3Ga_5O_{12}$ (TbGaG) и $Tb_3Al_5O_{12}$ (TbAG) в видимой области спектра.

2. Методика измерений

Спектр оптического поглощения парамагнитного граната TbGaG на $4f \rightarrow 4f$ -переходе ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ иона Tb^{3+} исследован в спектральном диапазоне 483–493 нм ($20\,300$ – $20\,750\text{ см}^{-1}$) при температурах $T = 1.8$ и 78 К с разрешением не хуже ≈ 1.0 – 1.5 см^{-1} в области $\sim 20\,400\text{ см}^{-1}$. Получен также спектр люминесценции при $T = 78\text{ К}$ на излучательном $4f \rightarrow 4f$ -переходе ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ($20\,200$ – $20\,750\text{ см}^{-1}$).

Эффект Зеемана (в продольной геометрии наблюдения) исследовался в спектрах оптического поглощения парамагнитных гранатов TbGaG и TbAG при температуре $T = 90\text{ К}$ во внешнем магнитном поле $H = 7\text{ кОе}$, приложенном вдоль кристаллографических направлений типа [110] и [001]. Для такого исследования в экспериментальной установке была предусмотрена возможность непосредственной регистрации при приложении продольного магнитного поля противоположных циркулярно поляризованных компонент линий поглощения σ_{\pm} , выделяемых с помощью фазосдвигающей пластинки $\lambda/4$ и линейного поляризатора [9]. Пластинкой $\lambda/4$ служил ромб Френеля с углом $\sim 52^\circ$, изготовленный из плавленого кварца. Относительная погрешность измеряемых величин коэффициентов поглощения α и α_{\pm} во всех экспериментах не превышала ~ 2 – 3% .

3. Экспериментальные результаты

Спектр полосы поглощения ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ в TbGaG, записанный в отсутствие внешнего поля при $T = 78\text{ К}$, и соответствующий спектр полосы люминесценции (при той

же температуре) представлены на рис. 1, а. Характерные особенности полос поглощения и люминесценции (совпадающие по энергиям) показаны вертикальными стрелками. Из рис. 1, а видно, что линии поглощения 1, 4–7 являются синглетными и, по-видимому, происходят из основного состояния мультиплетта 7F_6 РЗ-иона Tb^{3+} , что подтверждается результатами измерения оптического поглощения граната TbGaG при $T = 1.8\text{ К}$ (см. рис. 1, б). Линии поглощения при $\sim 486.6\text{ нм}$ ($\sim 20\,550\text{ см}^{-1}$) и $\sim 489.5\text{ нм}$ ($\sim 20\,428\text{ см}^{-1}$) представляют собой дублетные линии 2, 3 и 8, 9 соответственно. При этом линии 2, 3 обусловлены переходами из основного состояния, в то время как линии 8, 9 связаны с оптическими переходами, происходящими с возбужденных штарковских подуровней основного мультиплетта 7F_6 РЗ-иона Tb^{3+} в структуре тербий-галлиевого граната.

На рис. 2 и 3 показаны спектры поглощения полосы ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ в изоморфных кристаллах TbGaG и TbAG, записанные для правой (σ_+) и левой (σ_-) циркулярных поляризаций при $T = 90\text{ К}$ и ориентации внешнего поля $H = 7\text{ кОе}$ вдоль кристаллографических направлений [110] и [001] соответственно. Из рис. 2 отчетливо видно, что в TbGaG линии поглощения 5

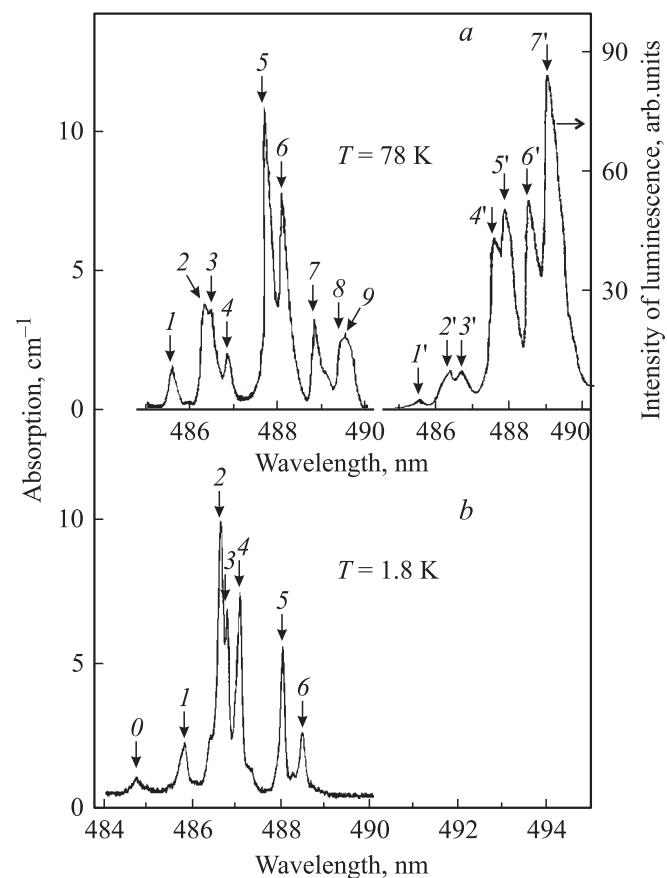


Рис. 1. а) Спектр полосы поглощения ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ (слева) и спектр полосы люминесценции ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (справа) в TbGaG при $T = 78\text{ К}$. б) Спектр полосы поглощения ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ при $T = 1.8\text{ К}$. Характерные особенности полос поглощения и люминесценции показаны пронумерованными вертикальными стрелками.

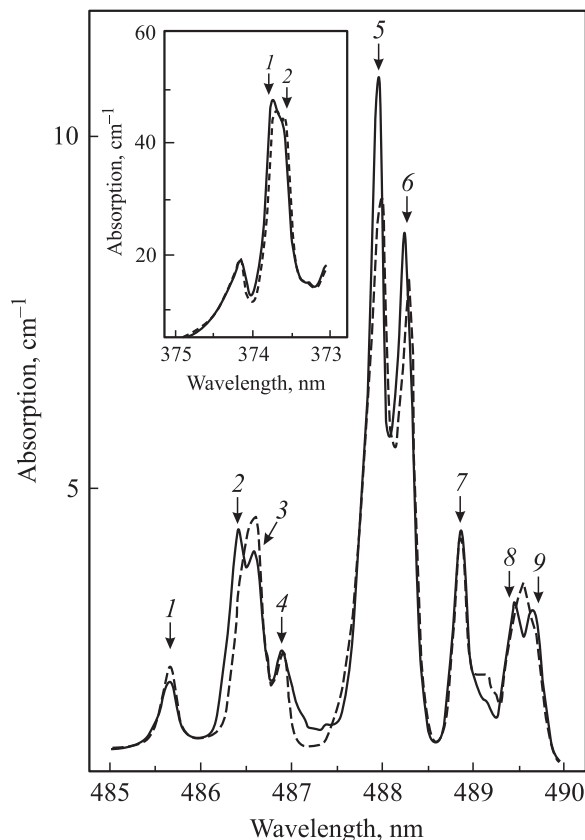


Рис. 2. Спектральные зависимости поглощения полосы ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ в TbGaG, записанные в правой σ_+ (сплошная линия) и левой σ_- (штриховая линия) циркулярных поляризациях при $T = 90$ К во внешнем магнитном поле $H = 7$ кОе, параллельном кристаллографической оси [110]. На вставке — аналогичные зависимости для дублетной линии поглощения при ~ 373.8 нм (~ 26750 см $^{-1}$).

и 6 испытывают заметное зеемановское расщепление одного знака (σ_- -компоненты сдвигаются к меньшим энергиям), сопровождающееся уменьшением интенсивностей этих компонент во внешнем поле. Интересно отметить, что, хотя значительные „эффективные“ зеемановские смещения (или расщепления) $\Delta_+^{\text{eff}} = \hbar(\omega_+ - \omega_0)$ и $\Delta_-^{\text{eff}} = \hbar(\omega_- - \omega_0)$ резонансных частот ω_0 линий 1 и 3 полосы поглощения ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ в TbAG имеют разные знаки (рис. 3), характер изменения их интенсивностей в поляризациях σ_+ и σ_- полностью совпадает с поведением интенсивностей линий 5 и 6 в спектре поглощения TbGaG (рис. 2).¹ При увеличении магнитного поля „эффективные“ расщепления Δ_+^{eff} и Δ_-^{eff} резонансных частот линий 5, 6 в TbGaG и 1, 3 в TbAG, измеренные соответственно в σ_+ - и σ_- -поляризациях, растут по величине и зависимость величины результирующего расщепления $\Delta_{\pm}^{\text{res}}$ (где $\Delta_{\pm}^{\text{res}} = \Delta_+^{\text{eff}} - \Delta_-^{\text{eff}}$) от магнитного поля имеет

¹ Согласно данным проведенных нами дополнительных магнито-оптических исследований, подобное поведение характерно также для зеемановских расщеплений некоторых линий излучения полосы люминесценции ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ в тербий-иттрий-алюминиевом гранате Tb_{0.2}Y_{2.8}Al₅O₁₂ (YAG : Tb³⁺).

нелинейный характер в полях до 7 кОе (см. вставку на рис. 3). В то же время резонансные частоты линий 1, 7 в спектре TbGaG (рис. 2), так же как и линий 2, 4–6 в TbAG (рис. 3), лишь незначительно (в пределах оптического разрешения экспериментальной установки) смещаются относительно друг друга в магнитном поле в противоположных циркулярных поляризациях.

Несколько иначе проявляется эффект Зеемана в TbGaG на дублетных линиях поглощения 2, 3 и 8, 9, как это видно из рис. 2. Приложение внешнего магнитного поля в этом случае приводит к возрастанию энергетического интервала между компонентами дублета при измерении в правой циркулярной поляризации σ_+ по сравнению с интервалом Δ_0 , наблюдаемым при измерении в отсутствие магнитного поля (ср. рис. 1 и 2). Полевая зависимость „эффективного“ расщепления Δ_+^{eff} для дублетной линии поглощения 2, 3 при энергии ~ 20550 см $^{-1}$ показана на вставке к рис. 4. В противоположной циркулярной поляризации σ_- (при неизменном направлении внешнего поля) компоненты этих же дублетов сближаются при приложении магнитного поля и практически полностью перекрываются во внешнем поле $H \approx 7$ кОе. Разложение сложного контура дублетной полосы поглощения в σ_- -поляризации на элементарные составляющие гауссова типа [10] позволяет получить

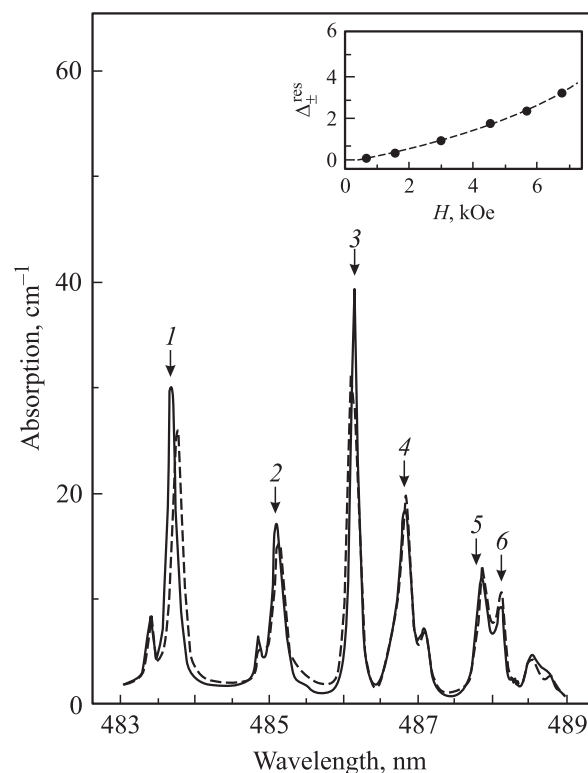


Рис. 3. Спектральные зависимости полосы поглощения ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ в TbAG, записанные в правой σ_+ (сплошная линия) и левой σ_- (штриховая линия) циркулярных поляризациях при $T = 90$ К во внешнем магнитном поле $H = 7$ кОе, параллельном кристаллографической оси [001]. На вставке — полевая зависимость зеемановского расщепления $\Delta_{\pm}^{\text{res}}$ линии поглощения 1 при $T = 90$ К.

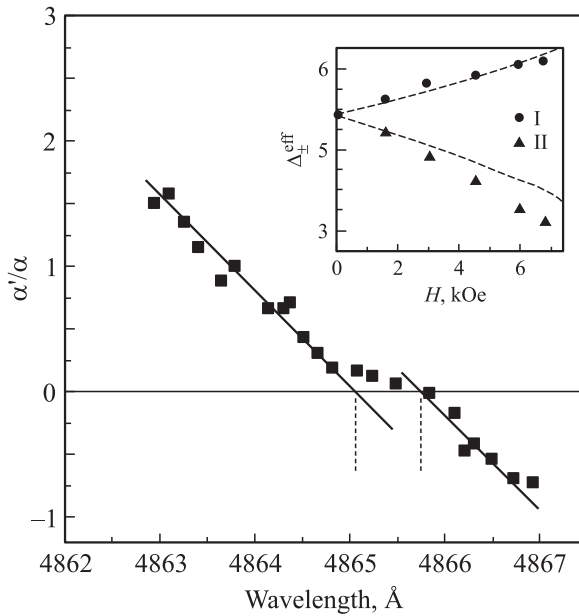


Рис. 4. Функциональная зависимость отношения графической производной полосы поглощения α' к амплитуде поглощения α от длины волны света λ , построенная для сложного контура, образованного суперпозицией близко лежащих линий поглощения 2 и 3 в σ -поляризации в TbGaG в магнитном поле $H = 7$ kOe при $T = 90$ K. На вставке — полевые зависимости зеемановских расщеплений линий поглощения 2 и 3 в σ_+ - и σ_- -поляризациях при $T = 90$ K: I — полевая зависимость расщепления Δ_{+}^{eff} , II — аналогичная зависимость Δ_{-}^{eff} .

зависимость расщепления Δ_{-}^{eff} рассматриваемых линий поглощения в левой циркулярной σ_- -поляризации от внешнего поля² (см. вставку на рис. 4). В этом же кристалле подобным образом ведет себя линия оптического поглощения в области ~ 373.8 nm (~ 26750 cm⁻¹), как показано на вставке к рис. 2 для внешнего магнитного поля $H = 7$ kOe, приложенного вдоль кристаллографического направления [110] при $T = 90$ K. Однако детальное исследование полевых зависимостей расщепления данной линии поглощения в σ_+ - и σ_- -поляризациях было затруднено тем, что в отсутствие внешнего поля дублетная группировка, характерная для данной линии, плохо разрешалась в низкотемпературных спектрах оптического поглощения из-за значительного перекрытия компонент дублета 1 и 2.

4. Обсуждение результатов

Результаты идентификации линий, наблюдаемых в спектрах поглощения и люминесценции на переходе ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$, выполненной на основе приведенных в [3] и полученных нами экспериментальных данных (рис. 1),

² В этом методе величины Δ_{-}^{eff} определяются из координат точек пересечения с осью абсцисс линейной зависимости отношения производной полосы поглощения α' к амплитуде поглощения α от длины волны света λ (рис. 4): $(\alpha'/\alpha)_i = c(\lambda - \lambda_{0i}) + d_i$, где $i = 1, 2$.

а также результатов численных расчетов энергий штарковских подуровней и волновых функций 7F_6 и 5D_4 мультиплетов иона Tb³⁺ в TbGaG, показаны на рис. 5. Хорошо видно, что интересующие нас линии поглощения 2, 3 и 8, 9 обусловлены $4f \rightarrow 4f$ -переходами между дублетными и квазидублетными состояниями 7F_6 и 5D_4 мультиплетов. Рассмотрим теперь фрагмент схемы (рис. 6) магнитооптически активных переходов, ответственных за возникновение эффекта Зеемана на линиях поглощения 2 и 3. Схема построена с использованием известных правил отбора (по симметрии) для матричных элементов оптических переходов и с учетом „смешивания“ внешним полем H „квазивырожденных“ состояний 7F_6 и 5D_4 мультиплетов (см. также [9,11]). Существенно, что при построении схемы переходов на рис. 6 учитывалась эквивалентность между изменением знака циркулярной поляризации света (при неизменном направлении магнитного поля) и изменением знака поля (при постоянстве знака циркулярной поляризации), справедливая для кубических кристаллов. Детальное рассмотрение этой схемы показывает, что в отличие от традиционной, легко интерпретируемой картины зеемановского расщепления на линиях поглощения 5 и 6 в TbGaG (рис. 2) и 1 и 3 в TbAG (рис. 3) отмеченные выше

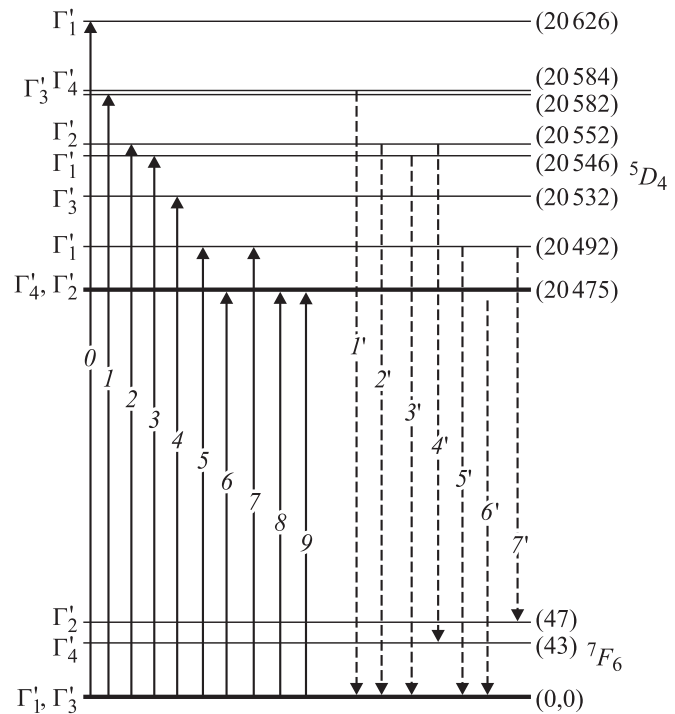


Рис. 5. Схема расщепления штарковских подуровней ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ мультиплетов РЗ-иона Tb³⁺ в TbGaG. Вертикальными сплошными линиями показаны разрешенные (по симметрии) $4f \rightarrow 4f$ -переходы, формирующие полосу поглощения ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$, а вертикальными штриховыми — переходы, формирующие полосу люминесценции ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ при $T = 78$ K. 0 — разрешенный правилами отбора переход, связанный со слабоинтенсивной линией поглощения, практически не наблюдающейся при регистрации экспериментальных спектров при $T = 78$ K.

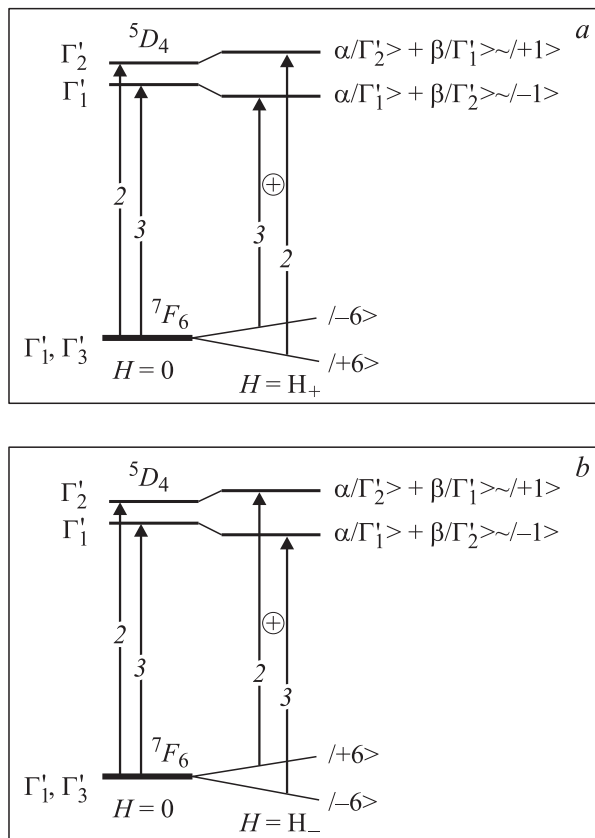


Рис. 6. Фрагмент схемы магнитооптически активных переходов, ответственных за возникновение эффекта Зеемана на линиях поглощения 2 и 3 полосы поглощения ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ в TbGaG при приложении внешнего поля в направлении распространения света (a) и в обратном направлении (b).

особенности эффекта Зеемана на линиях поглощения 2 и 3 в TbGaG при энергии $\sim 20\,550\text{ см}^{-1}$, так же как и на линиях 8, 9 при энергии $\sim 20\,428\text{ см}^{-1}$, не могут быть объяснены в рамках моделей разрешенных (по симметрии) оптических переходов между „смешиваемыми“ внешним полем квазивырожденными состояниями некрамерсовских ионов [7,9].

Проведенный нами анализ экспериментальных данных показал, что уменьшение (и возможное обращение в нуль) расщепления линий поглощения (2 и 3, 8 и 9) вряд ли осуществимо в схеме переходов типа квазидублет–квазидублет, традиционно используемой в магнитооптике некрамерсовских РЗ-ионов [7,9,11]. Подобное уменьшение расщепления линий поглощения реализуется только в схеме переходов квазидублет–дублет и может быть обусловлено различием в их поведении при перемагничивании РЗ-иона. Действительно, для смешиваемых магнитным полем подуровней квазидублета знаки проекций углового момента остаются неизменными при перемагничивании, и переориентация магнитного момента квазидублета происходит вследствие изменения знака поля, так как этот момент индуцирован самим полем (ван-флековский парамагнетизм [12]). В то же время волновые функции чисто

дублетного состояния преобразуются таким образом, что переориентация его магнитного момента при изменении знака внешнего поля происходит вследствие инверсии знаков проекций углового момента для его подуровней, расщепленных внешним полем (рис. 6). Подобные квазивырожденные состояния, поведение которых при перемагничивании эквивалентно поведению обычных (т.е. „симметричных“) дублетов, были недавно обнаружены в энергетическом спектре мультиплетов основной $4f^{(8)}$ -конфигурации РЗ-иона Tb^{3+} в TbGaG. Согласно данным численных расчетов энергетических спектров и волновых функций штарковских подуровней (см. также Приложение), в интересующих нас мультиплетах 7F_6 , 5D_4 основными состояниями являются квазивырожденные состояния, „исходные“ расщепления которых $\Delta_0 (\leq 0.1\text{ см}^{-1})$ в КП симметрии D_2 значительно меньше величин зеемановского расщепления (т.е. $\Delta_0 \ll g_{\parallel} \mu_B H$, где g_{\parallel} — параллельная полю компонента g -тензора квазидублета). Волновые функции этих состояний преобразуются по неприводимым представлениям группы D_2 : (Γ'_1, Γ'_3) и (Γ'_4, Γ'_2) соответственно. Поскольку поведение полевых зависимостей зеемановского расщепления в них в относительно небольших магнитных полях (до 10 кОе) моделируется подобно поведению полевых зависимостей чисто дублетных состояний, состояния (Γ'_1, Γ'_3) и (Γ'_4, Γ'_2) можно отождествить с симметричными дублетами, подуровни которых описываются волновыми функциями $|6, \pm 6\rangle$ и $|4, \pm 3\rangle$ соответственно, в локальной системе координат РЗ-иона Tb^{3+} в структуре граната (см. Приложение). Тогда, согласно правилам отбора, при магнитооптически активных переходах [9] дублетные состояния (Γ'_1, Γ'_3) и (Γ'_4, Γ'_2) комбинируют со смешиваемыми внешним полем H состояниями квазидублетов (Γ'_1, Γ'_2) и (Γ'_1, Γ'_4) соответственно. При этом обусловленная перемагничиванием инверсия зеемановских подуровней дублетов приводит к такой схеме переходов, в которой реализуется интересующий нас случай значительного уменьшения расщепления линий поглощения 2, 3 и 8, 9 (см. рис. 6 и Приложение).

Рассмотрение особенностей эффекта Зеемана на линиях поглощения 2 и 3, связанных с $4f \rightarrow 4f$ -переходом ${}^7F_6(\Gamma'_1, \Gamma'_3) \rightarrow {}^5D_4(\Gamma'_1, \Gamma'_2)$ в TbGaG, проведенное с учетом схемы оптических переходов на рис. 6, показывает, что это действительно так. Поскольку волновые функции основного состояния мультиплета 7F_6 в TbGaG преобразуются по неприводимым представлениям Γ'_1 и Γ'_3 группы D_2 , а волновые функции возбужденного квазидублетного состояния в мультиплете 5D_4 — по неприводимым представлениям Γ'_1 и Γ'_3 , выражение для расщеплений Δ_+ дублетных и квазидублетных состояний в правой циркулярной поляризации σ_+ для одной из неэквивалентных позиций РЗ-иона в галлате [2,6], комбинирующих в переходе ${}^7F_6(\Gamma'_1, \Gamma'_3) \rightarrow {}^5D_4(\Gamma'_1, \Gamma'_2)$, может быть представлено как

$$\Delta_+ = \sqrt{\Delta_0^2 + \mu_B^2 H_z^2 g_z^2 + \mu_B^2 H_y^2 g_y^2}, \quad (1)$$

где g_z, g_y — соответствующие компоненты g -тензоров дублета и квазидублета; Δ_0 — „исходное“ расщепление квазидублета (Γ'_1, Γ'_2) в КП, H_z и H_y — проекции

внешнего поля на оси локальной системы координат РЗ-иона; μ_B — магнетон Бора. В тех же обозначениях для той же позиции [2,6] можно записать следующее выражение для расщеплений Δ_- дублетных и квазидублетных состояний, комбинирующих в левой циркулярной поляризации σ_- :

$$\Delta_- = \sqrt{\Delta_0^2 - (\mu_B^2 H_z^2 g_z^2 - \mu_B^2 H_y^2 g_y^2)}. \quad (2)$$

Проведем теперь суммирование выражений (1) и (2) по всем группам неэквивалентных РЗ-ионов в структуре граната (с последующим усреднением) и найдем выражения для „эффективных“ расщеплений Δ_+^{eff} и Δ_-^{eff} , комбинирующих в оптических переходах дублетных и квазидублетных состояний в поляризациях σ_+ и σ_- соответственно, при ориентации внешнего поля H вдоль кристаллографического направления [110]

$$\Delta_+^{\text{eff}}(H) = \frac{1}{6} \left[\Delta_0 + g_z \mu_B H + \sqrt{\Delta_0^2 + g_y^2 \mu_B^2 H^2} + 4 \sqrt{\Delta_0^2 + \mu_B^2 H^2 \frac{(g_y^2 + g_z^2)}{4}} \right], \quad (3)$$

$$\Delta_-^{\text{eff}}(H) = \frac{1}{6} \left[\Delta_0 - g_z \mu_B H + \sqrt{\Delta_0^2 + g_y^2 \mu_B^2 H^2} + 4 \sqrt{\Delta_0^2 - \mu_B^2 H^2 \frac{(g_y^2 - g_z^2)}{4}} \right]. \quad (4)$$

Аппроксимируя полученными выражениями (3) и (4) найденные экспериментально полевые зависимости „эффективных“ расщеплений Δ_+^{eff} и Δ_-^{eff} (рис. 4) для линий поглощения 2 и 3 в полях до 7 кОе и используя для них значение величины „исходного“ кристаллического расщепления $\Delta_0 = 5.65 \text{ cm}^{-1}$ квазидублета (Γ'_1, Γ'_2), нетрудно найти компоненты g -тензоров дублета (Γ'_1, Γ'_3) и квазидублета (Γ'_1, Γ'_2), равные соответственно $g_z = 18.0$ и $g_y = 6.0$. Анализ аналогичных экспериментальных данных для линий поглощения 8 и 9, обусловленных переходом ${}^7F_6(\Gamma'_1, \Gamma'_4) \rightarrow {}^5D_4(\Gamma'_4, \Gamma'_2)$, дает значения компонент g -тензоров квазидублета (Γ'_1, Γ'_4) и дублета (Γ'_4, Γ'_2), равные соответственно $g_x = 15.0$ и $g_z = 8.5$ при экспериментально определенной величине „исходного“ кристаллического расщепления $\Delta_0 = 4.5 \text{ cm}^{-1}$ квазидублета (Γ'_1, Γ'_4). Отметим, что рассчитанные по формулам (3) и (4) полевые зависимости „эффективных“ расщеплений Δ_+^{eff} и Δ_-^{eff} близки к линейным в полях до 7 кОе и с удовлетворительной степенью точности описывают поведение экспериментальных кривых (см. вставку на рис. 4).

Теоретически зеемановские расщепления рассматриваемых выше квазивырожденных состояний в некрамерсовском РЗ-ионе определяются ненулевыми компонентами эффективного g -тензора [7,12]

$$g_k = 2g_J \langle \hat{J}_i / \hat{J}_k / \Gamma'_j \rangle, \quad (5)$$

где \hat{J}_k — k -компонента оператора полного углового момента РЗ-иона, g_J — фактор Ланде мультиплета,

$i \neq j$. Вычисления, проведенные по формуле (5) с использованием рассчитанных нами волновых функций штарковских подуровней квазивырожденных состояний мультиплетов 7F_6 и 5D_4 (см. также Приложение), показали, что z -компоненты g -тензора дублетных состояний (Γ'_1, Γ'_3) и (Γ'_4, Γ'_2) равны соответственно $g_z = 17.93$ и $g_z = 8.54$, в то время как y - и x -компоненты g -тензора квазидублетных состояний (Γ'_1, Γ'_2) и (Γ'_1, Γ'_4) составляют $g_y = 5.95$ и $g_x = 15.54$. Видно, что согласие определенных экспериментально и рассчитанных теоретически величин компонент g -тензоров квазивырожденных состояний 7F_6 и 5D_4 мультиплетов является достаточно хорошим, что подтверждает справедливость используемой модели, связывающей нетривиальное поведение эффекта Зеемана с особенностями штарковского расщепления энергетического спектра РЗ-иона Tb^{3+} в КП симметрии D_2 в TbGaG .

В заключение следует отметить большую чувствительность продольного эффекта Зеемана к характеру „подмешивания“ нечетными компонентами КП состояний электронных конфигураций другой четности ($4f^{(n-1)}5d$ или $4f^{(n-1)}5g$) к состояниям основной $4f^{(n)}$ -конфигурации РЗ-иона Tb^{3+} в структуре галлата-граната при „снятии“ запрета с $4f \rightarrow 4f$ -перехода (в сравнении с изоморфной структурой алюмината-граната). Действительно, если для объяснения особенностей эффекта Зеемана в TbAG на $4f \rightarrow 4f$ -переходах в полосе поглощения ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ достаточно ограничиться „подмешиванием“ смешанной возбужденной $4f^{(n-1)}5d$ -конфигурации к состояниям основной $4f^{(n)}$ -конфигурации РЗ-иона [9], то в TbGaG нетривиальное поведение полевых зависимостей эффекта Зеемана может быть объяснено только с учетом „подмешивания“ $4f^{(n-1)}5d$ - и $4f^{(n-1)}5g$ -конфигураций к основной практически в равной степени (см. также Приложение).

Приложение

Для интерпретации результатов магнитооптических и оптических исследований в полосе поглощения ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ некрамерсовского РЗ-иона Tb^{3+} в TbGaG использовались результаты численного определения волновых функций и энергий штарковских подуровней мультиплетов 5D_4 и 7F_6 иона Tb^{3+} , занимающего одну из неэквивалентных позиций в структуре граната TbGaG , характеризующейся группой симметрии D_2 , с помощью полного гамильтониана КП

$$\hat{H}_{kp} = \sum_{k,q} B_{kq} (C_k^q + C_k^{-q}), \quad (\text{П1})$$

в котором для симметрии D_2 отличны от нуля девять параметров КП B_{kq} ($k = 2, 4, 6$; $q = 0, 2, 4, 6$); C_k^q — неприводимые тензорные операторы [2,12]. При численных расчетах в качестве исходных данных использовался набор параметров КП B_{kq} , полученный при вычислении решеточных сумм, и результаты оптических исследований тербиевых галлатов-гранатов из [3]. Классификацию

(по симметрии) рассчитанных штарковских энергетических подуровней мультиплетов 7F_6 , 5D_4 и соответствующих им волновых функций, записанных в простом $|J, M_J\rangle$ базисе [2,12], можно осуществить с помощью неприводимых представлений Γ'_i ($i = 1, 2, 3, 4$) группы симметрии D_2 в локальной системе координат РЗ-иона, оси y' и z' которой направлены вдоль поворотных осей второго порядка типа [110], а ось x' параллельна кристаллографическому направлению типа [100] [2,6].

Рассмотрим теперь модель $4f \rightarrow 4f$ -перехода между состояниями дублета (Γ'_1, Γ'_3) и квазидублета (Γ'_1, Γ'_2) в полосе поглощения ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ некрамерсовского РЗ-иона Tb^{3+} (см. рис. 2 и 6). Найденные численно волновые функции дублета (эквивалентного по своим свойствам чисто симметричному дублету) описываются линейными комбинациями сферических гармоник $|6, \pm 6\rangle$, а волновые функции квазидублета могут быть представлены как

$$\begin{aligned} {}^7F_6|\Gamma'_1\rangle &= 0.7044(|6, +6'\rangle + |6, -6'\rangle), \\ {}^7F_6|\Gamma'_3\rangle &= 0.703(|6, +6'\rangle + |6, -6'\rangle), \\ {}^5D_4|\Gamma'_1\rangle &= 0.1223(|4, +2'\rangle + |4, -2'\rangle) \\ &\quad - 0.5709(|4, +4'\rangle + |4, -4'\rangle) - 0.5642|4, +0'\rangle, \\ {}^5D_4|\Gamma'_2\rangle &= -0.7025(|4, +1'\rangle - |4, -1'\rangle) \\ &\quad - 0.0724(|4, +3'\rangle - |4, -3'\rangle). \end{aligned} \quad (П2)$$

Продольное магнитное поле H расщепляет состояния дублета (Γ'_1, Γ'_3) и „перемешивает“ состояния квазидублета (Γ'_1, Γ'_2), подобно тому, как это показано на рис. 6. В этом случае матричные элементы разрешенных (по симметрии [9]) оптических переходов между зеемановскими подуровнями „случайного“ дублета (Γ'_1, Γ'_3) и квазидублета (Γ'_1, Γ'_2) в ортогональных циркулярных поляризациях могут быть найдены из хорошо известного выражения для матричного элемента запрещенного по четности $4f \rightarrow 4f$ -перехода в приближении низкосимметричного „слабого“ КП [13]

$$\begin{aligned} P_q \equiv \langle i|\widehat{P}_q^{(1)}|j\rangle &= \sum_{t=3,5,7} \sum_{p=2,4,6}^{p<t} \sum_{M, M'} a_M^{(i)} b_{M'}^{(j)} (-1)^{J-M} \\ &\times \sum_{\lambda=2,4,6} (2\lambda+1)\Gamma^{(\lambda)} B_p^t \Xi(t, \lambda) \\ &\times \left[\begin{pmatrix} J' & J & \lambda \\ M' & -M & p+q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & q & -(p+q) \end{pmatrix} \right. \\ &\left. + \begin{pmatrix} J' & J & \lambda \\ M' & -M & q-p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ -p & q & p-q \end{pmatrix} \right], \\ q = \pm 1, \quad |i\rangle &= \sum_M a_M^{(i)} |J, M\rangle, \quad |j\rangle = \sum_M b_M^{(j)} |J', M'\rangle. \end{aligned} \quad (П3)$$

Используемые в (П3) обозначения совпадают с обозначениями в [9,13]. Используя правила отбора для $3j$ -

символов [14] в выражении (П3) и учитывая „подмешивание“ нечетными компонентами КП состояний смешанных возбужденных конфигураций $4f^{(7)}5d$ ($l' = 2$) и $4f^{(7)}5g$ ($l' = 4$) к состояниям основной конфигурации $4f^{(8)}$ ($l = 3$) РЗ-иона Tb^{3+} , нетрудно найти актуальные матричные элементы $4f \rightarrow 4f$ -переходов в магнитном поле $H = H_+$ в правой циркулярной поляризации ($q = +1$):

$$\langle +6|\widehat{P}_{+1}^{(1)}|\Gamma'_2\rangle \sim \begin{pmatrix} 4 & 6 & 6 \\ +1 & -(+6) & 5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 5 & 1 & 6 \\ 4 & 1 & -5 \end{pmatrix} B_4^5 \Xi(5, 6)$$

для линии поглощения 2 при $\lambda = 6, t = 5, p = 4$ и

$$\begin{aligned} \langle -6|\widehat{P}_{+1}^{(1)}|\Gamma'_1 + \alpha\Gamma'_2\rangle \\ \sim \begin{pmatrix} 4 & 6 & 6 \\ -1 & -(-6) & -5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 7 & 1 & 6 \\ -6 & 1 & 5 \end{pmatrix} B_6^7 \Xi(7, 6) \end{aligned}$$

для линии поглощения 3 при $\lambda = 6, t = 7, p = 6$. Действие оператора обращения времени (эквивалентного изменению знака внешнего магнитного поля $H \rightarrow -H$ при неизменной циркулярной поляризации светового излучения) на волновые функции квазидублета оставляет их инвариантными, в то время как волновые функции дублета просто переходят друг в друга (рис. 6). Указанное отличие механизма перемагничивания квазидублета и чисто дублетного состояния приводит к существенному изменению наблюдаемой картины $4f \rightarrow 4f$ -переходов между зеемановскими подуровнями случайного дублета (Γ'_1, Γ'_3) и квазидублета (Γ'_1, Γ'_2) во внешнем поле противоположного знака $H = H_-$ в той же циркулярной поляризации ($q = +1$), в то время как матричные элементы оптических переходов остаются практически неизменными.

Анализ картин эффекта Зеемана, приведенных на рис. 2 и 3, показывает, что во внешнем поле H_+ энергетический интервал между линиями поглощения, связанными с рассматриваемыми $4f \rightarrow 4f$ -переходами, существенно возрастает. В то же время при изменении знака магнитного поля $H \rightarrow -H$ (при неизменной циркулярной поляризации светового излучения) линии поглощения начинают сближаться, и при некотором значении поля $H_-^* = 7$ кОе расщепление обращается в нуль.

Существенно, что обнаруженные экспериментально (рис. 2) и объясненные теоретически полевые зависимости эффекта Зеемана на $4f-4f$ -переходах дублет \rightarrow квазидублет или квазидублет \rightarrow дублет принципиально отличаются от хорошо известных полевых зависимостей зеемановского расщепления на переходе квазидублет \rightarrow квазидублет (или квазидублет \rightarrow синглет) в продольном магнитном поле (рис. 3).

Список литературы

- [1] A.K. Zvezdin, A.V. Kotov. Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials. IOP Publ., Bristol and Philadelphia (1997). 386 p.
- [2] R. Bayerer, J. Heber, D. Mateika. Z. Phys. B **64**, 201 (1986).

- [3] B.D. Joshi, A.G. Page. *J. Lumin.* **15**, 29 (1977).
- [4] Р.З. Левитин, А.К. Звездин, М. фон Ортенберг, И.И. Платонов, В.И. Плисс, А.И. Попов, Н. Пульман, О.М. Таценко. *ФТТ* **44**, 2013 (2002).
- [5] В.И. Плисс, А.И. Попов. *ФТТ* **46**, 2155 (2004).
- [6] H. Gross, J. Neukum, J. Heber, D. Mateika, Tang Xiao. *Phys. Rev. B* **48**, 9264 (1993).
- [7] Н.П. Колмакова, С.В. Копчик, Г.С. Кринчик, В.Н. Орлов, А.Я. Саранцев. *ФТТ* **32**, 1406 (1990).
- [8] T. Kambara, W.J. Haas, F.H. Spedding, R.H. Good. *J. Chem. Phys.* **58**, 672 (1973).
- [9] U.V. Valiev, J.B. Gruber, B. Zandi, U.R. Rustamov, A.S. Rakhmatov, D.R. Dzhuraev, N.M. Narzullaev. *Phys. Stat. Sol. (b)* **242**, 933 (2005).
- [10] J. Badoz, M. Bollardon, A.C. Voccaro, B. Briat. *Symp. Farad. Soc.* **3**, 27 (1969).
- [11] P.J. Stephens. *Adv. Chem. Phys.* **35**, 197 (1976).
- [12] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*. Наука, М. (1985). 296 с.
- [13] Н.П. Колмакова, С.В. Копчик, Г.С. Кринчик, А.Я. Саранцев. *ФТТ* **33**, 2674 (1991).
- [14] И.И. Собельман. *Введение в теорию атомных спектров*. Наука, М. (1977). 219 с.