

Висмут-индуцированное усиление магнитооптики ферритов-гранатов. Теоретический анализ

© А.С. Москвин, А.В. Зенков

Уральский государственный университет им. А. М. Горького,
620083 Екатеринбург, Россия
E-mail: andreas@r66.ru

(Поступила в Редакцию 1 октября 2001 г.
В окончательной редакции 19 ноября 2001 г.)

В рамках концепции переходов с переносом заряда на основе существующих качественных представлений построена полуколичественная модель, объясняющая резкое возрастание циркулярной магнитооптики ферритов-гранатов $R_3Fe_5O_{12}$ при наличии в них примеси ионов Bi^{3+} , Pb^{2+} увеличением кислородного вклада в константу спин-орбитальной связи комплексов $(FeO_6)^{9-}$, $(FeO_4)^{5-}$ (основных магнитооптически активных центров ферритов-гранатов). Увеличение достигается за счет гигантской одноэлектронной константы спин-орбитального взаимодействия $6p$ -орбиталей ионов Bi^{3+} , Pb^{2+} , ковалентно примешивающихся к кислородным $2p$ -орбиталам. Влияние замещения не сводится просто к возрастанию спин-орбитального взаимодействия на кислороде, а выражается также в возникновении эффективной анизотропной тензорной добавки к спин-орбитальному взаимодействию и циркулярной магнитооптике. Сделаны оценки соответствующих вкладов в магнитооптику гранатов. Проведено компьютерное моделирование влияния неоднородности распределения висмута на магнитооптику граната $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$.

Анализ имеющихся экспериментальных данных по магнитооптике гранатов свидетельствует в пользу предлагаемой теоретической модели.

Работа частично поддержана грантом CRDF NREC-005.

Как известно, циркулярная магнитооптика ферритов-гранатов (ФГ) $R_3Fe_5O_{12}$ резко усиливается уже при сравнительно малой примеси изоэлектронных ионов Bi^{3+} , Pb^{2+} , замещающих в решетке ФГ редкоземельные (R) ионы. Попытки объяснения данного феномена предпринимались неоднократно [1–3], но вопрос по-прежнему сохраняет актуальность. Так, например, в [1] в случае свинецсодержащего иттриевого ФГ в качестве возможных причин этого явления названы: а) внутриаомный межконфигурационный переход $s^2-sp(^1S_0-^3P_1)$ в ионе Pb^{2+} ; б) фотоиндуцированный обмен электроном между ионами Fe^{3+} и Fe^{4+} (последний возникает как зарядовая компенсация ионов Pb^{2+}); в) переход с переносом заряда между катионом Pb^{2+} и анионами.

Важнейшим недостатком перечисленных гипотез *ad hoc* является их неприменимость к объяснению Bi -индуцированного эффекта возрастания циркулярной магнитооптики, который, несомненно, должен иметь общее происхождение с Pb -индуцированным. Так, непригодность гипотезы б для „висмутового“ случая очевидна. Механизм в, существенным образом связанный со структурой энергетических уровней ионов в кристалле, должен был бы давать различные результаты для Bi - и Pb -замещенных гранатов. Между тем анализ разностных эффектов, полученных вычитанием из спектров $Bi(Pb)$ -замещенного граната соответствующего спектра чистого граната, показывает, что влияние примесей этих ионов на спектральные аномалии циркулярной магнитооптики в ближней ультрафиолетовой области практически тождественно. Данное обстоятельство является и серьезным аргументом против гипотезы а, поскольку собственный переход в ионе Bi^{3+} расположен слишком

далеко ($\hbar\omega_0 \approx 4.3 \text{ eV}$ [4]) от той области $\hbar\omega_0 \approx 3 \text{ eV}$, где влияние примеси Bi^{3+} уже весьма заметно¹ (в ионе Pb^{2+} соответствующий переход лежит значительно ниже по энергии).

Гораздо более перспективна гипотеза, высказанная, в частности, в [12] (правда, лишь на качественном уровне) и связывающая усиление циркулярной магнитооптики в Bi -, Pb -замещенных ФГ с ковалентным примешиванием $6p$ -орбиталей ионов Bi^{3+} , Pb^{2+} (характеризующихся гигантскими значениями одноэлектронной константы спин-орбитального взаимодействия ξ_{6p} , равной соответственно $17\,000$ и $14\,500 \text{ cm}^{-1}$ [2] для $6p$ -оболочек ионов Bi^{3+} , Pb^{2+})² к кислородной $2p$ -орбитали.

В развитие этой идеи нами построена изложенная далее полуколичественная модель. Настоящая статья является логическим продолжением более ранней работы [5].

1. Спин-орбитальное взаимодействие при наличии примеси висмута

Благодаря эффектам перекрытия электронных оболочек $2p(O^{2-})-6p(Bi^{3+})$ и виртуального переноса $2p$ -электрона иона O^{2-} на пустую $6p$ -оболочку иона

¹ Таким образом, в ближнем ультрафиолете $\hbar\omega_0 \approx 3-4 \text{ eV}$ вклад этого перехода в магнитооптику может проявиться исключительно в монотонном изменении интенсивности линий спектра, обязанных своим происхождением иным механизмам, — изменении тем более значительно, чем ближе соответствующий пик к линии собственного перехода в висмуте. Между тем реально такая монотонность не имеет места.

² В дальнейшем для краткости речь идет только о висмуте, хотя все сказанное в равной мере относится и к случаю свинца.

висмута волновая функция внешних $2p$ -электронов иона O^{2-} , ближайшего к иону Bi^{3+} , получает примесь его $6p$ -состояний

$$\varphi_{2pm} \rightarrow \psi_{2pm} = \varphi_{2pm} - \sum_{m'} \langle 6pm' | 2pm \rangle^* \varphi_{6pm'}, \quad (1)$$

где φ_{2p} , φ_{6p} — атомные волновые функции. Интеграл $2p$ – $6p$ -перекрытия $\langle 6pm' | 2pm \rangle^* = \langle 2pm' | 6pm \rangle$ представим в виде

$$\langle 2pm' | 6pm \rangle = \sum_{kq} (-1)^{1-m} \begin{pmatrix} 1 & k & 1 \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \gamma_k C_q^k(\mathbf{R}). \quad (2)$$

Здесь (\dots) — $3j$ -символ Вигнера [6]; C_q^k — сферический тензор ранга k (обязательно четный индекс с возможными значениями 0 и 2; см. раздел 4),

$$C_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq},$$

где Y_{kq} — сферическая функция; \mathbf{R} — орт направления связи O – Bi ; γ_k — параметр ковалентности.

Большой наглядностью обладают линейные комбинации γ_0 , γ_2 , соответствующие параметрам ковалентности для σ - и π -связи,

$$\langle 6p_z | 2p_z \rangle \equiv \langle 6p_0 | 2p_0 \rangle \equiv \gamma_\sigma = \frac{1}{\sqrt{3}} \gamma_0 - \frac{2}{\sqrt{30}} \gamma_2,$$

$$\langle 6p_x | 2p_x \rangle \equiv \langle 6p_{\pm 1} | 2p_{\pm 1} \rangle \equiv \gamma_\pi = \frac{1}{\sqrt{3}} \gamma_0 + \frac{2}{\sqrt{30}} \gamma_2.$$

Благодаря эффектам ковалентности виртуальный переход кислородного $2p$ -электрона на пустую Bi $6p$ -оболочку с интенсивным спин-орбитальным взаимодействием

$$V_{so} = \xi_{6p} \sum_{\alpha=1}^3 (-1)^\alpha \hat{I}_\alpha \hat{s}_{-\alpha} \quad (3)$$

(скалярное произведение орбитального и спинового моментов \hat{I} , \hat{s} записано в сферических компонентах [6]) обуславливает усиление V_{so} и на ионе кислорода. Однако данным „тривиальным“ эффектом влияние примеси висмута не ограничивается: претерпевает изменение сама структура спин-орбитального взаимодействия, приобретающего анизотропный тензорный характер.

Рассмотрение матричного элемента $\langle 2pm_1 | V_{so} | 2pm_2 \rangle$ оператора (3) на гибридных волновых функциях ψ_{2pm} (1) приводит к эффективному спин-орбитальному взаимодействию на кислороде

$$V_{so}^{\text{eff}}(2p) = V_{so} + \Delta V_{so}^{\text{iso}} + \Delta V_{so}^{\text{an}}, \quad (4)$$

причем входящие в (4) слагаемые имеют следующий смысл:

$$V_{so} = \xi_{2p}(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) \quad (5)$$

— обычное (имеющееся и в отсутствие примеси висмута) спин-орбитальное взаимодействие; $\Delta V_{so}^{\text{iso}}$ есть изотропная добавка к V_{so} за счет Bi -индуцированного приращения $\Delta \xi_{2p}$ эффективной константы спин-орбитального взаимодействия для $2p$ -оболочки,

$$\Delta V_{so}^{\text{iso}} = \Delta \xi_{2p}(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}), \quad (6)$$

причем

$$\Delta \xi_{2p} = \frac{1}{3} \gamma_\pi (2\gamma_\sigma + \gamma_\pi) \xi_{6p}. \quad (7)$$

При разумных оценочных значениях $|\gamma_\sigma| = |\gamma_\pi| \approx 0.4$ (см. раздел 3) в расчете на один ион Bi^{3+} согласно (7) получаем $\Delta \xi_{2p} \approx 4000 \text{ см}^{-1}$. Эта величина на порядок превышает одноэлектронную константу спин-орбитального взаимодействия для железа ($\xi_{3d} \approx 420 \text{ см}^{-1}$ [7]) и позволяет „кислородному“ вкладу в V_{so} конкурировать с „железным“ (см. раздел 2).

$\Delta V_{so}^{\text{an}}$ в (4) есть анизотропная добавка к V_{so} , имеющая тензорный характер и представляемая в неприводимой тензорной форме в виде свертки сферического тензора с тензорным произведением операторов орбитального и спинового моментов

$$\Delta V_{so}^{\text{an}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \gamma_\pi (\gamma_\pi - \gamma_\sigma) (C^2(\mathbf{R}) \cdot [\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}]_0^0) \xi_{6p}. \quad (8)$$

В декартовых координатах выражение для $\Delta V_{so}^{\text{an}}$ принимает форму

$$\Delta V_{so}^{\text{an}} = \lambda_{ij} l_i s_j,$$

причем эффективный тензор спин-орбитального взаимодействия λ_{ij} — аналог константы λ в традиционной записи $V_{so} = \lambda(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})$ — имеет вид

$$\lambda_{ij} = \gamma_\pi (\gamma_\sigma - \gamma_\pi) \xi_{6p} \left(R_i R_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right).$$

2. Микроскопические механизмы магнитооптики в ферритах-гранатах

Таким образом, влияние ионов Bi^{3+} на циркулярную магнитооптику ФГ существенным образом связано с кислородными $2p$ -состояниями в комплексах $(FeO_6)^{9-}$, $(FeO_4)^{5-}$ — основных магнитооптически активных центрах ФГ.³ Это служит веским аргументом в пользу концепции переходов (типа ${}^6A_{1g} - {}^6T_{1u}$ в $(FeO_6)^{9-}$ или ${}^6A_1 - {}^6T_2$ в $(FeO_4)^{5-}$) с переносом заряда лиганд (ион O^{2-}) → центральный Fe^{3+} -ион комплекса [8–10] как основного источника формирования наблюдаемых магнитооптических свойств ферритов, поскольку лишь в данном подходе естественно учитывается роль лигандных состояний в магнитооптике ферритов.

Состояние комплекса с переносом заряда характеризуется наличием двух незаполненных оболочек: лигандной $2p$ - и $3d$ -оболочки, и соответственно эффективная константа спин-орбитальной связи λ для комплекса содержит два слагаемых

$$\lambda = \lambda(2p) + \lambda(3d). \quad (9)$$

Значения λ для различных состояний с переносом заряда в комплексах $(FeO_6)^{9-}$, $(FeO_4)^{5-}$ приведены в табл. 1;

³ Помимо рассматриваемого теоретически возможен и процесс $3d(Fe^{3+}) - 6p(Bi^{3+})$ -гибридизации, однако в качестве промежуточного звена здесь снова выступает ион кислорода; вклад данного механизма имеет порядок малости $\sim \gamma$.

Таблица 1. Характеристики состояний и переходов с переносом заряда в октаэдрических (№ 1–6) и тетраэдрических (№ 7–13) комплексах ферритов-гранатов

№ п/п	Переход с переносом заряда [9]	Эффективный фактор Ланде g_L^* [9]	Эффективная константа спин-орбитальной связи λ [9]	Энергия, eV		Сила осциллятора** f , 10^{-3}	Полуширина линии** Γ , eV
				СП- X_{α} ДВ-расчет [9]	Обработка спектров $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ [2]		
1	$t_{2u} \rightarrow t_{2g}$	$-\frac{1}{2} - \frac{1}{4}$	$\frac{1}{10}\xi_{3d} + \frac{1}{20}\xi_{2p}$	3.1	2.78	1.5	0.2
2	$t_{1u}(\pi) \rightarrow t_{2g}$	$\frac{1}{2} - \frac{1}{4}$	$-\frac{1}{10}\xi_{3d} + \frac{1}{20}\xi_{2p}$	3.9	3.6	40	0.3
3	$t_{2u} \rightarrow e_g$	$0 + \frac{1}{4}$	$-\frac{1}{20}\xi_{2p}$	4.4	4.3	60	0.3
4	$t_{1u}(\sigma) \rightarrow t_{2g}$	$\frac{1}{2} + 0$	$-\frac{1}{10}\xi_{3d}$	5.1	4.8	50	0.3
5	$t_{1u}(\pi) \rightarrow e_g$	$0 - \frac{1}{4}$	$\frac{1}{20}\xi_{2p}$	5.3	—****	—****	—****
6***	$t_{1u}(\sigma) \rightarrow e_g$	$0 + 0$	$0 + 0$	6.4	—****	—****	—****
7	$1t_1 \rightarrow 2e$	$0 + 0.30$	$-0.06\xi_{2p}$	3.4	3.4	10	0.4
8	$6t_2 \rightarrow 2e$	$-0.01 + 0.05$	$0.002\xi_{3d} - 0.01\xi_{2p}$	4.3	4.6	40	0.3
9	$1t_1 \rightarrow 7t_2$	$0.42 - 0.41$	$-0.09\xi_{3d} + 0.08\xi_{2p}$	4.5	—****	—****	—****
10	$5t_2 \rightarrow 2e$	$-0.07 + 0.13$	$0.02\xi_{3d} - 0.03\xi_{2p}$	5.0	—****	—****	—****
11	$6t_2 \rightarrow 7t_2$	$-0.43 + 0.16$	$0.09\xi_{3d} - 0.03\xi_{2p}$	5.4	5.1	185	0.3
12	$1e \rightarrow 7t_2$	$-0.42 + 0.11$	$0.09\xi_{3d} - 0.02\xi_{2p}$	5.6	—****	—****	—****
13	$5t_2 \rightarrow 7t_2$	$-0.49 + 0.24$	$0.10\xi_{3d} - 0.05\xi_{2p}$	6.0	—****	—****	—****

* Орбитальные факторы Ланде представлены в виде суммы $3d$ -вклада (первое слагаемое) и лигандного $2p$ -вклада.

** Приведены данные для $Y_3Fe_5O_{12}$.

*** Ненулевой вклад в циркулярную магнитооптику состояние с переносом заряда, соответствующее данному переходу, вносит только в механизме смешивания [10].

**** Переход не учитывается при моделировании экспериментальных спектров, так как лежит за пределами области измерений (№ 5, 6, 12, 13) или слишком тесно примыкает к уже учтенному переходу, так что их линии практически сливаются (№ 9, 10).

методика вычислений описана в [9]. Приращение константы ξ_{2p} за счет ΔV_{so}^{iso} (6), (7) приводит и к возрастанию кислородного вклада $\lambda(2p)$ (9).⁴ Тем самым увеличивается так называемый ферромагнитный вклад в вектор гирации \mathbf{g} ФГ (первые два слагаемых в нижеследующей формуле), пропорциональный векторам ферромагнетизма \mathbf{m}_a , \mathbf{m}_d для a - и d -подрешеток граната соответственно и связанный по своему происхождению с орбитальным расщеплением и смешиванием [10] возбужденный ${}^6T_{1u}({}^6T_2)$ -состояний с переносом заряда под действием V_{so} ,

$$\mathbf{g} = A_a \mathbf{m}_a + A_d \mathbf{m}_d + C \mathbf{H} \quad (10)$$

(A_a , A_d , C — коэффициенты пропорциональности).

С другой стороны, последнее слагаемое в (10) — полевой вклад в вектор гирации, пропорциональный внешнему магнитному полю \mathbf{H} и обязанный своим происхождением орбитальному расщеплению и смешиванию возбужденных ${}^6T_{1u}({}^6T_2)$ -состояний с переносом заряда за счет орбитальной части зеемановского взаимодействия $V_Z = \mu_B g_L (\mathbf{L} \cdot \mathbf{H})$, — влиянию примеси висмута не подвержен. Однако в формировании полевого вклада в \mathbf{g} роль кислородных состояний изначально велика (эффективные орбитальные факторы Ланде $g_L(2p)$ и $g_L(3d)$ сравнимы по величине; см. табл. 1).

⁴ Заметим, что одноэлектронная константа ξ_{2p} и относящаяся к многоэлектронному состоянию комплекса величина λ отнюдь не эквивалентны.

В случае же ферромагнитного вклада те переходы, для которых λ в возбужденном состоянии с переносом заряда содержит только кислородную часть $\lambda(2p)$ (например, переходы № 3, 5 в комплексе $(FeO_6)^{9-}$, табл. 1), не будут вносить ощутимого вклада в \mathbf{g} (так как $\lambda(2p)$ существенно меньше, чем $\lambda(3d)$); в Bi -замещенном ФГ благодаря многократному увеличению $\lambda(2p)$ такие переходы „возгорят“.

Наоборот, на те переходы с переносом заряда, в конечном состоянии которых значение λ формируется только $3d$ -подсистемой молекулярной орбитали комплекса (например, переход № 4 в комплексе $(FeO_6)^{9-}$, табл. 1), замещение не окажет существенного влияния.

Приведем здесь необходимую для дальнейшего рассмотрения (разделы 3, 4) формулу для ферромагнитного вклада (10) в вектор гирации ФГ за счет переходов с переносом заряда в окта- и тетракомплексах (индексы a и d соответственно) в механизме расщепления [10]

$$\mathbf{g}_{a,d} = 2 \sum_{j={}^6T_{1u}, {}^6T_2} \frac{\pi e^2 L N_{a,d}}{\hbar m_e \omega_{0j}} \lambda^j \langle \mathbf{S} \rangle f_j \frac{\partial F_1(\omega, \omega_{0j}, \Gamma_j)}{\partial \omega_{0j}}. \quad (11)$$

Здесь $L = (n_0^2 + 2)/3$ — фактор Лорентц–Лоренца, $N_{a,d}$ — концентрация ионов Fe^{3+} в a - и d -позициях, λ^j — константа спин-орбитальной связи в j -м возбужденном состоянии с переносом заряда, f_j — сила осциллятора перехода, $\langle \mathbf{S} \rangle$ — средний спин. Дисперсионная функ-

ция F_1 имеет вид

$$F_1(\omega, \omega_0, \Gamma) = \frac{2(\omega + i\Gamma)}{(\omega + i\Gamma)^2 - \omega_0^2},$$

ω_0 — резонансная частота, Γ — полуширина линии перехода.

Полевой вклад в \mathbf{g} в механизме расщепления выглядит как

$$\mathbf{g}_{a,d} = 2 \sum_{j=6T_{1u}, 6T_2} \frac{\pi e^2 L N_{a,d}}{\hbar m_e \omega_{0j}} \mu_B g_L^j \mathbf{H} f_j \frac{\partial F_1(\omega, \omega_{0j}, \Gamma_j)}{\partial \omega_{0j}}. \quad (12)$$

причем g_L^j есть эффективный орбитальный фактор Ланде в j -м состоянии с переносом заряда.

Наконец, отметим возможность влияния висмута на квадратичную (по намагниченности) магнитооптику гранатов. Во втором порядке теории возмущений вклад в тензор поляризуемости комплекса $(\text{FeO}_6)^{9-}$ за счет орбитального расщепления возбужденных $6T_{1u}$ -состояний спин-орбитальным взаимодействием имеет вид [11]

$$\alpha_{kl} = \frac{1}{2\sqrt{3}} \sum_{j=6T_{1u}} \frac{e^2 (\lambda^j)^2 f_j}{\hbar^2 m_e \omega_{0j}} \left\langle S_k S_l - \frac{1}{3} S(S+1) \right\rangle \times \frac{\partial^2 F_2(\omega, \omega_{0j}, \Gamma_j)}{\partial \omega_{0j}^2}, \quad (13)$$

причем дисперсионная функция

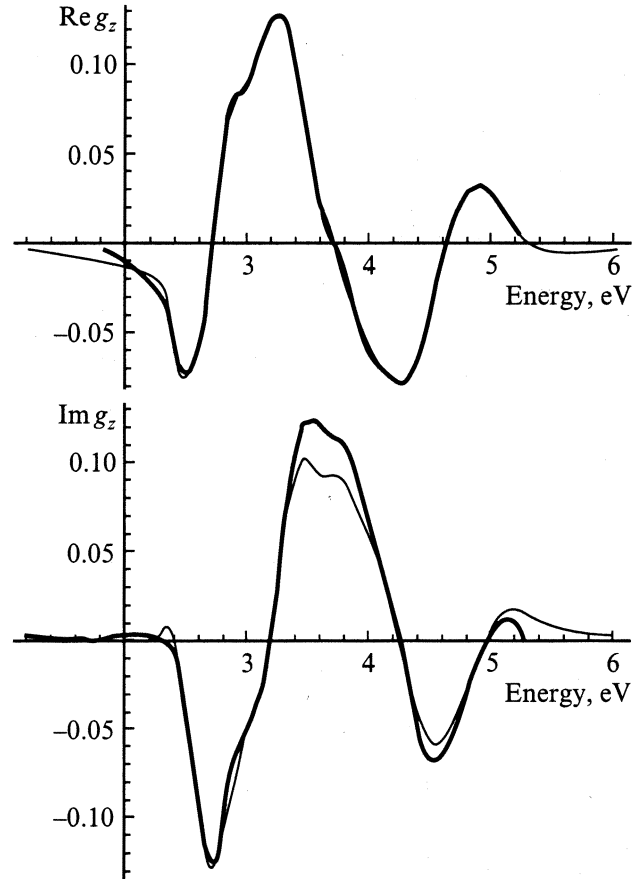
$$F_2(\omega, \omega_0, \Gamma) = \frac{2\omega_0}{(\omega + i\Gamma)^2 - \omega_0^2}.$$

Таким образом, благодаря Ви-индуцированному возрастанию константы спин-орбитальной связи λ^j комплекса магнитное линейное двупреломление наряду с циркулярным также усиливается (эффект должен быть даже более резким, так как в отличие от (11) константа λ^j возводится здесь в квадрат).

Вместе с тем магнитное линейное двупреломление может обуславливаться не только V_{so} , но и низкосимметричным кристаллическим полем; последнее порождает анизотропный упругооптический вклад в α_{kl} [11], нечувствительный к влиянию висмута (впрочем сильное искажение кристаллической решетки висмутом сказывается на параметрах низкосимметричного кристаллического поля, поэтому и данный вклад в действительности зависит от концентрации висмута, однако характер этой зависимости не столь очевиден, как в случае (13)).

3. Теоретический анализ экспериментальных спектров

Опишем методику теоретической обработки оптических и магнитооптических спектров ФГ, использованную в настоящей работе.



Спектральная зависимость действительной и мнимой частей z -компоненты вектора гирации в гранате $\text{Y}_{2.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: экспериментальные данные [2] (жирные линии) и результаты их модельной обработки (тонкие линии).

Применение формул (11)–(13) требует знания силы осцилляторов f_j переходов с переносом заряда. Для этого нами была проведена визуальная подгонка спектральной зависимости мнимой части диагональной компоненты $\text{Im } \alpha_0^0$ неприводимого тензора поляризуемости, определяющей изотропное поглощение в гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Привлекались данные относительно действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\epsilon_0 = \epsilon_0' + i\epsilon_0''$, взятые из [2]. В кубических диэлектриках α_0^0 и ϵ_0 связаны соотношением Клаузиуса–Моссотти

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_0^0,$$

откуда

$$\frac{4\pi}{3} N \text{Im } \alpha_0^0 = \frac{3\epsilon_0''}{(\epsilon_0' + 2)^2 + (\epsilon_0'')^2}. \quad (14)$$

Для $\text{Im } \alpha_0^0$ справедлива формула

$$\text{Im } \alpha_0^0 = - \sum_j \frac{e^2 \hbar f_j}{2m_e \omega_{0j}} \text{Im } F_2(\omega, \omega_{0j}, \Gamma_j), \quad (15)$$

использовавшаяся для результатов подгонки.

Таблица 2. Зависимость параметра ковалентности от концентрации висмута в иттриевом ФГ

x	γ
0.25	0.53
0.8	0.47
1.0	0.42

Таким путем были получены значения (табл. 1) f_j , а также ω_{0j} , Γ_j (для последних в силу малоструктурного характера спектра (14) значения определялись в основном из подгонки недиагональной части ε^1 , но согласованно с (14)).

В рамках теории переходов с переносом заряда с параметрами типа частот переходов ω_{0j} , полуширин линий Γ_j и т.п. (табл. 1), характерными для иттриевого ФГ, нами с помощью пакета программ Mathematica-4 проведена модельная обработка экспериментальных [2] спектров z -компоненты вектора гирации $g_z(\omega)$ в Bi -замещенных ФГ типа $\text{Y}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.25, 0.8, 1.0$) с учетом как разрешенных, так и ряда запрещенных переходов с переносом заряда в октаэдрах и тетраэдрах. Принимались во внимание вклады механизма расщепления состояний (с дисперсионной зависимостью $\propto \frac{\partial F_1}{\partial \omega_0}$) и вклады механизма их смешивания ($\propto F_1$). На рисунке представлены модельная подгоночная зависимость $\text{Re } g_z(\omega)$ и вычисленная с теми же значениями параметров зависимость $\text{Im } g_z(\omega)$ в $\text{Y}_{2.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (тонкие линии), а также экспериментальные данные [2] (жирные линии).⁵ Достаточно хорошее согласие модельного расчета с экспериментом в широком спектральном диапазоне (2–5 eV) свидетельствует в пользу представления о доминирующей роли вклада переходов с переносом заряда в циркулярной магнитооптике ФГ.

Результаты моделирования позволяют оценить величину $\Delta\xi_{2p}$ при разных концентрациях x висмута в гранате $\text{Y}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Заметим, что модельные „макроскопически наблюдаемые“ значения $\Delta\xi_{2p}^{\text{mod}}$ вследствие их зависимости от концентрации и распределения по кристаллической решетке ионов Bi^{3+} отличаются от „микроскопической“ $\Delta\xi_{2p}$ (7).

Предполагая, что висмут однородно распределяется по объему кристалла, а ион Bi^{3+} с равной вероятностью (определяемой относительной концентрацией $\xi = x/3$) занимает каждую из двух e -позиций, ближайших к некоторому выделенному иону O^{2-} , получим

$$\Delta\xi_{2p}^{\text{mod}} = \Delta\xi_{2p}[P_2(1) + 2P_2(2)],$$

где $P_n(k)$ — вероятность заполнения k позиций среди n имеющихся. Применяя биномиальный закон распреде-

⁵ Одинаковое качество приближения $\text{Re } g$, $\text{Im } g$ невозможно хотя бы потому, что сами зависимости $\text{Re } g(\omega)$, $\text{Im } g(\omega)$ являются результатом обработки экспериментальных данных в рамках некоторого приближенного вычислительного алгоритма.

ления вероятностей $P_n(k) = C_n^k \xi^k (1 - \xi)^{n-k}$ (C_n^k — число сочетаний), с учетом восьми связей $\text{Bi}^{3+}-\text{O}^{2-}$ для каждого иона Bi^{3+} окончательно имеем

$$\Delta\xi_{2p}^{\text{mod}}(x) = \frac{16}{3} x \Delta\xi_{2p}. \quad (16)$$

Таким образом, в простейшей модели, не предполагающей избирательного упорядочения примесных ионов Bi^{3+} по кристаллической решетке, изменение $\Delta\xi_{2p}^{\text{mod}}$, а следовательно и циркулярной магнитооптики ФГ, оказывается линейным по концентрации висмута.

Используя (7), (11), (16), а также данные табл. 1, можно оценить величину параметров ковалентности $\gamma_\sigma, \gamma_\pi$. Например, для низшего по энергии перехода с переносом заряда в тетракомплексе ($\hbar\omega_0 = 3.4$ eV) при $x = 0.25$ на основании (11) получаем в результате моделирования „подгоночное“ значение константы спин-орбитальной связи $\lambda^{\text{mod}} = -380 \text{ cm}^{-1} = -0.06\Delta\xi_{2p}^{\text{mod}}$ (табл. 1), откуда согласно (16), $\Delta\xi_{2p} \approx 4700 \text{ cm}^{-1}$. В грубом приближении равенства параметров ковалентности $|\gamma_\sigma| = |\gamma_\pi| \equiv \gamma$ можно, используя (7), легко оценить эти параметры. Для разных концентраций висмута получаем следующие разумные значения (табл. 2).

Отметим уменьшение γ при возрастании доли висмута в ФГ. Одной из причин этого уменьшения может быть изменение геометрии связей $\text{Bi}-\text{O}$ за счет искажения решетки висмутом. Учет этих искажений, а также возможной неоднородности распределения висмута по объему образца приведет к отклонениям от линейности в концентрационной зависимости циркулярной магнитооптики ФГ.

4. Роль тензорных вкладов в магнитооптике ферритов-гранатов

Согласно формуле Крамерса–Гейзенберга в неприводимой тензорной форме [10], вклад в компоненты α_p^1 антисимметричной части тензора поляризуемости $\hat{\alpha}$ комплекса $(\text{FeO}_6)^{9-}$ за счет разрешенных электродипольных переходов типа ${}^6A_{1g}-{}^6T_{1u}$ (${}^6S-{}^6P$) с переносом заряда вычисляется как

$$\alpha_p^1 = \frac{1}{\hbar} \sum_{j=6T_{1u}} \sum_{r_1, r_2} \sum_{m_1, m_2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ r_1 & r_2 & p \end{bmatrix} \langle 00 | d_{r_1} | 1m_1 \rangle \times \langle 1m_1 | V_{so} | 1m_2 \rangle \langle 1m_2 | d_{r_2} | 00 \rangle \frac{\partial F_1(\omega, \omega_{0j}, \Gamma_j)}{\partial \omega_0}, \quad (17)$$

где $[...] — коэффициент Клебша–Гордана, $d_r — компонента электрического дипольного момента. После$$

преобразований (см. Приложение) получаем

$$\alpha_p^1 = \frac{\sqrt{2}}{\hbar} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k, q \\ \alpha}} (-1)^{-p+k+k_1} (2k+1) \gamma_{k_1} \gamma_{k_2} \times C_{-q}^k(\mathbf{R}) s_{-\alpha} |\langle 0||d||1 \rangle|^2 \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \frac{\partial F_1}{\partial \omega_0} \xi_{6p} \begin{pmatrix} k & 1 & 1 \\ q & p & \alpha \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} k & 1 & 1 \\ k_2 & 1 & 1 \\ k_1 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \quad (18)$$

где $\langle 0||d||1 \rangle$ — приведенный матричный элемент электрического дипольного момента \mathbf{d} , $\left\{ \begin{matrix} \dots \\ \dots \end{matrix} \right\}$ — $9j$ -символ [6].

Заметим, что другой вариант связывания моментов приводит к (8).

Из физических соображений индекс k четен, так как в противном случае пространственная инверсия $\mathbf{R} \rightarrow -\mathbf{R}$ меняла бы знак $C^k(\mathbf{R})$, а следовательно, и всего выражения (18). Правило треугольника для $9j$ -символов и требование четности суммы элементов верхней строки в $\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ допускают тогда лишь значения $k = 0$ и 2 , причем значение $k = 0$ соответствует изотропной скалярной связи между антисимметричной частью тензора поляризуемости $\hat{\alpha}$ и средним спином $\langle \hat{s} \rangle$ (ср. с (6)); для получения же анизотропного тензорного вклада в α^1 (ср. с (8)) следует взять $k = 2$.

Соответствующие формулы имеют вид:
изотропный вклад

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}}{\hbar} \left[-\frac{1}{9} \gamma_0^2 + \frac{1}{90} \gamma_2^2 \right] |\langle 0||d||1 \rangle|^2 \frac{\partial F_1}{\partial \omega_0} \xi_{6p} \langle \hat{s} \rangle = -\frac{\sqrt{2}}{9\hbar} \gamma_\pi (\gamma_\pi + 2\gamma_\sigma) |\langle 0||d||1 \rangle|^2 \frac{\partial F_1}{\partial \omega_0} \xi_{6p} \langle \hat{s} \rangle; \quad (19)$$

анизотропный вклад

$$\alpha_p^1 = \frac{5\sqrt{2}}{\hbar} \frac{\partial F_1}{\partial \omega_0} \xi_{6p} |\langle 0||d||1 \rangle|^2 \times \sum_{k_1, k_2=0,1,2} \sum_{q=-2}^2 \sum_{\alpha=-1}^1 (-1)^{-p+k_1} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ q & p & \alpha \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ k_2 & 1 & 1 \\ k_1 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \gamma_{k_1} \times \gamma_{k_2} C_{-q}^2(\mathbf{R}) s_{-\alpha} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (20)$$

он же в декартовой форме

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}}{6\hbar} \gamma_\pi (\gamma_\sigma - \gamma_\pi) |\langle 0||d||1 \rangle|^2 \frac{\partial F_1}{\partial \omega_0} \xi_{6p} \hat{\Lambda} \langle \hat{s} \rangle, \quad (21)$$

причем тензор $\hat{\Lambda}$ имеет вид

$$\begin{pmatrix} \sin^2 \theta \cos 2\varphi - \frac{1}{3}(3 \cos^2 \theta - 1) & \sin^2 \theta \sin 2\varphi & \sin 2\theta \cos \varphi \\ \sin^2 \theta \sin 2\varphi & -\sin^2 \theta \cos 2\varphi - \frac{1}{3}(3 \cos^2 \theta - 1) & \sin 2\theta \sin \varphi \\ \sin 2\theta \cos \varphi & \sin 2\theta \sin \varphi & \frac{2}{3}(3 \cos^2 \theta - 1) \end{pmatrix}.$$

θ, φ суть полярные углы вектора \mathbf{R} — орта направления связи $O^{2-}-\text{Bi}^{3+}$.

На основании формулы (21) нами проведены расчеты вектора гирации $\mathbf{g} = 4\pi N L \alpha$ и удельного фарадеевского вращения $\theta_F = \frac{\omega}{2n_0 c} \text{Re}(\mathbf{g} \cdot \mathbf{n})$ (\mathbf{n} — орт направления распространения света, n_0 — средний показатель преломления двух циркулярно поляризованных волн). Для расчета был взят кластер в виде куба из восьми элементарных ячеек ФГ с положениями атомов по [12] и параметрами идеального $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [13] (параметры элементарной ячейки и положения атомов полагаются не зависящими от концентрации висмута).

Для каждой \mathbf{e} -позиции определялись ближайшие ионы кислорода, соответствующие вклады в α по (21) суммировались. Рассматривались различные варианты заполнения \mathbf{e} -позиций ионами Bi^{3+} .

1) Все \mathbf{e} -позиции в элементарной ячейке граната заняты ионами висмута.

2) Заняты только позиции № 1–3 и 10–12 и связанные с ними трансляциями $\left\{ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\}$; нумерация позиций здесь и далее дается по [12].

3) Заняты только позиции № 4–9 и связанные с ними трансляциями $\left\{ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\}$.

Случаи 2 и 3 относятся к (111)-ориентированной пленке ФГ, в которой возникают два равнозначных множества кристаллографически неэквивалентных \mathbf{e} -позиций.

Расчеты показывают, что вклад в α ионов Bi^{3+} , замещающих позиции № 4–9 и эквивалентные им, примерно в 8 раз превышает вклад ионов висмута в позициях № 1–3 и 10–12 и эквивалентных им (сумма этих вкладов, разумеется, совпадает с величиной, получаемой в случае 1).

Удельное фарадеевское вращение θ_F , вычисленное на основании полученных данных, при значениях параметров, характерных для электродипольных переходов с переносом заряда в ФГ, на длине волны $0.6 \mu\text{m}$ достигает величины порядка $6 \cdot 10^3 \text{ deg/cm}$ для вклада „анизотропного“ механизма. „Изотропный“ механизм (19) обеспечивает величину $\theta_F \approx 3 \cdot 10^5 \text{ deg/cm}$, которая более чем на порядок превосходит вклад обычного спин-орбитального взаимодействия (11).

В заключение заметим существенное приближение, использованное в работе. Оно состоит в пренебрежении электронно-колебательной природой состояний и переходов с переносом заряда и различных взаимодействий в состояниях с переносом заряда, в учете только электронной составляющей волновых функций. Реально достигавшаяся точность модельных расчетов не исключает возможности наличия небольшой ($\sim 10\%$) вибронной редукции матричных элементов орбитальных операторов, являющейся проявлением электронно-колебательных взаимодействий и выражающейся в возможном (потенциально весьма значительном) уменьшении абсолютной величины чисто электронных значений параметров типа g_L, λ . При этом вибронная редукция наведенного висмутом вклада в константы спин-орбитальной связи для состояний с переносом

заряда может по сравнению с Fe 3d-вкладом носить совсем иной характер. Последовательный учет электронно-колебательных взаимодействий в состояниях с переносом заряда представляет собой сложную задачу из-за наличия в электронных конфигурациях таких состояний двух незаполненных оболочек: преимущественно лигандной 2p-оболочки и Fe 3d-оболочки.

Проведенный анализ позволяет подвести следующие итоги.

1) Ионы Vi^{3+} индуцируют за счет вклада лигандных орбиталей комплексов $(FeO_6)^{9-}$, $(FeO_4)^{5-}$ эффективное анизотропное спин-орбитальное взаимодействие в состояниях с переносом заряда. Параметры этого эффективного взаимодействия зависят от геометрии связи $Fe^{3+}-O^{2-}-Vi^{3+}$, от типа состояния с переносом заряда, от типа комплекса (октаэдр, тетраэдр).

2) Vi -индуцированные вклады в циркулярную магнитооптику особенно заметны в том случае, когда 3d-вклад отсутствует (например, в случае комплексов на основе ионов Cu^{2+}).

3) Примесь висмута практически не влияет на полевой вклад в циркулярную магнитооптику.

4) Примесь висмута сильно увеличивает анизотропное магнитное двупреломление „спин-орбитальной“ природы.

5) Модельная обработка экспериментальных спектральных зависимостей циркулярной магнитооптики Vi -содержащих ФГ позволила получить физически разумные оценки параметров представленной теоретической модели.

6) В рамках модели проведены теоретические оценки Vi -индуцированных вкладов в магнитооптику ФГ. Вклад анизотропного тензорного механизма сравним по величине с „обычным“ ферромагнитным вкладом в эффект Фарадея и сильно зависит от особенностей пространственного распределения висмута в решетке ФГ.

Приложение

Формула (17) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\hbar} \sum_{j=6T_{1u}} \sum_{r_1, r_2} \sum_{m_1, m_2} (-1)^{-p} \sqrt{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ r_1 & r_2 & -p \end{pmatrix} \\ & \times (-1)^{1-m_1} \frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{r_1, -m_1} \langle 1m_1 | V_{so} | 1m_2 \rangle (-1)^{1-m_2} \\ & \times (-1)^{1-r_2} \frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{r_2, m_2} |\langle 0 || d || 1 \rangle|^2 \frac{\partial F_1(\omega, \omega_0, \Gamma_j)}{\partial \omega_0} \\ & = \frac{1}{\hbar \sqrt{3}} \sum_{j=6T_{1u}} \sum_{m_1, m_2} (-1)^{-p-m_1-m_2+1} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -m_1 & m_2 & -p \end{pmatrix} \\ & \times \langle 1m_1 | V_{so} | 1m_2 \rangle |\langle 0 || d || 1 \rangle|^2 \frac{\partial F_1(\omega, \omega_0, \Gamma_j)}{\partial \omega_0}. \end{aligned} \quad (22)$$

Матричный элемент спин-орбитального взаимодействия $\langle 1m_1 | V_{so} | 1m_2 \rangle$ включает в себя слагаемое (см. (2))

$$\begin{aligned} & \left\langle \sum_{\substack{k_1, q_1 \\ m_1}} (-1)^{1-m_1} \begin{pmatrix} 1 & k_1 & 1 \\ -m_1 & q_1 & m'_1 \end{pmatrix} \right. \\ & \times \gamma_{k_1} C_{q_1}^{k_1}(\mathbf{R}) \phi_{6pm'_1} \left| \xi_{6p} \sum_{\alpha} (-1)^{\alpha} l_{\alpha} s_{-\alpha} \right| \\ & \left. \times \sum_{\substack{k_2, q_2 \\ m'_2}} (-1)^{1-m_2} \begin{pmatrix} 1 & k_2 & 1 \\ -m_2 & q_2 & m'_2 \end{pmatrix} \gamma_{k_2} C_{q_2}^{k_2}(\mathbf{R}) \phi_{6pm'_2} \right\rangle, \end{aligned} \quad (23)$$

после применения теоремы Вигнера-Эккарта и ряда преобразований принимающее вид

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ q_1, q_2}} \sum_{\substack{m'_1, m'_2 \\ \alpha}} (-1)^{-m_1-m_2+\alpha} \begin{pmatrix} 1 & k_1 & 1 \\ -m_1 & q_1 & m'_1 \end{pmatrix} \\ & \times \begin{pmatrix} 1 & k_2 & 1 \\ -m_2 & q_2 & m'_2 \end{pmatrix} \gamma_{k_1} \gamma_{k_2} (-1)^{q_1} C_{-q_1}^{k_1}(\mathbf{R}) C_{q_2}^{k_2}(\mathbf{R}) \\ & \times (-1)^{1-m'_1} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -m'_1 & \alpha & m'_2 \end{pmatrix} \sqrt{6} s_{-\alpha} \xi_{6p}, \end{aligned} \quad (24)$$

причем произведение сферических функций $C_{-q_1}^{k_1}(\mathbf{R}) \times C_{q_2}^{k_2}(\mathbf{R})$ преобразуется к выражению (8)

$$\sum_{kq} (2k+1) \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ -q_1 & q_2 & q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} C_q^{k*}(\mathbf{R}). \quad (25)$$

С учетом (23)–(25) формула для α_p^1 может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \alpha_p^1 & = \frac{\sqrt{2}}{\hbar} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k, q \\ \alpha}} (-1)^{-p+k+k_1+1} (2k+1) \gamma_{k_1} \gamma_{k_2} \\ & \times C_{-q}^k(\mathbf{R}) s_{-\alpha} |\langle 0 || d || 1 \rangle|^2 \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \omega_0} \xi_{6p} \\ & \times \sum_{m_1, m_2} \sum_{q_1, q_2} \sum_{m'_1, m'_2} (-1)^{k_1+k_2+q_2-q_1+m_1-m_2+m'_2-m'_1} \\ & \times \begin{pmatrix} k_2 & k & k_1 \\ -q_2 & -q & q_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & 1 & 1 \\ -q_1 & -m'_1 & m_1 \end{pmatrix} \\ & \times \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -m_1 & -p & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & k_2 & 1 \\ -m_2 & q_2 & m'_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -m'_2 & -\alpha & m'_1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (26)$$

(для краткости записи учтен вклад только одного перехода с переносом заряда).

Тройная сумма по проекциям моментов в (26) приводит, согласно [6] (С. 388), к формуле (18).

Список литературы

- [1] G.B. Scott, D.E. Lacklison, J.L. Page. Phys. Rev. **B10**, 3, 971 (1974).
- [2] S. Wittekoek, T.J.A. Popma, J.M. Robertson, P.F. Bongers. Phys. Rev. **B12**, 7, 2777 (1975).
- [3] K. Shinagawa. Faraday and Kerr Effects in Ferromagnets // Magneto-optics / Eds S.Sugano and N.Kojima. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N.Y. (1999). P. 137-177.
- [4] S. Wittekoek, D.E. Lacklison. Phys. Rev. Lett. **28**, 12, 740 (1972).
- [5] A.S. Moskvin, A.V. Zenkov. Solid. State Commun. **80**, 9, 739 (1991).
- [6] Д.А. Варшалович, А.Н. Москалёв, В.К. Херсонский. Квантовая теория углового момента. Наука, Л. (1975). 440 с.
- [7] J.J. Krebs, W.G. Maisch. Phys. Rev. **B4**, 3, 757 (1971).
- [8] А.В. Зенков, А.С. Москвин. ФТТ **32**, 12, 3674 (1990).
- [9] A.S. Moskvin, A.V. Zenkov, E.I. Yuryeva, V.A. Gubanov. Physica **B168**, 1, 187 (1991).
- [10] Е.А. Ганьшина, А.В. Зенков, С.В. Копчик, Г.С. Кринчик, А.С. Москвин, А.Ю. Трифонов. Деп. в ВИНТИ 12.02.90, рег. № 788-В90. Свердловск (1990). 92 с.
- [11] А.В. Зенков. Автореф. канд. дис. Свердловск (1990). 173 с.
- [12] International Tables for X-Ray Crystallography. The Kynoch Press, Birmingham (1952). Vol. 1.
- [13] Б.В. Милль. Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов. Изд-во МГУ, М. (1971). С. 56.