

05;07

Магнитооптическое исследование нечетной составляющей кристаллического поля в тербий-иттрий алюминиевом гранате

© У.В. Валиев, J.B. Gruber, У.Р. Рустамов,
К.С. Саидов, В.Ю. Соколов

Национальный университет Узбекистана, Ташкент
Physical Department, San-Jose State University, San-Jose,
CA 9592-0106, USA.

Поступило в Редакцию 7 марта 2003 г.

В окончательной редакции 20 мая 2003 г.

Исследованы спектры люминесценции и степени магнитной циркулярной поляризации люминесценции (МЦПЛ) в области излучательного $4f-4f$ перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ в ионе Tb^{3+} в матрице граната $Y_3Al_5O_{12}$. Из сопоставления опытных данных и теоретически рассчитанных спектров степени МЦПЛ определены параметры нечетной компоненты кристаллического поля, „сняющего запрет“ по четности с $4f-4f$ переходов в редкоземельном ионе Tb^{3+} в структуре граната. Приведены результаты расчетов энергетических спектров (и волновых функций) мультиплетов 5D_4 и 7F_6 иона Tb^{3+} в кристаллическом поле симметрии D_2 .

Большой интерес, проявляемый в последнее время к оптическим исследованиям $4f-4f$ переходов в редкоземельных (РЗ-) ионах в различных соединениях [1,2], вызван их возможным применением в качестве активных сред в лазерах видимого диапазона, функционирующих как в *ир*-конверсионной [3], так и в традиционной [4] системах оптической накачки.

Однако для большинства РЗ-ионов нечетная составляющая кристаллического поля (КП) в различных матрицах (включая парамагнитные гранаты), ответственная за примешивание возбужденных $4f^{(n-1)}5d$ (или $5g$ и т.п.) конфигураций к основной $4f^{(n)}$ и „снятие запрета“ по четности для ряда актуальных в практических приложениях $4f-4f$ переходов, фактически неизвестна, в отличие от хорошо установленной

четной составляющей КП, отвечающей за штарковское расщепление мультиплетов РЗ-иона [5,6]. Некоторые из параметров нечетного КП в гранатах вычислялись для РЗ-ионов Nd^{3+} в рамках модели обменных зарядов [7] и находились для ионов Dy^{3+} [8] и Yb^{3+} [9] из сопоставления теоретически вычисленного распределения интенсивностей в оптических спектрах с данными эксперимента. Однако для РЗ-иона Tb^{3+} в гранатах (и не только в них), несмотря на всю важность использования данных параметров для описания особенностей оптики $4f-4f$ переходов, подобная задача вообще не ставилась.

Поэтому в данной работе впервые предпринята попытка непосредственного определения возможных количественных соотношений между коэффициентами разложения нечетной составляющей кристаллического потенциала по нечетным сферическим гармоникам — B_{tp} и параметров интенсивности $4f-4f$ перехода — $\Xi(t, \lambda)$ [7,9], вытекающих из сопоставления теоретически рассчитываемых спектров магнитной циркулярной поляризации люминесценции (МЦПЛ) для РЗ-ионов Tb^{3+} в гранате $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) с опытными данными.¹ Несомненным преимуществом подобного метода определения параметров нечетного КП является относительная простота моделирования и расчета спектров степени МЦПЛ, что объясняется существенным уменьшением числа возможных оптических переходов, разрешаемых правилами отбора в РЗ-соединениях в магнитном поле H , в отличие от их оптических спектров.

Спектры степени МЦПЛ и люминесценции исследовались в окрестности излучательного перехода ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ — „голубой“ полосы флуоресценции граната $\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ со спектральным разрешением $\approx 2 \text{ cm}^{-1}$ в области $\sim 20400 \text{ cm}^{-1}$ при температурах $T = 90$ и 78 K соответственно, вдоль кристаллографического направления [001].

Как возбуждение, так и наблюдение люминесценции осуществлялось на „просвет“ при продольном относительно распространения света намагничивании во внешнем поле $H = 5 \text{ kOe}$ ($H \parallel [001]$ -оси), при этом источником неполяризованного фотовозбуждения служила ртутная лампа с ультрафиолетовым фильтром. Измерение степени циркулярности вторичного свечения в магнитном поле — степени МЦПЛ $P = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-}$

¹ Хорошо известно, что для РЗ-ионов ($l = 3$) число $\lambda = 2, 4, 6$, в то время как индексы разложения нечетной составляющей КП — t и p по сферическим гармоникам в группе симметрии D_2 равны соответственно $t = 3, 5, 7$ и $p = 2, 4, 6$ (при $t > p$) [8,9].

(где I_{\pm} — интенсивности право- и левациркулярно поляризованных компонент люминесценции), осуществлялось с использованием высокочувствительной методики модуляции поляризации вторичного свечения фотоупругим модулятором [10,11]. Погрешность в определении степени МЦПЛ составляла в центре линии люминесценции $\sim 2-3\%$ и возрастала на краях линии до $\sim 5\%$.

Спектральные зависимости степени МЦПЛ и люминесценции граната $Tb_{0.2}Y_{2.8}Al_5O_{12}$, записанные при $T = 90$ и 78 К соответственно, приведены на рис. 1. Сопоставление спектров степени МЦПЛ и люминесценции (флюоресценции) показывает, что наблюдаемый спектр $P(\nu)$, где ν — волновое число (в cm^{-1}), на линиях люминесценции -3 и -4 представляет собой наклонные (линейные) зависимости в пределах соответствующих линий, обращающиеся в нуль в их центрах. В то же время сложная структура спектра степени МЦПЛ на близкорасположенных линиях вторичного свечения -6 и -7 образуется в результате наложения наклонных зависимостей $P(\nu)$ в данной области энергий. Кроме того, наблюдаемое в опыте резкое сужение линий люминесценции при понижении температуры T от 300 до 78 К однозначно коррелирует со значительным возрастанием углов наклона спектральных зависимостей степени МЦПЛ на них при $T = 90$ К.

Отмеченные особенности поведения спектральных зависимостей степени МЦПЛ на излучательном переходе ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ свойственны так называемому диамагнитному вкладу (A-член [12]) в МЦПЛ, характеризующемуся именно линейной зависимостью величины $P(\nu)$ в пределах линии люминесценции (со сменой знака эффекта в ее центре). Угол наклона пропорционален „эффективному“² зеемановскому расщеплению $\Delta E_{зесм.}^{эфф.}$ вырожденных (дублетных [12]) либо „квазивырожденных“ (квазидублетных [13]) состояний, комбинирующих в излучательном $4f-4f$ переходе. При уменьшении ширины линии люминесценции угол наклона растет пропорционально $1/\Gamma^2$ (где 2Γ — ширина линии, определяемая при условии $I = \frac{I_0}{2.72}$, где I_0 — интенсивность в центре линии) [12].

Поэтому найденная из экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, удвоенная величина произведения угла наклона спектральной

² „Эффективное“ зеемановское расщепление дублета (квазидублета) в данном случае определяется произведением его магнитного момента μ_g на величину внешнего поля H [14].

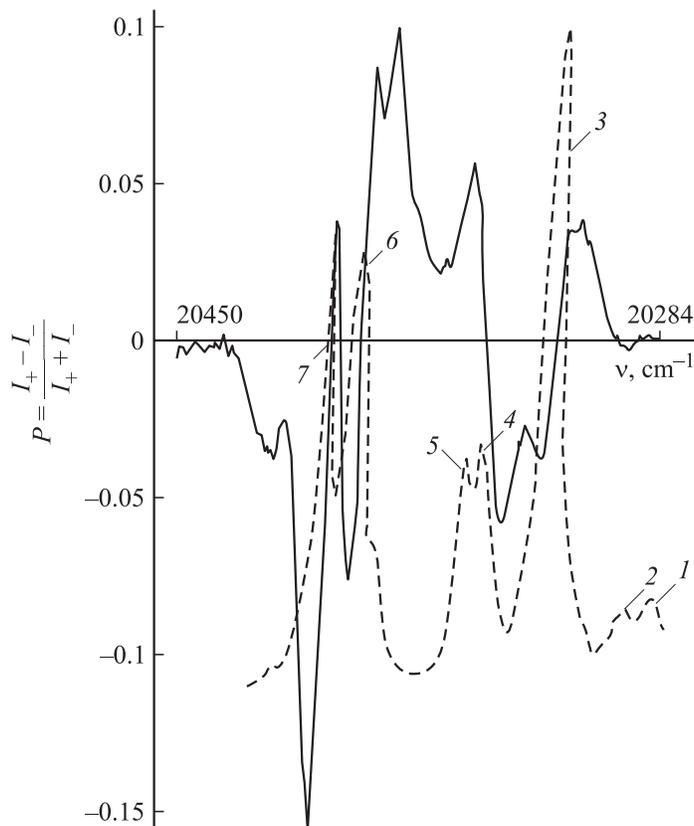


Рис. 1. Спектральная зависимость степени МЦПЛ излучательного перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ в $Tb_{0.2}Y_{2.8}Al_5O_{12}$, записанная при $T = 90$ К во внешнем поле $H = 5$ кОе, параллельном оси [001]. В нижней части рисунка приведен спектр люминесценции РЗ-иона Tb^{3+} в гранате, записанный при $T = 78$ К.

зависимости степени МЦПЛ на линии -7 на квадрат ее полуширины Γ^2 при $T = 90$ К позволила определить величину „эффективного“ зеемановского расщепления $\Delta E_{\text{зеем.}}^{\text{эфф.}} = 1.48 \text{ cm}^{-1}$ (при $H = 5$ кОе) квантовых состояний мультиплетов 5D_4 и 7F_6 иона Tb^{3+} в гранате, ответственных за возникновение А-члена степени МЦПЛ на ней ($2\Gamma \cong 9.5 \text{ cm}^{-1}$).

Для интерпретации результатов магнитооптических и оптических исследований излучательного перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ нами были выполнены численные вычисления волновых функций и энергий штарковских подуровней мультиплетов 5D_4 и 7F_6 иона Tb^{3+} , занимающего одну из неэквивалентных позиций кристаллографической структуры граната YAG, характеризующейся группой симметрии D_2 , с использованием полного гамильтониана КП:

$$\hat{H}_{кр} = \sum_{k,q} B_{kq}(C_k^q + C_k^{-q}) + g_0 \mu_B \mathbf{HJ}, \quad (1)$$

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 [15], μ_B — магнетон Бора, $g_0 = 1.5$ — фактор Ланде мультиплетов 7F_6 и 5D_4 , \mathbf{J} — оператор полного углового момента.

Классификация (по симметрии) рассчитанных штарковских энергетических подуровней мультиплетов и соответствующих им волновых функций, записанных в простом $|J, M_J\rangle$ базисе, осуществлялась с использованием неприводимых представлений Γ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) группы симметрии D_2 [6,14] (ориентация осей симметрии КП аналогична принятой в [13,15]). При численных расчетах в качестве исходных данных использовались набор параметров КП — B_{kq} из [5,6] и результаты оптических исследований тербий-иттриевых гранатов из [15].

Надежная идентификация наблюдаемых особенностей А-типа степени МЦПЛ (рис. 1) с излучательными переходами, происходящими между штарковскими подуровнями возбужденного 5D_4 и основного 7F_6 мультиплетов $4f^{(9)}$ -конфигурации РЗ-иона Tb^{3+} в YAG (рис. 2), может быть выполнена при рассмотрении правил отбора (по симметрии) для компонент дипольного момента оптических переходов, определяющих величину (и знак) А-члена степени МЦПЛ. Действительно, „диамагнитный“ вклад в степень МЦПЛ некрамерсовского РЗ-иона (или А-член) обусловлен возникновением разрешенных (в электродипольном приближении) излучательных переходов типа „изолированный синглет-квазидублет“, и выражение для него может быть записано как [13]

$$P^A = \frac{1}{2} \mu_B H \frac{(v - v_0)}{\Gamma^2} \left(\frac{A'}{D_2} \right) \quad (2)$$

в приближении гауссовского контура люминесценции $I = I_0 \times \exp\left(\frac{v-v_0}{\Gamma}\right)^2$.

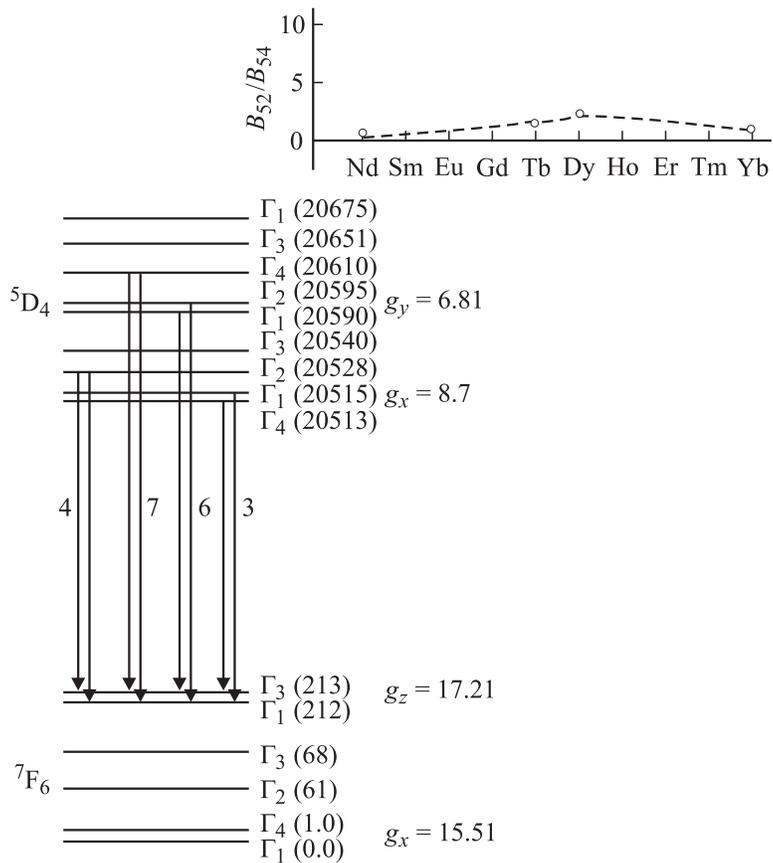


Рис. 2. Схема излучательных переходов типа „синглет (квазидублет)–квазидублет“, вносящих вклады в МЦПЛ парамагнитного граната $Tb_{0.2}Y_{2.8}Al_5O_{12}$ на излучательном переходе ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$. Разрешенные излучательные переходы обозначены вертикальными стрелками. g_x , g_y , g_z — рассчитанные в работе компоненты g -тензора квазидублетов относительно осей локальной системы координат РЗ-иона в структуре граната YAG. Рядом с каждым штарковским подуровнем приведена его энергия (в cm^{-1}), отсчитываемая от самого нижнего (основного) состояния в мультиплете 7F_6 . На вставке: зависимость отношения коэффициентов нечетной составляющей КП $-B_{52}/B_{54}$ от порядкового номера РЗ-иона. При построении использованы данные работ [7–9].

Отношение A'/D_2 , от которого зависит величина и знак A -члена степени МЦПЛ, с одной стороны, определяется магнитным моментом квазидублета — μ_g , а с другой — пропорционально произведению матричных элементов излучательного перехода „синглет–квазидублет“: электродипольных — со штарковского синглета в состоянии квазидублета и магнитодипольного — между смешиваемыми внешним магнитным полем H состояниями квазидублета.³ Поэтому, используя известные правила отбора по симметрии для них [13,15] и вычисленные в настоящей работе энергии штарковских подуровней мультиплетов 5D_4 и 4F_6 , можно построить схему излучательных $4f-4f$ переходов, ответственных за возникновение наблюдаемых особенностей спектра степени МЦПЛ граната $Tb_{0.2}Y_{2.8}Al_5O_{12}$ в данном интервале энергий (рис. 2). Существенно отметить, что моделирование спектров степени МЦПЛ, помимо использования правил отбора, должно включать в себя суммирование вкладов от РЗ-ионов, находящихся в разных неэквивалентных позициях (c -местах) РЗ-подрешетки граната при переходе от локальной к кристаллической системе координат. В нашем случае оси $-y$ и $-z$ локальной системы координат РЗ-иона совпадают с кристаллографическими направлениями типа [110], а ось $-x$ параллельна направлениям типа [100] кристалла граната [13,15]. При намагничивании кристалла вдоль оси [001] действующие (т.е. расщепляющие) магнитные поля в квазидублетах, характеризуемых g_x , g_y и g_z компонентами g -тензора (описывающего анизотропию зеемановского расщепления в редкоземельных гранатах [14]), составляют соответственно: $H_{\text{действ.}}^X = H$ и $H_{\text{действ.}}^{Y,Z} = H/\sqrt{2}$. Согласно результатам численных расчетов, „эффективное“ зеемановское расщепление квазидублета ${}^7F_6(\Gamma_1, \Gamma_3)$ при энергии 212 cm^{-1} , равное $\Delta E_{\text{зеем.}}^{\text{эфф.}} = 1.43 \text{ cm}^{-1}$ во внешнем поле $H = 5 \text{ kOe}$ (при $H \parallel [001]$ -оси), определяется „изинговским“ (т.е. резко анизотропным [14]) механизмом намагничивания РЗ-иона с магнитным моментом — $\mu_g = 1/2 \cdot g_z \cdot \mu_B$ ($g_z = 17, 21$; $g_x, g_y \leq 0.5$), ориентированным вдоль оси $-z$ локальной системы координат c -места. Отметим, что

³ Согласно [13],

$$A'/D_2 \sim 2\text{Im} \left\{ \langle j|\hat{\mu}_z|k\rangle \langle a|\hat{P}_x|j\rangle \langle k|\hat{P}_y|a\rangle \right\}, \quad (3)$$

где $\hat{\mu}_z$ — оператор z -проекции магнитного момента квазидублета РЗ-иона; \hat{P}_x, \hat{P}_y — компоненты оператора дипольного момента иона; $|j\rangle, |k\rangle$ — волновые функции штарковских синглетов, образующих квазидублет в мультиплете 7F_6 ; $|a\rangle$ — волновая функция штарковского синглета возбужденного мультиплета 5D_4 .

„изинговское“ поведение g -тензора данного состояния в существенной степени связано с тем, что волновые функции квазидублета в хорошем приближении описываются „чистыми“ $|J, M_J\rangle$ состояниями: $/\Gamma_1 > = -0.672(/6, +6 > +/6, -6 >) + 0.129(/6, +4 > +/6, -4 >) + 0.083(/6, +2 > +/6, -2 >)$ и $/\Gamma_3 > = 0.696(/6, +6 > -/6, -6 >) - 0.076(/6, +4 > -/6, -4 >) - 0.038(/6, +2 > -/6, -2 >)$. Хорошее соответствие по величине рассчитанных теоретически и найденных экспериментальных величин $\Delta E_{\text{зеем.}}^{\text{эфф.}}$ квазидублета ${}^7F_6(\Gamma_1, \Gamma_3)$ подтверждает корректность идентификации наблюдаемой особенности спектра степени МЦПЛ на линии -7 с излучательным переходом ${}^5D_4(\Gamma_4) \rightarrow {}^7F_6(\Gamma_1, \Gamma_3)$.

С другой стороны, непосредственное вычисление отношения A'/D_2 , выполненное для данного перехода с использованием теоретического подхода, базирующегося на теории Джадда-Офельта, развитого в [13], и рассчитанной нами волновой функции штарковского синглета ${}^5D_4(\Gamma_4) - / \Gamma_4 > = 0.637(/4, +1 > +/4, -1 >) - 0.302(/4, +3 > +/4, -3 >)$ показало, что согласие с экспериментальными данными может быть получено в случае, если параметры нечетного КП удовлетворяют следующим соотношениям: $B_{32}\Xi(3, 4)/B_{52}\Xi(5, 6) = -1.26$ и $B_{54}/B_{52} = 0.852$. При этом расчеты матричных элементов $4f-4f$ переходов, фигурирующих в выражении для A'/D_2 (см. формулу (3)), были выполнены с учетом доминирующего вклада джаддовского механизма „подмешивания“ нечетными компонентами КП состояний смешанной возбужденной $4f^{n-1}5d$ ($l' = 2$) к состояниям основной $4f^n$ ($l = 3$) конфигурации РЗ-иона Tb^{3+} при „снятии запрета“ по четности с $4f-4f$ переходов в первом порядке теории возмущений⁴ (см. также [16]). Найденные нами соотношения между параметрами нечетного КП в $Tb_{0.2}Y_{2.8}Al_5O_{12}$ позволяют объяснить распределение интенсивностей на линиях люминесценции -3 и -7 при $T = 78$ К. Расчет квадратов матричных элементов переходов ${}^5D_4(\Gamma_1, \Gamma_4) \rightarrow {}^7F_6(\Gamma_1, \Gamma_3)$ и ${}^5D_4(\Gamma_4) \rightarrow {}^7F_6(\Gamma_1, \Gamma_3)$ для линий -3 и -7 соответственно, выполненный с использованием рассчитанных в данной работе волновых функций квазидублета ${}^5D_4(\Gamma_4, \Gamma_1) : / \Gamma_4 > = -0.643(/4, +3 > +/4, -3 >) - 0.305(/4, +1 > +/4, -1 >)$ и $/ \Gamma_1 > = 0.095(/4, +4 > +/4, -4 >) + 0.696(/4, +2 > +$

⁴ Запрет по спину в переходе ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ снимается во втором порядке спин-орбитальным взаимодействием, „смешивающим“ мультиплет 5D_4 с состояниями терма 7D возбужденной конфигурации $4f^{n-1}5d$ иона Tb^{3+} [14,16].

$+/4, -2 >) + 0.114/0 >$, показал, что их отношение при $T = 78$ К равно 4.1, в то время как найденное из опыта отношение сил осцилляторов (или площадей) линий люминесценции -3 и -7 друг к другу при той же температуре близко к 5.

Таким образом, найденные в данной работе величины отношений параметров нечетного КП позволяют, с одной стороны, дать непротиворечивое объяснение особенностям оптических и магнитооптических спектров РЗ-иона Tb^{3+} в гранате YAG, а с другой — подтверждают определенную закономерность в их поведении в зависимости от порядкового номера редкой земли. Действительно, если построить зависимость отношения коэффициентов нечетного КП — B_{52}/B_{54} от порядкового номера РЗ-иона (используя также результаты работ [7–9]), то хорошо видно, что данная зависимость достигает максимума в центре лантаноидного ряда (рис. 2). Поэтому доминирование ромбической составляющей B_{52} над кубической компонентой кристаллического потенциала B_{54} для РЗ-ионов Tb^{3+} и Dy^{3+} и объясняет, в принципе, „изинговский“ характер поведения этих ионов (в отличие от ионов Nd^{3+} и Yb^{3+}) в структуре граната YAG.

Полученные выше данные могут быть использованы при расчете относительных интенсивностей штарковских компонент полос люминесценции, связанных с излучательными переходами ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (где $J = 6, 5$), представляющих особый интерес при создании *up*-конверсионных лазеров на тербий-иттрий алюминиевом гранате.

Список литературы

- [1] *Le Boulanger P., Doualan J.-L., Girard S. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. N 16. P. 11 380–11 390.*
- [2] *Эдельман И.С., Малаховский А.В., Поцелуйко А.М. и др. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 6. С. 1004–1009.*
- [3] *Brede R., Heumann E., Koetke J. et al. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. N 15. P. 2030–2031.*
- [4] *Sekita M., Miyazawa Y., Morita S. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. N 19. P. 2380–2382.*
- [5] *Morrison C.A., Leavitt R.P. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth. North-Holland: Publ. Co., 1982. V. 5. P. 461–692.*
- [6] *Gruber J.B., Hills M.E., Macfarlane R.M. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 14. P. 9464–9478.*

- [7] Каминский А.А., Малкин Б.З., Бумагина Л.Л. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1982. Т. 46. В. 3. С. 979–984.
- [8] Washimiya S. // J. Phys. Soc. Jap. 1969. V. 27. № 1. P. 56–66.
- [9] Колмакова Н.П., Коцик С.В., Кринчик Г.С. и др. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 9. С. 2674–2681.
- [10] Richardson F.S., Reihl J.P. // Chem. Rev. 1977. V. 77. N 6. P. 773–792.
- [11] Валиев У.В., Асилов Т., Салюков Р.А. // ПТЭ. 1994. № 8. С. 87–92.
- [12] Запасский В.С., Феофилов П.П. // УФН. 1975. Т. 116. В. 1. С. 41–78.
- [13] Valiev U.V., Nekvasil V., Mukhamedhanova Sh.I. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 1999. V. 213. P. 493–501.
- [14] Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И. // Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, 1985. 296 с.
- [15] Baurer R., Heber J., Mateika D. // Z. Phys. B (Condensed Matter). 1986. Bd. 64. S. 201–210.
- [16] Валиев У.В., Клочков А.А., Москвин А.С. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 2. С. 406–413; Judd B.R. // Phys. Rev. 1962. V. 127. № 2. P. 750–761.