

Магнитооптические свойства Dy^{3+} в оксидных стеклах. Природа магнитооптической активности $f-f$ -переходов и ее аномальной температурной зависимости

© А.В. Малаховский, В.А. Исаченко*, А.Л. Сухачев,
А.М. Поцелуйко, В.Н. Заблуда, Т.В. Зарубина**, И.С. Эдельман

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

* Красноярский государственный университет,

660041 Красноярск, Россия

** Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,

192371 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: malakha@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 20 июня 2006 г.)

В окончательной редакции 21 августа 2006 г.)

Исследовано температурное поведение спектров поглощения и магнитного кругового дихроизма на $f-f$ -переходах ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$ и $\rightarrow {}^6(F_{7/2} + H_{5/2})$ в ионе Dy^{3+} в стеклах составов $(Dy_2O_3-P_2O_5-SiO_2-GeO_2)$ и $(Dy_2O_3-La_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-GeO_2)$, а также температурное поведение эффекта Фарадея. Обнаружены различия между температурными зависимостями эффекта Фарадея, обусловленного $f-d$ -переходами, и магнитного кругового дихроизма на $f-f$ -переходах. Показано, что $f-f$ -переходы преимущественно происходят в ионах Dy^{3+} , объединенных в кластеры. Проанализировано происхождение парамагнитной магнитооптической активности $f-f$ -переходов и показано, что она может содержать вклады разной величины и знака, а соотношение вкладов зависит от типа перехода. Это приводит в ряде случаев к аномальной температурной зависимости магнитооптической активности.

Работа выполнена при поддержке целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (2006–2008 гг.); код проекта РНП. 2.1.1.7376.

PACS: 78.20.Ls, 78.20.-e, 78.55.Qr, 75.50.Ec

1. Введение

Стекла, активированные редкоземельными (РЗ) элементами, привлекают внимание исследователей последние десятилетия. Такие стекла широко используются в качестве материалов для оптических квантовых генераторов и усилителей. В частности, это относится и к стеклам, содержащим ионы Dy^{3+} [1,2]. Спектры поглощения РЗ ионов в стекольных матрицах исследовались в огромном количестве работ, в том числе стекла различных составов, содержащие диспрозий, исследовались, например, в [3–6]. В связи с использованием стекол, активированных РЗ элементами, в магнитооптических устройствах большое внимание уделялось также эффекту Фарадея (ЭФ) (см. например, работы [7–9] и ссылки в них), связанному с разрешенными $f-d$ -переходами. Магнитный круговой дихроизм (МКД), наблюдаемый только в пределах полос поглощения (в частности $f-f$ -полос), представляет дополнительные возможности изучения вырожденных электронных уровней, расщепляемых кристаллическим полем, а также и уровней, не разрешаемых в оптических спектрах поглощения. Известны работы, посвященные спектральным зависимостям МКД $f-f$ -переходов для Er^{3+} , Pr^{3+} и Ho^{3+} в натриевых стеклах [10,11], Er^{3+} в фосфатных стеклах [12,13], Ho^{3+} , Nd^{3+} и Pr^{3+} во фторидно-цирконатных

стеклах [14–16]. В [17] впервые были представлены спектры МКД Dy^{3+} в оксидных стеклах совместно со спектрами поглощения для ряда $f-f$ -переходов и обнаружено существенное различие парамагнитной магнитооптической активности (МОА) этих переходов. Для выяснения природы этого явления в настоящей работе проведено исследование температурной зависимости МОА $f-f$ -переходов в Dy^{3+} в двух типах оксидных стекол: фосфатно-силикатно-германатном и алюмо-боросилико-германатном. Высокая концентрация Dy в исследуемых образцах позволила также изучить влияние кластеризации Dy^{3+} на МОА. Ранее в стеклах, содержащих значительное количество РЗ ионов, различными авторами с помощью магнитных измерений наблюдалось объединение этих ионов в кластеры [18–21].

2. Эксперимент

Спектры поглощения получены по двухлучевой методике на автоматическом спектрофотометре, сконструированном на базе монохроматора МДР-2. Спектральное разрешение составило $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$. МКД измерялся методом модуляции поляризации света с помощью пьезомодулятора. Точность измерения МКД составляла 10^{-4} , спектральное разрешение $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$. Эффект Фарадея (ЭФ) измерялся по компенсационной методике.

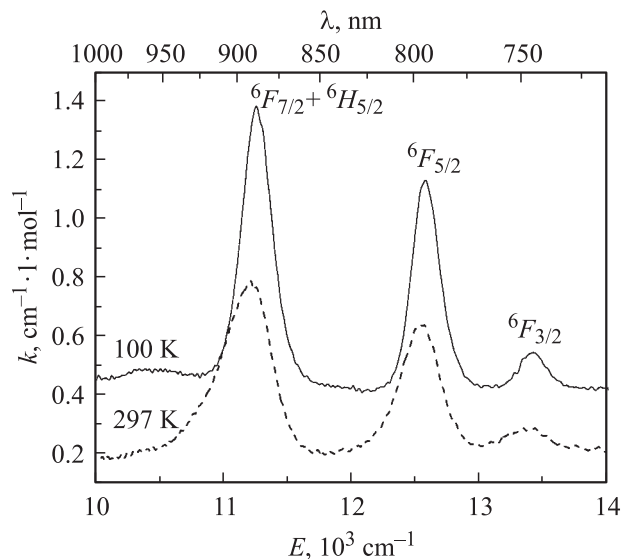


Рис. 1. Спектры оптического поглощения стекла Dy2 при температурах 100 и 297 К.

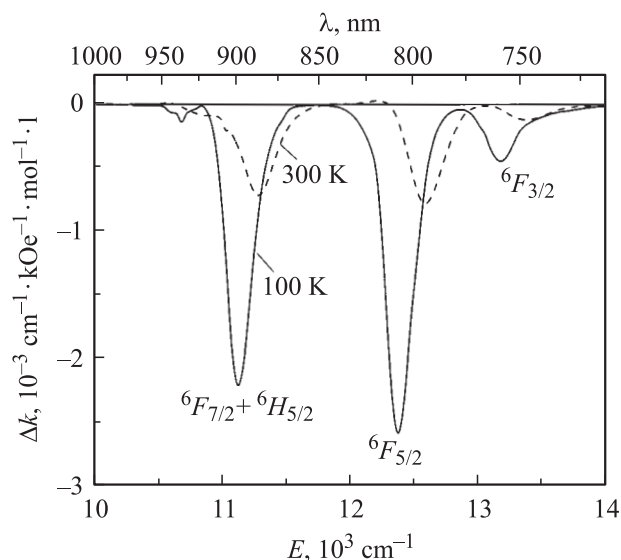


Рис. 2. Спектры МКД стекла Dy2 при температурах 100 и 300 К.

Температура поддерживалась с точностью $\sim \pm 1$ К. Исследовались стекла двух составов: Dy2 ($\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$) и Dy3 ($\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$). Массовая концентрация Dy_2O_3 в первом случае составляет 42.3%, а во втором — 61.8%. Нумерация образцов соответствует нумерации в [19]. Технология получения исследованных стекол была описана ранее [7].

На рис. 1 и 2 показаны соответственно спектры поглощения и МКД стекла Dy2 при двух температурах. Спектры стекла Dy3 отличаются только интенсивностью полос. Полосы поглощения и МКД были аппроксимированы гауссовыми кривыми, и получены температурные зависимости их параметров (положения, ширины

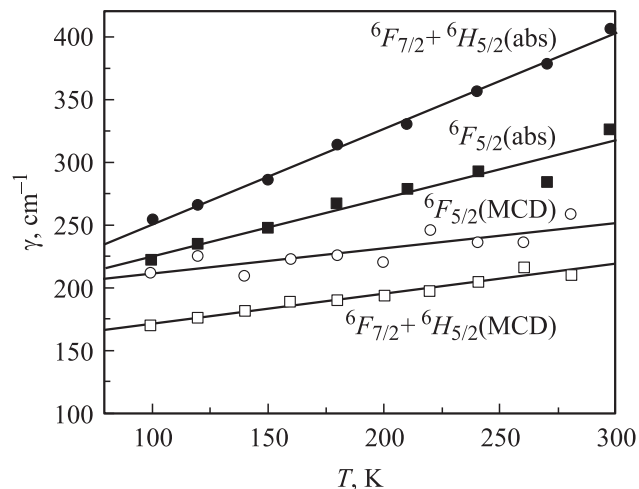


Рис. 3. Температурные зависимости ширины полос оптического поглощения и МКД для стекла Dy2.

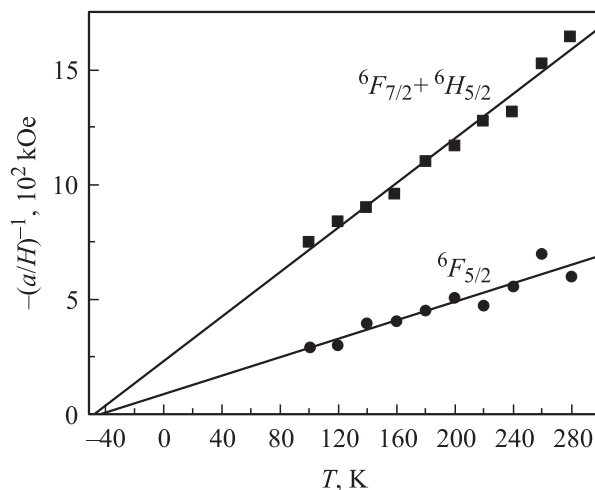


Рис. 4. Температурные зависимости обратной парамагнитной MOA $f-f$ -переходов в ионах Dy^{3+} для стекла Dy2.

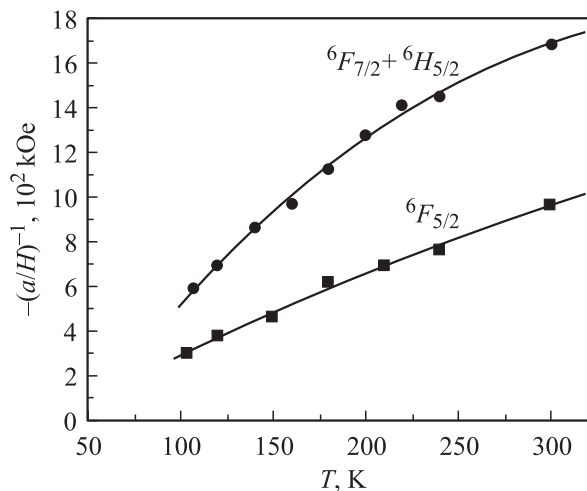


Рис. 5. Температурные зависимости обратной парамагнитной MOA $f-f$ -переходов в ионах Dy^{3+} для стекла Dy3.

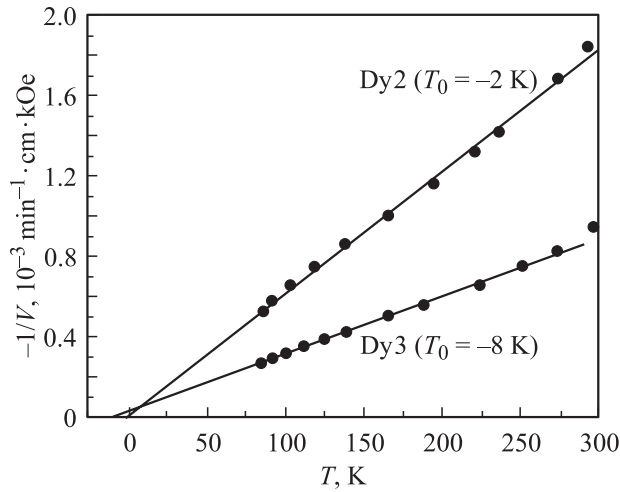


Рис. 6. Температурные зависимости обратного эффекта Фарадея на длине волны $\lambda = 520$ nm для стекол Dy2 и Dy3.

(рис. 3) и интенсивности) для переходов ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$ и $\rightarrow {}^6(F_{7/2} + H_{5/2})$. На основании этих данных получены температурные зависимости парамагнитной МОА переходов: отношения нулевых моментов полос МКД и поглощения (на рис. 4 и 5 показаны обратные МОА). Температурные зависимости обратного ЭФ, измеренного на длине волны $\lambda = 520$ nm, представлены на рис. 6. Полученные экспериментальные результаты ставят несколько вопросов. Как объяснить величину МОА и ее различие для разных переходов? Почему температурные зависимости ЭФ и МОА $f-f$ -переходов различны? Какова природа отклонения температурной зависимости МОА $f-f$ -переходов в стекле Dy3 от закона Кюри–Вейсса?

3. Обсуждение результатов

Состояния иона Dy^{3+} с полуцелым полным моментом расщепляются в кристаллическом поле (КП), которое в стекле предположительно имеет низкую симметрию, лишенную центра инверсии, на целый ряд дублетных

состояний. Между этими состояниями возможно большое количество переходов (см. например, [22]). В стекле вследствие пространственной неоднородности локального КП соответствующие узкие линии поглощения перекрываются и образуют сплошную бесструктурную полосу поглощения. Ширина этой полосы приблизительно характеризует максимальное расстояние между элементарными линиями поглощения. Расщепление основного состояния иона Dy^{3+} в КП может быть довольно большим (сотни cm^{-1} [23]). Поэтому наблюдаемое уширение полос поглощения (рис. 3) при повышении температуры связано в основном с увеличением заселенности верхних компонент расщепления основного состояния и с вовлечением в полосу поглощения новых переходов. Форма полос МКД (рис. 2) качественно совпадает с формой полос поглощения (рис. 1), однако ширины полос МКД меньше ширины полос поглощения (рис. 3), что особенно заметно на переходе $\rightarrow {}^6(F_{7/2} + H_{5/2})$. Это означает, что МОА элементарных переходов, составляющих полосу поглощения, не одинаковы.

Из таблицы видно, что экспериментально измеренные МОА исследованных переходов существенно различаются. Проанализируем, с чем это может быть связано.

В теории Джадда–Офельта [24] сила запрещенного перехода $i \rightarrow f$ равна

$$D = |D_{if}|^2 = e^2 [3(2J_i + 1)]^{-1} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \Gamma_{\lambda}^2 \equiv \sum_{i\lambda} D(t\lambda), \quad (1)$$

где $\Omega_{\lambda} = \sum_t \Omega_{\lambda}(t)$ — параметры Джадда–Офельта, а Γ_{λ} — параметры, которые рассчитываются теоретически и зависят только от типа перехода и симметрии окружения. Величины $D(t\lambda)$ — это парциальные силы переходов, которые описывают вклад членов с различными значениями t и λ в силу перехода. Числа λ — четные. Максимальное значение $\lambda_{\max} = 2l$, где l — орбитальное квантовое число электрона. Для f -оболочки, таким образом, $\lambda = 2, 4, 6$. Числа λ характеризуют правила отбора для запрещенных по четности переходов

$$|J_f - J_i| \leq \lambda. \quad (2)$$

Экспериментальные и теоретические парамагнитные МОА переходов при $T = 300$ K

Мультиплет	C/D (эксперимент Dy2)	C/D (эксперимент Dy3)	λ	t	C/D (теория)
${}^6F_{7/2+}$	-2.2 ± 0.3	-2.6 ± 0.3	4	3	+5.66
				5	-4.53
				6	+5
${}^6H_{5/2}$	-5.2 ± 0.3	-4.6 ± 0.3	6	5	-4.28
				7	+5.38
				5	-4.61
${}^6F_{5/2}$	-6 ± 1	-6 ± 1	6	5	+5.38
				7	-4.61
				5	+5.66
${}^6F_{3/2}$	-6 ± 1	-6 ± 1	6	7	-4.88

Примечание. C/D — интегральная МОА переходов. Параметры λ и t , введенные в формуле (1), поясняются в тексте.

Число t (ранг сферического тензора в разложении КП по сферическим гармоникам) может принимать значения

$$t = \lambda \pm 1. \quad (3)$$

Нулевой момент коэффициента поглощения в области рассматриваемого перехода пропорционален силе перехода

$$\langle k(\omega) \rangle_0 \sim D. \quad (4)$$

МКД раскладывается на три составляющие: диамагнитный эффект, парамагнитный, зависящий от температуры эффект, и парамагнитный эффект, не зависящий от температуры, или эффект смешивания. Нулевой момент МКД полосы поглощения характеризует полный парамагнитный вклад в дихроизм (вклад диамагнитного эффекта в нулевой момент тождественно равен нулю). Экстраполяция МОА в функции от $1/T$ к $1/T = 0$ ($T = \infty$) дает эффект смешивания. Мы проделали такую процедуру для Ду2 и получили, что в пределах погрешности эффект смешивания равен нулю. Таким образом, можно записать

$$\langle \Delta k(\omega) \rangle_0 \sim C \mu_B H / kT, \quad (5)$$

где H — магнитное поле, T — температура, C — константа, зависящая от типа электронного перехода. Тогда интегральная парамагнитная МОА перехода

$$a = \frac{\langle \Delta k(\omega) \rangle_0}{\langle k(\omega) \rangle_0} = \frac{C}{D} \cdot \frac{\mu_B H}{kT}. \quad (6)$$

В стекле параметры кристаллического поля, как четного так и нечетного, пространственно неоднородны. В работе [13] было проведено статистическое усреднение по всем возможным ориентациям осей резкоземельных центров. (Следует, однако, заметить, что, как показано в [3], сами искажения ближайшего окружения РЗ иона не являются случайной величиной.) Это позволило упростить задачу, и было получено выражение для парамагнитной МОА перехода $J_i \rightarrow J_f$, соответствующей конкретным величинам λ и t

$$A = \frac{C(t, \lambda)}{D(t, \lambda)} = \frac{g_i}{8\lambda(\lambda + 1)} [t(t + 1) - \lambda(\lambda + 1) - 2] \times [J_f(J_f + 1) - J_i(J_i + 1) - \lambda(\lambda + 1)], \quad (7)$$

где g_i — фактор Ланде исходного состояния. Это выражение интересно тем, что в нем отсутствуют параметры Ω_λ , характеризующие интегральную интенсивность $J_i \rightarrow J_f$ -перехода, присутствующие в (1). Однако при желании теоретически вычислить более полную магнитооптическую активность перехода (учитывающую все возможные значения параметра λ) знание параметров Ω_λ необходимо даже при определенном значении t [13]. В то же время найти эти параметры для стекла, строго говоря, нельзя, так как прежде необходимо теоретически рассчитать параметры Γ_λ в (1), зависящие от симметрии КП, которая в стекле не известна.

Однако обычно считают параметры Γ_λ независимыми от окружения. Из (2) и (3) следует, что при переходах ($J = 15/2$) \rightarrow ($J = 5/2$) и ($J = 15/2$) \rightarrow ($J = 3/2$) возможны значения параметров $\lambda = 6$ ($t = 5, 7$), а для перехода ($J = 15/2$) \rightarrow ($J = 7/2$) — $\lambda = 4$ ($t = 3, 5$) и 6 ($t = 5, 7$). В таблице представлены величины магнитооптических активностей обсуждаемых переходов, рассчитанные по формуле (7) при всех возможных значениях параметров λ и t , а также экспериментальные величины активностей при $T = 300$ К. Наименьшая неопределенность в теоретических предсказаниях относится к переходам $\rightarrow {}^6F_{5/2}$ и $\rightarrow F_{3/2}$. Экспериментальная парамагнитная МОА этих процессов по знаку и по величине соответствует активности седьмой гармоники КП. В разрешении перехода $\rightarrow {}^6(F_{7/2} + H_{5/2})$, который имеет существенно меньшую парамагнитную МОА, явно участвуют и другие гармоники КП или слагаемые в (1) с другими значениями λ , которые вносят вклады в МКД другого знака (см. таблицу).

К обсуждению магнитооптической активности переходов можно подойти и с другой стороны. При разрешенном переходе в свободном атоме парамагнитная МОА пары переходов из компонент расщепления основного состояния в магнитном поле по магнитному квантовому числу $\pm m$, как нетрудно показать, равна (в единицах $\mu_B H / kT$) $A_m = g|m|p_m$, где g — фактор Ланде основного состояния, p_m — степень круговой поляризации перехода из состояния $\langle -|m| \rangle$ с учетом ее знака. Тогда интегральная МОА перехода $J_i \rightarrow J_f$ будет

$$A = g \sum_{|m|} |m| p_m V_m, \quad (8)$$

где V_m — вес интенсивности пары в полной интенсивности перехода. Интенсивности компонент зеемановского расщепления, согласно теореме Вигнера–Эккарта, пропорциональны квадрату $3j$ -символа

$$V \sim \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_i \\ -m_f & \mp 1 & m_i \end{pmatrix}^2. \quad (9)$$

Эти величины приведены, например, в [25, стр. 201]. Тогда с помощью (7) находим, что

$$\text{при переходе } J \rightarrow (J - 1) \quad A = -g(J + 1)/2, \quad (10)$$

$$\text{при переходе } J \rightarrow J \quad A = -g/2, \quad (11)$$

$$\text{при переходе } J \rightarrow (J + 1) \quad A = +gJ/2. \quad (12)$$

Эти соотношения справедливы как для целых, так и для полуцелых моментов. Видно, что парамагнитная МОА существенно зависит от возбужденного состояния, а при переходе $J \rightarrow J$ — только от фактора Ланде основного состояния.

Разрешение $f-f$ -переходов обеспечивается примешиванием состояний противоположной четности. Эти состояния должны обеспечивать также и разрешение по полному моменту. Рассмотрим примешивание только

к возбужденному состоянию, так как оно расположено ближе к нечетным состояниям конфигурации $4f^8 5d$. Для примешиваемого состояния J'_f в этом случае справедливо соотношение, обеспечивающее разрешение перехода по полному моменту

$$|J'_f - J_i| \leq 1. \quad (13)$$

Разрешение $f-f$ -переходов из основного состояния $J = 15/2$ могут обеспечить, таким образом, примеси состояний $J = 13/2, 15/2$ и $17/2$. МОА переходов в эти состояния, согласно (10)–(12) и учитывая, что фактор Ланде основного состояния $g = 4/3$, равны $-5.66, -0.66$ и 5 соответственно. Сравнив эти величины с экспериментальными (см. таблицу), можно утверждать, что к состояниям ${}^6F_{5/2}$ и ${}^6F_{3/2}$ примешивается только состояние $J = 13/2$, а к состояниям ${}^6F_{7/2}$ и ${}^6H_{5/2}$ примешиваются также состояния $J = 15/2$ и (или) $J = 17/2$.

Соотношение (13) совместно с (2) дает условие, ограничивающее разнообразие примешиваемых состояний

$$|J_f - J'_f| \leq \lambda - 1. \quad (14)$$

Из (13) и (14) следует, что к состоянию ${}^6F_{3/2}$ может быть примешано только состояние $J = 13/2$, что и подтверждается экспериментом. К состояниям ${}^6F_{5/2}$ и ${}^6H_{5/2}$ могут быть примешаны состояния $J = 15/2, 13/2$. Однако из эксперимента следует, что состояние $J = 15/2$ если и присутствует, то в незначительном количестве. К состоянию ${}^6F_{7/2}$ могут быть примешаны состояния $J = 17/2, 15/2$ и $13/2$. Действительно, малая величина МОА перехода $\rightarrow {}^6F_{7/2} + {}^6H_{5/2}$ (см. таблицу) указывает на присутствие состояния $J = 17/2$, дающего положительную МОА. Примешиваемые состояния должны иметь четность, противоположную четности основного состояния, т.е. они должны относиться к конфигурации $4f^8 5d$. Основное состояние остова $4f^8$ — это 7F_6 , т.е. $L = 3$ и $S = 3$. Тогда конфигурация $4f^8 5d$ может иметь $L = 1 - 5, S = 5/2 - 7/2$ и максимальный полный момент $J = 17/2$. Таким образом, все обсуждавшиеся выше примешиваемые состояния действительно существуют.

Из сравнения теоретических значений МОА для свободного иона и экспериментальных величин видно, что кристаллическое поле практически не подавляет МОА переходов, что характерно для ионов с полуцелым моментом. Действительно, низкосимметричное КП не полностью снимает вырождение состояний Dy^{3+} . Они распадаются на крамеровские дублеты, которые иногда рассматривают как квазиспины с различными факторами Ланде. Экспериментально измеренные g -факторы компонент основного состояния имеют порядок 10 [26]. Тогда, считая, что переходы между дублетами — это переходы типа $J-J$, получаем согласно (11) МОА, близкую к экспериментальной, но только для некоторых переходов, т.е. это весьма приблизительный подход.

Поскольку вырождение состояний Dy^{3+} в кристаллическом поле даже низкой симметрии снимается не полностью, магнитная восприимчивость изолированных

ионов Dy^{3+} в стеклах приблизительно следует закону Кюри [18]. В то же время магнитная восприимчивость оксида Dy_2O_3 следует закону Кюри–Вейсса с константой Вейсса $\theta = -18$ К [27]. В стекле с большой концентрацией диспрозия могут присутствовать как изолированные ионы диспрозия, так и кластеры, аналогичные оксиду. В таком случае парамагнитная восприимчивость стекла может быть записана в виде

$$\chi = C_i/T + C_c/(T - \theta). \quad (15)$$

Здесь

$$C_i = n_i m_i^2 / 3k, \quad C_c = n_c m_c^2 / 3k \quad (16)$$

— константы Кюри для изолированных ионов и ионов в кластерах, m_i и m_c — высокотемпературные ($T \gg |\theta|$) значения магнитных моментов этих ионов, n_i и n_c — количества изолированных ионов и ионов в кластерах соответственно. Диамагнитная восприимчивость в (15) не учтена, так как ее вклад не велик при большой концентрации парамагнитных ионов. Линейная экстраполяция высокотемпературной части температурной зависимости обратной восприимчивости вида (15) к нулю при наличии кластера дает температуру T_0 , промежуточную между нулем и θ . Найдем ее следующим способом. Из (15)

$$\begin{aligned} \frac{1}{\chi} &= \frac{T(T - \theta)}{C_i(T - \theta) + C_c T} \\ &= \frac{T - \theta}{(C_i + C_c) \left(1 - \frac{C_i}{C_i + C_c} \cdot \frac{\theta}{T}\right)}. \end{aligned} \quad (17)$$

При $T \gg |\theta|$

$$\frac{1}{\chi} \approx \frac{(T - \theta) \left(1 + \frac{C_i}{C_i + C_c} \cdot \frac{\theta}{T}\right)}{(C_i + C_c)} \approx \frac{T - \frac{\theta C_c}{C_i + C_c}}{C_i + C_c}. \quad (18)$$

Таким образом, функция (17) асимптотически переходит в прямую линию. Приравнявая (18) к нулю, находим точку пересечения этой прямой с осью температуры

$$\frac{T_0}{\theta} = \frac{C_c}{C_i + C_c} \equiv K. \quad (19)$$

С достаточной точностью можно считать, что $m_i = m_c$. Тогда в соответствии с (16) параметр K характеризует степень кластеризации ионов Dy^{3+} . При экстраполяции ограниченного высокотемпературного участка зависимости (17), очевидно, получается величина T_0 , заниженная по сравнению с точным значением (19).

В магнитном поле крамеровские дублеты расщепляются. Поэтому имеет место температурно-зависимое парамагнитное МКД. Ван Флек и Хебб [28] показали, что парамагнитный ЭФ пропорционален парамагнитной восприимчивости

$$V = k\chi. \quad (20)$$

Эксперименты подтверждают, что температурные зависимости этих величин действительно, как правило,

совпадают. Однако коэффициент пропорциональности k зависит не только от типа иона и длины волны наблюдения, но и от свойства электронного перехода, ответственного за наблюдаемый магнитооптический эффект [28]. Именно такая ситуация имеет место в нашем случае. Температурная зависимость ЭФ измерялась на длине волны $\lambda = 520$ nm (рис. 6), далекой от $f-f$ -переходов. В этом случае ЭФ обусловлен разрешенными $f-d$ -переходами в ультрафиолетовой области спектра. Интенсивность разрешенных $f-d$ -переходов практически не зависит от симметрии лигандного окружения. Поэтому ЭФ в равной степени отражает вклады как изолированных ионов, так и ионов в кластерах, и его температурная зависимость действительно совпадает с температурной зависимостью парамагнитной восприимчивости и в стеклах [19]. Величина $T_0 = -8$ K, полученная для Dy3 из эффекта Фарадея, близка к величине, полученной линейной экстраполяцией намагниченности аналогичных стекол [19]. Наблюдающийся МКД и соответствующая МОА обусловлены $f-f$ -переходами (температурные зависимости обратной МОА на рис. 4 и 5). Интенсивность $f-f$ -переходов отлична от нуля благодаря нецентросимметричности лигандного окружения. Поэтому вклады изолированных ионов и ионов в кластерах в МОА $f-f$ -переходов могут сильно различаться. Большая величина константы Вейсса, полученная в стекле Dy2 из $f-f$ -переходов $\theta = -43 \pm 3$ K (рис. 4), свидетельствует о том, что $f-f$ -переходы происходят почти исключительно в кластерах. Данный факт в свою очередь указывает на то, что лигандное окружение изолированных ионов Dy³⁺ значительно симметричнее, чем в кластерах. Действительно, по крайней мере окружение ионов, находящихся на поверхности кластера, заведомо не симметрично. Чем меньше размер кластера, тем больше доля поверхностных ионов. Близкие по величине константы Вейсса для кластеров были получены ранее из магнитных измерений в других стеклах, содержащих Dy³⁺ [19], и они существенно превосходят по абсолютной величине константу Вейсса чистого оксида диспрозия. Ближайшее окружение ионов переходных элементов, как известно, оказывает решающее влияние на взаимодействие между этими ионами. Следовательно, различие констант Вейсса означает, что симметрия ближайшего окружения ионов диспрозия в стекле сильно отличается от таковой в кристаллическом оксиде. Предполагая, таким образом, что $f-f$ -переходы дают константу Вейсса кластеров, а эффект Фарадея (рис. 6) — температуру T_0 , можно приблизительно оценить степень кластеризации с помощью (19). Величина T_0 определяется с точностью порядка ± 0.5 K. Тогда для стекла Dy2 $K > (5 \pm 1.2)\%$. Ситуация в стекле Dy3 существенно иная и требует дополнительного обсуждения.

МОА $f-f$ -переходов различны (табл. 1), так как зависят не только от основного состояния, но и от возбужденного. Более того, как показано выше, МОА $f-f$ -переходов могут содержать независимые вклады противоположного знака. Соотношение этих вкладов,

очевидно, может зависеть от заселенности компонент расщепления основного состояния в КП. Это означает, что появляется дополнительный источник температурной зависимости МОА, и эта зависимость может быть различной для различных $f-f$ -переходов и принципиально отличаться от температурной зависимости магнитной восприимчивости, чего нет в случае $f-d$ -переходов. Температурные зависимости МОА исследованных $f-f$ -переходов в стекле Dy2 хотя и различаются, но близки друг другу и по форме соответствуют закону Кюри–Вейсса. Это позволяет предположить, что в данном случае температурное поведение МОА действительно отражает температурное поведение магнитной восприимчивости кластеров в стекле Dy2. В стекле Dy3 температурные зависимости обратной МОА $f-f$ -переходов не имеют линейных участков в исследованной области температур. Такое поведение свидетельствует о конкуренции описанных выше вкладов в МОА $f-f$ -переходов. При дальнейшем повышении температуры и, следовательно, при заселении всех компонент расщепления основного состояния в КП температурные зависимости a^{-1} для Dy3 также, по видимому, перейдут в линейные. В дальнейшем планируется проведение соответствующих экспериментов.

4. Выводы

Парамагнитная МОА $f-f$ -переходов состоит из нескольких вкладов различной величины и знака, соотношение которых зависит от типа перехода. Соотношение вкладов зависит также от заселенности компонент расщепления основного состояния кристаллическим полем, что приводит к дополнительной зависимости интегральной МОА от температуры. Этим объясняется аномальная температурная зависимость МОА одного из исследованных стекол. Причина различия температурных зависимостей ЭФ и МОА $f-f$ -переходов состоит в том, что ЭФ определяется разрешенными переходами, которым безразлично, где происходит переход — в одиночном ионе или кластере. Однако запрещенным $f-f$ -переходам это не безразлично, так как они обусловлены искажениями лигандного окружения. Результаты обсуждаемых экспериментов свидетельствуют о том, что $f-f$ -переходы происходят преимущественно в кластерах.

Список литературы

- [1] S. Tanabe. J. Non-Cryst. Solids **259**, 1 (1999).
- [2] Y. Guimond, J.L. Adam, A.M. Jurdyc, J. Mugnier, B. Jacquier, X.H. Zhang. Optical Mater. **12**, 467 (1999).
- [3] I.S. Edelman, A.V. Malakhovskii, A.M. Potseluyko, T.V. Zarubina, A.V. Zamkov. J. Non-Cryst. Solids **306**, 120 (2002).
- [4] K. Binnemans, R. van Deun, C. Cörller-Walrand, J.L. Adam. J. Non-Cryst. Solids **238**, 11 (1998).
- [5] P. Babu, C.K. Jayasankar. Optical Mater. **15**, 65 (2000).

- [6] M. Jayasimhadri, D.V.R. Moorthy, R.V.S.S.N. Ravi Kumar. *J. Alloys Comp.* **408-412**, 724 (2006).
- [7] G.T. Petrovskii, L.S. Edelman, T.V. Zarubina, A.V. Malakhovskii, V.N. Zabluda, M.Yu. Ivanov. *J. Non-Cryst. Solids* **130**, 35 (1991).
- [8] K. Tanaka, N. Tatehata, K. Fujita, K. Hirao, N. Soga. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 2622 (1998).
- [9] T. Hayakawa, M. Nogami, N. Nishi, N. Sawanobori. *Chem. Mater.* **14**, 3223 (2002).
- [10] S.J. Collocott, K.N.R. Taylor. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 2885 (1978).
- [11] S.J. Collocott, K.N.R. Taylor. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 1767 (1979).
- [12] У.В. Валиев, А.А. Клочков, А.С. Москвин, П. Широки. *Оптика и спектроскопия* **69**, 111 (1990).
- [13] А.А. Klochkov, U.V. Valiev, A.S. Moskvina. *Phys. Stat. Sol. (b)* **167**, 337 (1991).
- [14] K. Binnemans, C. Gorller-Walrand, J. Lucas, N. Duhamel, J.L. Adam. *J. Alloys Comp.* **225**, 80 (1995).
- [15] K. Binnemans, D. Verboven, C. Gorller-Walrand, J. Lucas, N. Duhamel, J.L. Adam. *J. Non-Cryst. Solids* **204**, 178 (1996).
- [16] K. Binnemans, D. Verboven, C. Gorller-Walrand, J. Lucas, N. Duhamel-Henry, J.L. Adam. *Alloys Comp.* **250**, 321 (1997).
- [17] В.А. Исаченко, А.Л. Сухачев. *Вестн. Краснояр. гос. ун-та* **4**, 68 (2005).
- [18] E. Culea, I. Bratu. *J. Non-Cryst. Solids* **262**, 287 (2000).
- [19] A.V. Malakhovskii, I.S. Edelman, Y. Radzyner, Y. Yeshurun, A.M. Potseluyko, T.V. Zarubina, A.V. Zamkov, A.I. Zaitsev. *J. Magn. Magn. Mater.* **263**, 161 (2003).
- [20] J. Kliava, I.S. Edelman, A.M. Potseluyko, E.A. Petrakovskaja, R. Berger, I. Bruckental, Y. Yeshurun, A.V. Malakhovskii, T.V. Zarubina. *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 6671 (2003).
- [21] J. Kliava, A. Malakhovskii, I. Edelman, A. Potseluyko, E. Petrakovskaja, S. Melnikova, T. Zarubina, G. Petrovskii, Y. Bruckental, Y. Yeshurun. *Phys. Rev. B* **71**, 104406 (2005).
- [22] U.V. Valiev, J.B. Gruber, Sh.A. Rakhimov, O.A. Nabelkin. *Phys. Stat. Sol. (b)* **237**, 564 (2003).
- [23] J.B. Gruber, B. Zandi, U.V. Valiev, Sh.A. Rakhimov. *J. Appl. Phys.* **94**, 1030 (2003).
- [24] R.D. Peacock. In: *Structure and Bonding* / Eds J.D. Dunitz, P. Hemmerich, R.H. Holm, J.A. Ibers, C.K. Jorgensen, J.B. Neilands, D. Reinen, R.J.P. Williams. Springer, Berlin (1975). Vol. 22. P. 83.
- [25] И.И. Собельман. *Введение в теорию атомных спектров*. Наука, М. (1977). 319 с.
- [26] P. Grünberg, S. Hüfner, E. Orlich, J. Smitt. *Phys. Rev.* **184**, 285 (1969).
- [27] S. Araj. *J. Appl. Phys.* **33**, 2517 (1962).
- [28] J.H. Van Vleck, M.H. Hebb. *Phys. Rev.* **46**, 17 (1934).