

**Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)
Обособленное подразделение «ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л.В.
КИРЕНСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК» (ИФ СО РАН)**

На правах рукописи



Соколов Валерий Владимирович

**Оптические и магнитооптические свойства
алюмоборатов и ферроборатов эрбия и гольмия**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.ф-м.н., А.В. Малаховский

Красноярск 2020

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
Актуальность диссертационной работы	4
Цель и задачи исследований	4
Научная новизна.....	5
Теоретическая и практическая значимость.....	6
Методы исследования.....	6
Положения, выносимые на защиту	7
Апробация работы.....	7
Личный вклад автора	8
Структура диссертации.....	8
Благодарности.....	9
ГЛАВА 1. Основные физические свойства исследованных кристаллов.....	10
ГЛАВА 2. Методы и техника измерения.....	13
2.1. Установка для измерения поглощения.....	13
2.2. Установка для измерения магнитного кругового дихроизма.....	14
2.3. Измерительная техника и образцы.....	16
ГЛАВА 3. Спектроскопические свойства кристалла $\text{ErFe}_3(\text{VO}_3)_4$.....	18
3.1 Основные представления теории Джадда-Офельта, описывающей запрещённые по чётности $f-f$ переходы.....	18
3.2 Вероятности $f-f$ переходов, люминесцентные коэффициенты ветвления и радиационные времена жизни мультиплетов в $\text{ErFe}_3(\text{VO}_3)_4$	20
3.3. Заключение.....	30
ГЛАВА 4. Парамагнитная магнитооптическая активность $f-f$ переходов в кристаллах $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$, $\text{ErFe}_3(\text{VO}_3)_4$, $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$	31
4.1. Магнитный круговой дихроизм. Общие представления.....	31
4.2. Температурные зависимости парамагнитной магнитооптической активности $f-f$ переходов в $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{VO}_3)_4$	31
4.3. Температурные зависимости парамагнитной магнитооптической активности $f-f$ переходов в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$	36
4.4 Природа наблюдаемых особенностей парамагнитной магнитооптической активности $f-f$ переходов.	40
4.5. Заключение.....	45

ГЛАВА 5. Магнитный круговой дихроизм и электронная структура кристаллов	
ErFe₃(BO₃)₄, ErAl₃(BO₃)₄ и HoFe₃(BO₃)₄.....	46
5.1. Спектры поглощения и МКД кристаллов ErAl ₃ (BO ₃) ₄ и ErFe ₃ (BO ₃) ₄	46
5.1.1. Анализ спектров поглощения кристаллов ErAl ₃ (BO ₃) ₄ и ErFe ₃ (BO ₃) ₄	58
5.1.2. Анализ спектров МКД кристаллов ErAl ₃ (BO ₃) ₄ и ErFe ₃ (BO ₃) ₄	62
5.2. Спектры поглощения и МКД кристалла HoFe ₃ (BO ₃) ₄	66
5.2.1. Анализ спектров поглощения и МКД кристалла HoFe ₃ (BO ₃) ₄	69
5.3. Заключение.....	74
ГЛАВА 6. Естественная оптическая активность <i>f-f</i> переходов в кристаллах	
ErAl₃(BO₃)₄ и HoAl₃(BO₃)₄.....	76
6.1. Феноменология естественного кругового дихроизма в кристаллах.....	76
6.2. Температурные зависимости интегральной естественной оптической активности <i>f-f</i> полос поглощения в кристаллах ErAl ₃ (BO ₃) ₄ и HoAl ₃ (BO ₃) ₄	77
6.3. Естественная оптическая активность <i>f-f</i> переходов в кристалле ErAl ₃ (BO ₃) ₄	80
6.4 Гигантский естественный круговой дихроизм вибронных переходов в HoAl ₃ (BO ₃) ₄ и ErAl ₃ (BO ₃) ₄	90
6.5. Экспериментальные результаты и квантовая теория.....	92
6.6. Заключение.....	94
Основные результаты и выводы диссертации.....	96
Список литературы.....	99

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Кристаллы, активированные редкоземельными ионами или содержащие редкоземельные ионы в стехиометрическом составе, привлекают значительный интерес в связи с обширным потенциалом их применения, в том числе, как материалы для твердотельных лазеров и для нелинейного преобразования светового излучения. Основные процессы, ответственные за эмиссию в спектральных областях, представляющих интерес, известны в настоящее время. Однако спектроскопические и магнитооптические свойства редкоземельных ионов в кристаллической матрице и характеристики их люминесценции сильно зависят от кристаллической решётки основного вещества, т. е. от окружения редкоземельных ионов и их концентрации в кристалле. Именно поэтому, желаемый набор оптических и магнитооптических свойств материала все еще не может быть предсказан с достаточной степенью точности, что делает необходимым проведение экспериментального исследования синтезированных соединений в каждом конкретном случае. Выбранные для исследования кристаллы – это новые кристаллы, синтезированные в Институте физики им. Л. В. Киренского СО РАН И.А. Гудим и В.Л. Темеровым. Магнитооптические свойства этих кристаллов ранее не исследовались.

Цели и задачи

Целью работы является экспериментальное и теоретическое исследование оптических и магнитооптических спектров новых монокристаллов редкоземельных хантитов.

В связи с этой целью необходимо решить следующие задачи:

1. Измерить спектры поглощения в π и σ поляризации в кристалле $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T=293\text{K}$ и проанализировать интенсивности $f-f$ переходов в рамках теории Джадда-Оффельта.
2. Измерить спектры магнитного кругового дихроизма, и поглощения в α поляризации в области 300-1200 nm в зависимости от температуры (90-293K) в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Проанализировать величины и температурные зависимости магнитооптической активности $f-f$ переходов с помощью современных теоретических представлений о разрешении $f-f$ переходов.
3. Идентифицировать электронные $4f$ состояния и $f-f$ переходы в терминах неприводимых представлений локальной группы симметрии, а также в приближении волновых функций свободного иона. С помощью спектров поглощения и магнитного кругового дихроизма

(МКД) определить Зеемановские расщепления $f-f$ переходов в $\text{ErFe}_3(\text{VO}_3)_4$, $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ и определить изменения фактора Ланде вдоль оси C_3 кристаллов во время этих переходов. Определить эти же величины теоретически в приближении волновых функций свободного атома $|J, \pm M_J\rangle$ и с использованием правил отбора, предложенных Ельяшевичем для кристаллического квантового числа. Сравнить теорию с экспериментом.

4. Измерить спектры естественного кругового дихроизма (ЕКД) $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ в функции от температуры. Получить температурные зависимости естественной оптической активности (ЕОА) $f-f$ полос поглощения. Разложить спектры ЕКД на компоненты формы Лоренца и вычислить естественные оптические активности отдельных $f-f$ переходов. Сопоставить результаты эксперимента с новой квантовомеханической теорией естественной оптической активности.

Научная новизна

1. Поляризованные спектры поглощения кристалла $\text{ErFe}_3(\text{VO}_3)_4$ впервые измерены и проанализированы в рамках теории Джадда-Офельта. Определены параметры Джадда-Офельта, с помощью которых рассчитаны радиационные вероятности переходов, коэффициенты ветвления и излучательные времена жизни мультиплетов.

2. В отличие от разрешённых переходов, обнаружено существенное отклонение температурной зависимости парамагнитной магнитооптической активности (МОА) запрещённых по чётности $f-f$ переходов от температурной зависимости парамагнитной восприимчивости. Обнаружено различие температурных зависимостей МОА одних и тех же переходов в алюмоборатах и ферроборатах. Эти явления объяснены с помощью теории предложенной Малаховским, которая учитывает природу разрешения $f-f$ переходов в результате примешивания к $4f$ состояниям состояний противоположной чётности нечётной компонентой кристаллического поля. В температурных зависимостях МОА некоторых $f-f$ переходов обнаружены особенности, указывающие на локальные структурные искажения в соответствующих возбужденных состояниях.

3. С помощью спектров поглощения и магнитного кругового дихроизма (МКД) определено Зеемановское расщепление $f-f$ переходов в $\text{ErFe}_3(\text{VO}_3)_4$, $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ и определено изменение фактора Ланде вдоль оси C_3 кристаллов во время этих переходов. В приближении волновых функций свободного атома $|J, \pm M_J\rangle$ и с

использованием правил отбора, предложенных Ельяшевичем для кристаллического квантового числа. теоретически определены Зеемановские расщепления $4f$ состояний ионов Er и Ho. Экспериментальные результаты хорошо коррелируют с теорией. Обнаружено расщепление одного из $f-f$ переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, что невозможно для Крамерсовых дублетов. Это было объяснено появлением двух поглощающих центров в возбужденном состоянии из-за локального понижения симметрии в возбужденном состоянии. В частности, это может быть локальное изменение пространственной симметрии $P3_121$ на структуру, аналогичную пространственной группе $C2$. В элементарной ячейке этой структуры есть два неэквивалентных положения иона Er^{3+} . Впервые в оптических спектрах поглощения редкоземельных ионов обнаружены аномально интенсивные вибронные линии. Эти линии соответствуют электронным переходам из возбуждённых компонент расщепления основного состояния.

4. Обнаружено, что, в отличие от разрешённых переходов, естественная оптическая активность (ЕОА) запрещённых по чётности $f-f$ переходов существенно зависит от температуры, что объяснено механизмом разрешения $f-f$ переходов. Особенности на температурных зависимостях ЕОА некоторых переходов указывают на наличие локальных структурных изменений в соответствующих возбуждённых состояниях. Измеренные ЕОА $f-f$ переходов в среднем на два порядка превосходят ЕОА разрешённых переходов и демонстрируют обратную корреляцию с интенсивностью $f-f$ переходов. Впервые были обнаружены аномально большие (близкие к единице) ЕОА вибронных линий. Описанные свойства МОА $f-f$ переходов объяснены с помощью квантовомеханической теории ЕОА предложенной Малаховским, которая в явном виде учитывает различие между разрешёнными и запрещёнными по чётности $f-f$ переходами.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов заключается в достигнутом понимании природы магнитооптических свойств и естественного кругового дихроизма электронных переходов внутри $4f$ оболочки редкоземельных ионов, что необходимо для поиска новых сред для магнитооптических устройств и квантовых оптических генераторов.

Методы исследования

Измерение спектров поглощения, магнитного и естественного кругового дихроизма в функции от температуры. Разложение спектров на компоненты, соответствующие отдельным переходам, и определение их параметров. Интерпретация и анализ результатов на базе современных теоретических представлений.

Положения, выносимые на защиту

1. Поляризованные спектры поглощения кристалла $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в интервале 6000-23000 cm^{-1} . Параметры теории Джадда-Офельта, рассчитанные из этих спектров. Рассчитанные с помощью параметров Джадда-Офельта радиационные вероятности переходов, коэффициенты ветвления и излучательные времена жизни мультиплетов.
2. Аномальные температурные зависимости парамагнитной магнитооптической активности (МОА) ионов Er^{3+} и Ho^{3+} в алюмоборатах и ферроборатах и их теоретическое объяснение.
3. Спектры поглощения и магнитного кругового дихроизма (МКД) $f-f$ переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Определённые с помощью этих спектров Зеемановские расщепления $f-f$ переходов и изменения фактора Ланде вдоль оси C_3 кристаллов во время этих переходов. Теоретический расчёт Зеемановских расщеплений $4f$ состояний ионов Er и Ho в приближении волновых функций свободного атома $|J, \pm M_J\rangle$ с использованием правил отбора, предложенных Ельяшевичем для кристаллического квантового числа и сравнение теории с экспериментом.
4. Спектры естественного кругового дихроизма (ЕКД) в кристаллах $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в функции от температуры. Естественные оптические активности (ЕОА) $f-f$ переходов, полученные из спектров ЕКД и поглощения и теоретическое объяснение их свойств.

Апробация результатов

По результатам работы опубликовано 8 статей в журналах удовлетворяющих требованиям ВАК, 9 тезисов докладов, из них 8 на международных и 1 на российской конференциях. Каждая из четырех оригинальных глав диссертации написана на основе полученных результатов, опубликованных в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Основные доклады по теме диссертации:

1. *В.В. Соколов, А.В. Малаховский, А.Л. Сухачев, И.А. Гудим.* Магнитооптическая активность $f-f$ переходов в кристаллах $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. VI - Байкальская международная конференция "Магнитные материалы. Новые технологии", Иркутск 2014. Тезисы, стр. 142.
2. *A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, V.V. Sokolov, T.V. Kutsak, I.A. Gudim.* Magneto-optical properties of $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals. International Symposium Spin Waves 2015, Saint Peterburg 2015. Book of Abstracts, p. 156.

3. V.V. Sokolov, A.L. Sukhachev, A.V. Malakhovskii, I.A. Gudim. Magneto-optical activity of $f-f$ transitions in multiferroics $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" EASTMAG-2016, 15th-19th August 2016, Krasnoyarsk, Russia. Abstracts, p. 310.
4. Sokolov V.V., Malakhovskii A.V., Gudim I.A. MAGNETIC CIRCULAR DICHROISM SPECTRA AND ELECTRON STRUCTURE OF $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ SINGLE CRYSTAL. MISIM-2017. Moscow, July 2017, Abstracts, p. 588.
5. Малаховский А.В., Соколов В.В., Гудим И.А. ЕСТЕСТВЕННЫЙ КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ $f-f$ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛЕ $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. XIV Международная конференция «Физика диэлектриков», Санкт-Петербург, 2017.
6. Соколов В.В., Малаховский А.В., Гудим И.А. Оптические и магнитооптические спектры и электронная структура монокристалла $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. ВНКФС-23. г.Екатеринбург. 2017.
7. В.В. Соколов, А.В. Малаховский, И.А. Гудим. Оптические и магнитооптические спектры и электронная структура $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. XXIII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ- XXIII). 30 июня – 5 июля 2018 г., Москва.
8. Valerii V. Sokolov, Alexander V. Malakhovskii, Irina A. Gudim. Comparative study of magnetic circular dichroism of $f-f$ transitions in $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions. September 23-28, 2018, Ekaterinburg, Russia
9. V.V. Sokolov, A.V. Malakhovskii, I.A. Gudim and M.V. Rautskii. MAGNETIC CIRCULAR DICHROISM OF $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ TRANSITION IN $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ AND $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ CRYSTALS. VII Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism" (EASTMAG-2019) Ekaterinburg, Russia, September 08-13, 2019.

Личный вклад заключается в участии, совместно с руководителем, в постановке задачи, в самостоятельном проведении измерений оптического поглощения и магнитного кругового дихроизма (магнитного и естественного), в обработке и анализе полученных данных, в интерпретации результатов (совместно с руководителем).

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов диссертации и списка литературы. В первой главе представлен обзор физических свойств исследованных кристаллов. Во второй главе описываются образцы и методики экспериментальных измерений. В третьей главе представлены спектроскопические свойства кристалла $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и вычисление параметров Джадда-Офельта. В четвертой главе представлены результаты исследования температурной зависимости парамагнитной магнитооптической активности $f-f$ переходов

в кристаллах $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и объяснение природы наблюдаемых зависимостей. Пятая глава посвящена диамагнитному круговому дихроизму и определению Зеемановского расщепления из эксперимента и теоретически. В шестой главе исследуется естественная оптическая активность f - f полос поглощения в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и анализируются особенности этой активности. В заключение каждой главы приведены основные выводы, полученные из экспериментов. В конце диссертации приведены основные результаты и выводы. Список цитируемой литературы содержит 62 наименования. В тексте диссертации имеется 19 таблиц и 84 рисунка.

ГЛАВА 1. Основные физические свойства исследованных кристаллов

Исследуемые кристаллы выращены И.А. Гудим и В.Л. Темеровым в Институте физики им. Л.В. Киренского в группе под руководством Л.Н. Безматерных. Монокристаллы $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были выращены из расплава 76.7 масс % ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 3.14 \text{B}_2\text{O}_3 + 0.54\text{Er}_2\text{O}_3$) + 23.3 масс % $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. [1]. Монокристаллы $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ были выращены при небольшом переохлаждении на затравках из расплава 90 масс % ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 0,5\text{Li}_2\text{MoO}_4$) + 10 масс % $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Этот раствор имеет температуру насыщения $T_{\text{sat}} = 960$ °С. Детали технологии выращивания были описаны в работе [2]. Кристаллы $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ были выращены из раствора в расплаве на основе тримолибдата висмута и молибдатов лития по методике, описанной в [3]. Монокристаллы $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ выращивали из раствора-расплава тримолибдата висмута с нестехиометрическим составом кристаллообразующих оксидов. Технология была подробно описана в работе. [4]. Постоянные решеток изучаемых кристаллов представлены в таблице 1.

Таблица 1.1

	$\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [5]	$\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [6]	$\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [7]	$\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [8]
a, Å	9.566(4)	9.2833(7)	9.293(3)	9.53067(5)
c, Å	7.591(3)	7.2234(6)	7.240(3)	7.55527(6)

Бораты $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ (R – Y или редкоземельный (PЗ) металл, M – Al, Ga, Cr, Fe, Sc) имеют структуру хантита с тригональной пространственной группой $R32 (D_3^7)$ или $P3_121 (D_3^4)$ без центра инверсии. $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, имеют структурный фазовый переход понижающий симметрию от $R32 (D_3^7)$ до $P3_121 (D_3^4)$. При этом переходе локальная симметрия иона PЗ уменьшается от D_3 до C_2 . Температура перехода сильно зависит от метода выращивания кристаллов: она составляет 427 К для порошковых образцов $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, полученных твердофазным синтезом [9], и 360 К для монокристаллов, выращенных из раствора-расплава [10]. Из измерений теплоемкости в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ выяснилось, что структурный фазовый переход первого рода понижающий симметрию происходит при 433-439 К [11].

Трехвалентные РЗ-ионы занимают позиции только одного типа. Они расположены в центре тригональных призм (Рисунок 1.1) симметрии D_3 в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и симметрии C_2 в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Призмы состоят из шести ионов кислорода (Рисунок 1.1). Октаэдры FeO_6 и AlO_6 имеют общие ребра таким образом, что они образуют геликоидальные цепи, которые проходят параллельно оси C_3 и взаимно независимы (Рисунок 1.2).

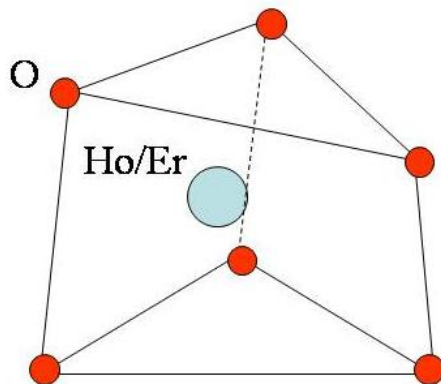


Рисунок 1.1 - Нецентросимметричная призма ближайшего окружения редкоземельного иона созданная ионами кислорода

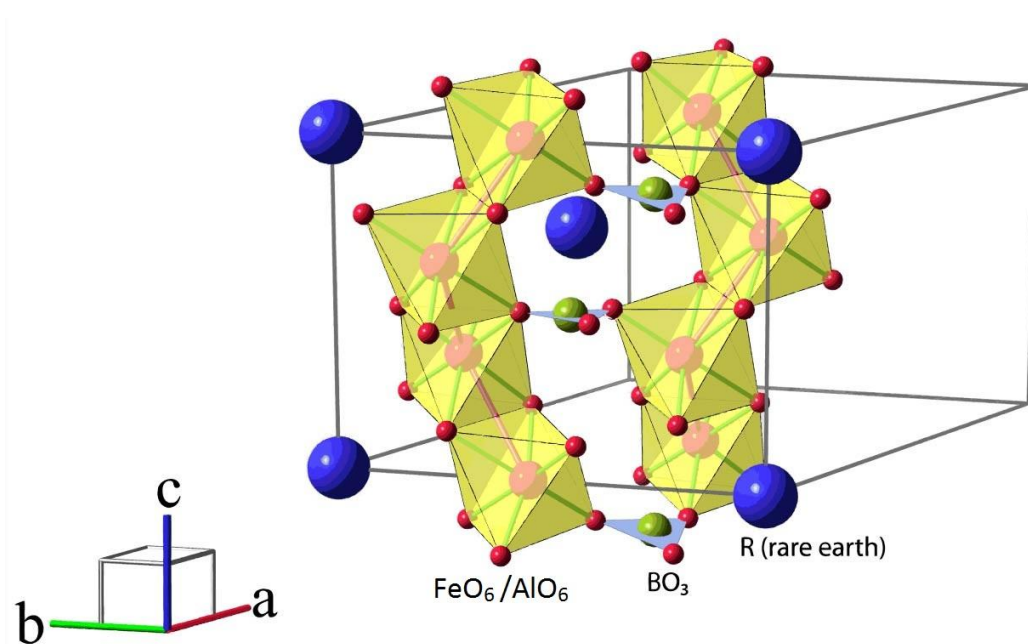


Рисунок 1.2 - Кристаллическая структура $RM_3(\text{BO}_3)_4$

Магнитооптические свойства обсуждаемых кристаллов исследованы нами впервые, однако другие их свойства широко исследуются во всём мире. Значительная часть ферроборатов типа $RFe_3(BO_3)_4$ является мультиферроиками [12], т. е. они обладают одновременно магнитной и электрической поляризацией. Стоит отметить, что электрическая поляризация в кристалле $ErFe_3(BO_3)_4$ очень невелика [12]. В то же время гигантская магнитоэлектрическая поляризация в магнитном поле была обнаружена в алюмоборате гольмия $HoAl_3(BO_3)_4$ при отсутствии магнитного упорядочения [13, 14, 15]. В $HoFe_3(BO_3)_4$ обнаружена значительная электрическая поляризация в магнитном поле [15] и гигантский магнитоэлектрический эффект и спонтанная поляризация в области магнитного упорядочения [13].

Алюмобораты являются парамагнетиками. Все РЗ ферробораты магнитно упорядочены при температурах ниже 30-40 К. Кристалл $HoFe_3(BO_3)_4$ переходит из парамагнитного в антиферромагнитное состояние (магнитные моменты железа лежат в плоскости перпендикулярной оси C_3 кристалла) при температурах ниже $T_N=38$ К [8]. Сильное поляризационное влияние железной подрешетки на гольмиевую приводит к одновременному упорядочению обеих магнитных подсистем. При понижении температуры до $T_{SR} = 4.7$ К в кристалле происходит спонтанный спин-реориентационный фазовый переход из состояния легкой плоскости в состояние легкой оси в результате конкуренции анизотропий ионов Fe^{3+} и Ho^{3+} различных знаков [8, 6]. По данным нейтронографии и рентгеновского рассеяния [8, 5] магнитная структура отклоняется от коллинеарной в обеих магнитных фазах. При $T < T_{SR}$ внешнее магнитное поле как вдоль оси c , так и перпендикулярно к ней приводит к фазовым переходам спиновой реориентации из состояния лёгкая ось в состояние лёгкая плоскость [16, 8, 6]. Критические поля реориентационных переходов составляют около 5.7 кОе для $H \parallel c$ и около 9.2 кОе для $H \perp c$ при температуре 2 К [6]. $ErFe_3(BO_3)_4$ становится лёгкоплоскостным антиферромагнетиком при температуре $T_N=38$ К [16-17]

Спектроскопические свойства кристаллов $ErAl_3(BO_3)_4$, $HoAl_3(BO_3)_4$ и $HoFe_3(BO_3)_4$ были исследованы ранее в работах [18, 19, 6]. Поляризованные спектры поглощения $HoFe_3(BO_3)_4$ в интервале температур 2-30 К были исследованы в работе [4] и показана трансформация спектров при реориентационном переходе. Спектры поглощения переходов $^5I_8 \rightarrow ^5F_2, ^5F_3$ в $HoFe_3(BO_3)_4$ были измерены при температуре 2 К в функции от магнитного поля 0 - 65 кОе направленного вдоль осей a и c в работе [20] и было обнаружено, что в возбуждённых состояниях иона Ho происходят деформации локального окружения иона Ho в функции от магнитного поля.

ГЛАВА 2. Методы и техника измерения

2.1 Установка для измерения поглощения

Принципиальная схема установки, которая использовалась в исследовании спектров поглощения, представлена на рисунке 2.1. Источником света (1 на Рисунке 2.1) служит галогенная лампа КГМ 12-100. Световой поток от источника света фокусируется конденсором на образец (2), помещенный в проточный криостат (3) с кварцевыми окнами.

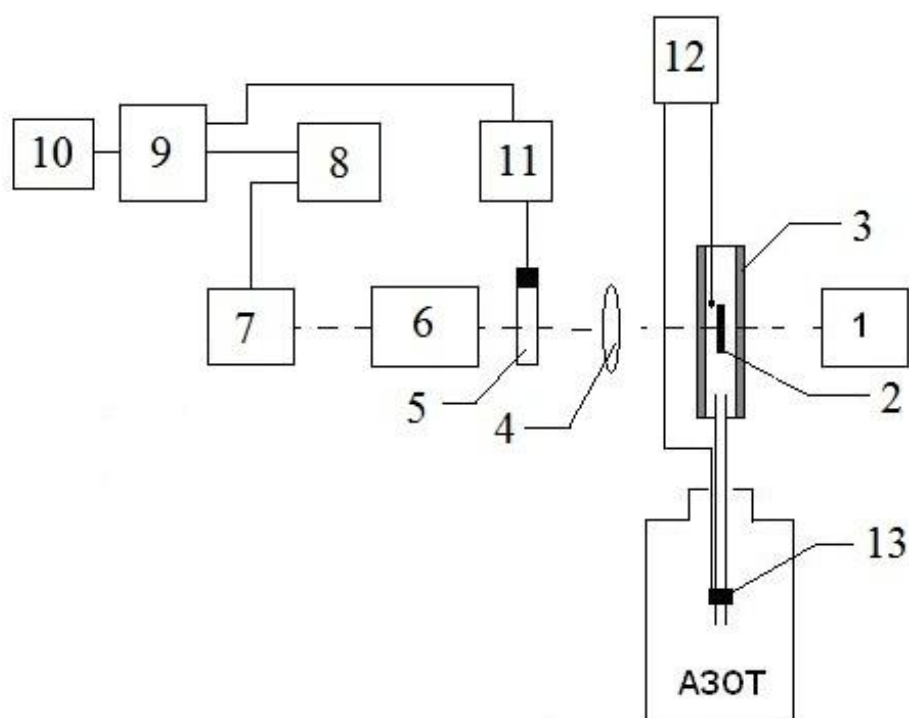


Рисунок 2.1 - Блок-схема установки для измерения поглощения

1. Источник света
2. Образец
3. Криостат
4. Линза
5. Модулятор
6. Монохроматор
7. Фотоприемник
8. Селективный усилитель
9. Синхронный детектор
10. Компьютер

11. Звуковой генератор
12. Регулятор температуры
13. Нагреватель

При измерении оптического поглощения образец в криостате размещается так, чтобы перекрывалась только половина светового потока. Изображение образца с помощью линзы (4) фокусируется на нижнюю половину щели монохроматора (поток I). При этом на верхнюю половину приходит свет прошедший мимо образца (I_0). Перед щелью расположен модулятор (5) (обтюратор), колеблющийся с частотой напряжения, подаваемого от генератора (70-80 Гц). Схема обтюратора представлена на рисунке 2.2. Колеблющийся обтюратор попеременно открывает верхнюю и нижнюю части щели монохроматора.

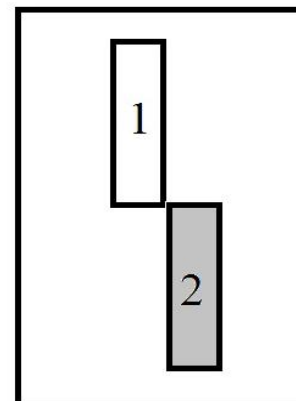


Рисунок 2.2 - Схема обтюратора. Световой поток: 1- без образца (I_0) 2 - с образцом (I)

Из монохроматора световые потоки I и I_0 попадают на ФЭУ. Логарифмический усилитель преобразует фототоки на выходе фотоумножителя в напряжения, пропорциональные логарифмам интенсивности световых потоков. В результате переменное напряжение на выходе логарифматора

$$\Delta U \sim \log I_0 - \log I = \log \frac{I_0}{I} = kd \quad (2.1)$$

оказывается пропорциональным коэффициенту поглощения образца k (d – толщина образца). Напряжение с выхода логарифматора подаётся на селективный усилитель (8 на Рисунке 2.1) с синхронным детектором (9), который синхронизирован с генератором (11), управляющим обтюратором.

В качестве фотоприёмника (7) используется ФЭУ-62 или ФЭУ-39 (область спектральной чувствительности 250-1200 nm). Охлаждение образца происходит с помощью продувки паров жидкого азота. Блок регулировки температуры (12) изменяет ток на нагревательном элементе (13), помещенном в сосуд Дьюара с жидким азотом, согласно данным, полученным с датчика температуры, размещённого около образца.

2.2 Установка для измерения магнитного кругового дихризма

МКД спектры измерялись на базе монохроматоров МДР-2 и ДФС-8 методом модуляции поляризации света с помощью пьезомодулятора от правой до левой круговой поляризации. Оптическая схема для измерения спектров МКД представлена на рисунке 2.3. В качестве модулятора (7 на Рисунке 2.3) используется пьезомодулятор, который

представляет собой пластину из плавного кварца и приклеенный к нему пьезокерамический элемент. Пьезомодулятор входит в состав автогенератора, частота которого определяется собственной частотой пьезомодулятора (около 26 кГц). Амплитуда колебаний устанавливается такой, чтобы в максимуме напряжения на модуляторе поляризация из линейной превращалась в круговую. И наоборот, круговые поляризации, прошедшие через пьезомодулятор (7), превращаются в линейные под углом 90° друг к другу. Если измеряемый образец обладает круговым дихроизмом, то световой поток, прошедший через анализатор, состоящий из модулятора (7) и поляризатора (8), будет промодулирован пропорционально величине кругового дихроизма. Далее происходит селективное детектирование переменной составляющей сигнала. Селективный усилитель, который используется при измерении МКД, не только усиливает сигнал на частоте модуляции, но и, что не менее важно, глушит сигналы на других частотах. Благодаря этому, при детектировании происходит регистрация МКД.

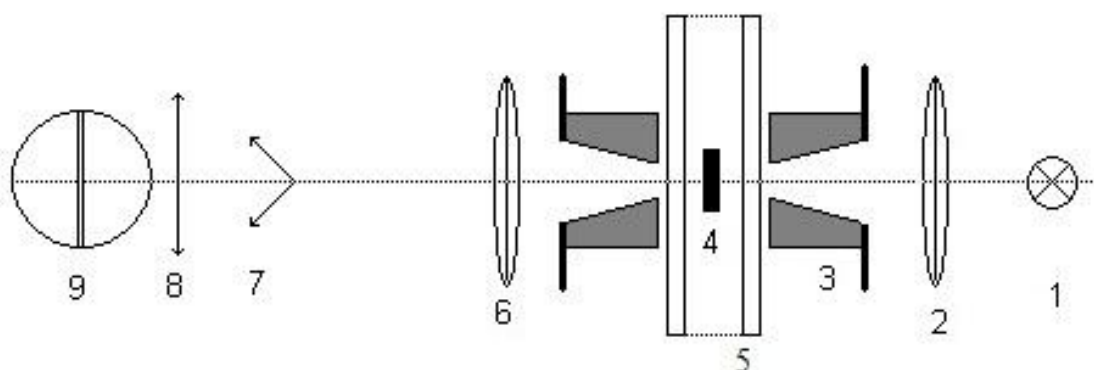


Рисунок 2.3 - Оптическая схема измерения спектров МКД

- 1 – источник света
- 2 – конденсор
- 3 – электромагнит
- 4 – образец
- 5 – проточный криостат
- 6 – линза
- 7 – пьезомодулятор
- 8 – поляризатор
- 9 – входная щель монохроматора

При измерении спектров дихроизма, поток, прошедший через образец: $I = I_0 e^{-\alpha}$. Модуляция этого потока вследствие кругового дихроизма: $\Delta I = I_0 e^{-\alpha} \Delta\alpha = I \Delta\alpha$. Тогда :

$$\Delta\alpha = \Delta I / I, \quad (2.2)$$

т. е. круговой дихроизм равен коэффициенту модуляции светового потока.

Электрическая блок-схема установки представлена на рисунке 2.4. В точке *A* (Рисунок 2.4) происходит разделение сигнала с ФЭУ на постоянную и переменную составляющие. Отрицательная обратная связь в питании ФЭУ по постоянной составляющей на аноде ФЭУ делает эту постоянную составляющую независимой от длины волны света. Поэтому, измеряемая величина переменного сигнала пропорциональна $\Delta\alpha$ и даёт спектр кругового дихроизма. В каждой точке по спектру измеряется дихроизм в поле (+H) и (-H). Полу разность этих дихроизмов равна магнитному круговому дихроизму, а полу сумма - естественному круговому дихроизму.

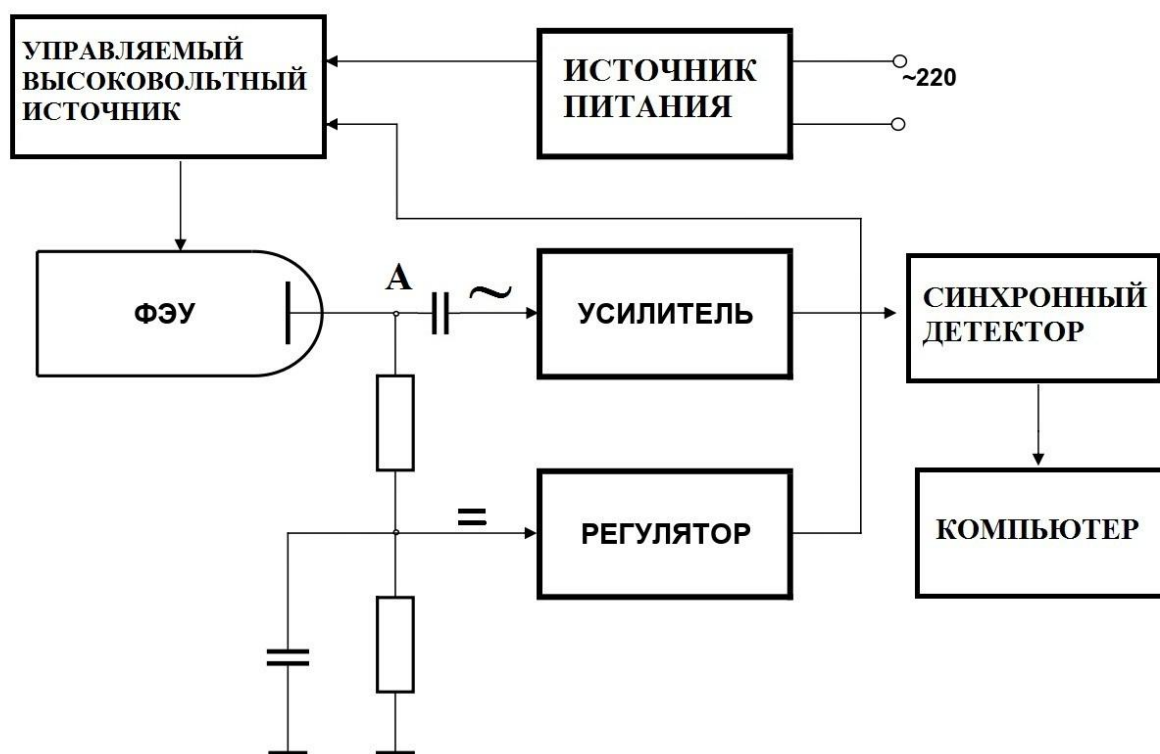


Рисунок 2.4 - Схема измерения кругового дихроизма

2.3. Измерительная техника и образцы

Все измерения были проведены в институте физики им. Л.В. Киренского. Исследование свойств $f-f$ переходов ионов Er^{3+} и Ho^{3+} проводилось в спектральном диапазоне 300-1100 nm. Спектры поглощения и МКД получены на базе монохроматора

МДР-2 с дифракционной решёткой 600 и 1200 штрихов/мм. Спектральная ширина щели была, соответственно 0.4 nm и 0.2 nm. В некоторых случаях спектры измерялись, с использованием монохроматора ДФС-8. Спектральная ширина щели в данном варианте составляла 0.02 nm. В интервале 6000–7000 cm^{-1} спектры получены на спектрофотометре SHIMADZU UV-3600. Спектральное разрешение составляло $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$. Температура при всех измерениях поддерживалась с точностью $\sim \pm 1 \text{ K}$.

Для измерения были изготовлены образцы в виде плоскопараллельных полированных пластинок толщиной 0.2 мм для ферроборатов и 0.3 для алюмоборатов, ориентированных перпендикулярно и параллельно кристаллографической оси третьего порядка. Спектры поглощения были измерены при распространении света нормально оси C_3 кристалла для направлений вектора E световой волны, параллельного (π -спектр) и перпендикулярного (σ -спектр) оси C_3 кристалла, а также при распространении света вдоль оси C_3 (α -спектр) (см. Рисунок 2.5). Для поляризации света использовалась призма Глана. Точное положение поляризации света параллельно основной оси кристалла (π и σ поляризации) определялось по минимуму пропускания света образцом в скрещенных поляризаторах.

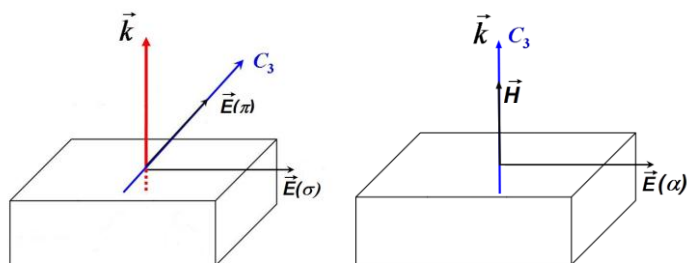


Рисунок 2.5 - Схемы поляризационных измерений

При магнитооптических измерениях (Рисунок 2.5) срез кристалла выбран так, чтобы свет распространялся вдоль оси C_3 кристалла (α поляризация). Магнитное поле также было направлено вдоль оси C_3 . Благодаря этому не накладывается естественное двупреломление и МКД можно наблюдать в чистом виде. Чувствительность измерения МКД составляла 10^{-4} . Криостат расположен между катушками электромагнита, магнитное поле в магнитооптических измерениях составляло 5 kOe.

3.1 Основные представления теории Джадда-Офельта, описывающей запрещённые по чётности f - f переходы

Идея Ван Флека о разрешении электронных переходов по чётности была развита Джаддом и Офельтом и их последователями [21-26]. Сила запрещённого по чётности электродипольного перехода для поляризации α между состояниями i и f равна

$$|D_{\alpha}^{if}|^2 = \left[\sum_k \frac{\langle i | D_{\alpha} | k \rangle \langle k | V | f \rangle}{E_f - E_k} + \sum_k \frac{\langle k | D_{\alpha} | f \rangle \langle k | V | i \rangle}{E_i - E_k} \right]^2 \quad (3.1)$$

Здесь V – оператор кристаллического поля, а состояния k имеют чётность, противоположную чётности состояний i и f . Первое упрощающее предположение в теории Джадда-Офельта (Д-О) состоит в том, что энергии E_k считаются независимыми от k , т.е. все примешиваемые состояния вырождены [21, 22, 27]. Тогда разности $E_f - E_k$ и $E_i - E_k$ выносятся за знаки сумм, а оставшиеся суммы представляют собой матричные элементы произведения операторов $(D_{\alpha}V)$ между состояниями i и f . Операторы D и V выражаются затем через сферические тензоры. В разложении кристаллического поля V учитываются только нечётные гармоники, так как только они могут перемешивать состояния с различной чётностью. Предполагается также, что $E_f - E_k = E_i - E_k$.

Второе упрощающее предположение в теории Д-О состоит в том, что компоненты расщепления основного состояния в кристаллическом поле заселены одинаково, и поэтому суммирование интенсивностей переходов по шарковским компонентам основного состояния эквивалентно суммированию по магнитному квантовому числу M_i . Отсюда следует, что теория Д-О как правило не может быть применена и действительно не применяется к $3d$ -соединениям, в которых расщепление в кристаллическом поле велико, в отличие от $4f$ -соединений. Одновременно с суммированием по M_i производится суммирование по поляризациям. В результате окончательно получается [27]:

$$|D_{if}|^2 = e^2 [3(2J_i + 1)]^{-1} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle J_i \| U^{(\lambda)} \| J_f \rangle^2 \equiv e^2 [3(2J_i + 1)]^{-1} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \Gamma_{\lambda}^2, \quad (3.2)$$

где
$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{p,t} |A_{tp}|^2 \Sigma^2(t, \lambda) \cdot (2t + 1)^{-1}, \quad (3.3)$$

A_{fp} – коэффициенты разложения кристаллического поля V на сферические тензоры ранга t , $\Sigma^2(t, \lambda)$ – величина, пропорциональная силе разрешённого перехода $i(f) \rightarrow k$. Для $f-f$ переходов $\lambda = 2, 4, 6$.

По определению, сила перехода $s_{IF} = \frac{1}{e^2} \sum_{if} |\bar{D}_{if}|^2$, где $i \in I$, $f \in F$ и \bar{D}_{if} – матричный

элемент электрического дипольного момента. Тогда из (3.2) и (3.3) получается:

$$s_{IF} = \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \Gamma_{\lambda}^2(I, F) \quad (3.4)$$

Оператор U генетически происходит от составного оператора (DV) , и его приведённые матричные элементы Γ_{λ} зависят только от типа перехода и рассчитываются теоретически (см. например, [28, 29]). После этого оказывается, что интенсивности всех $f-f$ переходов (в одном f -ионе) зависят всего от трёх параметров Ω_{λ} , которые в принципе тоже могут быть рассчитаны теоретически. Однако такие расчёты большей частью дают величины, сильно отличающиеся от экспериментальных. Поэтому Ω_{λ} считают феноменологическими параметрами и находят их из эксперимента.

Под кристаллическим полем с одинаковым успехом можно подразумевать как нечётные компоненты статического поля, так и нечётную часть вибронного гамильтониана ΔV (с точки зрения теории Д-О они эквивалентны и вносят аддитивный вклад в параметры Ω_{λ}).

Критерием применимости теории Д-О является тот факт, что параметры Ω_{λ} , определяемые из любых трёх $f-f$ переходов, одинаковы (в пределах экспериментальной погрешности). Несмотря на перечисленные допущения при выводе (3.4) теория оказывается пригодной в большинстве случаев. Из изложенного выше ясно, что такое возможно, если природа разрешения всех $f-f$ переходов в данном веществе одинакова. Как только это условие нарушается, теория Д-О в изложенном виде перестаёт работать. С такой ситуацией столкнулись, обнаружив “сверхчувствительные переходы” [23], интенсивность которых, в отличие от большинства $f-f$ переходов, сильно зависит от лигандного окружения. Оказалось, что это переходы, для которых преобладающим является приведённый матричный элемент Γ_2 [27].

3.2 Вероятности $f-f$ переходов, параметры Джадда-Офельта, люминесцентные коэффициенты ветвления и радиационные времена жизни мультиплетов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$

На рисунке 3.1 представлены спектры поглощения (десятичный коэффициент поглощения) кристалла, измеренные при комнатной температуре в диапазоне от 6000 до 23000 cm^{-1} . Спектры состоят из широких полос, обусловленных $d-d$ переходами в ионах железа (${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ и ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ в обозначениях кубического кристаллического поля), и из узких полос $f-f$ поглощения. При $E \sim 22900 \text{ cm}^{-1}$ имеет место сравнительно сильный $d-d$ переход ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1 {}^4E$ [30] (При толщине образца, использованного в данном эксперименте, его было невозможно наблюдать). Далее, при $E \sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ начинается сильное поглощение, обусловленное переходами с переносом заряда между ионами Fe^{3+} (Переходы Мота-Хаббарда) [30]. Полосы $d-d$ поглощения были аппроксимированы Гауссовыми кривыми и вычтены из полных спектров. В результате были получены спектры $f-f$ полос поглощения, представленные на рисунках 3.1 (вставка) – 3.4. Идентификация полос поглощения осуществлена на основании работы Каминского [29].

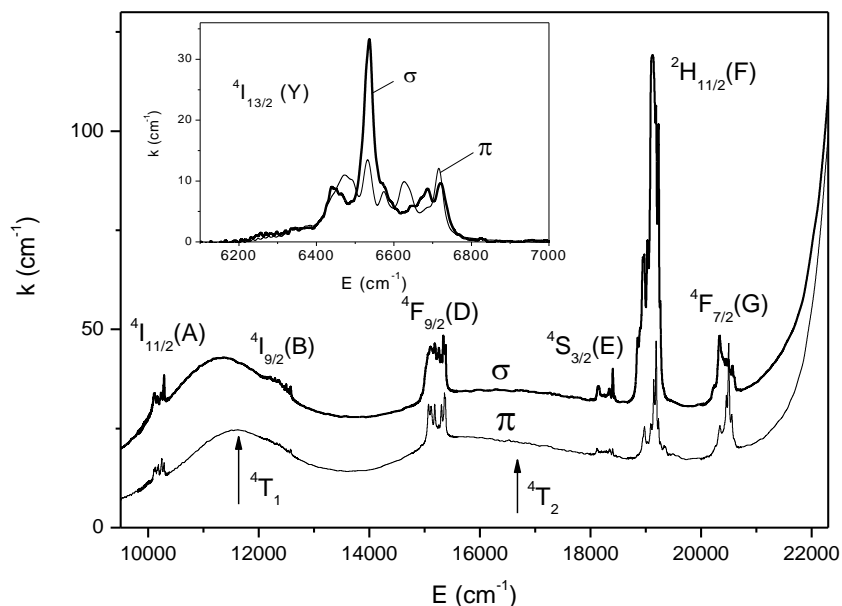


Рисунок 3.1 -

Поляризованные спектры поглощения кристалла $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре

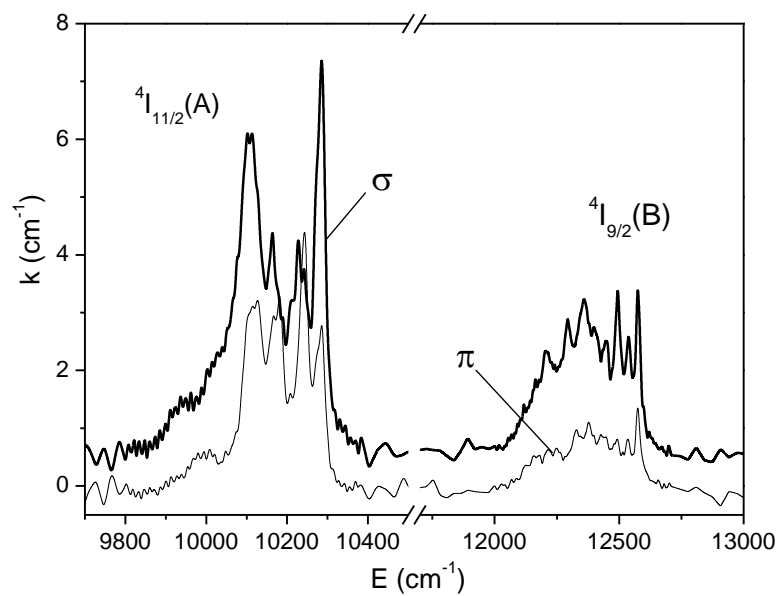


Рисунок 3.2 -

Поляризованные спектры поглощения $f-f$ переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$ в ионе Er^{3+}

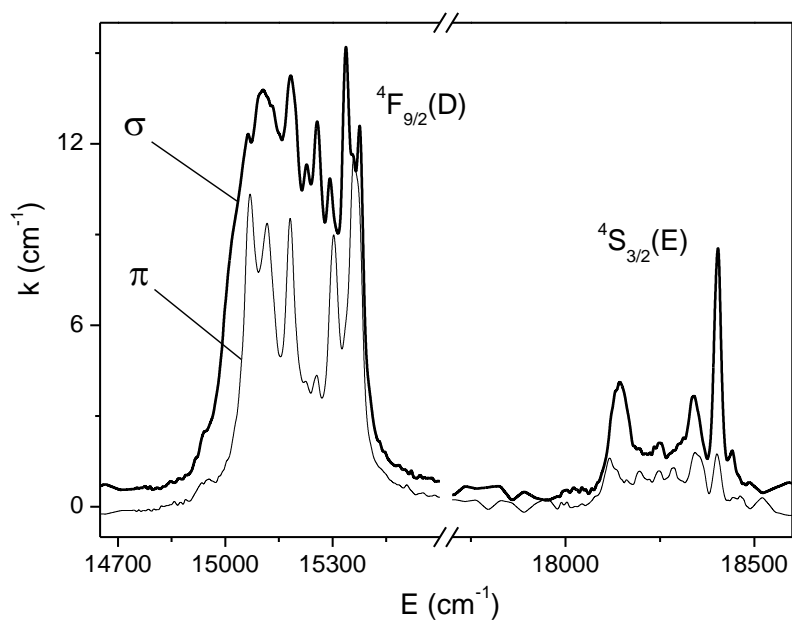


Рисунок 3.3 -

Поляризованные спектры поглощения $f-f$ переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$ в ионе Er^{3+}

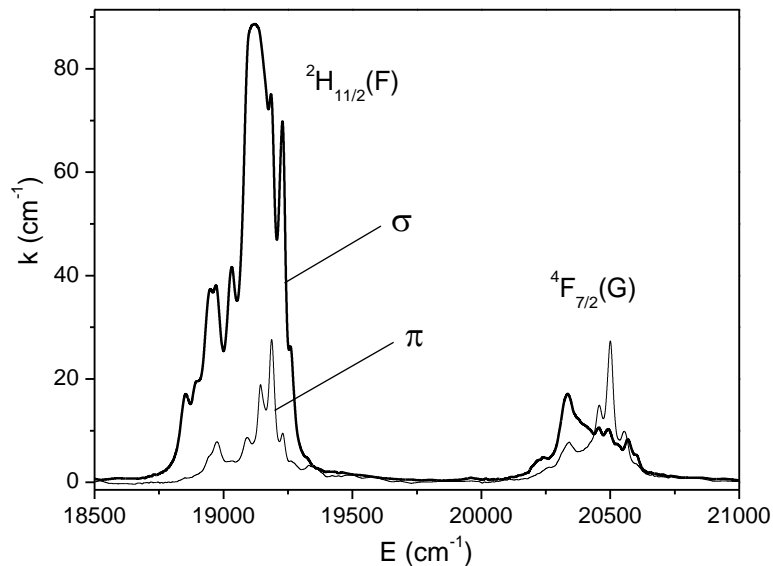


Рисунок 3.4 -

Поляризованные спектры поглощения $f-f$ переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, ${}^4F_{7/2}$ в ионе Er^{3+}

Интенсивности $f-f$ полос поглощения в π и σ поляризациях определены как интегралы $I = \int \frac{k(E)}{C} dE$ по полосам, где C – это молярная концентрация иона эрбия в mol/l: $C=8.34$ mol/l, а E – энергия кванта света в cm^{-1} . Результаты представлены в таблице 3.1. Интенсивности переходов были усреднены по поляризациям в соответствии с обычным для одноосных кристаллов соотношением: $I = (2I_{\sigma} + I_{\pi})/3$. Силы осцилляторов (Таблица 3.1) переходов $I \rightarrow F$ между J -мультиплетами были вычислены по формуле [31]:

$$f_{IF} = 4.318 \cdot 10^{-9} \frac{3n}{(n)^2 + 2} I_{IF}, \quad (3.5)$$

где n – показатель преломления.

Таблица 3.1 - Γ_{λ}^2 - коэффициенты в уравнении Д-О (3.4), k_{IF} – средние волновые числа полос поглощения, I_{IF} – интегральные интенсивности полос поглощения, f_{IF} – силы осцилляторов переходов, s_{IF} – силы переходов

	Возбужденное состояние	Γ_2^2	Γ_4^2	Γ_6^2	k_{IF} (cm^{-1})	I_{IF} ($\text{cm}^{-2}\text{mol}^{-1}$)		f_{IF} (10^{-7})	s_{IF} (10^{-20}cm^2)		
						π	σ		Эксперимент	Расчет.	$\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ эсп. [6]
Y	$^4I_{13/2}$	0.0195	0.1173	1.4316	6570	358	417	17.16	3.85	3.563	4.57
A	$^4I_{11/2}$	0.0282	0.0003	0.3953	10160	74	128	4.75	0.69	1.084	1.15
B	$^4I_{9/2}$	0	0.1732	0.0099	12375	41	102	3.52	0.419	0.349	0.54
D	$^4F_{9/2}$	0	0.5354	0.4619	15195	333	564	21.03	2.04	2.043	2.39
E	$^4S_{3/2}$	0	0	0.2211	18290	46	87	3.16	0.255	0.495	0.374
F	$^2H_{11/2}$	0.7125	0.4123	0.0925	19140	444	2491	78.11	6.02	6.012	5.65
G	$^4F_{7/2}$	0	0.1468	0.6266	20430	424	438	18.71	1.35	1.679	1.62

Показатель преломления n был определен из интерференционной модуляции потока, прошедшего через образец. (Рисунок 3.5, вставка). Условие усиления света за счёт интерференции с лучом, отражённым от двух границ, имеет вид: $2d = m\lambda/n$ или:

$$m = 2nd/\lambda. \quad (3.6)$$

Здесь d – толщина образца, λ – длина волны света в вакууме, n – показатель преломления кристалла, m – целое число. Если число m велико, то: $\Delta m = 2nd\Delta\lambda/\lambda^2$ где $\Delta\lambda$ – расстояние между интерференционными максимумами, соответствующее изменению их номера Δm . Тогда

$$n = \frac{\lambda^2 \Delta m}{2d \Delta \lambda}. \quad (3.7)$$

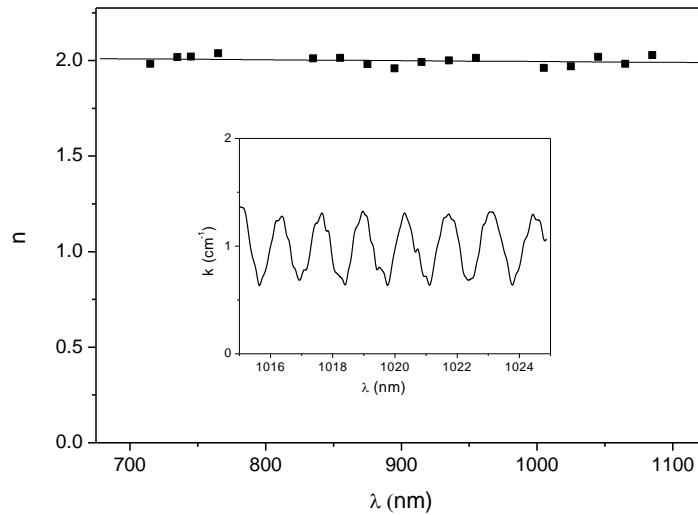


Рисунок 3.5 - Показатель преломления $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Вставка – интерференционная модуляция потока, прошедшего через образец

Результаты измерений показаны на рисунке 3.5. При длинах волн $\lambda < 700$ nm модуляция потока становится неразличимой. Показатель преломления определялся при σ поляризации. Точность этого метода не достаточна, чтобы надёжно различить показатель преломления при двух поляризациях. Однако можно надёжно определить величину двупреломления Δn из интерференции обыкновенного и необыкновенного лучей. Образец, вырезанный параллельно оси C_3 кристалла, был помещён между двумя поляризаторами с одинаковой ориентацией плоскости поляризации так, что плоскость поляризации была под углом 45° к оси C_3 кристалла. Результат интерференции обыкновенного и необыкновенного лучей показан на рисунке 3.6. Величина двупреломления находится из расстояния между соседними максимумами (или минимумами) $\Delta\lambda$ по формуле [30]:

$$\Delta n = \lambda^2 / d\Delta\lambda . \quad (3.8)$$

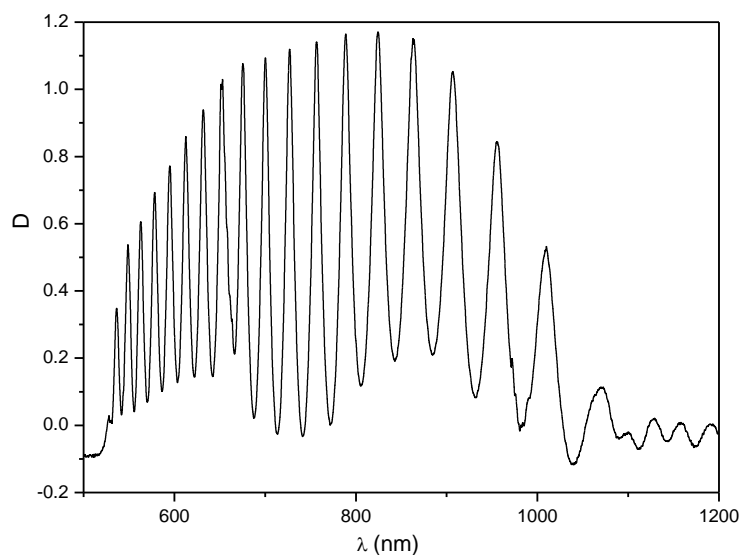


Рисунок 3.6 - Модуляция потока, прошедшего через образец (в единицах оптической плотности), вследствие интерференции обыкновенного и необыкновенного лучей

Найденная таким образом зависимость двупреломления от длины волны представлена на рисунке 3.7. На основании полученных данных можно считать, что во всём исследованном спектральном диапазоне показатель преломления равен 2.0 с погрешностью не более ± 0.13 . Это даёт погрешность $\pm 2\%$ при определении сил осцилляторов по формуле (3.5).

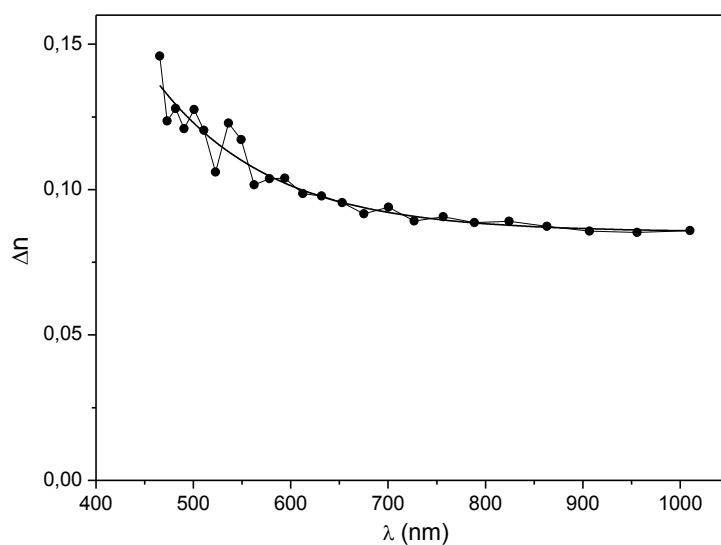


Рисунок 3.7 - Двупреломление кристалла $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Силы осцилляторов переходов представлены в таблице 3.1. Сила перехода и сила осциллятора связаны соотношением [32]:

$$s_{IF} = \frac{3hg_I}{8\pi^2 mck_{IF}} f_{IF}, \quad (3.9)$$

Где g_I – степень вырождения исходного состояния, k_{IF} – среднее волновое число полосы поглощения. Экспериментально найденные силы f - f переходов даны в таблице 3.1. Там же приведены силы переходов в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Наибольшее различие у полос Y, B и E. В таблице 3.2 представлены суммы сил семи f - f переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и параметры решётки, влияющие на интенсивности f - f переходов: расстояние Er-O и угол между основаниями треугольной призмы ионов кислорода, отсчитываемый от цетросимметричного состояния призмы. Максимальное значение этого угла 60° , т. е. нецентросимметричность близка к максимальной. Из таблицы 3.2 видно, что интенсивность f - f переходов коррелирует с расстоянием Er-O (меньше расстояние – больше интенсивность).

Таблица 3.2 - Σs – сумма сил семи переходов, Er-O – расстояние между ионами эрбия и ближайшими ионами кислорода, α – угол между основаниями треугольной призмы ионов кислорода, отсчитываемый от цетросимметричного состояния призмы

	Σs (10^{-20} cm^2)	Er-O (Å)	α (угол)
$\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$	14.6	2.380 (3)	47
$\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$	16.3	2.318 (2)	44

Уравнение (3.4) можно записать в векторной форме [33]:

$$\vec{\Omega} = (A^T A)^{-1} A^T \vec{s} \quad (3.10)$$

где: A – $3 \times q$ -мерная матрица коэффициентов $\Gamma_2^2(I, F)$, q – количество полос поглощения, s – измеренные силы переходов. Используя уравнение (3.10) находим параметры Д-О: $\Omega_2 = 7.056 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.886 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 2.238 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. С помощью этих параметров и уравнений (3.4) решаем обратную задачу, т. е. находим теоретические значения сил переходов (см. Таблицу 3.1). Среднеквадратичная ошибка теоретического описания сил переходов определяется равенством:

$$\delta = \left[\frac{q \sum \Delta s^2}{(q-p) \sum s^2} \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

Здесь q – количество полос поглощения, s – измеренные силы переходов, Δs – разности между измеренными и рассчитанными силами переходов, p – количество определяемых параметров (3 в нашем случае). С помощью таблицы 3.1 находим: $\delta \approx 11\%$.

В таблице 3.3 представлены параметры Д-О для целого ряда кристаллов, содержащих ионы Er^{3+} . Можно заметить, что параметры Ω сильно различаются для всех кристаллов. Даже идентичные по структуре кристаллы $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ имеют существенно разные параметры Ω . Из этого можно сделать вывод, что свойства f - f переходов очень чувствительны к локальному окружению $4f$ -ионов.

Таблица 3.3 - Параметры Д-О иона Er^{3+} в некоторых кристаллах

Кристалл	$\Omega_2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$	Лит. ссылка
$\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$	7.056	1.886	2.238	Наст. раб.
$\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$	4.64	3.03	2.12	[6]
$\text{Er:YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	8.38	1.61	1.50	[34]
Er:YAG	0.74	0.33	1.02	[35]
Er:YVO_4	13.45	2.33	1.67	[36]
Er:YAlO_3	0.95	0.58	0.55	[37]
Er:LiNbO_3	7.29	2.24	1.27	[38]

f - f переходы ионов Er^{3+} запрещены не только по чётности, но большинство из них и по полному моменту вследствие правила отбора $\Delta J = 0, \pm 1$. Однако, согласно теории Д-О, когда переходы разрешены по чётности благодаря нечётной компоненте кристаллического поля, они могут происходить при $\Delta J \leq \lambda$. В этом приближении все рассматриваемые f - f переходы в ионе Er^{3+} разрешены. Переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ наиболее интенсивен (Рисунок 3.1, Таблица 3.1). Действительно, это единственный переход (из рассматриваемых в данной работе) с большой величиной коэффициента Γ_2^2 (Таблица 3.1). Следовательно, актуален параметр Д-О Ω_2 . Это означает, что 1-я и 3-я сферические гармоники t ($t = \lambda \pm 1$ [27]) в разложении кристаллического поля принимают участие в разрешении упомянутого перехода по чётности, тогда как только более высокие гармоники активны в разрешении остальных переходов.

Равная заселённость всех компонент расщепления основного состояния в кристаллическом поле является одним из главных постулатов теории Д-О, но он часто не выполняется в редкоземельных ионах. В частности, расщепление основного состояния иона Er^{3+} в кристалле $\text{Er:YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ составляет 316 cm^{-1} (455 К) [39]. Т. е., упомянутый постулат не выполняется даже при комнатной температуре. Вторым источником погрешности описания интенсивности $f-f$ переходов теорией Д-О может быть различная температурная зависимость интенсивности переходов. Если интенсивности переходов изменяются с температурой пропорционально друг другу, то можно считать, что эффективные параметры Д-О меняются соответственно. Интенсивности $f-f$ переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при увеличении температуры от 90 до 270 К увеличиваются по-разному: от 1.1 до 1.6 раз (Рисунок 3.8), и не достигают максимума при комнатной температуре, что вносит дополнительную погрешность в анализ по теории Д-О.

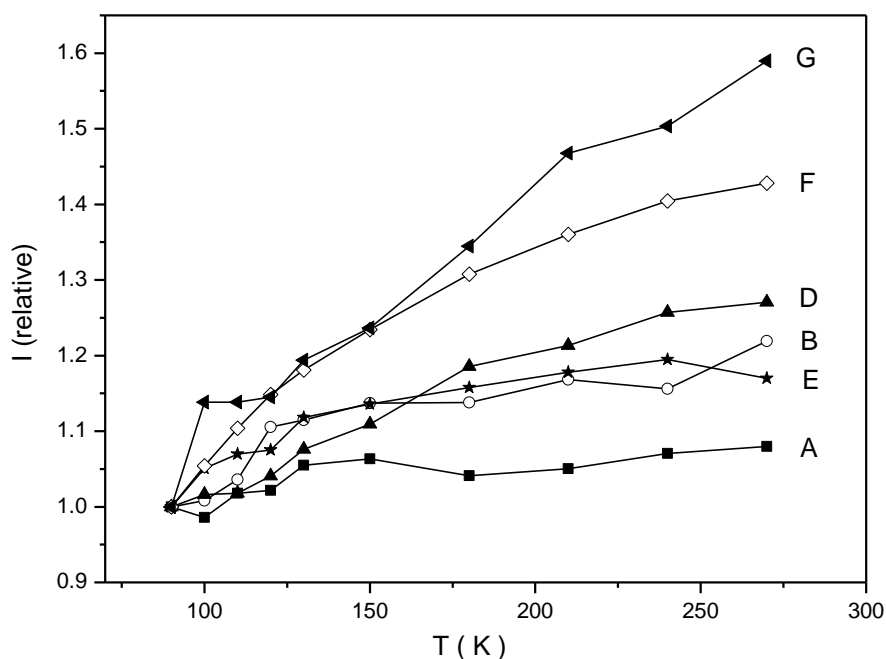


Рисунок 3.8 - Изменение интенсивностей $f-f$ переходов в σ поляризации с температурой

Зная параметры Ω_λ , с помощью уравнения (3.4) находим силы переходов между возбуждёнными состояниями (Таблица 3.4). Параметры Γ_λ^2 были взяты из работы [29].

Таблица 3.4 - Волновые числа (k_{IF}) и силы (s_{IF}) переходов, вероятности спонтанного излучения (A), люминесцентные коэффициенты ветвления (β) и времена жизни мультиплетов (τ)

Начальный уровень	Конечный уровень	k_{IF} (cm^{-1})	s_{IF} (10^{-20} cm^2)	A (s^{-1})	β (%)	τ (ms)
$^4I_{13/2}$ (Y)	$^4I_{15/2}$	6570	3.563	91.38	100.00	10.94
$^4I_{11/2}$ (A)	$^4I_{13/2}$	3590	2.987	14.58	10.84	7.43
	$^4I_{15/2}$	10160	1.084	119.99	89.16	
$^4I_{9/2}$ (B)	$^4I_{11/2}$	2215	0.433	0.59	0.48	8.03
	$^4I_{13/2}$	5805	1.626	40.27	32.33	
	$^4I_{15/2}$	12375	0.349	83.70	67.20	
$^4F_{9/2}$ (D)	$^4I_{9/2}$	2820	0.976	2.77	0.28	0.992
	$^4I_{11/2}$	5035	3.391	54.81	5.44	
	$^4I_{13/2}$	8625	0.520	42.26	4.19	
	$^4I_{15/2}$	15195	2.044	907.8	90.09	
$^4S_{3/2}$ (E)	$^4F_{9/2}$	3095	0.06	0.56	0.04	0.699
	$^4I_{9/2}$	5915	0.717	47.01	3.29	
	$^4I_{11/2}$	8130	0.173	29.48	2.06	
	$^4I_{13/2}$	11720	0.774	394.84	27.61	
	$^4I_{15/2}$	18290	0.495	958.39	67.01	
$^2H_{11/2}$ (F)	$^4S_{3/2}$	850	0.397	0.02	≤ 0.1	0.214
	$^4F_{9/2}$	3945	2.608	16.89	0.36	
	$^4I_{9/2}$	6765	2.23	72.85	1.56	
	$^4I_{11/2}$	8980	0.595	45.51	0.98	
	$^4I_{13/2}$	12570	0.395	82.88	1.78	
	$^4I_{15/2}$	19140	6.012	4448.13	95.32	
$^4F_{7/2}$ (G)	$^2H_{11/2}$	1290	0.863	0.29	0.01	0.358
	$^4S_{3/2}$	2140	0.012	0.02	≤ 0.1	
	$^4F_{9/2}$	5235	0.184	4.17	0.15	
	$^4I_{9/2}$	8055	1.252	103.58	3.71	
	$^4I_{11/2}$	10270	0.863	147.99	5.30	
	$^4I_{13/2}$	13860	0.636	268.02	9.60	
	$^4I_{15/2}$	20430	1.679	2266.36	81.22	

Вероятность спонтанного дипольного перехода между вырожденными уровнями в конденсированной среде даётся соотношением [40]:

$$A_{IF} = \frac{64\pi^4 e^2 k_{IF}^3 n(k_{IF})}{3hg_1} S_{IF}. \quad (3.12)$$

Здесь g_1 – вырождение исходного мультиплета, а $n(k_{IF})$ – показатель преломления на частоте перехода. Для нахождения величин k_{IF} для переходов между возбуждёнными уровнями были использованы наши экспериментальные данные (Таблица 3.1).

Возможность генерации стимулированного излучения для конкретного канала эмиссии характеризуется коэффициентом ветвления люминесценции мультиплета

$$\beta_{IF} = A_{IF} / \sum_F A_{IF} = A_{IF} \tau_I, \quad (3.13)$$

где τ_I – время жизни возбуждённого состояния. Вычисленные величины сил переходов, вероятностей спонтанного излучения, коэффициентов ветвления переходов и времена жизни состояний представлены в таблице 3.4. Наибольшие коэффициенты ветвления имеют переходы в основное состояние, однако есть переходы и между возбуждёнными состояниями с существенными (>10 %) коэффициентами ветвления: ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$; ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$; ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Экспериментально люминесценция не была обнаружена, по-видимому, из-за тушения люминесценции $d-d$ переходами в ионах железа.

3.3 Заключение

Измерены спектры поглощения в σ и π поляризациях $f-f$ переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4F_{7/2}$ в ионе Er^{3+} . Интерференционными методами измерены показатель преломления и двулучепреломление в зависимости от длины волны. Обнаружена корреляция между интенсивностью $f-f$ переходов и расстоянием Er-O в изоструктурных кристаллах $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Интенсивности переходов проанализированы в рамках теории Джадда-Офельта и получены следующие параметры теории: $\Omega_2 = 7.056 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 1.886 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_6 = 2.238 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$. С помощью этих параметров рассчитаны радиационные вероятности переходов, люминесцентные коэффициенты ветвления и радиационные времена жизни мультиплетов. Показано, что погрешность анализа спектров $f-f$ поглощения методом Д-О существенно зависит от различия температурных зависимостей интенсивности $f-f$ переходов.

ГЛАВА 4. Парамагнитная магнитооптическая активность f - f переходов в кристаллах $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

4.1. Магнитный круговой дихроизм. Общие представления

Магнитный круговой дихроизм (МКД) дублета в магнитном поле, направленном вдоль распространения света, определяется выражением:

$$\Delta k = k_{m+} \varphi(\omega, \omega_0 + \Delta\omega_0) - k_{m-} \varphi(\omega, \omega_0 - \Delta\omega_0) \quad (4.1)$$

Здесь k_{m+} и k_{m-} - амплитуды (+) и (-) поляризованных по кругу линий поглощения; φ являются функциями формы (+) и (-) поляризованных линий. Если Зеемановское расщепление $\Delta\omega_0$ намного меньше ширины линии, то:

$$\Delta k = k_m c \varphi(\omega, \omega_0) + k_m \Delta\omega_0 \partial \varphi(\omega, \omega_0) / \partial \omega_0 \quad (4.2)$$

где $k_m = k_{m+} + k_{m-}$ - амплитуда линии, не расщепленной магнитным полем и $c = (k_{m+} - k_{m-}) / k_m$. Первое слагаемое в (4.2) является парамагнитным МКД, а второе - диамагнитным МКД. Интеграл спектра МКД по мультиплету дает интегральный парамагнитный МКД мультиплета (интеграл от диамагнитной части, очевидно, равен нулю). Интегральная парамагнитная магнитооптическая активность (МОА) переходов между J -мультиплетами описывается соотношением:

$$c = \frac{\langle \Delta k(\omega) \rangle_0}{\langle k(\omega) \rangle_0} = C \frac{\mu_B H}{k_B (T - T_c)}, \quad (4.3)$$

где k - коэффициент поглощения; Δk - магнитный круговой дихроизм (МКД), k_B - постоянная Больцмана, T_c - постоянная Кюри-Вейсса. В (4.3) предположено, что, согласно Ван-Флеку и Хэббу [41] парамагнитная МОА пропорциональна парамагнитной восприимчивости, которая, в свою очередь, чаще всего следует закону Кюри-Вейсса. При этих условиях параметр «С», характеризующий МОА, не должен зависеть от температуры.

4.2. Температурные зависимости парамагнитной магнитооптической активности f - f переходов в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Спектры МКД и поглощения измерены для переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$; ${}^4I_{9/2}$; ${}^4F_{9/2}$; ${}^4S_{3/2}$; ${}^2H_{11/2}$; ${}^4F_{7/2}$, в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и для переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$; ${}^4I_{9/2}$; ${}^4F_{9/2}$; ${}^4S_{3/2}$; ${}^2H_{11/2}$; ${}^4F_{7/2}$;

${}^4F_{5/2}+{}^4F_{3/2}$; ${}^2G_{9/2}$; ${}^4G_{11/2}$; ${}^4G_{9/2}+{}^2K_{15/2}+{}^2G_{7/2}$ в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в диапазоне температур от 90 до 293 К (Рисунки 4.1-4.4). Свет при этих измерениях распространялся вдоль оси C_3 (α -спектр). Полосы $d-d$ поглощения были аппроксимированы Гауссовыми кривыми и вычтены из полных спектров для дальнейшей обработки аналогично тому, как это было проделано в параграфе 3.3.

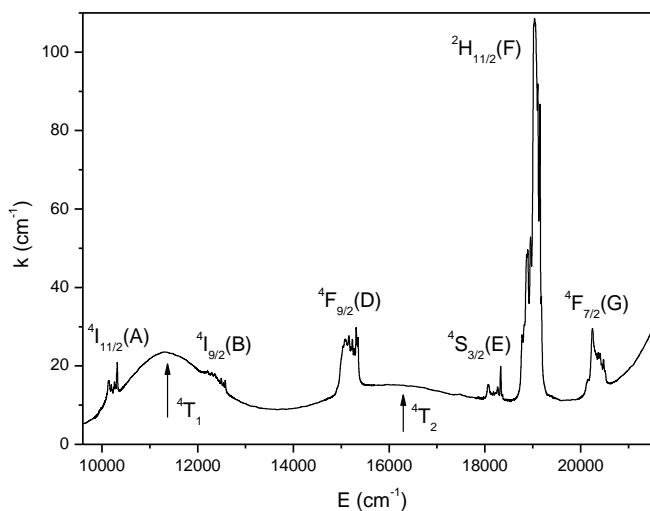


Рисунок 4.1 - α -спектр поглощения $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре

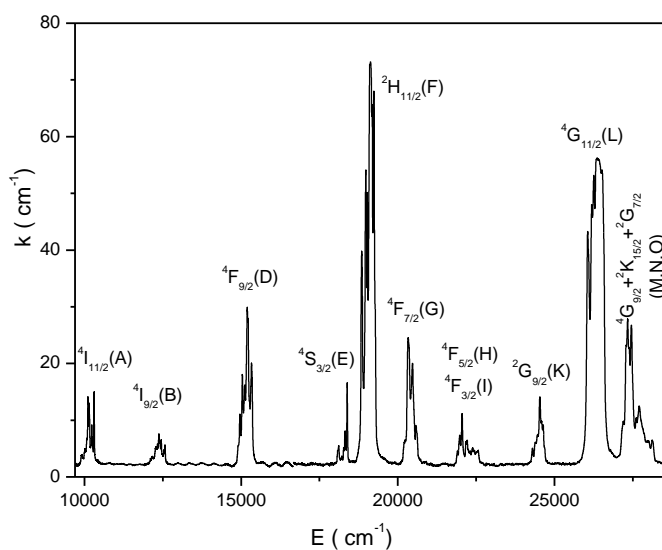
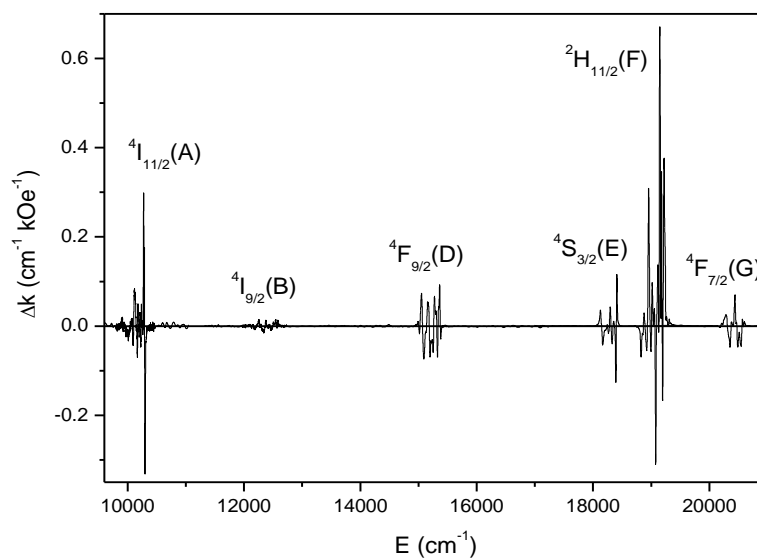


Рисунок 4.2 - α -спектр поглощения $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре



Рисунки 4.3 - Спектр МКД f - f переходов $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре

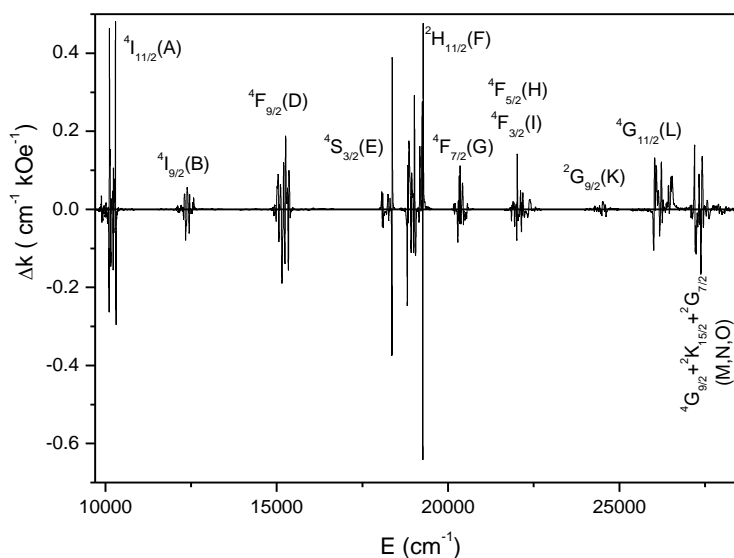


Рисунок 4.4 - Спектр МКД f - f переходов $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре

Нулевые моменты полос поглощения (Рисунки 4.5-4.7) и МКД, присутствующие в (4.3), и их температурные зависимости были найдены из экспериментальных спектров МКД и α -спектров поглощения кристаллов и на основании этих данных и формулы 4.3 были рассчитаны параметры «с».

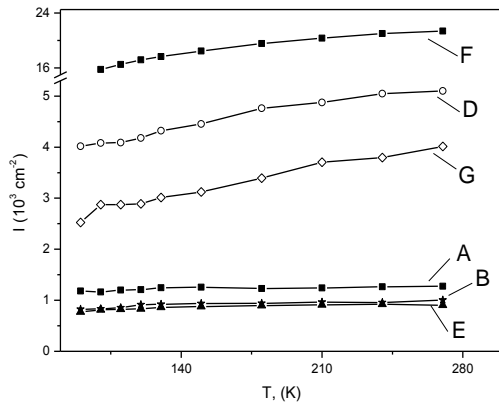


Рисунок 4.5 - Интенсивность (I) поглощения $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)$

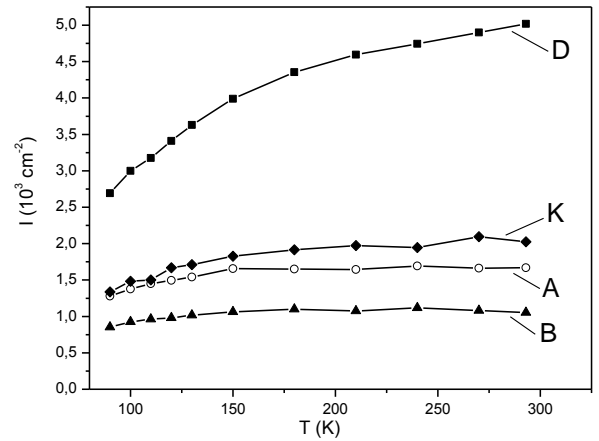


Рисунок 4.6 - Интенсивность (I) поглощения $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)$

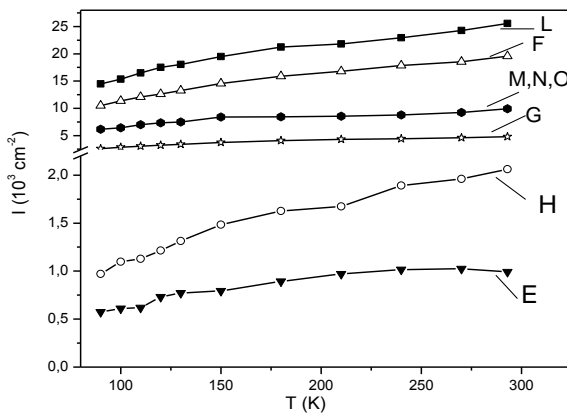


Рисунок 4.7 - Интенсивность (I) поглощения $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)$

Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости кристаллов $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)$ существенно отклоняется от закона Кюри-Вейсса в исследованном диапазоне температур [42, 16, 1]. В этом случае должно быть написано

$$c = C\chi(T), \quad (4.4)$$

где $\chi(T)$ - парамагнитная восприимчивость в направлении оси C_3 . При высоких температурах парамагнитные восприимчивости кристаллов следуют закону Кюри-Вейсса, и при этих температурах уравнения (4.3) и (4.4) должны совпадать. Принимая это во внимание и вводя поправку в соответствии с реальной зависимостью $\chi(T)$, был найден параметр « C » МОА f - f переходов при всех температурах из экспериментальных температурных зависимостей параметра « c » (Рисунки 4.8-4.14).

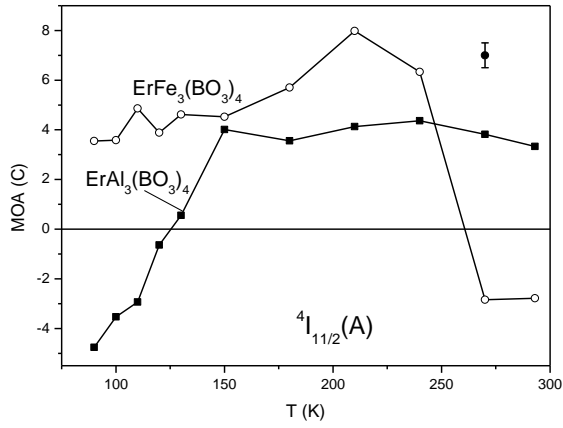


Рисунок 4.8

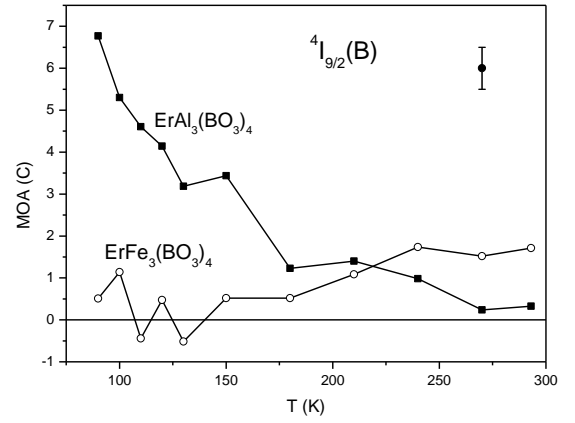


Рисунок 4.9

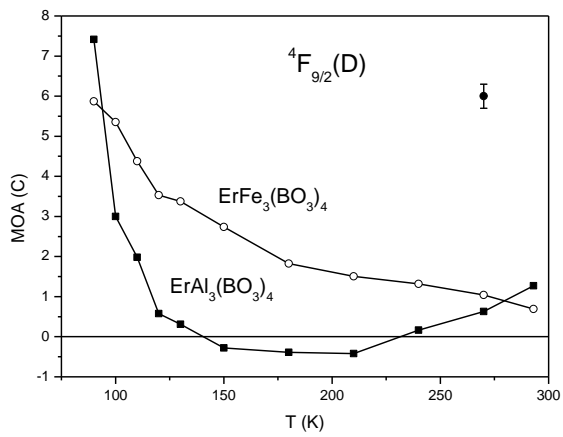


Рисунок 4.10

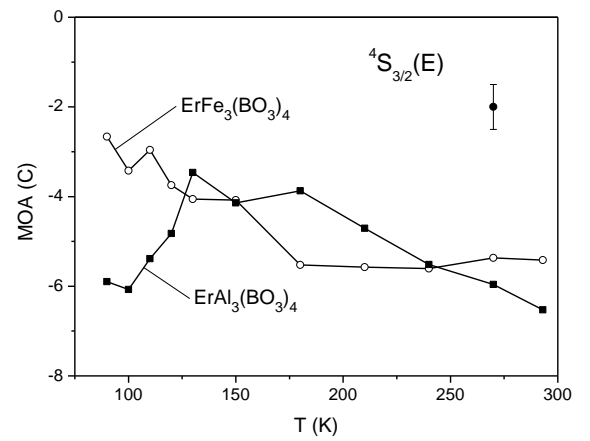


Рисунок 4.11

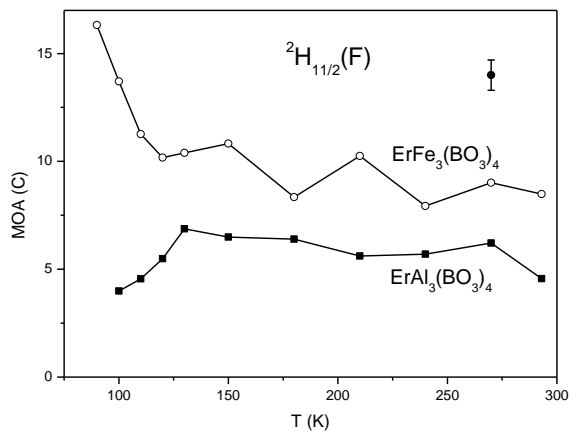


Рисунок 4.12

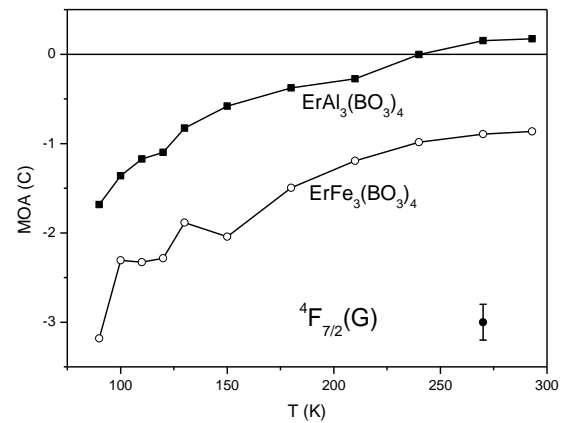


Рисунок 4.13

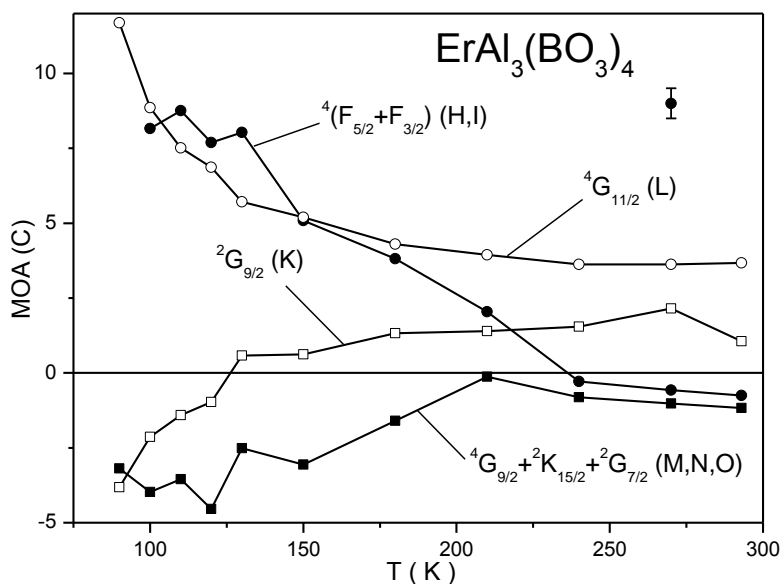


Рисунок 4.14

Рисунки 4.8-4.14 - Парамагнитная магнитооптическая активность (C) $f-f$ переходов в кристаллах $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$

4.3. Температурные зависимости парамагнитной магнитооптической активности $f-f$ переходов в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Спектры МКД и поглощения измерены для переходов $^5I_8 \rightarrow ^5F_5; ^5S_2 + ^5F_4; ^5F_3; ^5F_2; ^3K_8$ в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и для переходов $^5I_8 \rightarrow ^5I_5; ^5F_5; ^5S_2 + ^5F_4; ^5F_3; ^5F_2; ^3K_8; ^5G_6 + ^5F_1; ^5G_5$ в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в диапазоне температур от 90 до 293 К (Рисунки 4.15-4.18).

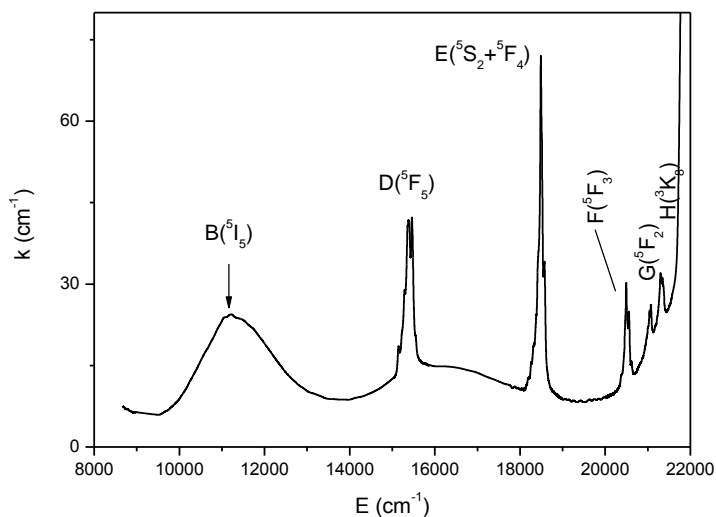


Рисунок 4.15 - α -спектр поглощения кристалла $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре

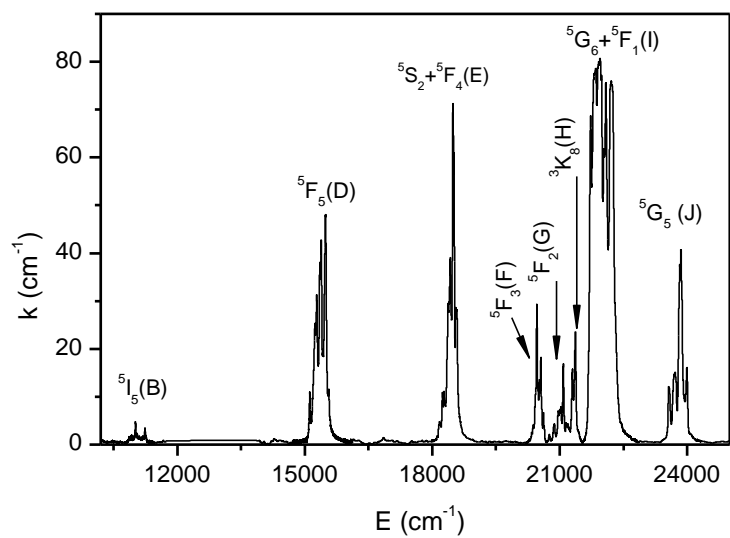


Рисунок 4.16 - α -спектр поглощения кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре

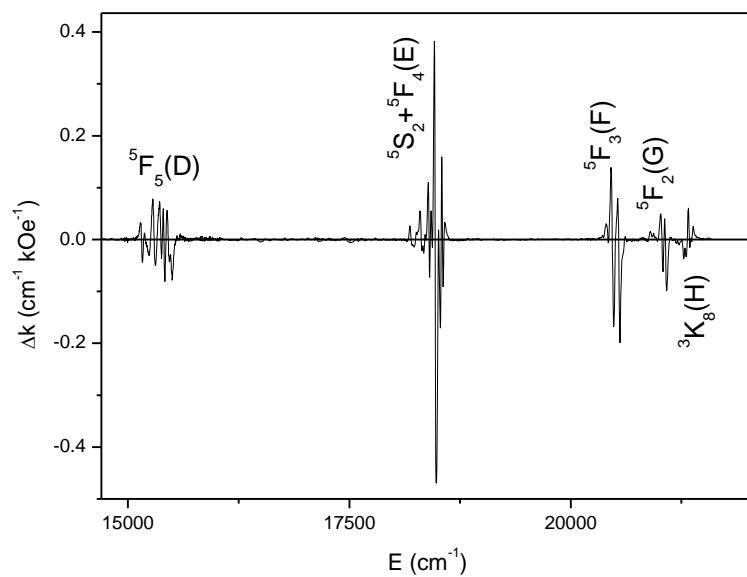


Рисунок 4.17 - Спектр МКД f - f переходов $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре

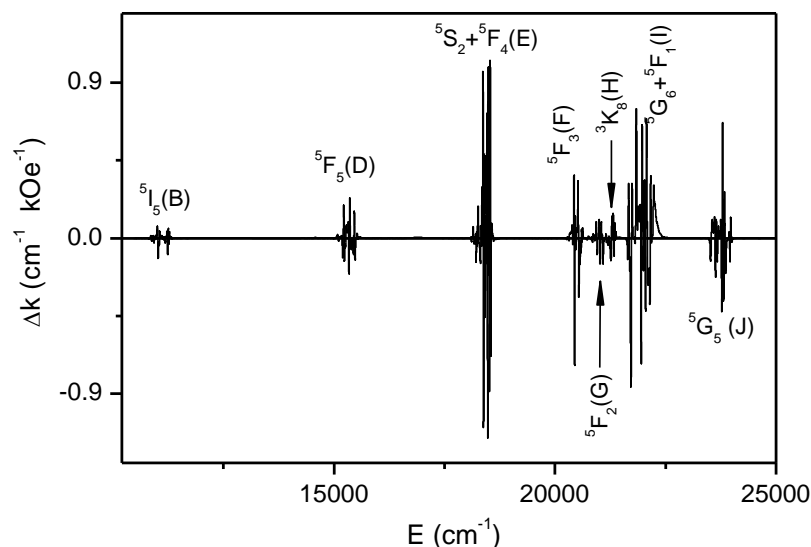


Рисунок 4.18 - Спектр МКД $f-f$ переходов в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре

Температурные зависимости нулевых моментов полос поглощения $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)$ показаны на рисунках 4.19-4.20. На основании этих данных и интегралов полос МКД по формуле 4.3 были получены параметры «с».

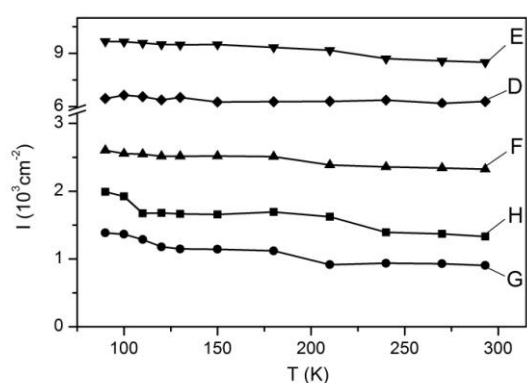


Рисунок 4.19 - Интенсивность (I) поглощения $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)$

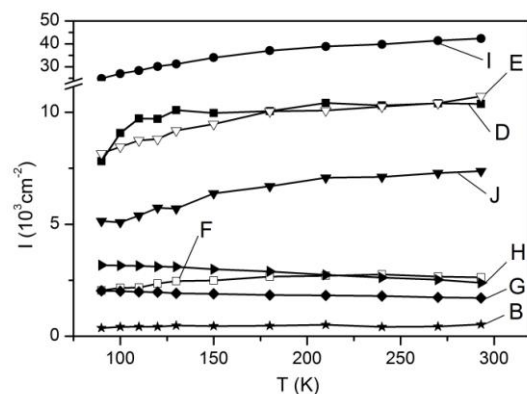


Рисунок 4.20 - Интенсивность (I) поглощения $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)$

Магнитная восприимчивость кристаллов $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ хорошо следует закону Кюри-Вейсса в исследованном интервале температур. Поэтому, используя данные [14, 8], были получены константы Кюри-Вейсса $T_c = + 5,5$ и -19 К для кристаллов $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ соответственно в поле $H \parallel C_3$. Повторяя проделанное в пункте 4.2, получаем парамагнитную магнитооптическую активность (C) $f-f$ переходов в кристаллах $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (Рисунки 4.21-4.28).

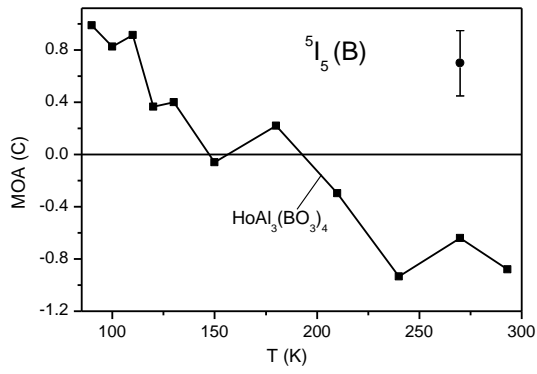


Рисунок 4.21

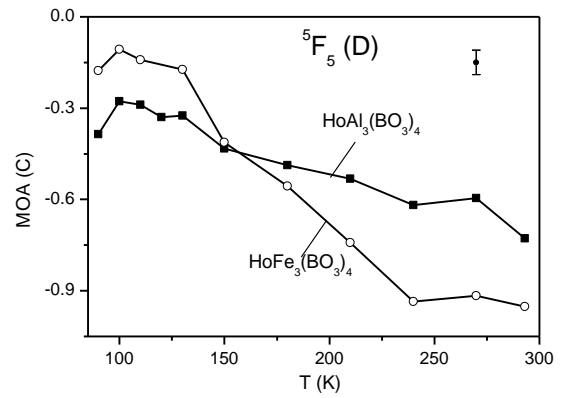


Рисунок 4.22

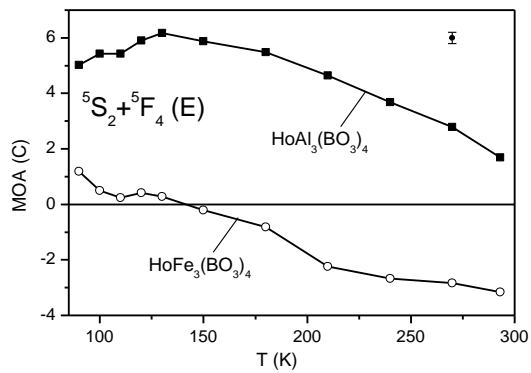


Рисунок 4.23

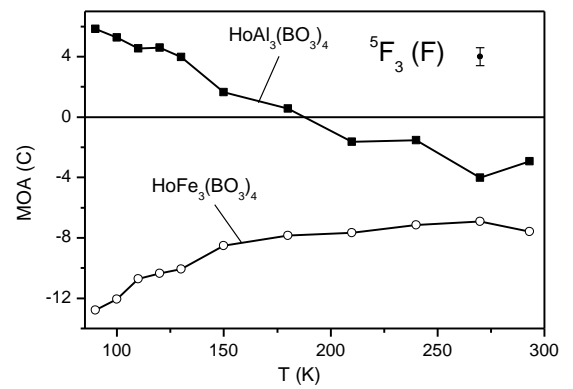


Рисунок 4.24

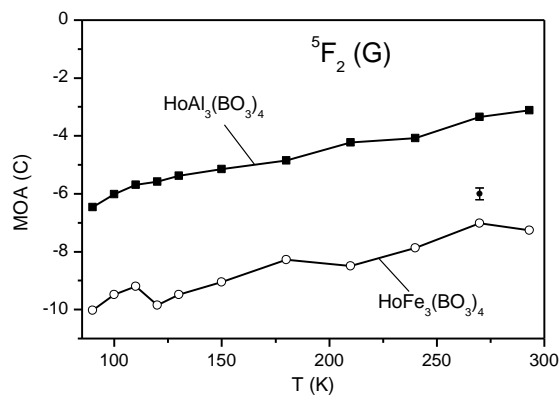


Рисунок 4.25

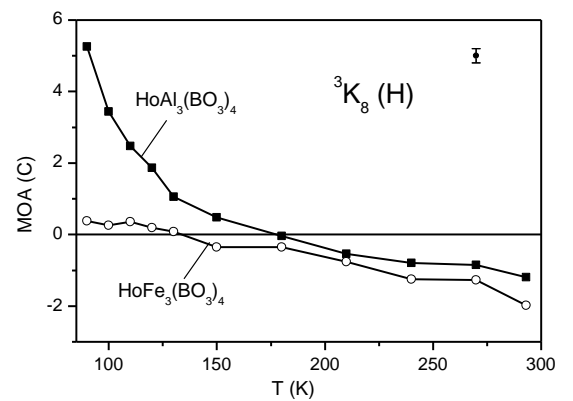


Рисунок 4.26

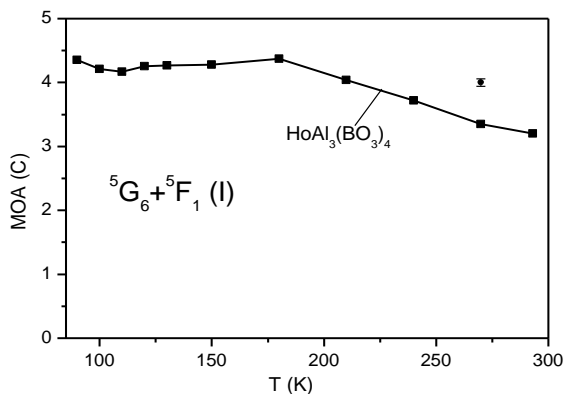


Рисунок 4.27

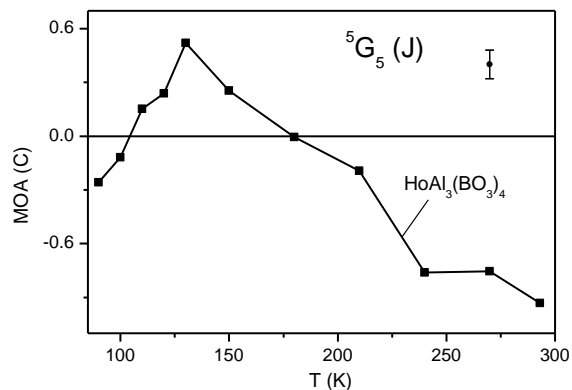


Рисунок 4.28

Рисунки 4.21-4.28 - Парамагнитная магнитооптическая активность $f-f$ переходов (C) кристаллов $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

4.4 Природа наблюдаемых особенностей парамагнитной магнитооптической активности $f-f$ переходов

Безразмерный параметр C парамагнитной магнитооптической активности в (4.4) не должен зависеть от температуры, если МОА перехода пропорциональна парамагнитной восприимчивости. Однако параметр «C» оказался зависящим от температуры (Рисунки 4.8-4.14, 4.21-4.28). МОА (C) некоторых переходов не только зависит от температуры, но даже меняет знак с изменением температуры (Рисунки 4.8, 4.10, 4.13, 4.14, 4.21, 4.23, 4.24, 4.26, 4.28). Изученные кристаллы имеют одинаковую (хантиподобную) структуру и близкие параметры решетки кристалла (Таблица 1.1), однако МОА одинаковых $f-f$ переходов в этих кристаллах существенно различается как по величине, так и по температурной зависимости. (Рисунки 4.8-4.14, 4.21-4.28).

Хорошо известно, что МОА разрешенных переходов следует теории Ван-Флека и Хебба [41], т.е. МОА пропорциональна магнитной восприимчивости. Кроме того, МОА разрешенных переходов практически не зависит от кристаллической структуры. Представленные выше экспериментальные результаты показывают, что оба эти утверждения не выполняются для запрещенных $f-f$ переходов. Эти явления требуют объяснения. Они были подробно рассмотрены Малаховским в работе [43]. Вкратце ситуация такова.

Переходы внутри $4f$ оболочки ($f-f$ переходы) запрещены по четности и могут быть разрешены благодаря примешиванию состояний противоположной четности нечётными

компонентами кристаллического поля (КП), как статического, так и связанного с колебаниями решётки (см. Рисунок 4.29).

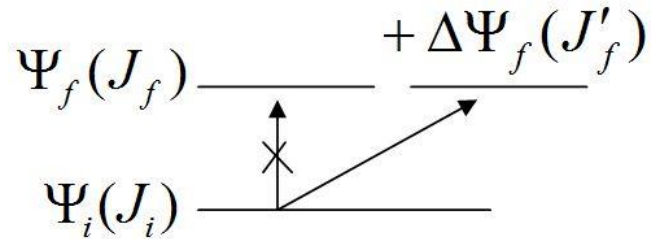


Рисунок 4.29 - Разрешение запрещенных переходов

Чтобы переход в примешанное состояние противоположной чётности $\Delta\Psi_f(J'_f)$ был разрешён, должно также выполняться правило отбора по полному моменту:

$$|J'_F - J_I| \leq 1, \quad (4.5)$$

где J_I - полный угловой момент основного состояния, а J'_F - полный момент примешанного состояния. В частности, $f-f$ переходы из основного состояния $J_I = 15/2$ (${}^4I_{15/2}$) иона Er^{3+} могут стать разрешенными вследствие примешивания состояний с $J = 13/2, 15/2$ и $17/2$ к возбужденным $4f$ состояниям. Для основного состояния $J_I = 8$ (5I_8) иона Ho^{3+} разрешение происходит примешиванием состояний с $J = 7, 8$ и 9 к возбужденным $4f$ -состояниям. Теория Джадда-Офльта дает дополнительное правило отбора для запрещенных $f-f$ переходов, разрешаемых нечетными компонентами КП [27]:

$$|J_F - J_I| \leq \lambda. \quad (4.6)$$

Здесь $\lambda = 2, 4$ и 6 для $4f$ -оболочки. Все рассмотренные возбужденные состояния ионов Er^{3+} и Ho^{3+} удовлетворяют этому условию, по крайней мере, при одном значении параметра λ . Из уравнений (4.5) и (4.6) видно, что примешанные состояния должны удовлетворять также следующему условию:

$$|J_F - J'_F| \leq \lambda - 1. \quad (4.7)$$

Разрешенные переходы из основного состояния в примешанные состояния обеспечивают как интенсивность поглощения, так и МОА $f-f$ перехода. МОА упомянутых разрешенных переходов в свободном атоме была найдена в работе [43]:

$$\begin{aligned} \text{для перехода } J \rightarrow (J-1): \quad C &= -g(J+1)/2, \\ \text{для перехода } J \rightarrow J: \quad C &= -g/2, \\ \text{для перехода } J \rightarrow (J+1): \quad C &= +gJ/2. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Для основного состояния ${}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} фактор Ланде $g = 1.2$. Тогда из (4.8) находим возможные МОА (C) $f-f$ переходов в ионе Er^{3+} : $-5.1, -0.6$ и 4.5 , что соответствует

примесям состояний $J = 13/2, 15/2$ и $17/2$ соответственно. Если все компоненты расщепления основного состояния кристаллическим полем почти одинаково заселены, то результаты (4.8) справедливы для интегральной по $f-f$ полосе парамагнитной МОА (C) в кристаллах. В таблице 4.1 экспериментальная МОА (C) дается при самой высокой (комнатной) температуре, когда условие равной заселенности подуровней основного состояния лучше выполняется. Из таблицы 4.1 видно, что максимальные наблюдаемые МОА $f-f$ переходов близки к теоретическим. Если сравнить экспериментальные данные таблицы 4.1 с теоретическими значениями, мы можем прийти к выводу, какая из примесей разрешает конкретный $f-f$ переход и создает его МКД (см. ниже). Возможность комбинаций примесей может приводить к различным МОА одного и того же $f-f$ перехода в разных соединениях (Таблица 4.1). Это означает, что нечетные искажения локального окружения иона Er^{3+} как в основном, так и в возбужденных состояниях в рассматриваемых кристаллах различны. Стоит обратить внимание на то, что интенсивности полос поглощения слабо зависят от температуры (Рисунки 4.5-4.7, 4.19-4.20) в отличие от МОА (Рисунки 4.8-4.14, 4.21-4.28). Это происходит потому, что вклады в $f-f$ поглощение суммируются с положительными знаками, а вклады в МОА имеют разные знаки согласно (4.8). По той же причине температурные зависимости МОА более чувствительны к температурным изменениям локального окружения редкоземельного иона в возбужденных состояниях.

Таблица 4.1 - Интегральные парамагнитные активности (C) $f-f$ переходов при комнатной температуре

Символ	${}^4I_{15/2} \downarrow$	C эксп. ($\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$)	C эксп. ($\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$)
A	${}^4I_{11/2}$	2.1	-2.8
B	${}^4I_{9/2}$	0.7	1.6
D	${}^4F_{9/2}$	1.28	0.7
E	${}^4S_{3/2}$	-6.5	-5.4
F	${}^2H_{11/2}$	4.6	8.5
G	${}^4F_{7/2}$	0.17	-0.86
H,I	${}^4F_{5/2} + {}^4F_{3/2}$	-0.72	
K	${}^2G_{9/2}$	1.1	
L	${}^4G_{11/2}$	3.66	
M,N,O	${}^4G_{9/2} + {}^2K_{15/2} + {}^2G_{7/2}$	-1.2	

Как сказано выше, уравнения (4.8) хорошо применимы к $f-f$ переходам, если все подуровни расщепления основного состояния в кристаллическом поле почти одинаково заселены, но это условие обычно не выполняется для ионов редкоземельных элементов. В

частности, полное расщепление КП основного состояния ионов Er^{3+} в кристалле $\text{Er:YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ составляет 316 cm^{-1} (455 К) [39]. Поэтому, если присутствует несколько вкладов (4.8) в МОА, соотношение этих вкладов может изменяться с изменением температуры. Это приводит к отклонению температурной зависимости МОА от температурной зависимости парамагнитной восприимчивости, а параметр C становится зависящим от температуры. Действительно, наилучшее соответствие температурной зависимости парамагнитной восприимчивости ($C \approx \text{const}$) наблюдается для полос Е и F в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (Рисунки 4.11, 4.12) и для полосы Е в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Рисунок 4.11), когда параметр C при комнатной температуре (Таблица 4.1) близок к одному из возможных теоретических значений. Температурная зависимость МОА полосы А, не является гладкой функцией (Рисунок 4.8). Это может свидетельствовать о зависящих от температуры локальных искажениях в соответствующем возбужденном состоянии.

Все рассмотренные возбужденные состояния иона Er^{3+} удовлетворяют условию (4.6), по крайней мере, при одном значении параметра λ и, по крайней мере, при одном примешанном состоянии. Сравнивая экспериментальную (Таблица 4.1) и теоретическую МОА переходов, делаем вывод, что переход $\rightarrow {}^2H_{11/2}$ (F-полоса) в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ разрешается только при добавлении состояние $J = 17/2$ к возбужденному состоянию, а переход $\rightarrow {}^4S_{3/2}$ (E-переход) разрешается примесью состояния $J = 13/2$. Из уравнения (4.6) следует, что для перехода $\rightarrow {}^6S_{3/2}$ (E) это единственная примесь, которая может разрешить переход. Она соответствует $\lambda = 6$ и сферическим гармоникам $t = \lambda \pm 1$ в разложении КП [27].

Обратимся теперь к кристаллам $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, где основное состояния иона $\text{Ho}^{3+} {}^5I_8$ имеет фактор Ланде $g = 1.25$. Далее находим возможные МОА (C) f - f -переходов в ионе Ho^{3+} : -5.625, -0.625 и 5, что соответствует примесям состояний $J = 7, 8$ и 9 соответственно. Из таблицы 4.2 видно, что максимальные наблюдаемые МОА переходов f - f близки к теоретическим. В частности, переходы $\rightarrow {}^5F_3$ (F-полоса) и $\rightarrow {}^5F_2$ (G-полоса) в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ разрешаются только при добавлении состояния $J = 7$ к возбужденному состоянию, а переходы $\rightarrow {}^5I_5$ (B-полоса), $\rightarrow {}^5F_5$ (D-полоса) и $\rightarrow {}^3K_8$ (H-полоса) в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ разрешаются примесью состояния $J = 8$ или нескольких состояний одновременно. Расщепление основного состояния Ho^{3+} в кристаллическом поле составляет 283 cm^{-1} (407 К) в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [44] и 354 cm^{-1} (509 К) в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [45] следовательно, подуровни заселены не равномерно и как результат возникает отклонение от рассчитанных значений C . На температурной зависимости МОА J-полосы наблюдается резкий изгиб (Рисунок 4.28). Это может быть связано с локальной деформацией в возбужденном состоянии, которая меняет кристаллическое поле.

Таблица 4.2 - Интегральные парамагнитные магнитооптические активности (C) $f-f$ переходов при комнатной температуре

Символ	$^5I_8 \downarrow$	C эксп. HoFe ₃ (BO ₃) ₄	C эксп. HoAl ₃ (BO ₃) ₄
B	5I_5		-0.77
D	5F_5	-0.95	-0.73
E	$^5S_2+^5F_4$	-3.16	1.69
F	5F_3	-7.60	-2.94
G	5F_2	-7.26	-3.11
H	3K_8	-1.98	-1.2
I	$^5G_6+^5F_1$		3.2
J	5G_5		-0.93

Абсолютные значения МОА некоторых переходов превышают теоретические значения (4.8) при низких температурах или даже при комнатной температуре (Рисунки 4.9, 4.10, 4.24, 4.26). Как можно это объяснить? В первом приближении электронные состояния в тригональном электрическом поле расщепляются в соответствии с абсолютными значениями проекции полного момента M_J атома, так же, как это происходит в однородном электрическом поле. Поэтому основное состояние может иметь $|M_J| = J$. МОА переходов из такого состояния было найдено в [43]:

$$\begin{aligned}
 \text{Для перехода } J \rightarrow J: & \quad C_M = -gJ, \\
 \text{Для перехода } J \rightarrow (J-1): & \quad C_M = -gJ, \\
 \text{Для перехода } J \rightarrow (J+1): & \quad C_M \approx +gJ
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

Эти значения МОА в два раза больше, чем в уравнениях. (4.8). Таким образом, большие значения МОА свидетельствуют о том, что преобладает вероятность перехода из состояния $|M_J|=J$.

Возможен некоторый вклад температурно-независимого В-члена в МОА. Тогда вместо (4.3) получим:

$$c = \frac{\langle \Delta k(\omega) \rangle_0}{\langle k(\omega) \rangle_0} = C \frac{\mu_B H}{k_B (T - T_c)} + B$$

и:

$$c \frac{k_B (T - T_c)}{\mu_B H} = C + B \frac{k_B (T - T_c)}{\mu_B H} \equiv C_{\text{eff}} \tag{4.10}$$

Здесь C_{eff} является измеренным параметром МОА.

Таким образом, вклад В-члена в измеренный C_{eff} должен возрастать с ростом температуры, но его невозможно отделить. Однако мы можем предположить, что этот

вклад мал, так как порядок значений измеренного МОА близок к теоретическому температурнозависимому парамагнитному эффекту.

4.5. Заключение

Выяснилось, что МОА одних и тех же переходов в исследованных кристаллах существенно различаются и их температурные зависимости не следуют температурной зависимости магнитной восприимчивости в отличие от свойств разрешенных переходов. Наблюдаемые явления обусловлены наличием как минимум трех вкладов в разрешение $f-f$ перехода и соответствующих вкладов в МКД с разными знаками. При изменении температуры изменяется заселённость компонент расщепления основного состояния кристаллическим полем. Это приводит к изменению соотношения вкладов в МКД и к отклонению температурной зависимости МКД от температурной зависимости магнитной восприимчивости. В некоторых температурных зависимостях МОА найдены особенности, указывающие на локальные структурные искажения в соответствующих возбужденных состояниях.

ГЛАВА 5. Магнитный круговой дихроизм и электронная структура кристаллов $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

5.1. Спектры поглощения и МКД кристаллов $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Линейно поляризованные спектры поглощения и МКД были измерены при $T = 90$ К в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ для $f-f$ полос поглощения: $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (А полоса), $^4I_{9/2}$ (В полоса), $^4F_{9/2}$ (D полоса), $^4S_{3/2}$ (Е полоса), $^2H_{11/2}$ (F полоса), $^4F_{7/2}$ (G полоса), $^4F_{5/2}$ (H полоса), $^4F_{3/2}$ (I полоса), $^2G_{9/2}$ (K полоса), $^4G_{11/2}$ (L полоса), $^4G_{9/2} + ^2K_{15/2} + ^2G_{7/2}$ (M+N+O полосы) (Рисунки 5.1-5.11) и в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для полос поглощения: $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (полоса А), $^4I_{9/2}$ (полоса В), $^4F_{9/2}$ (D полоса), $^4S_{3/2}$ (полоса Е), $^2H_{11/2}$ (полоса F) и $^4F_{7/2}$ (полоса G) (Рисунки 5.12-5.17). Идентификация $f-f$ полос и линий поглощения была сделана в соответствии с работой Каминского [29]. Спектры $f-f$ поглощения $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, были разложены на компоненты формы Лоренца и определены их интенсивности (Таблица 5.1).

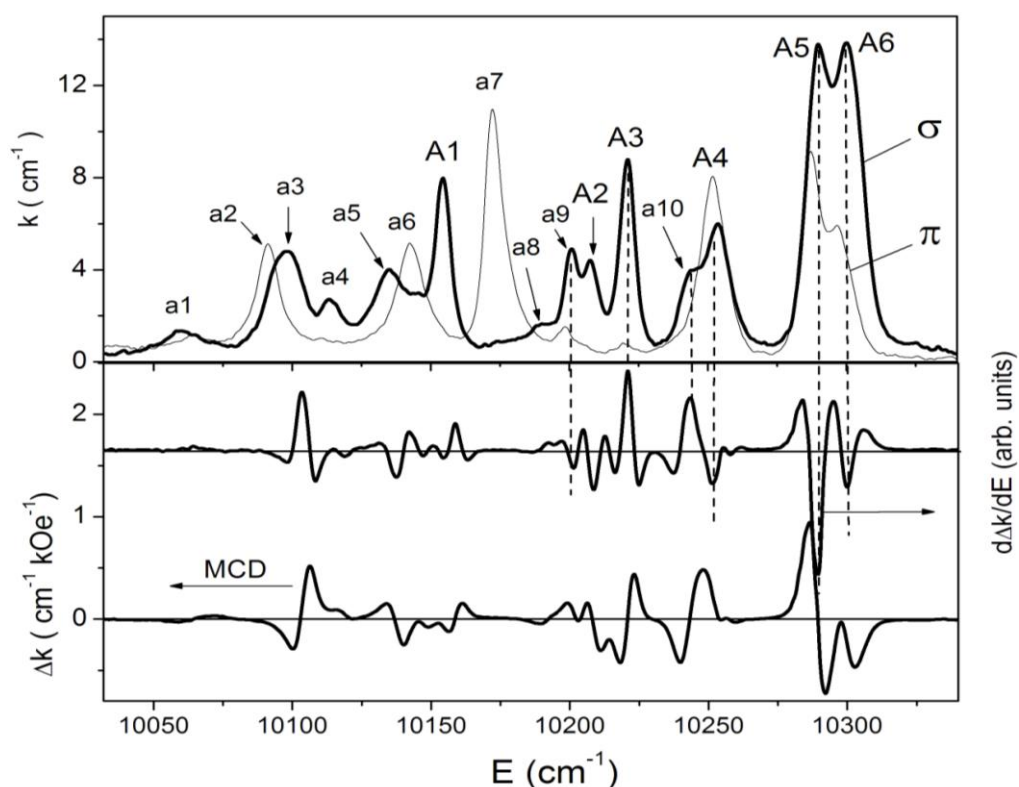


Рисунок 5.1 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода $^54I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (A) при температуре 90 К в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

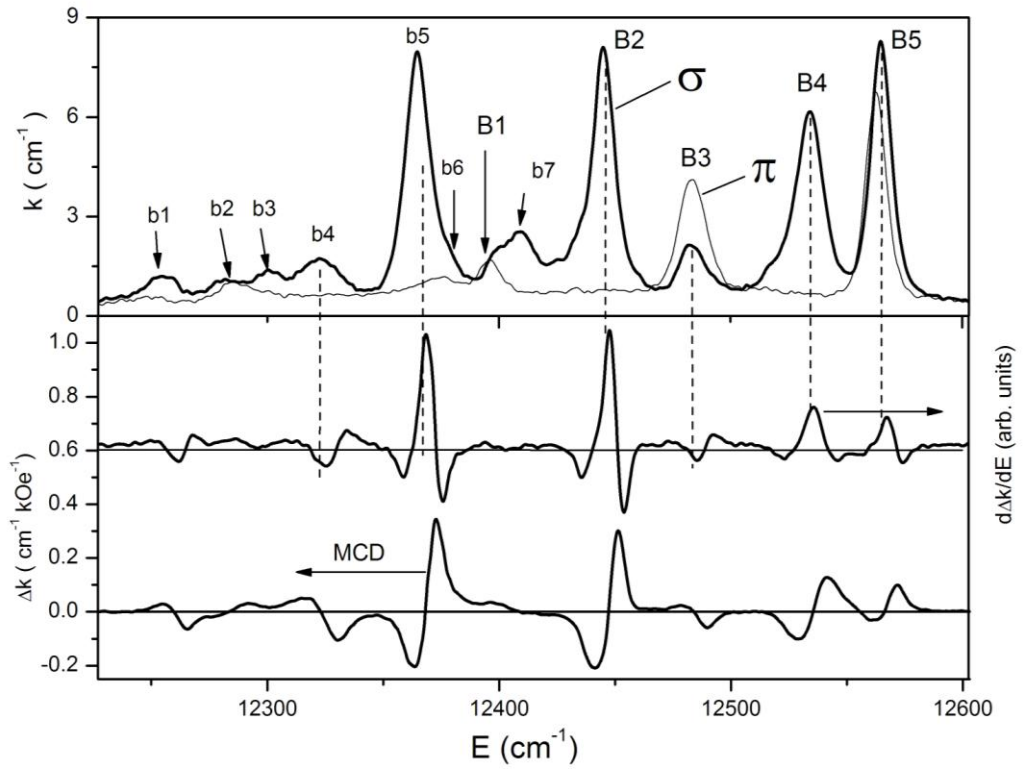


Рисунок 5.2 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (B) при температуре 90 К в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

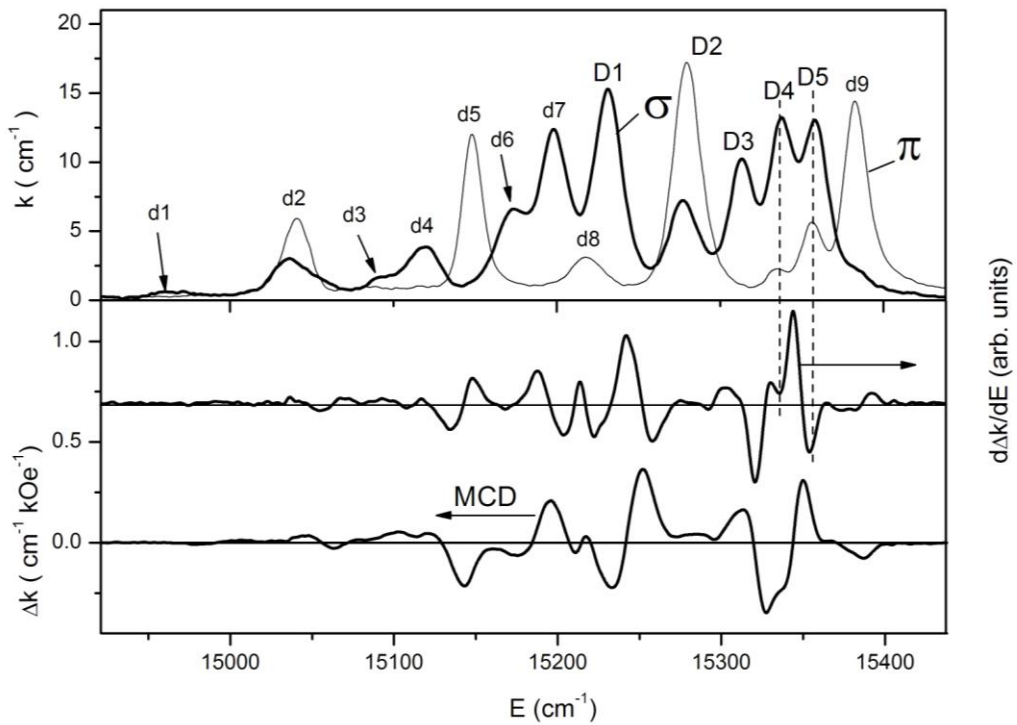


Рисунок 5.3 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ (D) при температуре 90 К в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

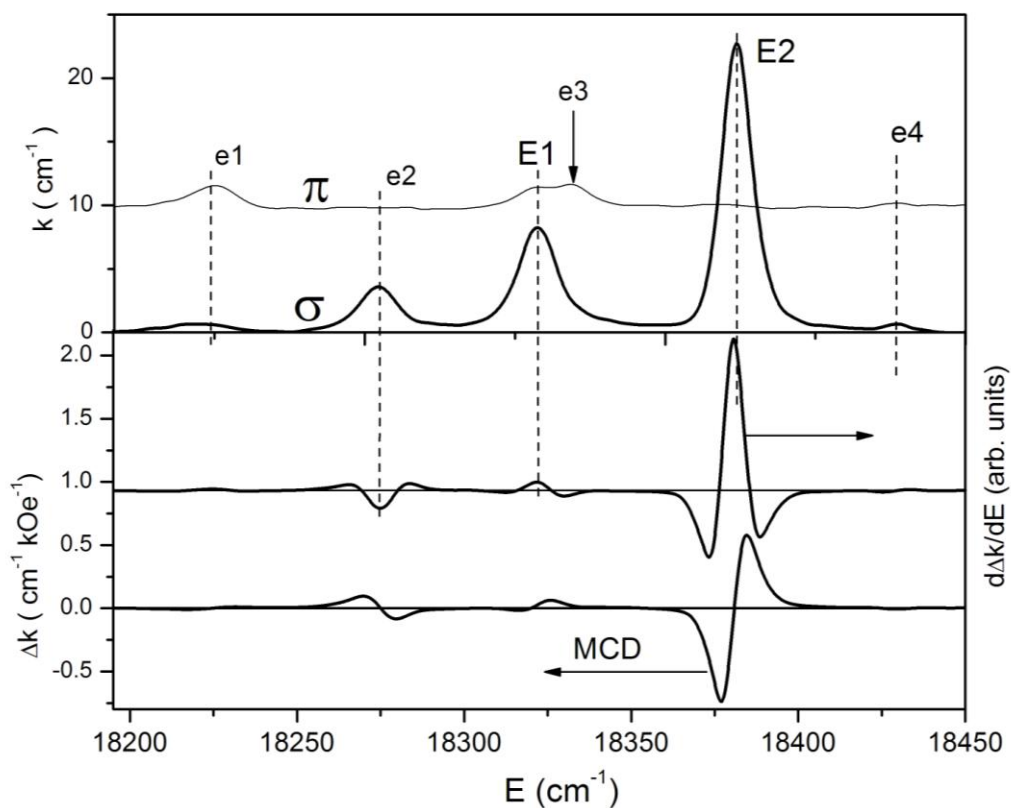


Рисунок 5.4 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ (E) при температуре 90 К в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

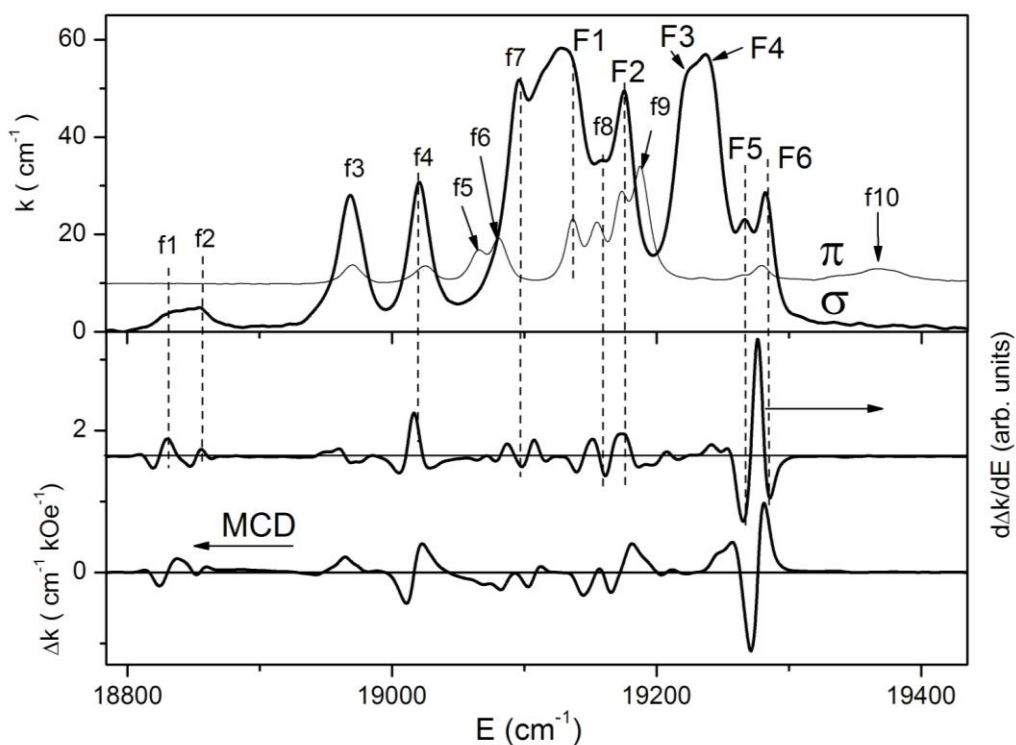


Рисунок 5.5 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ (F) при температуре 90 К в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

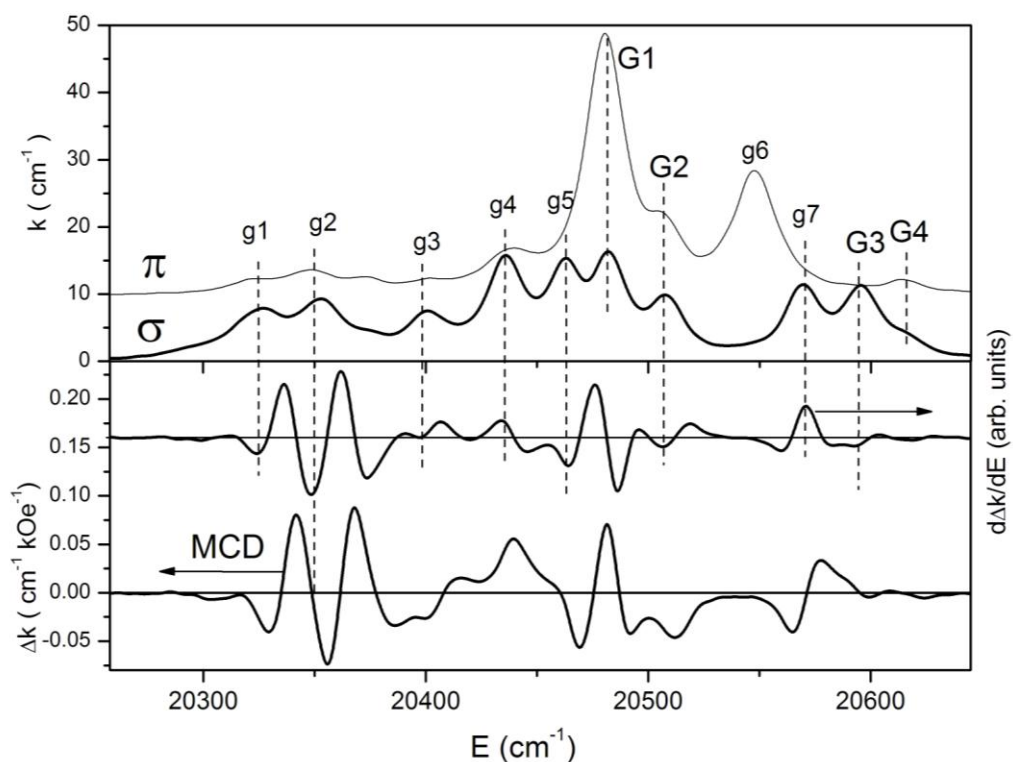


Рисунок 5.6 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ (G) при температуре 90 К в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

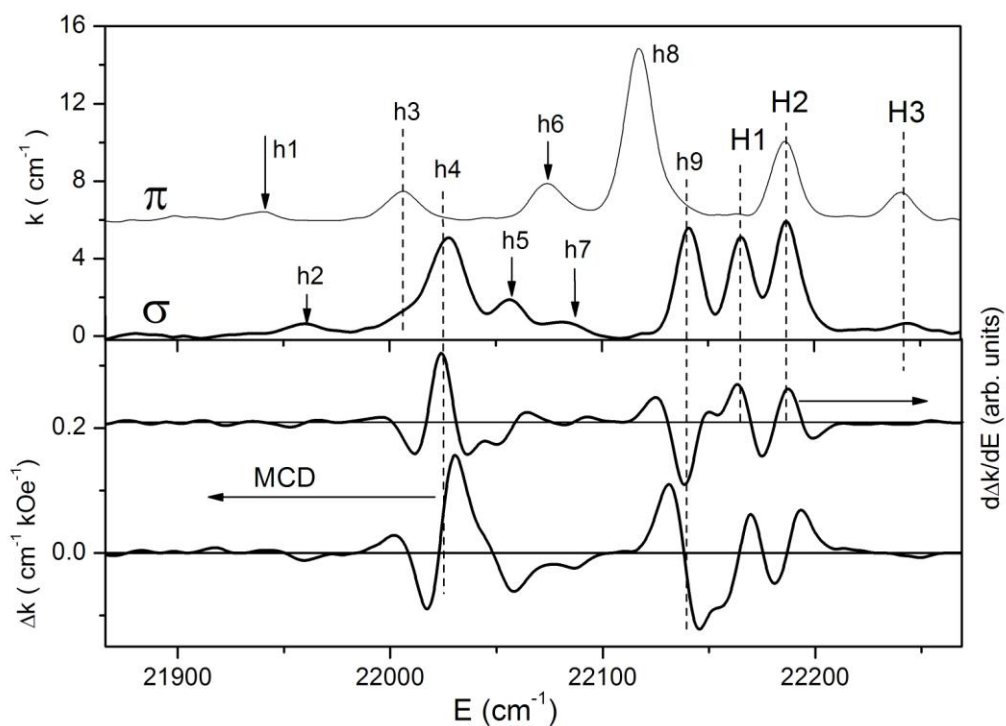


Рисунок 5.7 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ (H) при температуре 90 К в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

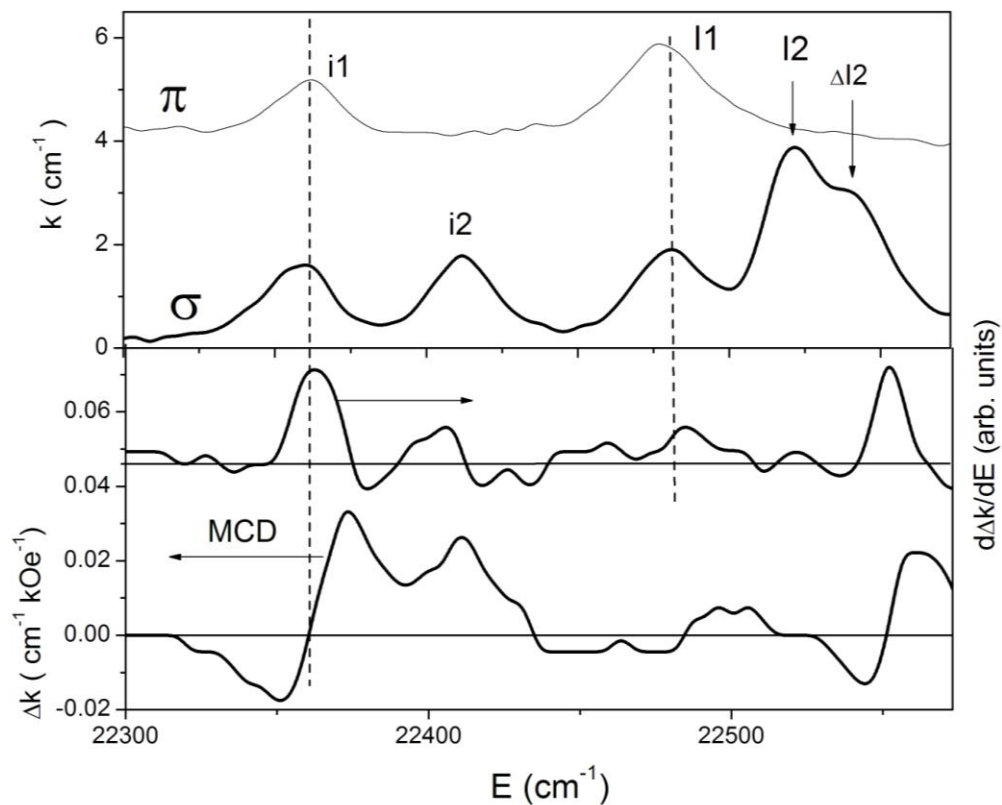


Рисунок 5.8 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ (I) при температуре 90 К в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

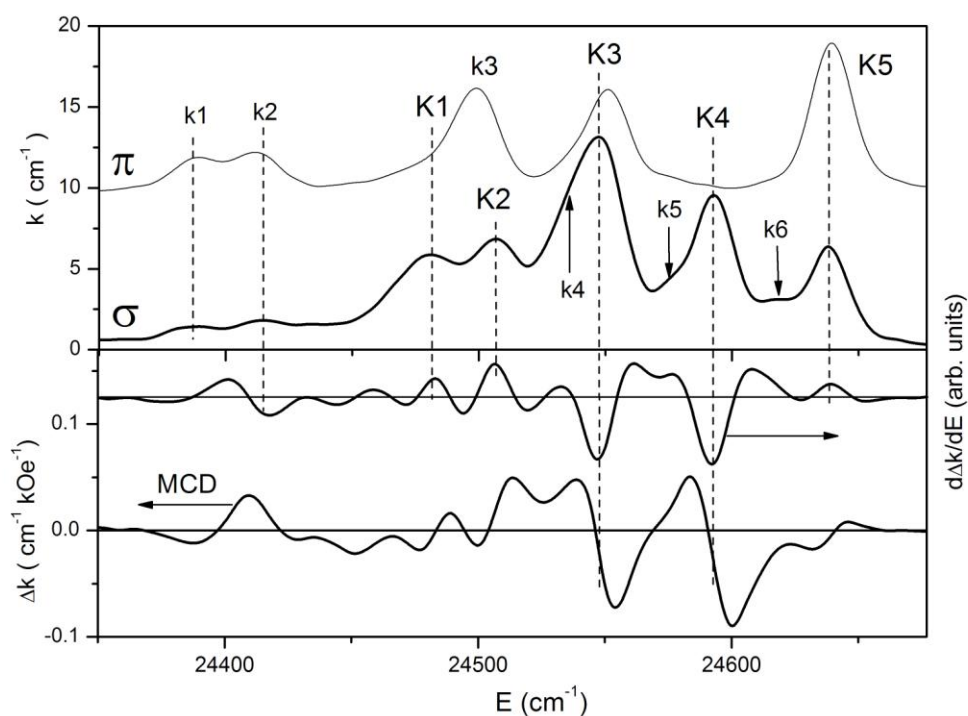


Рисунок 5.9 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$ (K) при температуре 90 К в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

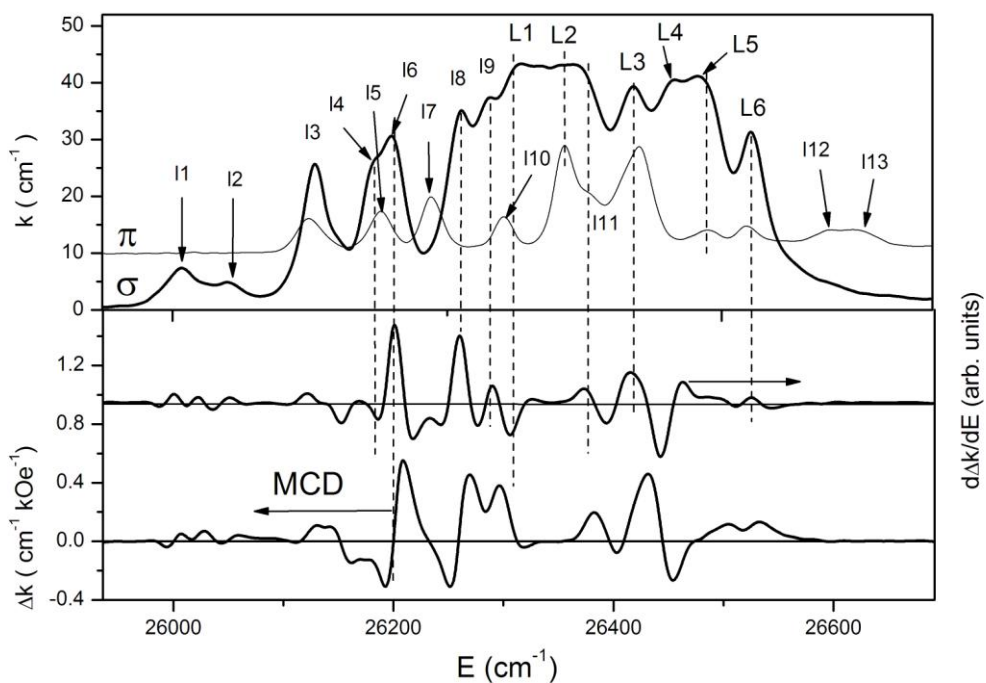


Рисунок 5.10 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (L) при температуре 90 К в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

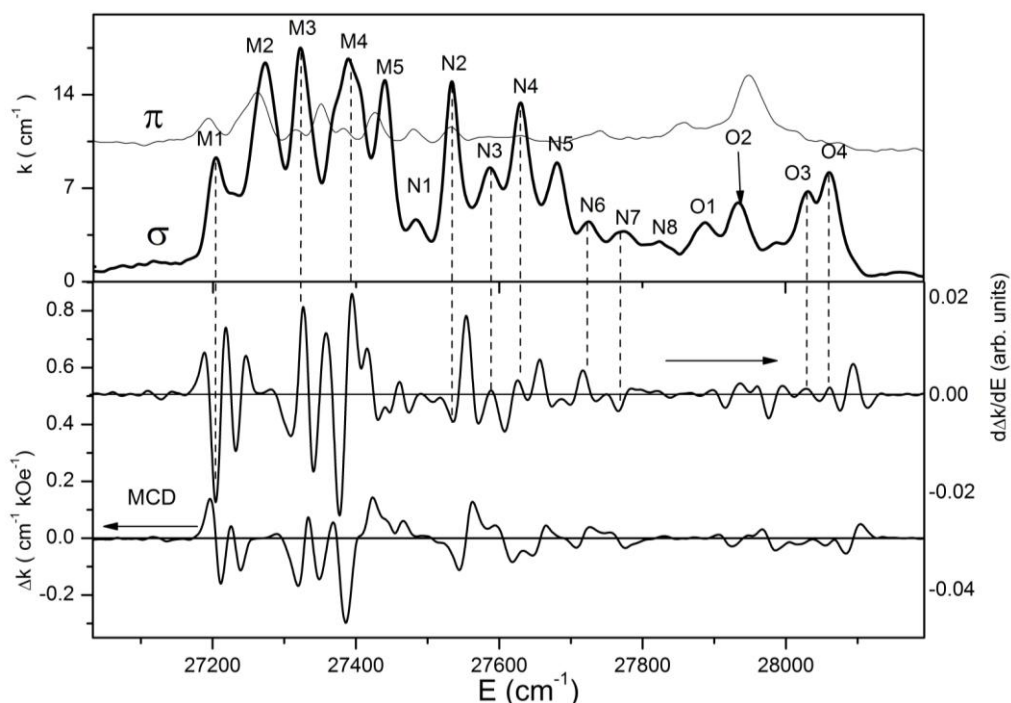


Рисунок 5.11 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{9/2} + {}^2K_{15/2} + {}^2G_{7/2}$ (M+N+O) при температуре 90 К в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

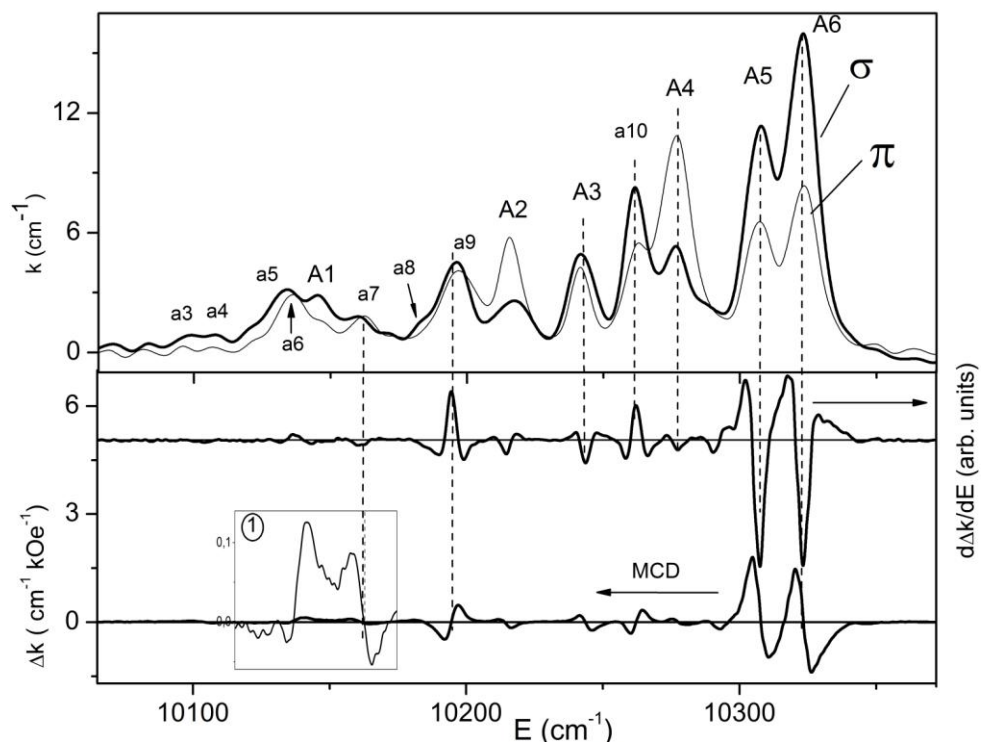


Рисунок 5.12 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода $^{54}I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (A) при температуре 90 К в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. На вставке (1) показан спектр МКД линий a5, A1 и a7 в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в увеличенном масштабе

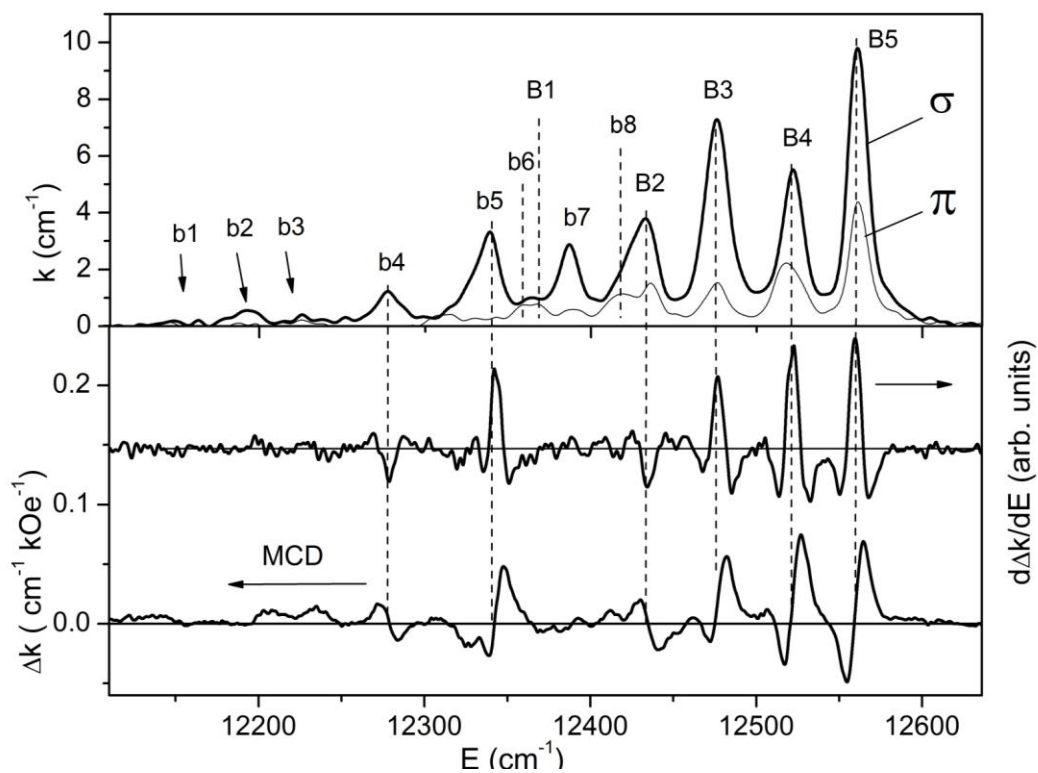


Рисунок 5.13 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (B) при температуре 90 К в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$

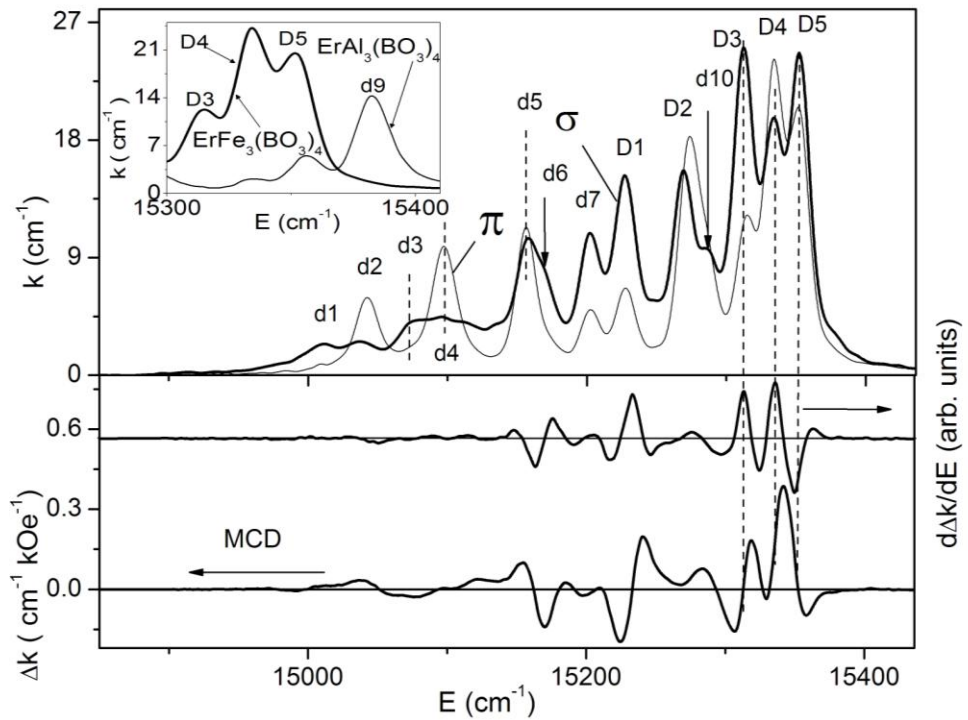


Рисунок 5.14 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ (D) при температуре 90 К в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. На вставке показано сравнение π -поляризованных спектров поглощения $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$

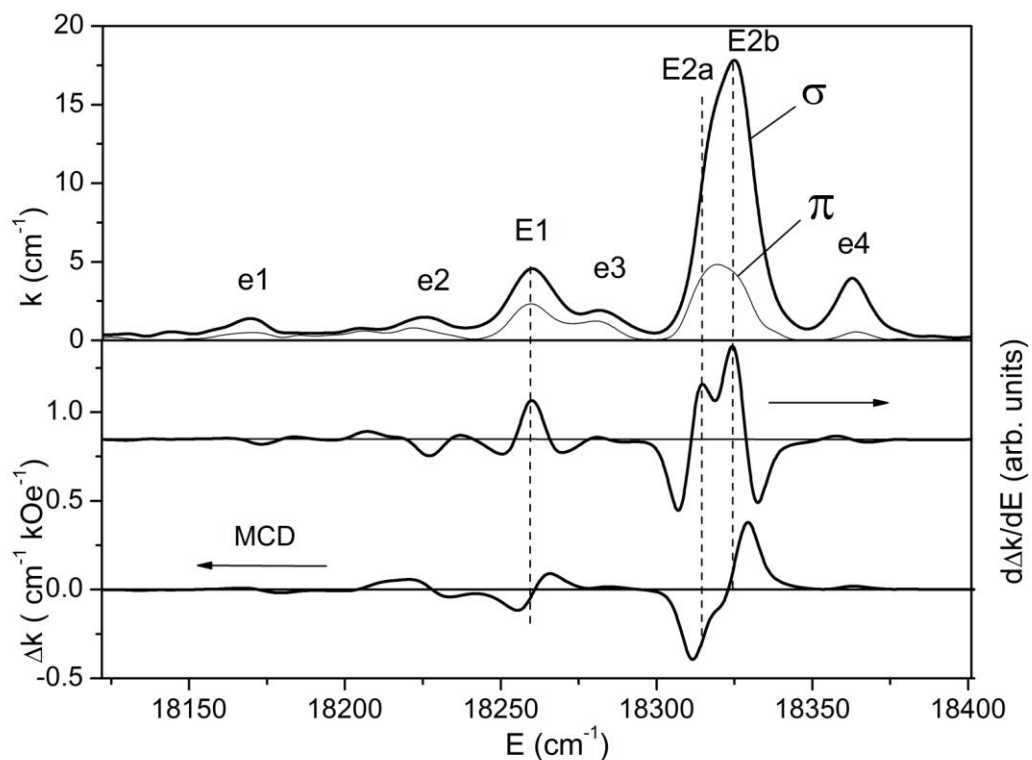


Рисунок 5.15 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ (E) при температуре 90 К в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$

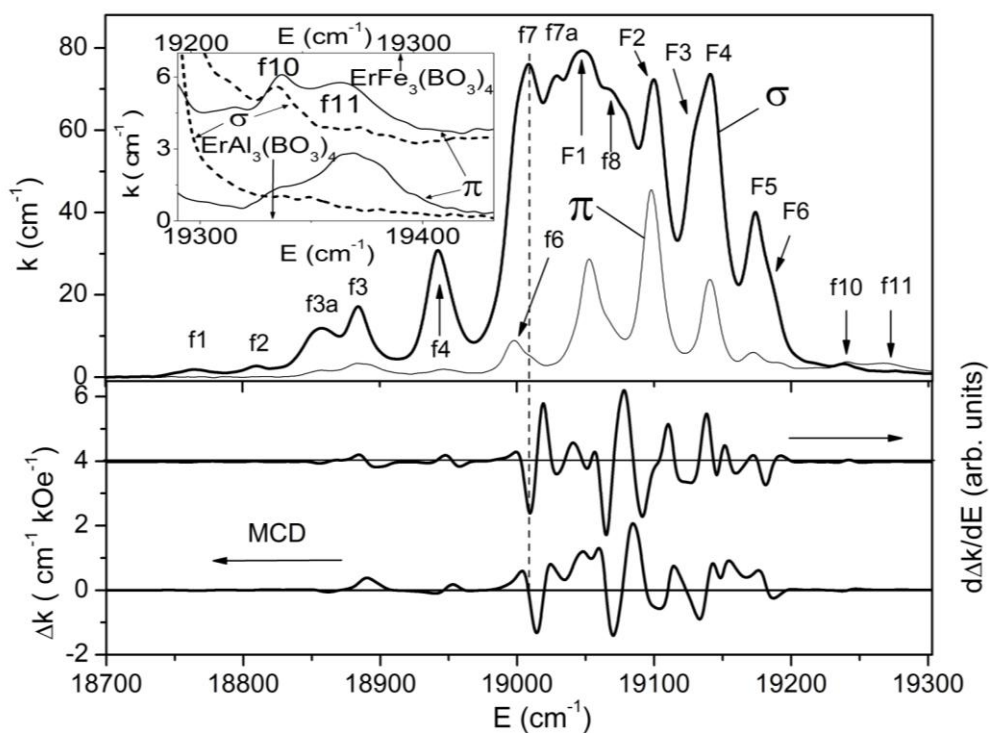


Рисунок 5.16 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ (F) при температуре 90 К в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. На вставке показано сравнение π - и σ -поляризованных спектров поглощения $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области линий f10 и f11

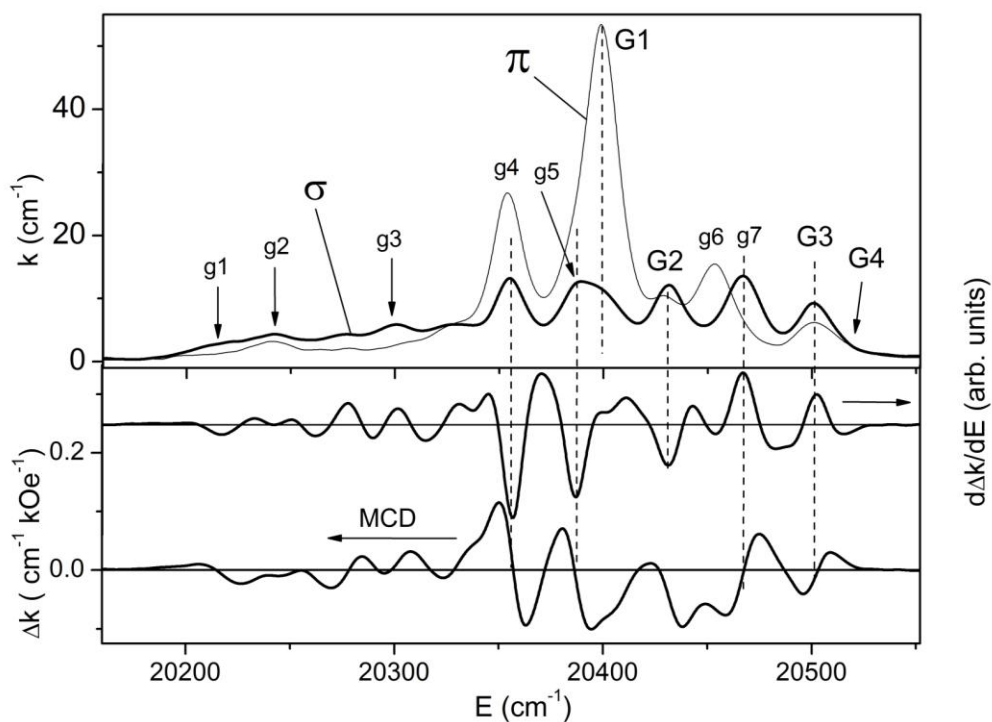


Рисунок 5.17 - Поляризованные спектры поглощения (k), магнитного кругового дихроизма (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ (G) при температуре 90 К в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Таблица 5.1 - Энергии уровней и переходов (E), симметрии уровней, интенсивности переходов в π и σ поляризациях, измеренные экспериментально изменения фактора Ланде вдоль оси C_3 при переходе (Δg_C) и некоторые теоретические значения в приближении функции $|J, \pm M_J\rangle$ (Δg_{CM})

Мультиплеты	Уровни (Переходы)	E (cm ⁻¹) ErAl ₃ (BO ₃) ₄	E (cm ⁻¹) ErFe ₃ (BO ₃) ₄	Симметрия	M_J	Интенсивность (cm ⁻²)				Δg_C		Δg_{CM}
						ErAl ₃ (BO ₃) ₄		ErFe ₃ (BO ₃) ₄		ErAl ₃ (BO ₃) ₄	ErFe ₃ (BO ₃) ₄	
						π	σ	π	σ			
⁴ I _{15/2}	Gr1	0	0	E _{1/2}	±13/2							
	Gr2	46 (±3)	44 (±6)	E _{3/2}	±15/2							
	Gr3	104(±13)	106(±11)	E _{1/2}	±11/2							
	Gr4	122 (±9)	139(±10)	E _{3/2}	±9/2							
	Gr5	160(±14)	178(±4)	E _{3/2}	±3/2							
	Gr6	233(±8)	231(±10)	E _{1/2}	±7/2							
	Gr7	263(±13)	267 (±8)	E _{1/2}	±5/2							
	Gr8	293(±17)	297	E _{1/2}	±1/2							
⁴ I _{11/2} (A)	A1	10153	10146	E _{3/2}		0	120	10.4	26.3	(-)		
	A2	10207	10215	E _{3/2}		0	36	60.3	47.8	(-)	-7.12	
	A3	10220	10242	E _{1/2}		2.43	111	37.4	73.9	(+)	(-)	
	A4	10252	10276	E _{1/2}		116	106	201	80	(-)	-2.51	
	A5	10290	10307	E _{1/2}		76.2	220	70.4	172	(-)	-19.7	
	A6	10299	10323	E _{1/2}		89.8	259	138	317	(-)	-14.5	
	a1(Gr6→A6)	10061	no	E _{1/2}		25.9	30	0	0			
	a2(Gr4→A2)	10091	no	E _{3/2}		81.7	0	0	0	0		0
	a3(Gr4→A3)	10098	10096	E _{1/2}		0	146	small	small	(-)		
	a4(Gr3→A2)	10113	10109	E _{3/2}		0	24	small	small			
	a5(Gr4→A4)	10135	10134	E _{1/2}		0	134	0	93.2	(-)	(+)	
	a6(Gr3→A4)	10142	no	E _{1/2}		89.5	0	46.6	0			
	a7(Gr4→A2+84(A ₂))	10172	10162	E _{3/2}		130	0	19.4	30	0	-12.4	
a8	10190	10182			0	9.95	0	12.7				
a9(Gr3→A6)	10201	10197	E _{1/2}		18.3	62.9	93.5	83.3	(-)	+14.7		
a10(Gr2→A5)	10244	10261	E _{1/2}		0	45.6	43.8	118	(+)	(+)		
⁴ I _{9/2} (B)	B1	12396	12363	E _{1/2}		26.3	12.1	25.3	8.9			(-)
	B2	12444	12433	E _{3/2}		0	174	20.7	47.5	+11.3		+13.4
	B3	12483	12475	E _{1/2}		92.2	36.7	28.3	160	-10.8	+2.88	-12

	B4	12534	12522	$E_{3/2}$		0	163	61	108	+7.33	+3.67	+9.06
	B5	12564	12561	$E_{1/2}$		99.3	125	77.3	188	(+)	+2.13	(-)
	b1(Gr6→B3)	12253	no	$E_{1/2}$		4.35	23.5	0	0	-20.2		-4.76
	b2(Gr8→B5)	12283	12191	$E_{1/2}$	$\pm 3/2$	31.2	21.4	0	15.6			
	b3(Gr6→B4)	12300	no	$E_{3/2}$	$\pm 5/2$	0	20	0	0			
	b4(Gr5→B3)	12323	12277	$E_{1/2}$	$\pm 9/2$	0	28	0	28.6	-22.3	-5.89	-7.23
	b5(Gr4→B3)	12364	12339	$E_{1/2}$		0	192	0	65.1	+10.6	+4.6	-14.4
	b6(Gr3→B3)	12375	12359	$E_{1/2}$		38.1	0	0	small	(-)		
	b7(Gr5→B5)	12407	12386	$E_{1/2}$		0	48.7	6.1	53.1			
	b8(Gr4→B5)	no	12414			0	small	31.1	49.7			
${}^4F_{9/2}(D)$	D1	15231	15226	$E_{3/2}$		0	600	153	402		+13.5	
	D2	15279	15269	$E_{1/2}$		498	151	210	380		(+)	
	D3	15313	15314	$E_{3/2}$		0	293	224	577		+2.94	
	D4	15337	15333	$E_{1/2}$		15.8	491	344	350	(-)	(+)	
	D5	15357	15352	$E_{1/2}$		75.6	392	399	616	(-)	-2.36	
	d1(Gr7→D1)	14964	15010	$E_{3/2}$		0	6.09	14	61			
	d2(Gr6→D2)	15040	15042	$E_{1/2}$		173	108	157	35.2			
	d3	15090	15076			23.3	26.8	0	42.5			
	d4(Gr3→D1)	15119	15096	$E_{3/2}$		0	106	272	350			
	d5(Gr5→D3)	15147	15155	$E_{3/2}$		260	0	240	230	0	-9.42	no
	d6(Gr5→D4)	15173	15170	$E_{1/2}$		0	141	0	103			
	d7(Gr3→D3)	15198	15202	$E_{3/2}$		0	464	99.6	206			
	d8 (?)	15218	no	$E_{3/2}$		90.2	0	0	0	0	0	0
	d9 Gr4→ (D5+145 (E))	15383	no	$E_{3/2}$		396	0	0	0	0	0	0
d10(Gr2→D4)		15285			0	0	277	86.8				
${}^4S_{3/2}(E)$	E1	18322	18260	$E_{1/2}$	$\pm 1/2$	18.6	197	36.1	66		+10.1	-17.6
	E2a E2b	18380	18315	$E_{3/2}$	$\pm 3/2$	0	198	39.8	114	+7.14	+11.5	+9.6
		18385	18325			0	198	56.3	232		+6.9	
	e1(Gr3→E1)	18224	18169	$E_{1/2}$		38.7	16.2	11.8	13.1	+7.38	-11.3	+11.2
	e2(Gr2→E1)	18274	18225	$E_{1/2}$		0	75.4	12.1	17.8	-8.33	(-)	-16
	e3(Gr2→E2)	18332	18283	$E_{3/2}$		35.1	0	22.3	21.6	0		
e4 (E1+103) (E1+109)	18429	18363	$E_{1/2}$		12.8	8.4	6.22	49.1				
${}^2H_{11/2}(F)$	F1	19138	19047	$E_{1/2}$		197	3721	576	2911			
	F2	19174	19100	$E_{1/2}$		245	709	1018	1198	(+)		
	F3	19224	19132	$E_{3/2}$		0	1008	0	657		(-)	

	F4	19236	19140	$E_{3/2}$		0	1605	439	1632		(+)	
	F5	19267	19172	$E_{1/2}$		20.7	198	89.9	741	(-)	(+)	
	F6	19282	19193	$E_{1/2}$		69.1	380	62.6	102	(-)	(-)	
	f1	18828	18763			0	91.3	0	40.3	(+)		
	f2	18853	18811			0	94.4	0	30.3	(+)		
	f3a	no	18858			0	0	17.6	436		(-)	
	f3	18969	18884			85.3	781	135	367	(-)	(+)	
	f4(Gr3→F1)	19019	18942	$E_{1/2}$		79.2	612	33.3	926	+7.27	(+)	
	f5(Gr5→F3)	19065	no	$E_{3/2}$		114	0	0	0	0	0	0
	f6(Gr5→F4)	19081	18998	$E_{3/2}$		163	0	209	0	0		
	f7(Gr2→F1)	19092	19008	$E_{1/2}$		0	964	0	2189	(-)	(-)	
	f7a(Gr4→F5)	no	19028			0	0	0	1009			
	f8(Gr3→F5)	19159	19070	$E_{1/2}$		183	289	194	2456	(-)		
	f9(Gr2→F4)	19187	no	$E_{3/2}$		498	0	0	0	0		
	f10(Gr2→F5+115)	19335	19241	$E_{3/2}$		16	0	65	22.8		(+)	
f11(Gr2→F6+121) F6+131)	19370	19268	$E_{1/2}$		150	0	175	0	0			
${}^4F_{7/2}(G)$	G1	20481	20399	$E_{1/2}$		1137	344	1568	213			
	G2	20509	20431	$E_{1/2}$		184	217	48.6	254	(-)	(-)	
	G3	20597	20500	$E_{3/2}$		0	361	144	220	(-)	+2.1	
	G4	20615	~20510	$E_{1/2}$		40.1	8.34					
	g1(Gr8→G4)	20328	20219	$E_{1/2}$		6.72	253	6.22	51.8	(-)		
	g2(Gr7→G4)	20352	20241	$E_{1/2}$		227	270	108	149	(-)		
	g3(Gr3→G1)	20403	20301	$E_{1/2}$		23.6	201	28.7	178	(-)		
	g4(Gr3→G2)	20436	20355	$E_{1/2}$		153	359	618	286	(+)	-8.58	
	g5(Gr2→G2)	20463	20387	$E_{1/2}$		0	291	0	229	(-)	-5.9	
	g6(Gr2→G3)	20548	20453	$E_{3/2}$		580	0	405	0	0		
g7(Gr2→G4)	20571	20467	$E_{1/2}$		0	244	0	357	+1.8	+3.43		
${}^4F_{5/2}(H)$	H1	22165		$E_{3/2}$	$\pm 3/2$	0	σ			+8.45		+12.5
	H2	22186		$E_{1/2}$	$\pm 1/2$	π	σ			+4.63		-16.6
	H3	22242		$E_{1/2}$	$\pm 5/2$	π	σ					-10.5
	h1	21937		$E_{3/2}$		π	0			0		0
	h2	21960				0	σ					
	h3(Gr6→H3)	22006		$E_{1/2}$		π	σ					
	h4(Gr5→H2)	22027		$E_{1/2}$		0	σ			+11.8		-2.57

	h5(Gr3→H1)	22056		$E_{3/2}$		0	σ			(-)		-16.3
	h6(Gr4→H1)	22074		$E_{3/2}$		π	0			0		0
	h7(Gr5→H3)	22085		$E_{1/2}$		0	σ					
	h8(Gr2→H1)	22116		$E_{3/2}$		π	0			0		0
	h9(Gr2→H2)	22140		$E_{1/2}$		0	σ			-11.8		-16.9
${}^4F_{3/2}(\Pi)$	I1	22479		$E_{1/2}$	$\pm 1/2$	π	σ					-16
	I2	22522		$E_{3/2}$	$\pm 3/2$	0	σ					+14.4
	$\Delta I2$	22540		$E_{3/2}$		0	σ					
	i1(Gr3→I1)	22359		$E_{1/2}$		π	σ			+14.2		+12.8
	i2(Gr3→I2)	22413		$E_{3/2}$		0	σ					-14.4

5.1.1. Анализ спектров поглощения кристаллов $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Есть два подхода к характеристике электронных состояний: 1) с помощью неприводимых представлений локальной точечной группы и 2) в приближении волновых функций свободного атома, что возможно в кристаллах с осевой симметрией. Локальная симметрия иона эрбия в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ – C_2 . Однако в первом приближении и в этом кристалле можно описывать состояния эрбия в симметрии D_3 .

Первый подход основан на π и σ поляризованных спектрах поглощения (Рисунки 5.1-5.17) и на правилах отбора таблицы 5.2. Состояния свободного атома с полным моментом J , используемые в нашем спектре, расщепляются в кубическом кристаллическом поле, а затем в кристаллическом поле симметрии D_3 (для $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$) следующим образом:

$$J=3/2 \rightarrow G_{3/2} \rightarrow E_{1/2} + E_{3/2} \quad (5.1)$$

$$J=5/2 \rightarrow E_{3/2} + G_{3/2} \rightarrow E_{1/2} + (E_{1/2} + E_{3/2}) \quad (5.2)$$

$$J=7/2 \rightarrow E_{1/2} + E_{3/2} + G_{3/2} \rightarrow E_{1/2} + E_{1/2} + (E_{1/2} + E_{3/2}) \quad (5.3)$$

$$J=9/2 \rightarrow E_{1/2} + 2G_{3/2} \rightarrow E_{1/2} + 2(E_{1/2} + E_{3/2}) \quad (5.4)$$

$$J=11/2 \rightarrow E_{1/2} + E_{3/2} + 2G_{3/2} \rightarrow E_{1/2} + E_{1/2} + 2(E_{1/2} + E_{3/2}) \quad (5.5)$$

$$J=15/2 \rightarrow E_{1/2} + E_{3/2} + 3G_{3/2} \rightarrow E_{1/2} + E_{1/2} + 3(E_{1/2} + E_{3/2}) \quad (5.6)$$

Таблица 5.2 - Правила отбора для электродипольных переходов в ионах с полуцелым моментом в симметрии D_3

	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$
$E_{1/2}$	$\pi, \sigma(\alpha)$	$\sigma(\alpha)$
$E_{3/2}$	$\sigma(\alpha)$	π

Соотношения (5.1-5.6) дают число линий поглощения для переходов из одного состояния, основного в частности. Проблема идентификации состояний и переходов из спектров поглощения при $T = 90$ К затруднена, так как ряд уровней основного мультиплета заселяется, и наблюдаются переходы из этих уровней. Однако эти переходы позволяют найти положения и симметрии состояний основного мультиплета (Таблица 5.1).

Для начала рассмотрим переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ (E) в кристалле $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (Рисунок 5.4). Возбужденное ${}^4S_{3/2}$ состояние расщепляется на состояния $E_{1/2}$ и $E_{3/2}$ (формула (5.1)). Наблюдаемые линейные поляризации $\pi\sigma$ и σ переходов E1 и E2, соответственно, из самого нижнего уровня основного состояния свидетельствуют (в соответствии с правилами отбора таблицы 5.2), что самый нижний уровень имеет симметрию $E_{1/2}$ и уровни E1 и E2 имеют симметрию $E_{1/2}$ и $E_{3/2}$, соответственно. Теперь, когда мы знаем симметрию основного состояния, можно определить симметрии возбужденных состояний и переходов из нижнего и более высоких уровней основного мультиплета, основываясь на поляризации линий и правилах отбора. Очевидно, что большинство переходов из основного состояния имеют большие энергии, чем переходы с более высоких уровней основного мультиплета. Результаты приведены в таблице 5.1. Прописные символы в таблице 5.1 и на рисунках 5.1-5.17 показывают переходы из основного состояния, а строчные указывают переходы из верхних состояний основного мультиплета или вибронные переходы.

Следует отметить, что положения уровней основного мультиплета (Таблица 5.1), полученные из разных переходов заметно различны. Разбросы этих значений приведены в таблице 5.1, в скобках. Это означает, что электронный переход влияет на локальные свойства кристалла не только в возбужденном состоянии, но и в исходном состоянии. Действительно, согласно теории возмущений, электронные переходы происходят из-за перемешивания начальных и конечных состояний зависящим от времени возмущением, вызванных электромагнитной волной. Поэтому во время электронного перехода, начальное состояние иона и его взаимодействие с окружающей средой, также изменяется и может оказывать влияние на энергию состояния. Проявления этого явления ранее были обнаружены в работах. [43, 46].

В локальной симметрии C_2 иона Er^{3+} в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ существует только одно неприводимое представление $E_{1/2}$, для состояний с полуцелыми моментами, и, следовательно, все переходы могут иметь обе поляризации. Идентификация переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ производилась на основании сравнения спектров поглощения $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ со спектрами $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Результаты показаны на рисунках 5.12-5.17 и в таблице 5.1.

Полное расщепление возбужденных мультиплетов в кристаллическом поле, найденное из спектров поглощения (Рисунки 5.1-5.17), показано в таблице 5.3. Расщепление некоторых, но не всех, возбужденных мультиплетов заметно различается в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Это означает, что кристаллическое поле отличается не только в основном состоянии этих кристаллов, но и в разных электронных состояниях одного и того же кристалла.

Таблица 5.3 - Энергии расщепления возбужденных мультиплетов (ΔE) в кристаллическом поле

Символ	$^4I_{15/2} \downarrow$	ΔE (cm^{-1})	
		$\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$
A	$^4I_{11/2}$	146	177
B	$^4I_{9/2}$	168	198
D	$^4F_{9/2}$	126	126
E	$^4S_{3/2}$	63	65
F	$^2H_{11/2}$	144	146
G	$^4F_{7/2}$	134	111

При рассмотрении перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ (полоса E) (Рисунок 5.4) в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ было обнаружено небольшое ($< 5 \text{ cm}^{-1}$) расщепление линии E2, которое было отчетливо видно только в спектре естественного кругового дихроизма (глава 6). В $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ это расщепление намного больше (10 cm^{-1}) и видно непосредственно на спектрах поглощения и МКД (Рисунок 5.15). Расщепление крамеровских дублетов невозможно в КП любой симметрии. Мы относим это расщепление к существованию двух видов поглощающих центров. Обсуждаемое расщепление наблюдается только на одном переходе. Следовательно, это явление происходит только в определенном возбужденном состоянии и носит локальный характер. В структуре хантита с пространственной симметрией $R32$ редкоземельные ионы занимают три эквивалентных положения с локальной симметрией D_3 в элементарной ячейке. При более низкой пространственной симметрии $P3_121$, локальная симметрия редкоземельных ионов понижается до C_2 , но положения ионов остаются эквивалентными. Однако известно, что элементарная ячейка структуры хантита может иметь также пространственную симметрию $C2$ [47]. В ряде алюмоборатов такая модификация кристаллов была экспериментально обнаружена в основном электронном состоянии [48]. Элементарная ячейка структуры хантита в пространственной симметрии $C2$ вдвое больше и имеет четыре P3 иона в положениях симметрии C_1 и два P3 иона в

положениях симметрии C_2 . Конечно, локальные искажения в возбужденном состоянии не совсем соответствуют симметрии C_2 , но могут быть похожи на нее.

Колебательные спутники $f-f$ переходов обычно очень слабы. Вибронный переход такого рода наблюдается в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в полосе поглощения $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ (E). Это линии e4 (Рисунки 5.4 и 5.15, Таблица 5.1). Колебания симметрии A_2 и E с участием РЗ иона были найдены в $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [49] (81 и 105 cm^{-1}) и в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [50] (84 и 181 cm^{-1}) из комбинационного рассеяния. Эти колебания создают следующие вибронные состояния с возбужденными электронными состояниями симметрии $E_{1/2}$ и $E_{3/2}$:

$$E_{1/2} \times A_2 = E_{1/2}, E_{1/2} \times E = E_{1/2} + E_{3/2}, E_{3/2} \times A_2 = E_{3/2}, E_{3/2} \times E = E_{1/2} + E_{1/2}. \quad (5.7)$$

Линия e4 имеет $\pi\sigma$ - поляризацию. Тогда, принимая во внимание симметрию $E_{1/2}$ основного состояния и правила отбора таблицы 5.2, находим, что вибронное состояние имеет симметрию $E_{1/2}$. Согласно (5.7) такой вибронный спутник состояния $E_{1/2}$ (E1 на Рисунке 5.4) может создаваться как с помощью колебаний A_2 так и E , в то время как вибронный спутник состояния $E_{3/2}$ (E2 на Рисунке 5.4) только колебанием E . В последнем случае энергия колебания 49 cm^{-1} , найденная из спектра поглощения (Рисунок 5.4), слишком мала по сравнению с энергией 105 cm^{-1} , найденной в работе [49] для этого колебания. Следовательно, линия e4 является колебательным повторением линии E1, созданным E-колебанием, которое имеет энергию 109 cm^{-1} в случае $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (Таблица 5.1). Для $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ эта линия дает энергию 103 cm^{-1} что близко к 109 cm^{-1} , найденному по оптическим спектрам $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ но довольно далеко от того, что найдено в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [50] по измерениям комбинационного рассеяния. Вообще, энергии целого ряда колебаний, найденных из различных переходов, существенно различны (Таблица 5.1) и отличаются от найденных из комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения. Дело в том, что комбинационное рассеяние света и ИК-поглощение исследуют коллективные колебания (фононы) кристалла в основном электронном состоянии, в то время как измерения оптического поглощения дают локальные колебания в оптически возбужденных состояниях. Вибронные переходы являются следствием электрон-колебательного взаимодействия иона как в основном, так и в возбужденных электронных состояниях. Поэтому наблюдаемые свойства вибронных переходов отражают как колебательные свойства оптически невозбужденного кристалла, так и локальные колебательные свойства кристалла с участием иона Er^{3+} в его определенном возбужденном состоянии. Поэтому свойства наблюдаемых вибронных переходов, связанных с различными электронными переходами, сильно различаются.

Стоит отметить некоторые необычные особенности, обнаруженные в спектрах поглощения. Есть целый ряд чисто π -поляризованных линий. В соответствии с правилами

отбора таблицы 5.2, они соответствуют переходам с верхних уровней основного мультиплета с симметрией $E_{3/2}$. Тем не менее, есть несколько таких линий: $d9, f10, l12, l13$ (Рисунки 5.3, 5.5, 5.10 и в Таблице 5.1.) в $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и в $\text{ErFe}_3(\text{VO}_3)_4$ $f10, f11$ (Рисунок 5.16), чья энергия больше энергии всех переходов из основного состояния. Это возможно только, если линии соответствуют электронно-колебательным (вибронным) переходам. Существование обсуждаемых линий было бы не так удивительно, если бы эти линии не были настолько сильны, в отличие от обычных $f-f$ вибронных линий. Кроме того, соответствующие чисто электронные переходы не наблюдаются. Эта ситуация напоминает происходящее при $d-d$ переходах в $3d$ соединениях, когда наблюдаются практически только электронно-колебательные переходы разрешенные нечетными колебаниями. Существенное различие между обычными слабыми вибронными $f-f$ переходами и наблюдаемыми здесь сильными в том, что первые происходят из основного состояния, в то время как вторые - из возбужденных состояний. То есть, переход происходит между двумя возбужденными состояниями. Обнаруженное явление позволяет нам сделать вывод о том, что локальное окружение иона Er^{3+} в этих возбужденных состояниях близко к centrosymmetric, и что велико электронно-колебательное взаимодействие с нечетными колебаниями, которые разрешают переходы.

5.1.2. Анализ спектров МКД кристаллов $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{VO}_3)_4$

В кристаллах с осевой симметрией электронные состояния можно характеризовать кристаллическим квантовым числом μ . В тригональных кристаллах, для состояний с полуцелым полным моментом J , это значения [51]: $\mu = +1/2, -1/2, 3/2 (\pm 3/2)$. Кроме того, в одноосных кристаллах электронные состояния могут быть описаны в первом приближении волновыми функциями $|J, \pm M_J\rangle$ свободного атома. Между значениями μ и M_J есть соответствия [51]:

$$\begin{aligned} M_J &= \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2, \pm 9/2, \pm 11/2, \pm 13/2, \pm 15/2 \\ \mu &= \pm 1/2, (\pm 3/2), \mp 1/2, \pm 1/2, (\pm 3/2), \mp 1/2, \pm 1/2, (\pm 3/2) \end{aligned} \quad (5.8)$$

Состояния с $\mu = \pm 1/2$ и $\mu = (\pm 3/2)$ соответствуют состояниям $E_{1/2}$ и $E_{3/2}$, соответственно, в группе D_3 . Правила отбора для числа μ в кристаллах, аналогичны правилам отбора для числа M_J в свободных атомах [49]. В частности, для электрических дипольных переходов:

$$\begin{aligned} \Delta\mu = \pm 1 & \text{ соответствует } \mp \text{ круговой поляризации и } \sigma\text{-поляризованным волнам} \\ \Delta\mu = 0 & \text{ соответствует } \pi\text{-поляризованным волнам.} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Для линейно поляризованных волн, эти правила отбора совпадают с правилами из таблицы 5.2.

Зеемановское расщепление линии поглощения $2\Delta\omega_0$, связано с Зеемановским расщеплением начальных и конечных состояний:

$$2\hbar\Delta\omega_0 = \pm(\Delta E_i \pm \Delta E_f) \quad (5.10)$$

Первый знак в (5.10) совпадает со знаком парамагнитного МКД, что соответствует поляризации при переходе из нижней компоненты основного состояния Зеемановского расщепления. Второй знак в (5.12) показывает, что расщепление линии может быть суммой или разностью расщеплений состояний. Это связано с тем, что поляризация переходов определяется кристаллическим квантовым числом μ согласно (5.9), а Зеемановское расщепление определяется в первом приближении величиной M_J (соответствия (5.8)). С помощью (5.8) и (5.9) и принимая во внимание, что в первом приближении расщепление дублетов в магнитном поле пропорционально $\pm M_J$, были созданы диаграммы переходов и их поляризаций в магнитном поле, направленном вдоль оси C_3 . Фрагмент диаграммы переходов в мультиплет $^4S_{1/2}$ (E) кристалла $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ показан на рисунке 5.18. Энергии состояний в кристаллическом поле определяются в первом приближении по абсолютному значению M_J . В этом приближении наименьшая энергия должна соответствовать самой большой $|M_J|$ [52]. Однако, согласно найденному выше, это состояние имеет симметрию $E_{1/2}$ поэтому мы должны сделать вывод, что основное состояние имеет $M_J = \pm 13/2$ (см. Рисунок 5.18). Реальные эффективные M_J состояний, конечно, отличаются от теоретических из-за сильной легко-плоскостной магнитной анизотропии кристалла $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [42].

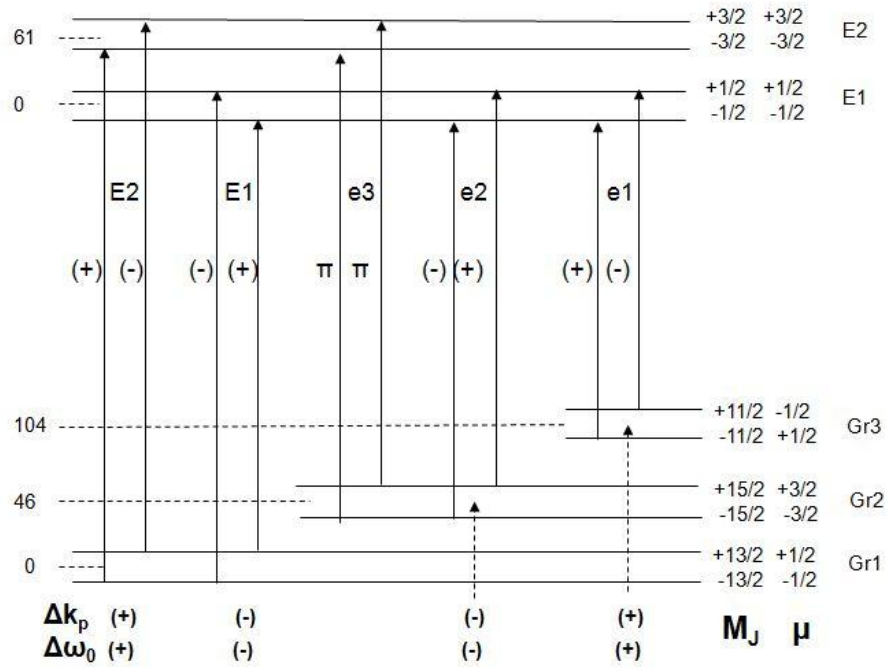


Рисунок 5.18 - Диаграмма перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ (E полоса) для $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Повторим выражения для МКД, приведенные в главе 4:

$$\Delta k = k_{m+} \varphi(\omega, \omega_0 + \Delta\omega_0) - k_{m-} \varphi(\omega, \omega_0 - \Delta\omega_0) \quad (5.11)$$

$$\Delta k = k_m c \varphi(\omega, \omega_0) + k_m \Delta\omega_0 \partial \varphi(\omega, \omega_0) / \partial \omega_0 \quad (5.12)$$

В [43] было показано, что для МКД, записанного в виде (5.11), знаки экстремумов функции $\partial \Delta k / \partial \omega$ в положениях линий поглощения дают знаки диамагнитного эффекта $\Delta\omega_0$ [43]. Таким образом, мы находим знаки диамагнитных эффектов переходов из экспериментальных спектров МКД (Рисунки 5.1-5.17, Таблица 5.1). π - поляризованные линии, очевидно, не имеют МКД. Если спектры поглощения и МКД переходов хорошо разрешены, то можно найти значения Зеемановского расщепления $\Delta\omega_0$ из спектров поглощения и МКД. Согласно [43] для линии поглощения формы Лоренца (как в нашем случае) это:

$$\Delta\omega_0 = 2 \frac{\Delta k_{dm}}{k_m} |\omega_m - \omega_0| \quad (5.13)$$

Здесь Δk_{dm} и ω_m являются величиной и положением экстремумов линии диамагнитного МКД соответственно, и k_m является амплитудой $\alpha(\sigma)$ -линии поглощения. Расщепление дублетов в магнитном поле, направленном вдоль оси C_3 кристалла определяется выражением $\Delta E = \mu_B g_C H$, где g_C является эффективным фактором Ланде в направлении C_3 . Таким образом, для переходов между дублетами:

$$2\hbar\Delta\omega_0 = \mu_B H \Delta g_C \quad (5.14)$$

Здесь Δg_C разница эффективного фактора Ланде g_C , состояний участвующих в переходе. Они были найдены для линий, которые были хорошо разрешены (Таблица 5.1). Знаки Δg_C соответствуют знакам $\Delta\omega_0$.

Факторы Ланде дублетов вдоль оси C_3 , g_{CM} , можно найти теоретически в приближении функций $|J, \pm M_J\rangle$. Очевидно, что в этом приближении $g_{CM} = 2gM_J$, где g -фактор Ланде свободного иона. Значения g_{CM} для всех дублетов основного и возбужденных мультиплетов ионов Er^{3+} приведены в таблице 5.4. $ErFe_3(BO_3)_4$ имеет практически такую же энергетическую структуру основного мультиплета как и $ErAl_3(BO_3)_4$ [11]. Магнитный момент эрбия в $ErFe_3(BO_3)_4$ приближается к $6 \mu_B$, когда температура приближается к 0 К [1]. В тех же самых условиях, теоретический магнитный момент в приближении функции $|J, \pm M_J\rangle$: $m = gM_J = g_{CM}/2 = 7.8 \mu_B$ (Таблица 5.4). Экспериментальное значение меньше теоретического, что свидетельствует о перемешивании состояний с одинаковым μ , но разным M_J .

Таблица 5.4 - Факторы Ланде Крамерсовых дуплетов g_{CM} вдоль оси C_3 в приближении функции $|J, \pm M_J\rangle$, g - фактор Ланде свободного иона

Состояние	M_J g	15/2	13/2	11/2	9/2	7/2	5/2	3/2	1/2
${}^4I_{15/2}$	1.20	18	15.6	13.2	10.8	8.4	6	3.6	1.2
${}^4I_{11/2}(A)$	0.965			10.615	8.685	6.755	4.825	2.895	0.965
${}^4I_{9/2}(B)$	0.727				6.543	5.089	3.635	2.181	0.727
${}^4F_{9/2}(D)$	1.33				11.97	9.31	6.65	3.99	1.33
${}^4S_{3/2}(E)$	2.00							6	2
${}^2H_{11/2}(F)$	1.09			11.99	9.81	7.63	5.45	3.27	1.09
${}^4F_{7/2}(G)$	1.23					8.61	6.15	3.69	1.23
${}^4F_{5/2}(H)$	1.03						5.14	3.084	1.028
${}^4F_{3/2}(I)$	0.40							1.2	0.4
${}^2G_{9/2}(K)$	1.11				9.99	7.77	5.55	3.33	1.11
${}^4G_{11/2}(L)$	1.27			13.97	11.43	8.89	6.35	3.81	1.27
${}^2G_{9/2}(M)$	1.11				9.99	7.77	5.55	3.33	1.11
${}^2K_{15/2}(N)$	1.07	15.99	13.858	11.726	9.594	7.462	5.33	3.198	1.066
${}^2G_{7/2}(O)$	0.89					6.216	4.44	2.664	0.888

Теперь, принимая во внимание (5.10), (5.14), таблицу 5.4 и диаграммы аналогичные представленным на рисунке. 5.18, можно найти изменения факторов Ланде электронных переходов Δg_{CM} в приближении функций $|J, \pm M_J\rangle$. В некоторых случаях сравнение теоретической Δg_{CM} и экспериментальной Δg_C позволило нам найти значения M_J состояний (Таблица 5.1). В частности, такое сравнение для перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ (E полосы) показывает (Таблица 5.1), что основное состояние имеет $M_J=13/2$, но не $11/2$, в то время как в обоих случаях неприводимое представление состояний $E_{1/2}$. Действительно, в последнем случае переходы будут иметь противоположные знаки МКД и Δg_C (см схему на Рисунке 5.18). Довольно хорошее согласие между теоретическими значениями Δg_{CM} в приближении функций $|J, \pm M_J\rangle$ и экспериментальной Δg_C в полосе E и в некоторых других полосах (Таблица 5.1) показывает, что описание электронных состояний функцией $|J, \pm M_J\rangle$ близко к реальности, несмотря на сильную легкоплоскостную анизотропию кристалла. Тем не менее, необходимо отметить, что расхождения между значениями Δg_{CM} и Δg_C имеют место (Таблица 5.1). Это является следствием перемешивания функций $|J, \pm M_J\rangle$ с различными M_J , но равным μ (см (5.8)) в кристаллическом поле и следствием смешивания мультиплетов спин-орбитальным взаимодействием. В то же время, идентификация состояний в неприводимых представлениях является однозначной, так как кристаллическое поле перемешивает состояния с одинаковыми симметриями.

5.2. Спектры поглощения и МКД кристалла $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$

Поляризованные спектры поглощения и МКД полос поглощения ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_3$ и 5F_2 при 90 К представлены на рисунках 5.19 и 5.20. Спектры поглощения были разложены на компоненты формы Лоренца и определены их интенсивности (см. Таблицу 5.5). Заглавные буквы на рисунках 5.19 и 5.20 и в таблице 5.5 обозначают переходы из основного состояния, а строчные буквы обозначают переходы из верхних подуровней основного мультиплета или вибронные переходы. Симметрии состояний или идентификация переходов из верхних состояний основного мультиплета показаны в таблице 5.5 в скобках. Ионы гольмия в кристалле $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ расположены в позициях с симметрией C_2 . Тем не менее, количество компонент расщепления спектров поглощения и их поляризация в первом приближении хорошо описываются в рамках симметрии D_3 , а иногда и в кубической симметрии [4]. Поэтому переходы как из основного так и из возбуждённых подуровней основного мультиплета идентифицированы на основании поляризации переходов с использованием правил отбора в симметрии D_3 (Таблица 5.6).

Для определения расщеплений Зеемана использованы те же алгоритмы, что и в случае боратов эрбия (см. параграф 5.1).

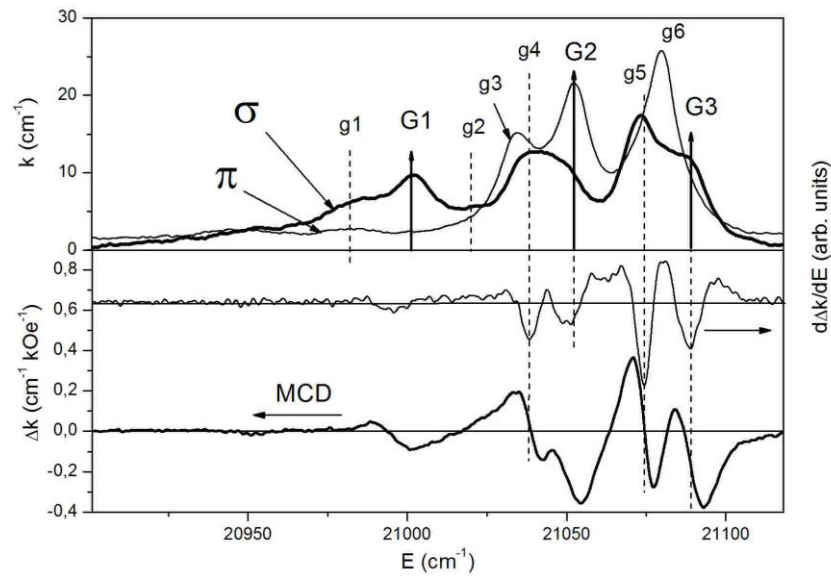


Рисунок 5.19 - Поляризованные спектры поглощения (k), магнитного кругового дихроизма (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2(G)$ при температуре 90 К

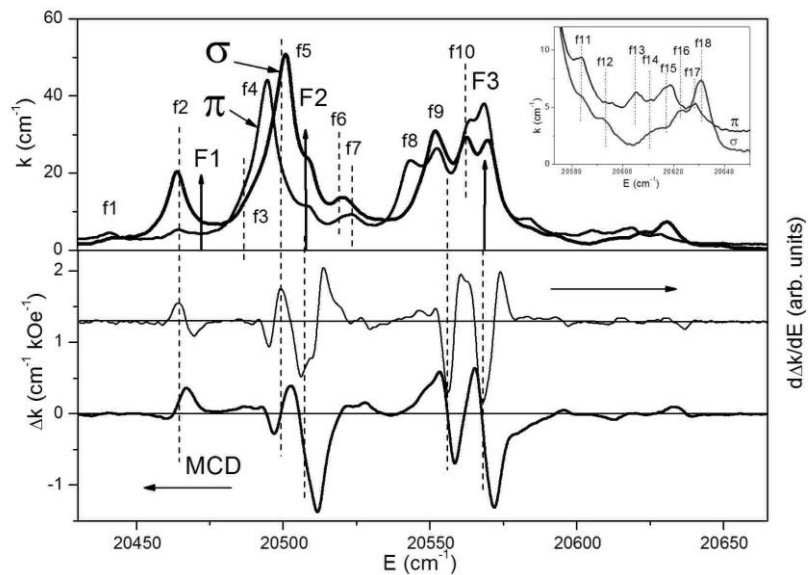


Рисунок 5.20 - Поляризованные спектры поглощения (k), магнитного кругового дихроизма (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_3(F)$ при температуре 90 К

Таблица 5.5 - Энергии уровней и переходов (E), интенсивности переходов в π и σ поляризациях (I_π , I_σ) и измеренные экспериментально изменения фактора Ланде вдоль C_3 оси при переходе (Δg_C)

Мультиплеты	Уровни, переходы	E (cm^{-1})	I_π (cm^{-2})	I_σ (cm^{-2})	Δg_C
5I_8 (Gr)	Gr1 (E_1)	0			
	Gr2 (A)	8-9			
	Gr3 (A)	14			
	Gr4 (A)	16-17			
	Gr5 (E)	20-21			
	Gr6 (A)	46-48			
	Gr7 (A)	52-58			
	Gr8 (A)	68-70			
5F_3 (F)	F1 (A_2)	20472	0	σ	?
	F2 (E_2+A)	20509	56	50	-45
	F3 (E_1+A)	20570	308	254	-12.3
	f1 (Gr8 \rightarrow F2)	20441	32	46	?
	f2 (Gr6 \rightarrow F2)	20464	36.3	239	+4.5
	f3 (Gr5 \rightarrow F2)	20488	120	126	?
	f4 (Gr8 \rightarrow F1+90)	20494	426	0	0
	f5 (Gr2 \rightarrow F2)	20500	0	739	+1.8
	f6 (Gr6 \rightarrow F3)	20521	26	154	?
	f7 (Gr8 \rightarrow F1+120)	20524	38	0	0
	f8 (Gr3 \rightarrow F1+85)	20543	197	0	0
	f9 (Gr5 \rightarrow F3)	20550	203	430	?
	f10 (Gr2 \rightarrow F3)	20562	249	213	?
	f11 (Gr3 \rightarrow F2+84)	20584	45	46	?
	f12 (F2+84)	20593	9	17	(-)
	f13 (Gr6 \rightarrow F3+82)	20605	25.3	0	(-)
	f14 (Gr5 \rightarrow F2+122)	20610	π	24	(+)
	f15 (Gr4 \rightarrow F2+124)	20617	20	0	?
f16 (Gr8 \rightarrow F3+120)	20622	0	37	(+)	
f17 (F2+119)	20628	17	35	?	
f18 (Gr5 \rightarrow F3+82)	20631	0	39	(-)	
5F_2 (G)	G1 (A_1)	21002	0	178	
	G2 (E_2)	21052	346	55	(-)
	G3 (E_1)	21090	19	102	-10.1
	g1 (Gr8 \rightarrow G2)	20983	0	167	
	g2 (Gr8 \rightarrow G3)	21020	0	30	
	g3 (Gr6 \rightarrow G1+79)	21034	241	0	0
	g4 (Gr4 \rightarrow G2)	21038	0	207	(-)
	g5 (Gr4 \rightarrow G3)	21073	0	266	-4.1
g6 (Gr6 \rightarrow G1+125)	21080	325	0	0	

5.2.1. Анализ спектров поглощения и МКД кристалла $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Основное состояние иона гольмия 5I_8 при переходе к кубической и далее к тригональной симметрии трансформируется следующим образом:

$$^5I_8 (J=8) \rightarrow A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_2 \rightarrow A_1 + 2E + 2(A_1+E) + 2(A_2+E). \quad (5.15)$$

Таблица 5.6 - Правила отбора для электродипольных переходов в симметрии D_3 для состояний с целым моментом

	A_1	A_2	E
A_1	-	π	$\sigma(\alpha)$
A_2	π	-	$\sigma(\alpha)$
E	$\sigma(\alpha)$	$\sigma(\alpha)$	$\pi, \sigma(\alpha)$

Правила отбора (Таблица 5.6) позволяют анализировать линейную поляризацию переходов, но не круговую поляризацию в магнитном поле. Такая возможность предоставляется концепцией кристаллического квантового числа, предложенная в [51] для электронных состояний в кристаллах с осевой симметрией. В тригональных кристаллах для состояний с целым моментом кристаллическое квантовое число μ имеет значения: $\mu = 0, +1, -1$. Кроме того, электронные состояния в одноосных кристаллах могут быть описаны в первом приближении волновыми функциями $|J, \pm M_J\rangle$ свободного атома. Между значениями μ, M_J и неприводимыми представлениями состояний с целым моментом существует следующее соответствие [51]:

$$M_J = 0 \quad \pm 1 \quad \pm 2 \quad (\pm 3)_{1,2} \quad \pm 4 \quad \pm 5 \quad (\pm 6)_{1,2} \quad \pm 7 \quad \pm 8 \quad (5.16)$$

$$\mu = 0 \quad \pm 1 \quad \mp 1 \quad 0 \quad \pm 1 \quad \mp 1 \quad 0 \quad \pm 1 \quad \mp 1 \quad (5.17)$$

$$A_1 \quad E_1 \quad E_2 \quad A_1, A_2 \quad E_1 \quad E_2 \quad A_1, A_2 \quad E_1 \quad E_2 \quad (5.18)$$

Дублеты E_1 и E_2 отличаются знаками μ . Состояния типа $(\pm M_J)_{1,2}$ имеют вид: $|+M_J\rangle \pm |-M_J\rangle$. Проекция M_J определяет расщепление состояния в магнитном поле.

Соответственно фактор Ланде g_{CM} дублета $\pm M_J$ в приближении $|J, \pm M_J\rangle$ волновых функций как упоминалось выше равен: $g_{CM} = 2gM_J$ (Таблица 5.7). Тогда мы можем теоретически оценить изменения фактора Ланде Δg_{CM} при переходах между состояниями. Ранее это было проделано в кристаллах с полуцелыми моментами редкоземельных ионов параграф 5.1

Таблица 5.7. Факторы Ланде состояний (g_{CM}) вдоль оси C_3 в приближении функций $|J, \pm M_J\rangle$ свободного атома.

Симм.	$A_1(A_2)$	E_1	E_2	A_1, A_2	E_1	E_2	A_1, A_2	E_1	E_2
M_J	0	1	2	$(\pm 3)_{1,2}$	4	5	$(\pm 6)_{1,2}$	7	8
${}^5I_8(\text{Gr})$	0	2.5	5	0	10	12.5	0	17.5	20
${}^5F_3(\text{F})$	0	2.5	5	0					
${}^5F_2(\text{G})$	0	2	4						

Ранее мы использовали правила отбора для числа μ в кристаллах для ионов Er^{3+} с полуполным моментом (5.9). Существенно иная ситуация наблюдается в ионах с целочисленными моментами (см. диаграмму на Рисунке. 5.21). σ -поляризованные (и, соответственно, поляризованные по кругу) переходы $E-E$ запрещены в соответствии с правилами отбора (5.9), что противоречит эксперименту и правилам отбора по симметрии таблицы 5.6. Таким образом, мы вынуждены сделать вывод, что правила отбора (5.9) для μ не являются строгими. Правила отбора типа (5.9) являются строгими только для M_J . Например, переход $M_J = \pm 1 \rightarrow M_J = \pm 4$ запрещен. Однако в кристаллах перемешиваются состояния с разными M_J , но одинаковыми μ . В частности, если к состоянию $M_J = \pm 4$ будет примешано состояние $M_J = \pm 2$, то рассматриваемый переход будет частично разрешен. Таким образом, расщепление состояний и переходов в магнитном поле определяется основной частью волновой функции типа $|J, \pm M_J\rangle$ с $M_J = M_{eff}$, а поляризация и интенсивность перехода определяются примесями, вызванными кристаллическим полем. Нечётная часть кристаллического поля перемешивает состояния с различной чётностью и, таким образом, частично разрешает $f-f$ переходы по чётности. Чётная часть кристаллического поля перемешивает состояния с различными M_J , обеспечивая разрешение по M_J . Таким образом можно объяснить случаи, когда экспериментальное значение Зеемановского расщепления совпадает с теоретически предсказанным, а знак противоположен.

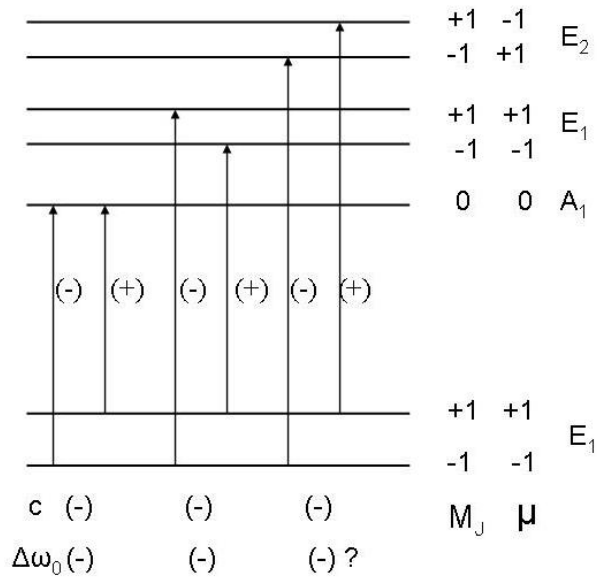


Рисунок 5.21 - Диаграмма основных типов переходов и их поляризаций в ионе с целыми моментами при учёте модифицированных правил отбора (5.19)

Исходя из необходимости совпадения правил отбора для электронных переходов между состояниями характеризуемыми кристаллическим квантовым числом μ и неприводимыми представлениями, мы можем предложить вместо (5.9) следующие правила отбора для μ , подходящие как для состояний с целыми, так и с полуцелыми моментами:

$$\Delta\mu = \pm 1, \pm 2 \text{ соответствует } \mp \text{ круговой поляризации}$$

и σ -поляризованным волнам, (5.19)

$\Delta\mu = 0$ переход соответствует π -поляризованным волнам или запрещен (см. Таблицу 5.6). Диаграмма на рисунке 5.21 создана на основе правил отбора (5.19). Из приведенного выше рассмотрения ясно, что правила отбора (5.9) и (5.19) не являются строгими, но позволяют качественно оценить ситуацию. Из рисунка 5.21 видно, что значения Зеемановского расщепления переходов $E_1 \rightarrow E_1$ и $E_2 \rightarrow E_2$ равны сумме расщеплений основного и возбужденного состояний. Величина Зеемановского расщепления переходов $E_1 \leftrightarrow E_2$ представляет собой разность расщеплений основного и возбужденного состояний, а его знак зависит от соотношения между величинами Зеемановского расщепления основного и возбужденного состояний. На основании диаграмм, аналогичных приведенным на рисунке 5.21, получаем таблицу 5.8 для знаков Зеемановского расщепления всех типов переходов. Первые знаки для переходов $E_1 \leftrightarrow E_2$ относятся к случаям, когда расщепление основного состояния больше, чем расщепление возбуждённого состояния.

Таблица 5.8 - Знаки Зеемановских расщеплений переходов. Первые знаки для переходов $E_1 \leftrightarrow E_2$ относятся к случаю, когда расщепление основного состояния больше, чем расщепление возбуждённого состояния. Абсолютная величина расщепления переходов $E_1 \rightarrow E_1$ и $E_2 \rightarrow E_2$ равна сумме расщеплений основного и возбуждённого состояний, а переходов $E_1 \leftrightarrow E_2$ равна разности

	A	E_1	E_2
$A \rightarrow$	0	(-)	(+)
$E_1 \rightarrow$	(-)	(-)	(-,+)
$E_2 \rightarrow$	(+)	(+,-)	(+)

Переход ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2$ (G-полоса)

Поляризованные спектры поглощения и МКД G-полосы представлены на рисунке 5.19. Возбуждённое 5F_2 состояние (Рисунок 5.19) расщепляется в кубическом и тригональном полях следующим образом:

$${}^5F_2 (J=2) \rightarrow T_2 + E \rightarrow A_1 + E + E \quad (5.20)$$

G1 G2 G3

Соответствие между состояниями в тригональном поле и состояниями в приближении функций $|J, \pm M_J\rangle$ легко увидеть из (5.16)-(5.18), ограничившись $M_J=2$. Расщепление переходов G2 и G3 вследствие понижения симметрии до C_2 с трудом обнаруживается даже при 2 К [20]. Основной мультиплет 5I_8 имеет $g=1.25$. В соответствии с работой [8] ион гольмия в кристалле $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет магнитный момент $m=gM_J=5 \mu_B$ при $T=2$ К. В таком случае $M_J = 4$ и из (5.16-5.18) следует, что основное состояние имеет симметрию E_1 и $g_{CM} = 2gM_J=10$. Согласно таблицам 5.7 и 5.8 переходы в E-состояния G2 и G3 (E_1 и E_2) должны иметь отрицательные Зеемановские расщепления, что и наблюдается в эксперименте (Таблица 5.5).

Стоит обратить особое внимание на чисто π -поляризованные линии g3 и g6. Согласно правилам отбора (Таблица 5.6) это переходы типа $A_1 \leftrightarrow A_2$, т. е., переходы с какого-то возбуждённого состояния. По симметрии это могли быть переходы в состояние G1 (A_1), однако их энергии больше энергии G1. Остаётся предположить, что имеют место электронно-колебательные переходы $\text{Gr6}(A_1) \rightarrow \text{G1}(A_1)+\text{Vibr}$ с участием колебаний A_2 с энергиями 79 и 125 cm^{-1} (Таблица 5.5). Возбуждённые состояния этих переходов имеют симметрию $A_1 \times A_2 = A_2$. Действительно, теория показала [53], что в кристалле $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ существуют колебания такого типа с близкими энергиями. Необходимо подчеркнуть, что чисто электронный переход $\text{Gr6}(A_1) \rightarrow \text{G1}(A_1)$ не наблюдается, так как он запрещён не только по чётности, но и по правилам отбора (Таблицы 5.6). Обычно вибронные переходы

в редкоземельных ионах очень слабы, так как уже частично разрешённые $f-f$ электронные переходы повторяются чётными колебаниями вследствие слабого различия адиабатических потенциалов основного и возбуждённого состояний. В рассматриваемом случае нечётная составляющая неполносимметричного колебания A_2 осуществляет разрешение $f-f$ перехода как по симметрии, так и по чётности. Происходит колебательное разрешение $f-f$ перехода по чётности, характерное для $3d$ комплексов.

Переход $g_5: G_4(A) \rightarrow G_3(E)$ (Таблица 5.5) имеет отрицательный МКД. Это означает, что возбуждённый дублет G_3 типа E_1 (Таблица 5.8). Симметрии E_1 в состоянии 5F_2 соответствует $g_{CM}=2$ (Таблица 5.7). Соответственно для перехода g_5 имеем $\Delta g_{CM} = -2$. Экспериментальная величина $\Delta g_{CM} = -4.1$ (Таблица 5.5). Если состояние G_3 имеет симметрию E_1 , то состояние G_2 имеет симметрию E_2 (см. (5.16)-(5.18)). Согласно таблицам 5.7 и 5.8 переход $G_3: G_1(J=8, M_J=4, g_{CM}=10, E_1) \rightarrow G_3(J=2, M_J=1, g_{CM}=2, E_1)$ должен иметь отрицательное Δg_{CM} равное по абсолютной величине сумме g_{CM} исходного и конечного состояний, т. е., $\Delta g_{CM} = -12$. Это близко к экспериментальному значению -10.1 (Таблица 5.5).

Переход ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_3$ (F-полоса)

Возбуждённое 5F_3 состояние (Рисунок 5.20) расщепляется в кубическом и тригональном полях следующим образом:

$${}^5F_3 (J=3) \rightarrow A_2 + T_1 + T_2 \rightarrow A_2 + (A_1 + E) + (A_2 + E). \quad (5.21)$$

F1 F2 F3

Соответствие между состояниями в тригональном поле и состояниями в приближении функций $|J, \pm M_J\rangle$ легко увидеть из (5.16)-(5.18), ограничившись $J=3$, но числу $\mu=0$ будет соответствовать представление A_2 . Линия F1, соответствующая переходу в A_2 состояние, очень слаба даже при 2 К [4]. Её положение обозначено стрелкой на рисунке 5.20. Расщепление переходов F2 и F3 очень невелико даже при гелиевых температурах [20]. Это означает, что локальная симметрия в этих возбуждённых состояниях слабо отличается даже от кубической. При температуре 90 К состояния A и E в составе F2 и F3 полос неразличимы. Наблюдается целый ряд слабых вибронных линий (f11-f18), в том числе две π -поляризованные линии f13 и f15 (Рисунок 5.20, вставка). Вибронные линии f12, f15 и f18 наблюдались ранее в работе [4] при низких температурах. Линии f11, f13, f14, f15, f16 и f18 - это вибронные повторения переходов из возбуждённых состояний локальными колебаниями 84 и 120 cm^{-1} (Таблица 5.5, Рисунок 5.20, вставка). Чисто π -поляризованные переходы f4, f7 и f8 (Таблица 5.5) соответствуют переходам $A_1 \leftrightarrow A_2$. Как и в случае G-полосы это означает, во-первых, что исходное состояние – это один из

возбуждённых синглетов основного состояния. Мультиплеты F2 и F3 содержат синглеты. Однако, если рассматривать переходы в эти мультиплеты, то необходимо предположить, что интенсивности переходов $A \rightarrow E$, создающих σ -поляризацию, равны нулю. Это очень мало вероятно. Остаётся рассматривать переходы в вибронные спутники переходов в состояние F1 с участием синглетных колебаний. Возможная идентификация рассматриваемых переходов представлена в Таблице 5.5. Как и в случае G-полосы, чисто электронные переходы, от которых произошли вибронные переходы, не наблюдаются. Такое сочетание соответствует centrosymmetric локальной симметрии и вибронному разрешению по чётности. Стоит отметить закономерность, что сочетание слабый $f-f$ электронный переход и сильный вибронный спутник наблюдается только при переходах из возбуждённых подуровней основного мультиплета.

Переходы $f_2(\text{Gr6-F2})$ и $f_5(\text{Gr2-F2})$ происходят из синглетных состояний (Таблица 5.5), а F2 – это сумма состояний: $F_2=A+E$. Переход $A \rightarrow A$ не расщепляется, а переходы $A \rightarrow E_1$ $A \rightarrow E_2$, в соответствии с таблицей 5.8 и таблицей 5.7 для состояния 3F_3 , должны иметь $\Delta g_{\text{CM}} = -2.5$ и $+5$, соответственно. Сравнивая эти результаты с экспериментом, приходим к выводу, что состояние $F_2=A+E_2$, а тогда $F_3=A+E_1$. Переход F3 состоит из двух переходов: $\text{Gr1}(J=8, M_J=4, g_{\text{CM}}=10, E_1) \rightarrow (J=3, M_J=1, g_{\text{CM}}=2.5, E_1)$ с теоретическим значением $\Delta g_{\text{CM}} = -12.5$ (см. Таблицы 5.7 и 5.8) и перехода $\text{Gr1}(J=8, M_J=4, g_{\text{CM}}=10, E_1) \rightarrow A$ с теоретическим значением $\Delta g_{\text{CM}} = -10$. Оба значения близки к экспериментальной величине -12.3 . Следовательно, невозможно разделить вклад этих переходов $E_1 \rightarrow A$ и $E_1 \rightarrow E_1$ в МКД.

Переход $F_2=E_1 \rightarrow (A+E_2)$ состоит из двух переходов: $E_1 \rightarrow A$ с теоретическим значением $\Delta g_{\text{CM}} = -10$ и $\text{Gr1}(J=8, M_J=4, g_{\text{CM}}=10, E_1) \rightarrow (J=3, M_J=5, g_{\text{CM}}=5, E_2)$ с теоретическим значением $\Delta g_{\text{CM}} = -5$ (см. Таблицы 5.7 и 5.8). Знак расщепления совпадает с экспериментом, но величина расщепления значительно меньше экспериментальной (Таблица 5.5). Конечно, точность определения амплитуды слабой линии F2 (Рисунок 5.20), необходимой при расчёте расщепления, на фоне сильной линии f_5 невелика. Однако расхождение с теорией слишком велико, чтобы отнести его к экспериментальной погрешности. Возможно такое объяснение. Кроме Зеемановского расщепления каждого из переходов: $E_1 \rightarrow A$ и $E_1 \rightarrow E_2$ существует ещё и расщепление между этими переходами, которое вносит вклад в измеряемое магнитное расщепление.

5.3. Заключение

Спектры поглощения $f-f$ переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были разложены на компоненты формы Лоренца и найдены интенсивности компонентов.

Положения уровней основного мультиплета, полученные из разных переходов, заметно различаются. Это означает, что электронный переход влияет на локальные свойства кристалла не только в возбужденном состоянии, но и в основном. Полное расщепление некоторых, но не всех, возбужденных состояний заметно различается в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Это означает, что кристаллическое поле отличается не только в основном состоянии этих кристаллов, но и в разных электронных состояниях одного и того же кристалла.

Спектры МКД совместно со спектрами поглощения позволили определить Зеемановское расщепление некоторых переходов и, таким образом, определить изменения фактора Ланде вдоль оси C_3 кристалла во время этих переходов. Спектры МКД и Зеемановские расщепления были теоретически проанализированы в приближении $|J, \pm M_J\rangle$ волновых функций свободного атома с использованием концепции кристаллического квантового числа. Обнаружено, что правила отбора для кристаллического квантового числа μ , которые хорошо согласовывались с правилами отбора по симметрии для ионов с полуцелым моментом, противоречат им для ионов с целым моментом. Поэтому была предложена модификация правил отбора для числа μ , которая устранила это противоречие. С помощью модифицированной концепции были теоретически вычислены Зеемановские расщепления некоторых переходов, которые удовлетворительно согласуются с экспериментально полученными величинами, что подтверждает правомочность модифицированной концепции. Оптические и магнитооптические свойства $f-f$ переходов в кристалле $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ сравнивались с таковыми в кристалле $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ с более высокой локальной симметрией иона Er^{3+} . В частности, произошли существенные изменения поляризации, интенсивности переходов и Зеемановского расщепления (включая его знак). Обнаружены аномально интенсивные вибронные спутники электронных переходов из возбуждённых подуровней основного мультиплета, в то время как сами электронные переходы не наблюдаются. Это соответствует centrosymmetric локальной симметрии в исходных состояниях и вибронному разрешению $f-f$ переходов по чётности. Обнаружено расщепление одного из $f-f$ переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, что невозможно для Крамерсовых дублетов. Это было объяснено появлением двух поглощающих центров в возбужденном состоянии из-за локального понижения симметрии в возбужденном состоянии. В частности, это может быть локальное изменение пространственной симметрии $P3_121$ на структуру, аналогичную пространственной группе $C2$. В элементарной ячейке этой структуры есть два неэквивалентных положения иона Er^{3+} .

ГЛАВА 6. Естественная оптическая активность f - f переходов в кристаллах $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

6.1. Феноменология естественного кругового дихроизма в кристаллах

Согласно принципу Онзагера тензор электрической поляризуемости следует соотношению: $\alpha_{nm}(\vec{k}) = \alpha_{nm}(-\vec{k})$, где \vec{k} - волновой вектор световой волны, характеризующий пространственную дисперсию. Следовательно, тензор можно разложить на симметричные и антисимметричные части. Симметричная часть является четной функцией \vec{k} , а антисимметричная часть - нечетной функцией \vec{k} . Если кристалл имеет центр инверсии, то антисимметричная часть равна нулю, так как вектор \vec{k} меняет знак в результате инверсии пространства. Если свет распространяется вдоль оси z , которая одновременно является оптической осью кристалла, то симметричный тензор является диагональным, а антисимметричный тензор имеет только компоненты $\alpha_{xy} = -\alpha_{yx}$. Именно эти компоненты создают естественный круговой дихроизм (ЕКД) и двупреломление:

$$\alpha_+ - \alpha_- = g = i\alpha_{xy} \sim kr = r/\lambda, \quad (6.1)$$

где α_+ и α_- - поляризуемость для (+) и (-) круговых поляризованных волн, r - радиус объекта, поглощающего квант света, а λ - длина световой волны.

Таким образом, для существования ЕКД кристалл должен не иметь центр инверсии. Важно отметить, что для описания кругового дихроизма и двупреломления на базе уравнений Максвелла достаточно, чтобы только тензор электрической поляризуемости отличался от нуля и зависел от \vec{k} . Следовательно, нет необходимости принимать во внимание вероятность магнитодипольного перехода, когда электронный переход имеет определённо электродипольный характер.

Из экспериментов естественная оптическая активность (ЕОА) перехода описывается соотношением:

$$A = \frac{\langle \Delta k \rangle_0}{\langle k \rangle_0} \quad (6.2)$$

где k - коэффициент поглощения, а Δk - ЕКД.

6.2. Температурные зависимости интегральной естественной оптической активности f - f полос поглощения в кристаллах $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Спектры ЕКД получены в α -поляризации в диапазоне температур от 90 до 293 К. Интегральные ЕКД полос поглощения были найдены из спектров ЕКД (Рисунок 6.1 и Рисунок 6.2), а интегральные интенсивности полос поглощения были получены ранее (Рисунки 4.5-4.7 и Рисунки 4.19-4.20). В результате, используя формулу (6.2), были получены температурные зависимости ЕОА (А) полос поглощения для $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (Рисунки 6.3-6.5) и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (Рисунки 6.6-6.7).

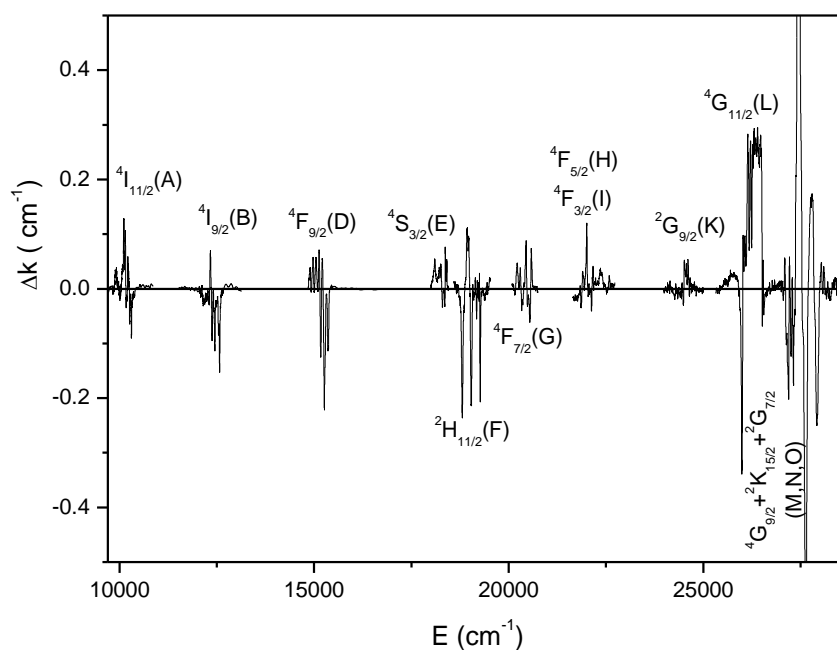


Рисунок 6.1 - Спектр ЕКД кристалла $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре

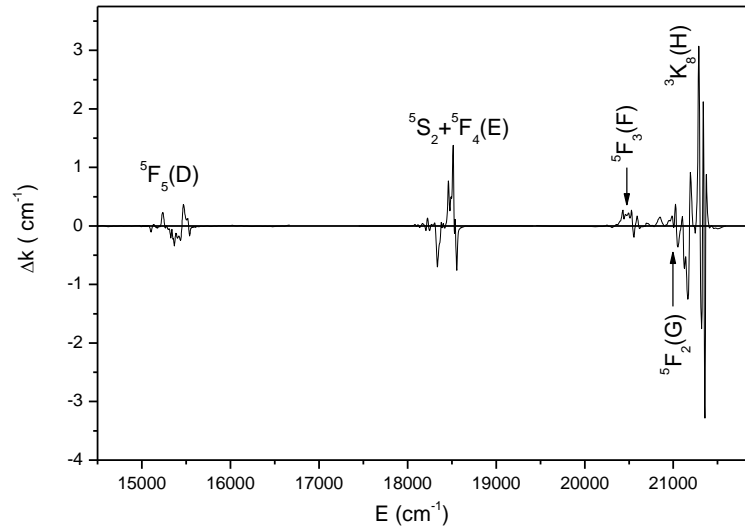


Рисунок 6.2 - Спектр ЕКД кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре

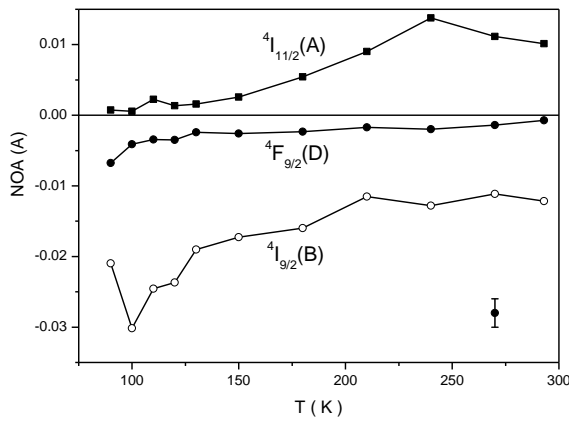


Рисунок 6.3

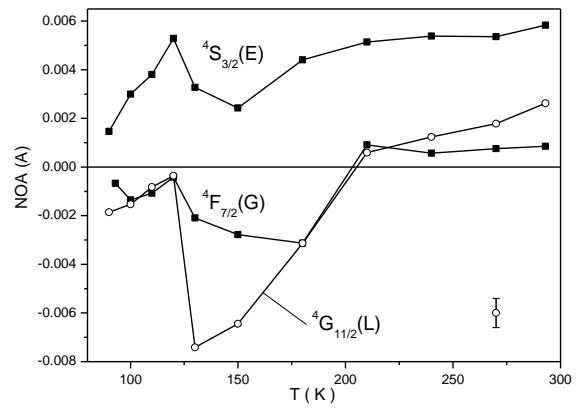


Рисунок 6.4

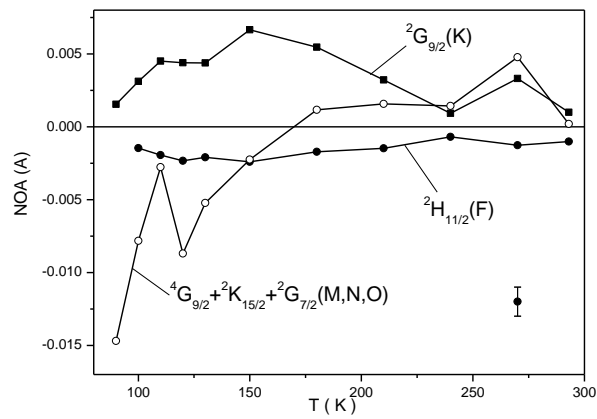


Рисунок 6.5

Рисунки 6.3-6.5 - Естественная оптическая активность $f-f$ переходов кристалла $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

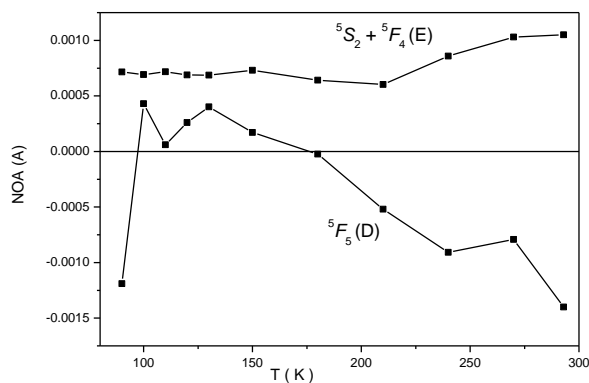


Рисунок 6.6

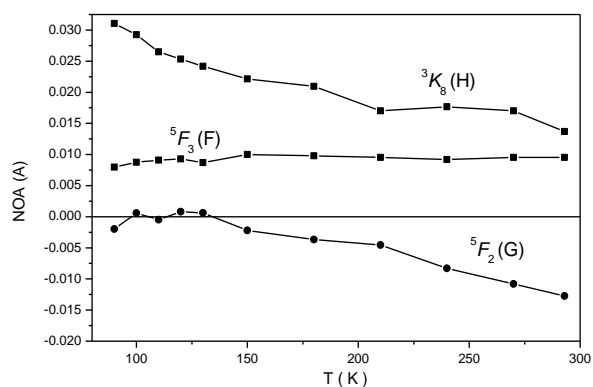


Рисунок 6.7

Рисунки 6.6-6.7 – Естественная оптическая активность f - f переходов кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Известно, что интенсивности и ЕОА разрешенных переходов практически не должны зависеть от температуры [54]. Однако наши эксперименты (Рисунки 6.3-6.7) показали, что интегральные значения ЕОА f - f полос поглощения сильно зависят от температуры и даже меняют знак при некоторых температурах.

Интегральная ЕОА f - f переходов, также как МОА и поглощение, должна содержать три вклада, соответствующих трем примешанным функциям противоположной четности, которые разрешают f - f переход в электродипольном приближении (глава 4). Как и в случае с МОА, эти вклады могут иметь разные знаки, и их соотношение также может зависеть от температуры. Однако температурная зависимость этого соотношения отличается от зависимости для МОА и приводит к различным температурным зависимостям ЕОА и МОА (сравните рисунки 4.8-4.14 и 6.3-6.5 для Er^{3+} , 4.21-4.28 и 6.6-6.8 для Ho^{3+}). Кроме того, температурные зависимости МОА и ЕОА зависят от температурных изменений геометрии локального окружения. Температурная зависимость соотношения вкладов в ЕОА должна приводить к их плавной зависимости от температуры, но это не всегда так (см. Рисунки 6.3-6.6). Резкие перегибы в температурных зависимостях МОА свидетельствуют о локальных искажениях в соответствующих возбужденных состояниях. В полосе Е и F кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (Рисунки 6.6 и 6.7) ЕОА практически не изменяется с температурой. Если бы искажения были в основном состоянии, то особенности были бы идентичны в температурных зависимостях всех переходов.

Интегральная ЕОА полос поглощения при комнатной температуре приведена в таблице 6.1 и 6.2. Интегральная ЕОА сильно зависит от температуры (Рисунки 6.3 - 6.7). Поэтому

она даётся при комнатной температуре, так как в этом случае штарковские компоненты основного состояния более равномерно заселены.

Таблица 6.1 - Сила осцилляторов (f), интеграл ЕКД (Δf), интеграл ЕОА (A) полос поглощения при комнатной температуре для кристалла $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)$

Символ	Возбужденное состояние	f (10^{-7})	Δf (10^{-9})	A
A	$^4I_{11/2}$	7.926	7.926	0.010
B	$^4I_{9/2}$	5.105	-6.135	-0.012
D	$^4F_{9/2}$	24.49	-1.880	-0.00077
E	$^4S_{3/2}$	4.433	2.552	0.0058
F	$^2H_{11/2}$	92.38	-8.866	-0.00096
G	$^4F_{7/2}$	213.7	18.58	0.00087
K	$^2G_{9/2}$	9.807	1.079	0.0011
L	$^4G_{11/2}$	114.5	29.73	0.0026
M,N,O	$^4G_{9/2}+^2K_{15/2}+^2G_{7/2}$	48.03	0.899	0.00019

Таблица 6.2 - Сила осцилляторов (f), интеграл ЕКД (Δf), интеграл ЕОА (A) полос поглощения при комнатной температуре для кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)$

Символ	Возбужденное состояние	f (10^{-7})	Δf (10^{-9})	A
D	5F_5	50.23	-7.049	-0.0014
E	$^5S_2+^5F_4$	51.866	5.471	0.00105
F	5F_3	12.722	12.113	0.00952
G	5F_2	8.254	-10.522	-0.01275
H	3K_8	11.555	15.847	0.01371

6.3. Естественная оптическая активность f - f переходов в кристалле $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)$

Спектры α -поляризованного поглощения и ЕКД переходов $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (A полоса), $^4I_{9/2}$ (B полоса), $^4F_{9/2}$ (D полоса), $^4S_{3/2}$ (E полоса), $^2H_{11/2}$ (F полоса), $^4F_{7/2}$ (G полоса), $^2G_{9/2}$ (K

полоса), ${}^4G_{11/2}$ (L полоса), ${}^4G_{9/2}+{}^2K_{15/2}+{}^2G_{7/2}$ (M+N+O полосы) были измерены при температуре 90 К (Рисунки 6.8-6.16).

Поглощение и ЕКД даны в десятичных молярных экстинкциях. Прописные символы на рисунках 6.8-6.16 и в таблице 6.3 показывают переходы с самого нижнего уровня основного мультиплета, в то время как строчные буквы обозначают переходы из верхних состояний основного мультиплета. Идентификация $f-f$ переходов между мультиплетами была проведена по Каминскому [29]. Идентификация отдельных линий поглощения, была сделана в главе 5. Все переходы представлены в таблице 6.3, включая чисто π -поляризованные ($E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$), которые согласно правилам отбора (Таблица 6.4) не видны в α -поляризации. Для вибронных переходов (например, $f10$) даны симметрии электронных состояний, колебаний и энергии колебаний. В принципе форма спектров ЕКД должна качественно повторять форму соответствующих спектров поглощения, но с разными знаками. Если линии плохо разрешены, но их ЕКД имеют разные знаки, то спектр ЕКД позволяет идентифицировать расщепление.

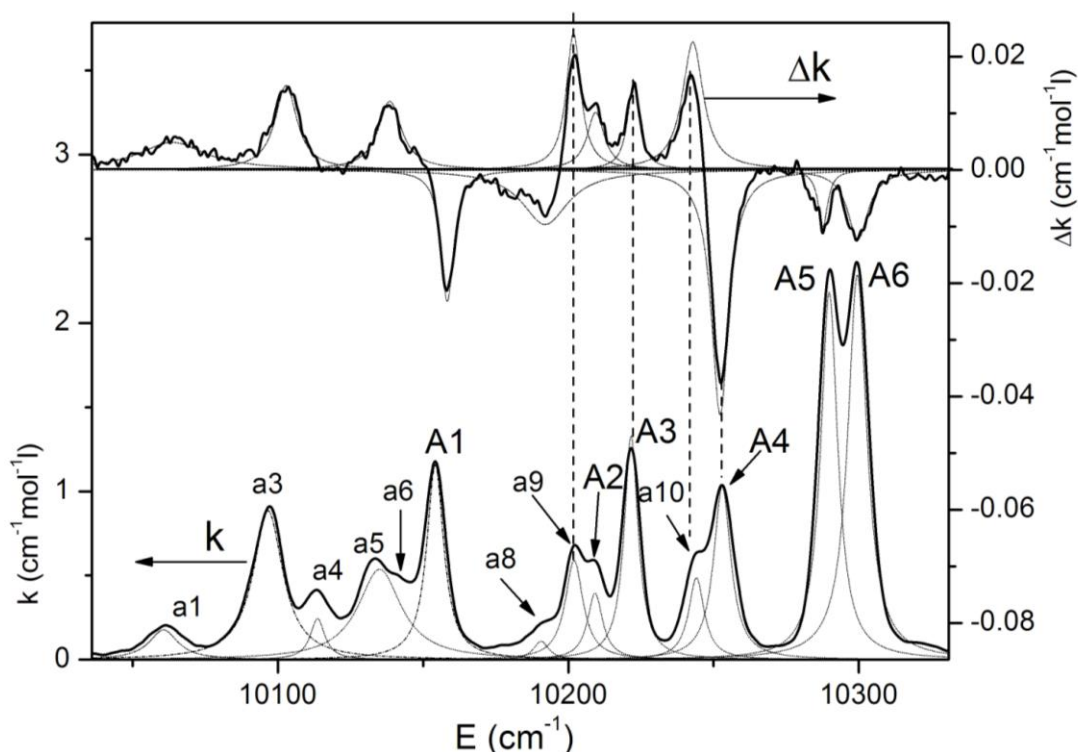


Рисунок 6.8 -

Спектры поглощения (k) и ЕКД (Δk) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (А полоса) при 90 К

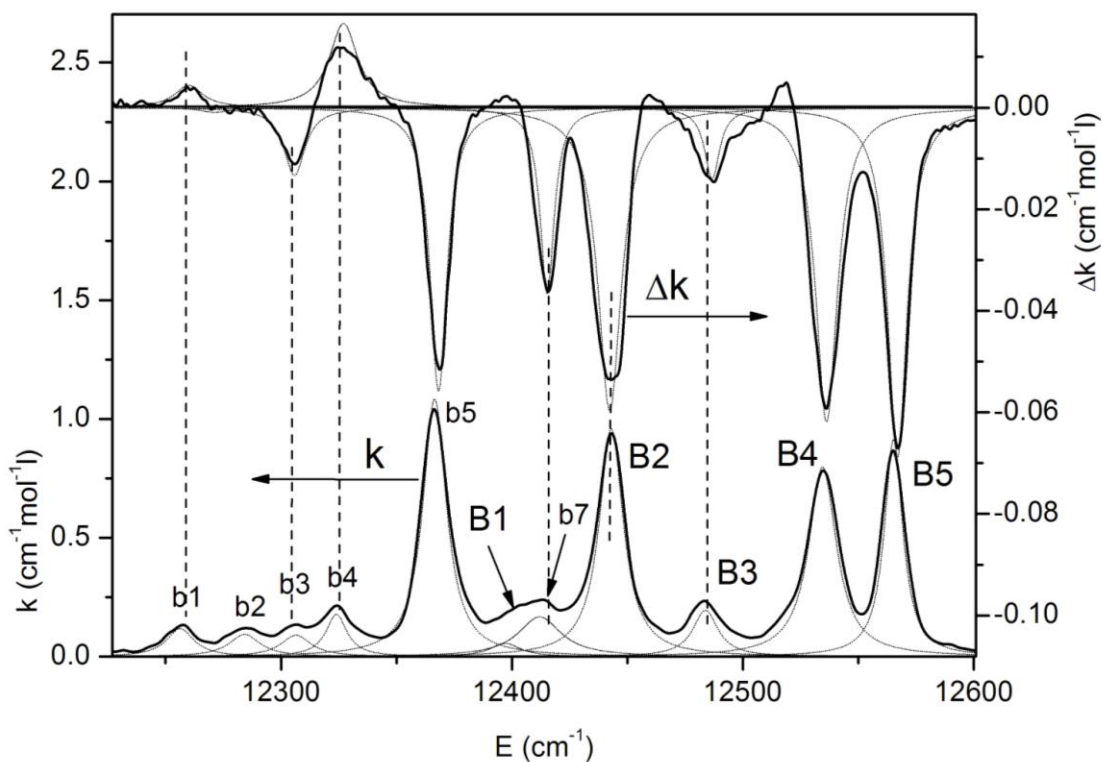


Рисунок 6.9 - Спектры поглощения (k) и ЕКД (Δk) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (В полоса) при 90 К

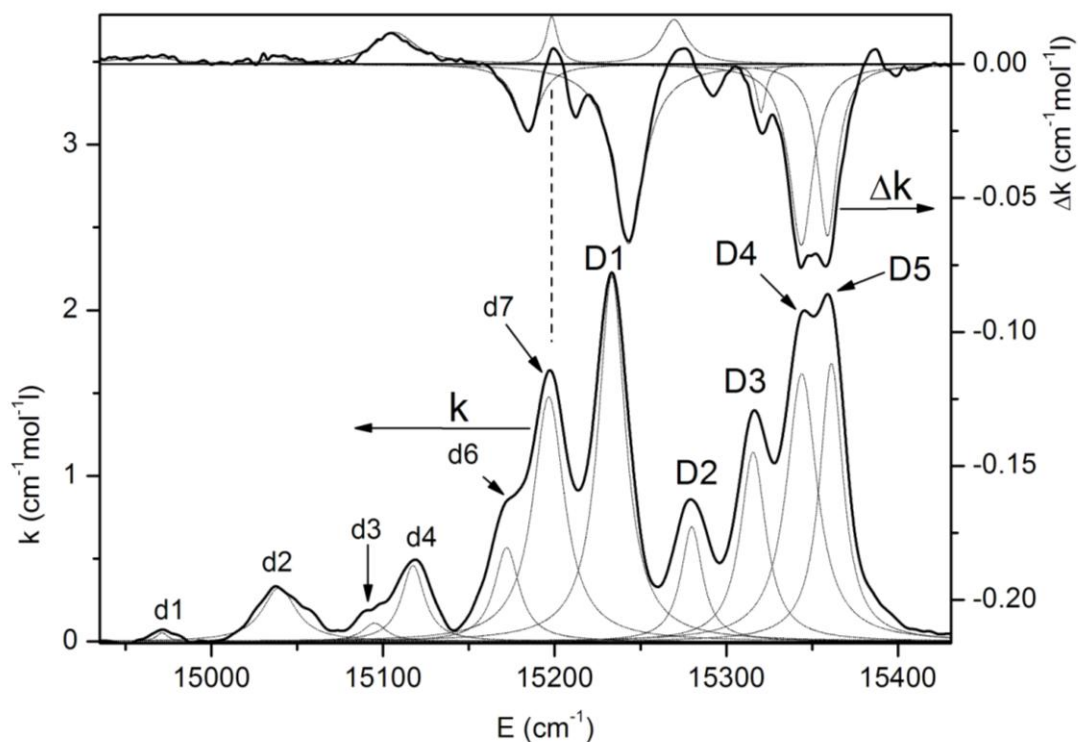


Рисунок 6.10 -
Спектры поглощения (k) и ЕКД (Δk) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ (D полоса) при 90 К

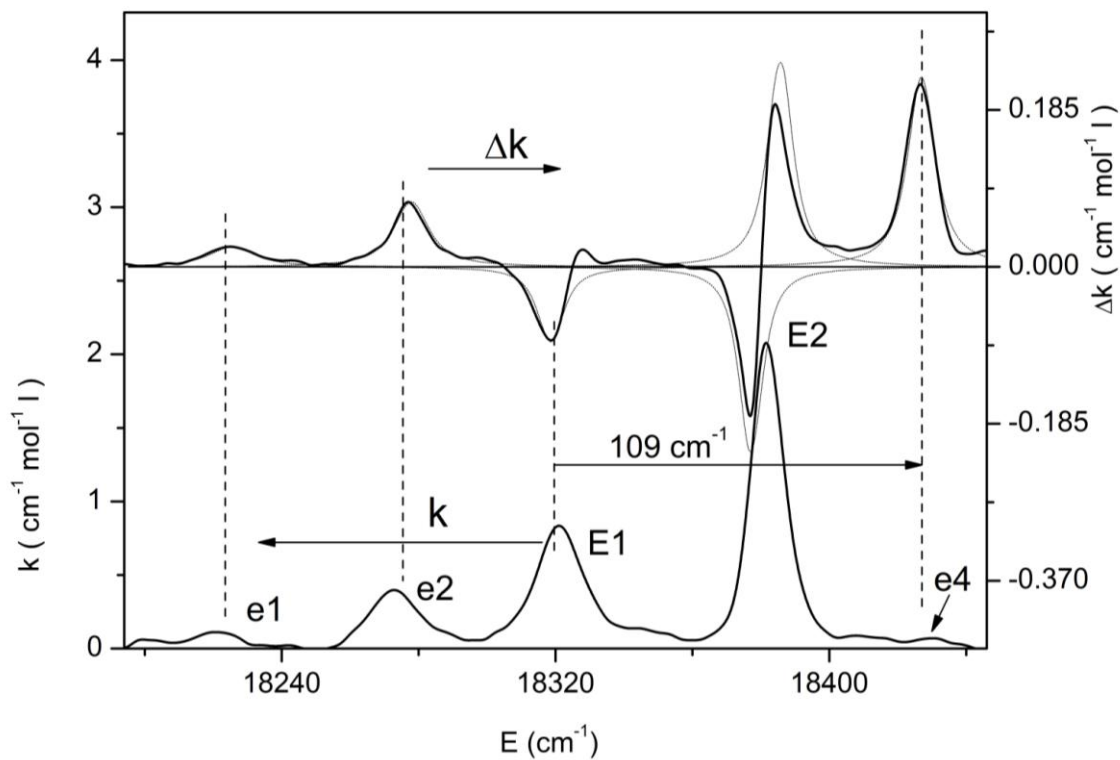


Рисунок 6.11 -

Спектры поглощения (k) и ЕКД (Δk) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ (Е полоса) при 90 К

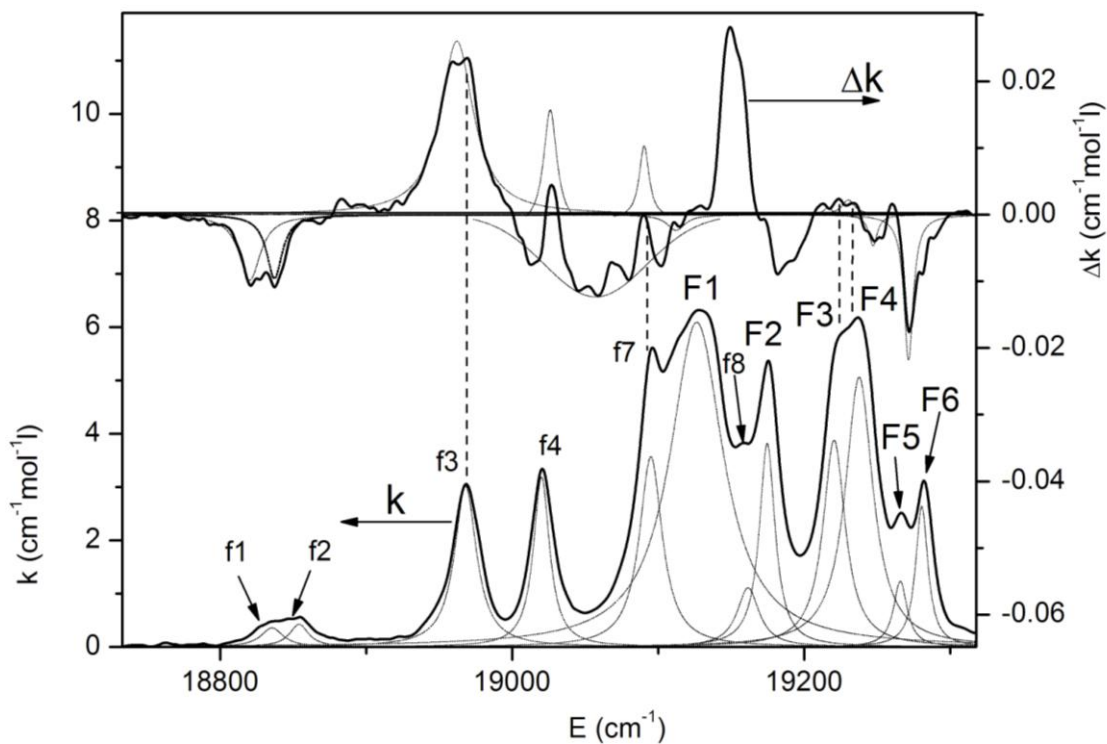


Рисунок 6.12 -

Спектры поглощения (k) и ЕКД (Δk) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ (F полоса) при 90 К

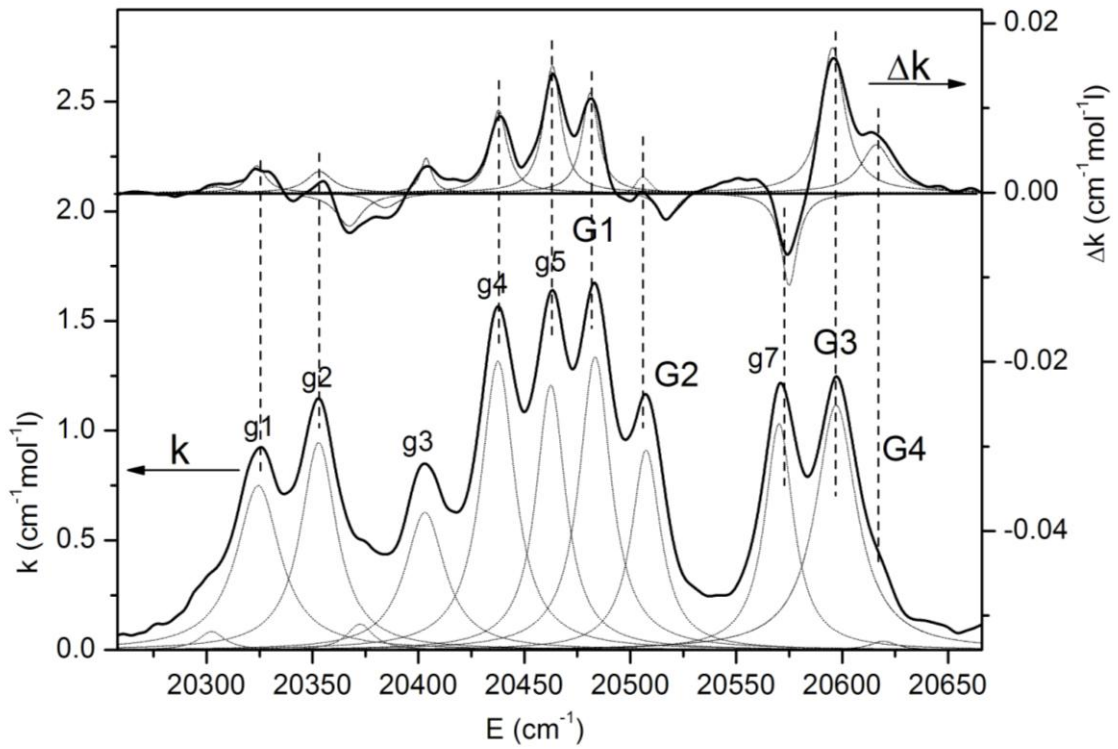


Рисунок 6.13 -

Спектры поглощения (k) и ЕКД (Δk) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ (G полоса) при 90 К

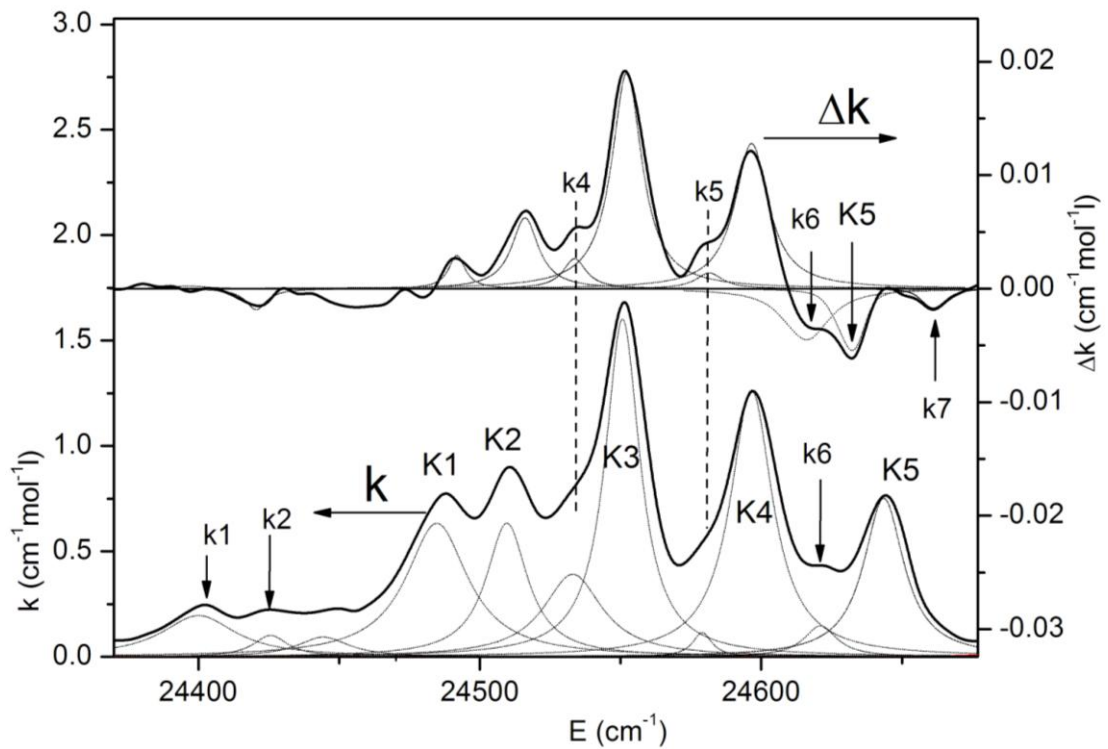


Рисунок 6.14 -

Спектры поглощения (k) и ЕКД (Δk) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$ (K полоса) при 90 К

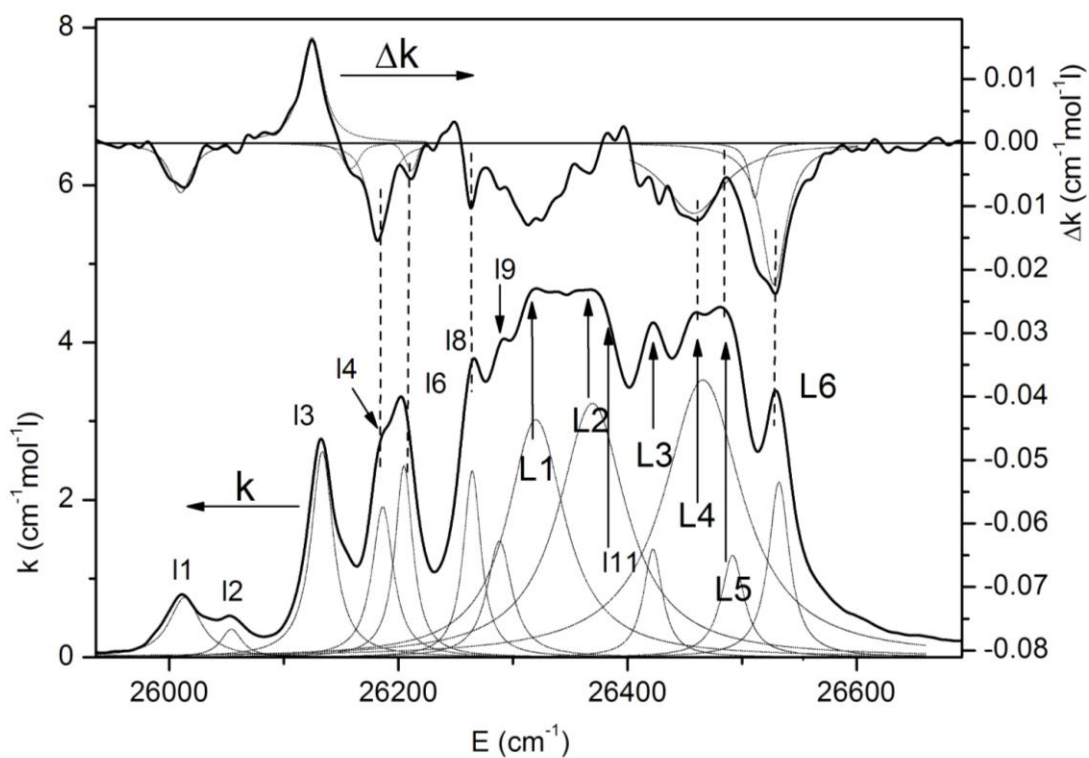


Рисунок 6.15 -

Спектры поглощения (k) и ЕКД (Δk) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (L полоса) при 90 К

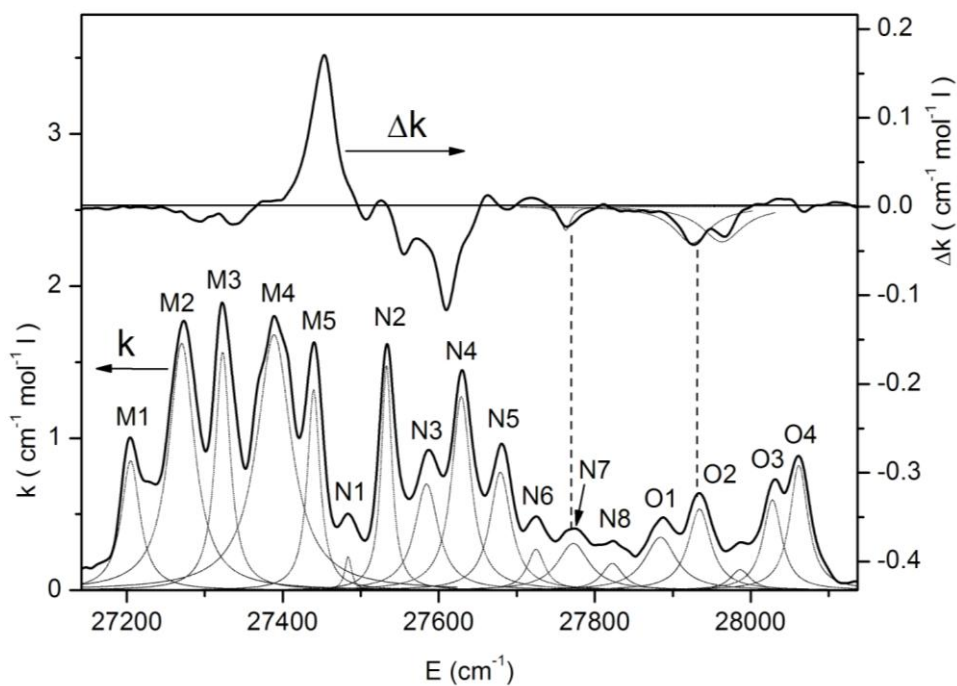


Рисунок 6.16 - Спектры поглощения (k) и ЕКД (Δk) переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{9/2} + {}^2K_{15/2} + {}^2G_{7/2}$ ($M+N+O$ полосы) при 90 К

Таблица 6.3 - Параметры линий поглощения: энергия (E), ширина (W), сила осциллятора (f), ЕКД (Δf) и ЕОА (A)

${}^4I_{15/2} \downarrow$	Символ	Переход	E (cm^{-1})	W (cm^{-1})	f (10^{-7})	Δf (10^{-9})	A
${}^4I_{11/2}$	A1	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	10153	7.19	0.579	-0.869	-0.015
	A2	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	10207	6.29	0.173	0.502	0.029
	A3	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	10220	5.81	0.537	0.515	0.00955
	A4	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	10252	7.19	0.513	-2.19	-0.0427
	A5	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	10290	7.05	1.06	-0.282	-0.00264
	A6	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	10299	7.9	1.25	-0.721	-0.00575
	a1	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	10061	12	0.146	0.882	0.0604
	a2	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$	10091		0	0	0
	a3	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	10098	11.4	0.705		
	a4	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	10113	6.63	0.117		
a5	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	10135	17.5	0.647			
a6	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	10142					
a7	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$ ($E_{3/2} + 84(A_2)$)	10172		0	0	0	
a8		10190	6.29	0.0482			
a9	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	10202	7.44	0.305	1.01	0.0331	
a10	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	10244	6.48	0.221	1.36	0.0616	
${}^4I_{9/2}$	B1	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	12396				
	B2	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	12444	12.5	0.842	-5.08	-0.0604
	B3	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	12483	12.9	0.178	-0.766	-0.043
	B4	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	12534	14.3	0.791	-4.85	-0.0614
	B5	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	12564	9.93	0.607	-4.88	-0.0803
	b1	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	12253	14.3	0.114	0.452	0.0395
	b2	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	12283	16.4	0.104		
	b3	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	12300	16	0.098	-1.03	-0.105
	b4	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	12323	11.2	0.136	1.72	0.126
	b5	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	12364	12.5	0.928	-3.44	-0.037
b6	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	12375					
b7	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	12407	22.66	0.236	-1.86	0.07894	
${}^4F_{9/2}$	D1	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	15231	19.1	2.91	-9.97	-0.0343

D2	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	15279	15.2	0.729	2.04	0.028	
D3	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	15313	18	1.42	-0.815	-0.00576	
D4	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	15337	21.5	2.38	-7.66	-0.0322	
D5	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	15357	16.5	1.9	-5.97	-0.0315	
d1	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	14964	8.01	0.0295			
d2	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	15040	23.8	0.525			
d3	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	15090	16.9	0.13			
d4	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	15119	16.1	0.513			
d5	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$	15147		0	0	0	
d6	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	15173	17.5	0.685	-2.85	-0.0416	
d7	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	15198	22.2	2.25	0.967	0.00431	
d8	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$	15218		0	0	0	
d9	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$	15383		0	0	0	
<hr/>							
${}^4S_{3/2}$	E1	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	18322	12.4	0.954	-0.582	-0.0061
	E2a	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	18380	7.45	0.957	-1.91	-0.0199
	E2b	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	18385	7.45	0.957	2.11	0.022
	e1	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	18224	14.9	0.0787	0.237	0.0304
	e2	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	18274	12.4	0.365	0.676	0.0185
	e3	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$	18332		0	0	0
	e4	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$ ($E_{1/2}+109$ (E))	18428	7.45	0.0407	1.36	0.335
<hr/>							
${}^2H_{11/2}$	F1	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	19138	44.4	18.02		
	F2	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	19174	13	3.43		
	F3	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	19224	18.5	4.88		
	F4	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	19236	22.9	7.77		
	F5	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	19267	11.4	0.96		
	F6	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	19281	10.2	1.84		
	f1		18828	18.5	0.442	-1.17	-0.0265
	f2		18853	15.8	0.457	-0.855	-0.0187
	f3	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	18969	18.2	3.78	3.87	0.0103
	f4	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	18019	13.4	2.96	0.646	0.0022
	f5	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$	19065		0	0	0
	f6	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$	19081		0	0	0
	f7	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	19092	19	4.67	0.256	0.00055
	f8	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	19159	18.4	1.4		
	f9	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$	19187		0	0	0
	f10	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$	19367		0	0	0

$(E_{1/2}+131(E))$

${}^4F_{7/2}$	G1	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	20481	18.4	1.67	0.766	0.0046
	G2	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	20509	16.8	1.05	-0.269	-0.00255
	G3	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	20597	23.7	1.75	1.61	0.0092
	G4	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	20615	15.3	0.0404	0.676	0.168
	g1	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	20328	24.7	1.23	0.224	0.00181
	g2	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	20352	20.5	1.31	0.26	0.00198
	g3	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	20403	23.2	0.973	0.179	0.00185
	g4	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	20436	19	1.74	0.663	0.00381
	g5	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	20463	17.4	1.41	1.02	0.00725
	g6	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$	20548		0	0	0
	g7	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	20571	16.3	1.18	-0.708	-0.00598
	K1	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	24481	26.8	1.13	0.143	0.00128
	K2	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	24506	17.9	0.772	0.493	0.0064
	K3	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	24547	15	1.65	1.68	0.0102
	K4	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	24592	18.2	1.56	1.24	0.00795
${}^2G_{9/2}$	K5	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	24638	17.3	0.876		
	k1	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	24387	31.9	0.385		
	k2	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	24415	15	0.102	-0.112	-0.0109
	k3	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$	24499		0	0	0
	k4	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	24535	25.5	0.671	0.184	0.00271
	k5	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	24577	8.33	0.0665	0.108	0.0165
	k6	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	24620	14.2	0.143	0.0968	0.00677
	k7		24660	10.9		-0.1	
${}^4G_{11/2}$	L1	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	26308				
	L2	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	26357				
	L3	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	26420				
	L4	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	26456				
	L5	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	26487				
	L6	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	26527	22	3.33	-3.68	-0.011
	11	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	26007	33	1.35	-1.06	-0.008
	12	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	26052				
	13	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	26129	23.3	4.2	2.35	0.0056
	14	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	26181	22.4	2.95	-2.8	-0.0095
	15	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$	26189				
	16	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	26199	18.45	3.03	-0.4	-0.0013

	17	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$ ($E_{3/2}+81(A_2)$)	26235		0	0	0
	18	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	26262				
	19	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	26289				
	110	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$	26302				
	111	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	26378				
	112	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$ ($E_{1/2}+156(E)$)	26601		0	0	0
	113	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$ ($E_{1/2}+148(E)$)	26628		0	0	0
	M1	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	27202	29	1.66		
	M2	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	27273	40	4.35		
	M3	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	27323	23	2.46		
	M4	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	27392	53.3	5.92		
	M5	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	27439	19.5	1.76		
	N1	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	27484	10.6	0.162		
	N2	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	27533	16.1	1.62		
	N3	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	27588	36.5	1.66		
${}^4G_{9/2+}$	N4	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	27628	29.8	2.55		
${}^2K_{15/2+}$	N5	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	27680	32.8	1.73		
${}^2G_{7/2}$	N6	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	27723	27.4	0.503		
	N7	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	27770	49.6	1.02	-2.846	-0.0278
	N8	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	27824	33	0.397		
	O1	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	27888	49	1.14		
	O2	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	27933	35.3	1.27	-8.834	-0.0693
	O3	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	28030	29.2	1.16		
	O4	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	28061	28.1	1.54		

Таблица 6.4 - Правила отбора для электродипольных переходов между состояниями с полцелым моментом в симметрии D_3

	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$
$E_{1/2}$	$\pi, \sigma(\alpha)$	$\sigma(\alpha)$
$E_{3/2}$	$\sigma(\alpha)$	π

Спектры α -поляризованного поглощения и спектры ЕКД (Рисунки 6.8-6.16) разлагались на компоненты Лоренцевой функции, где это было возможно, и ЕОА линий поглощения рассчитывались по формуле:

$$A = \langle \Delta k \rangle_0 / \langle k \rangle_0 = \Delta f / f \quad (6.4)$$

где $\langle \Delta k \rangle_0$ и $\langle k \rangle_0$ нулевые моменты ЕКД и линий поглощения соответственно, а Δf и f - соответствующие силы осцилляторов. Результаты представлены в таблице 6.3.

Следует отдельно рассмотреть переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ (Е-полоса) (Рисунок 6.11). Спектр ЕКД линии E2 свидетельствует о том, что имеет место расщепление этой линии на линии с противоположными знаками ЕКД. С помощью процедуры разложения спектра обнаружено, что расщепление составляет менее 5 cm^{-1} . Расщепление крамерсовских дублетов невозможно. Следовательно, наблюдаемое явление можно объяснить существованием двух типов поглощающих центров с противоположными знаками ЕКД. Обсуждаемое расщепление наблюдается только на одном переходе. Следовательно, это происходит только в определенном возбужденном состоянии и имеет локальный характер. В главе 5 это явление было объяснено локальным изменением структуры кристалла в оптически возбужденном состоянии, при котором появляются два неэквивалентных поглощающих центра.

6.4 Гигантский естественный круговой дихроизм вибронных переходов в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

На рисунке 6.17 представлены поляризованные спектры поглощения, спектры ЕКД и МКД алюмобората гольмия в области перехода ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2$. Участок спектров в области слабого поглощения показан на рисунке 6.18. Спектры поглощения на этом участке были измерены отдельно с большим временем накопления сигнала для уменьшения шума. (Заметим, что спектры поглощения и ЕКД кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ представлены на рисунке 6.18 в одинаковом масштабе.) Можно предположить, что линии V1-V6 в σ спектре поглощения и линии V7-V9 в π спектре поглощения являются повторениями электронной линии G1 (Рисунок 6.17) колебаниями с частотами: 75, 95, 110, 120, 135, 154, 82, 90, 116 cm^{-1} , соответственно. Между этими частотами и спектрами комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного (ИК) поглощения кристалла $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [49] нет чёткого соответствия. Дело в том, что ИК и КР спектры относятся к основному состоянию трансляционно инвариантного кристалла, а колебания, проявляющиеся в спектрах f - f поглощения это локальные колебания в окрестности оптически возбужденного атома. Такой атом является, по сути дела, примесным атомом.

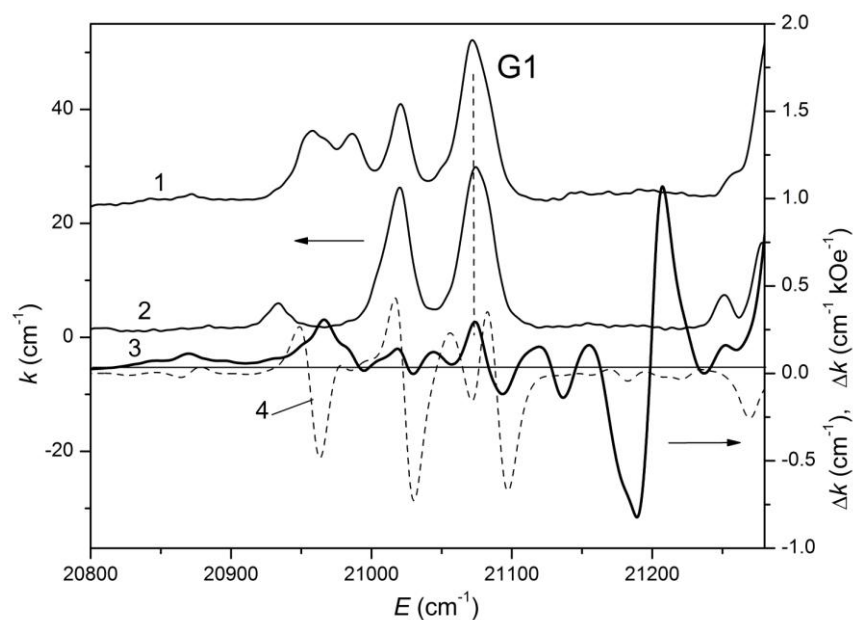


Рисунок 6.17 - 1) σ спектр поглощения $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, 2) π спектр поглощения $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, 3) спектр ЕКД $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, 4) спектр МКД $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

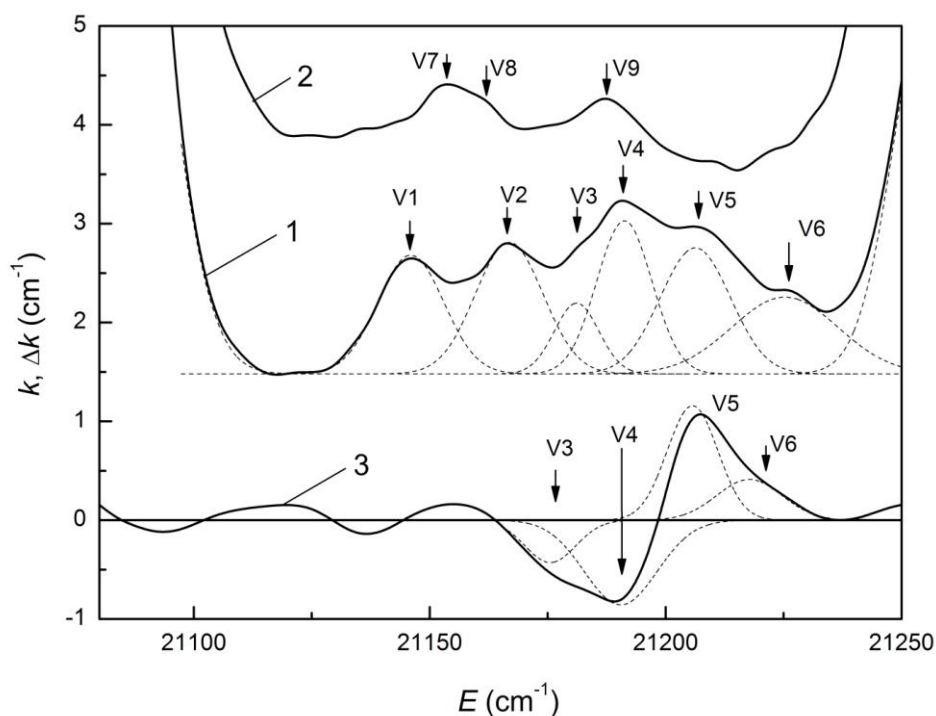


Рисунок 6.18 - 1) σ спектр поглощения $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, 2) π спектр поглощения $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, 3) спектр ЕКД $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Все спектры получены при температуре 90 К

С помощью спектров рисунка 6.18 и формулы (6.2) находим, что ЕОА (A) переходов V3, V4 и V5 приблизительно равна 0.7, т.е. переходы почти полностью поляризованы по

кругу. Это, в свою очередь, возможно, если кристалл в основном состоит из двойников одного типа. Сравнение абсолютных величин ЕОА переходов в различных кристаллах не корректно, так как неизвестно соотношение противоположных двойников с противоположным знаком ЕОА. Правильнее сравнивать отношение ЕОА вибронных и электронных линий поглощений. В $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ это отношение приблизительно равно 70, а в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ оно в два раза меньше.

Большая величина ЕОА (0.335, Таблица 6.3) наблюдалась также на слабой вибронной линии e_4 в кристалле $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (Рисунок 6.11). Такая большая ЕОА линии e_4 свидетельствует, прежде всего, о том, что в кристалле существуют в основном двойники одинаковой хиральности. Эта линия является колебательным повторением электронной линии E_1 , созданной колебанием с E -симметрией с энергией 109 cm^{-1} (Глава 5).

6.5. Экспериментальные результаты и квантовая теория

$$\text{Согласно теории Московица [55] : } A = \frac{R_{if}}{D_{if}} \quad (6.5)$$

где: $D_{if} = \left| \langle i | \vec{d} | f \rangle \right|^2$, поскольку рассматриваемые переходы имеют в основном электродипольный характер, а

$$R_{if} = \text{Im} \left[\langle i | \vec{d} | f \rangle \langle f | \vec{m} | i \rangle \right]. \quad (6.6)$$

Здесь Im обозначает мнимую часть величины, \vec{d} и \vec{m} представляют собой электрический и магнитный дипольные моменты, соответственно. Согласно феноменологической теории, формула для ЕОА должна содержать волновой вектор световой волны, но в формуле (6.6) это условие не выполняется. Кроме того, в соответствии с феноменологической теорией, для описания ЕОА электродипольного перехода достаточно рассматривать только тензор электрической поляризуемости.

Был сделан ряд попыток, как экспериментальных [56, 57, 58], так и теоретических [59, 60, 54], найти корреляцию между квантовыми числами L , S и J или их изменениями во время $f-f$ переходов и ЕОА. Следуя теории Ричардсона [59], основанной на теории [55], мы классифицировали переходы, изучаемые в настоящей работе, в соответствии с изменениями чисел L , S и J . Однако мы не нашли корреляцию результатов, представленных в таблицах. 6.1 и 6.2, с предсказанными в [59]. Такой же вывод был сделан в работе [61] для кристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

В 2017 году Малаховский получил другую формулу для описания ЕОА электронного перехода при распространении света вдоль оптической оси z кристалла [62]:

$$A = \frac{\text{Im} 2k(\Delta p_{if}^{x*} p_{if}^x - \Delta p_{if}^x p_{if}^{x*})}{4|p_{if}^x|^2 - k^2|\Delta p_{if}^x|^2} \quad (6.7)$$

Здесь k - волновой вектор световой волны,

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{r}} - \text{оператор импульса электрона}, \quad (6.8)$$

$$\Delta p_{if}^x = i(p_{if}^x z + z p_{if}^x) \quad (6.9)$$

Формула (6.7), в противоположность формуле Московича, находится в согласии с феноменологической теорией. В частности, она содержит волновое число света в явном виде, а ЕОА электрических дипольных переходов не содержит матричный элемент магнитного дипольного оператора.

Теоретическая формула (6.7) может объяснить свойства ЕОА как разрешённых, так и запрещённых f - f переходов. Если кристалл имеет центр инверсии и электрический дипольный переход разрешен по чётности, то матричный элемент p_{if}^x (6.8), совпадающий по симметрии с элетродипольным моментом, отличен от нуля. Но тогда матричный элемент Δp_{if}^x (6.9) равен нулю, так как он является четной функцией координат, и ЕКД равен нулю, как и должно быть по феноменологической теории.

Другая ситуация имеет место для запрещенных по четности f - f переходов. В этом случае отсутствие центра инверсии необходимо для разрешения самих переходов. Если есть центр инверсии, то матричный элемент Δp_{if}^x ответственный за ЕКД, напротив, не равен нулю для f - f переходов и слабо зависит от нецентросимметричных искажений. Когда эти искажения уменьшаются, величина матричных элементов p_{if}^x стремится к нулю, а выражение (6.7) возрастает. Таким образом, можно ожидать, что ЕОА запрещенных по четности f - f переходов может быть больше, чем ЕОА разрешенных по четности. Действительно, радиус ионов редкоземельных элементов составляет порядка 0.1 nm. Тогда согласно (6.1) ЕОА разрешенных переходов в видимом спектральном диапазоне должна быть порядка $2 \cdot 10^{-4}$. На самом деле ЕОА f - f переходов достигает величины порядка 0.1 и более (см. Таблицу 6.3). Параметр (6.7) называют также фактором диссимметрии, имея в виду, что ЕОА должна быть пропорциональна нецентросимметричным искажениям. Однако мы видим, что это справедливо только для переходов разрешенных по четности.

Из сказанного выше следует, что между величиной ЕОА и интенсивностью f - f перехода должна существовать обратная корреляция. Рисунок 6.19 демонстрирует ЕОА как функцию интенсивности переходов, основанную на данных таблицы 6.3. Прогнозируемая

в формуле (6.7) обратная корреляция между ЕОА и интенсивностью $f-f$ переходов видна на рисунке 6.19. Ввиду этой особенности и основываясь на формуле (6.7), можно предположить, что более подходящей характеристикой реальной оптической активности и локальной диссимметрии окружения активного иона в случае $f-f$ переходов может быть круговой дихроизм Δf непосредственно, т.е. например, числитель дроби (6.7) (см. Таблицу 6.3). Это значение, действительно, не коррелирует с интенсивностью $f-f$ переходов. Однако большое разнообразие значений ЕКД как полос поглощения, так и одиночных линий (Таблиц 6.1-6.3) показывает, что эти значения также не могут быть характеристикой диссимметрии. ЕКД может характеризовать локальную диссимметрию при сравнении идентичных электронных переходов в разных соединениях.

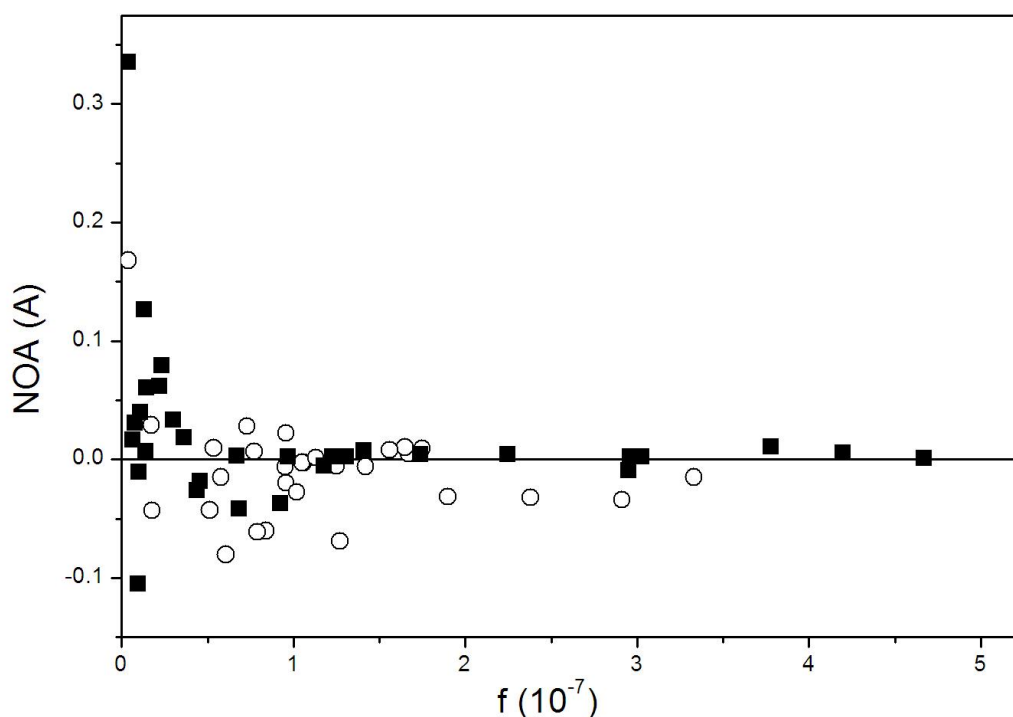


Рисунок 6.19 - ЕОА $f-f$ переходов в кристалле $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, как функция сил осцилляторов переходов. Круги соответствуют переходам из основного состояния, квадраты соответствуют переходам из верхних состояний основного мультиплета

6.6. Заключение

Получены температурные зависимости спектров ЕКД $f-f$ переходов в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Показано, что интегральные значения ЕОА $f-f$ полос поглощения сильно

зависят от температуры и даже меняют знак при некоторых температурах. В некоторых температурных зависимостях ЕОА выявлены особенности, указывающие на локальные структурные искажения в соответствующих возбужденных состояниях. Спектры $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ были разложены на компоненты формы Лоренца и определены ЕОА отдельных $f-f$ переходов. Спектр ЕКД позволил впервые обнаружить расщепление одного из Крамерсовых дублетов в $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ из-за появления двух неэквивалентных положений иона Er^{3+} в одном из возбужденных состояний. Были обнаружены очень большие (порядка единицы) ЕОА вибронных линий в $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$. Это явление было объяснено на основе новой квантовомеханической теории ЕОА электронных переходов, предложенной Малаховским. С помощью этой теории объяснена обнаруженная экспериментально разница свойств ЕОА разрешенных и запрещенных по четности $f-f$ переходов. В частности, ЕОА $f-f$ переходов должна быть и в действительности оказалась намного больше, чем ЕОА разрешенных переходов. Теория предсказала обратную корреляцию между ЕОА и интенсивностью для запрещенных по четности переходов. Экспериментальные результаты подтвердили такую обратную корреляцию.

Основные результаты и выводы диссертации

Проведено подробное исследование спектров поглощения, магнитного кругового дихроизма и естественного кругового дихроизма ферроборатов и алюмоборатов эрбия и гольмия. Обнаружен целый ряд особых свойств $f-f$ переходов вообще и отдельных переходов, в частности.

1. Поляризованные спектры поглощения кристалла $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ впервые измерены и проанализированы в рамках теории Джадда-Офельта. Определены параметры Джадда-Офельта, с помощью которых рассчитаны радиационные вероятности переходов, коэффициенты ветвления и излучательные времена жизни мультиплетов.

2. Измерены спектры магнитного кругового дихроизма и поглощения в α поляризации в области 300-1200 нм в зависимости от температуры (90-293К) в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. В отличие от разрешённых переходов, обнаружено существенное отклонение температурной зависимости парамагнитной магнитооптической активности (МОА) запрещённых по чётности $f-f$ переходов от температурной зависимости парамагнитной восприимчивости. Обнаружено различие температурных зависимостей МОА одних и тех же переходов в алюмоборатах и ферроборатах. Эти явления объяснены с помощью теории предложенной Малаховским, которая учитывает природу разрешения $f-f$ переходов в результате примешивания к $4f$ состояниям состояний противоположной чётности нечётной компонентой кристаллического поля. В температурных зависимостях МОА некоторых $f-f$ переходов обнаружены особенности, указывающие на локальные структурные искажения в соответствующих возбужденных состояниях.

3. Идентифицированы электронные $4f$ состояния и $f-f$ переходы в терминах неприводимых представлений локальной группы симметрии, а также в приближении волновых функций свободного иона. С помощью спектров поглощения и магнитного кругового дихроизма (МКД) определено Зеемановское расщепление $f-f$ переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и определено изменение фактора Ланде вдоль оси C_3 кристаллов во время этих переходов. В приближении волновых функций свободного атома $|J, \pm M_J\rangle$ и с использованием правил отбора, предложенных Ельяшевичем для кристаллического квантового числа, теоретически определены Зеемановские расщепления $4f$ состояний ионов Er и Ho. Экспериментальные результаты хорошо коррелируют с

теорией. Обнаружено расщепление одного из $f-f$ переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, что невозможно для Крамерсовых дублетов. Это было объяснено появлением двух поглощающих центров в возбужденном состоянии из-за локального понижения симметрии в возбужденном состоянии. Впервые в оптических спектрах поглощения редкоземельных ионов обнаружены аномально интенсивные вибронные линии. Эти линии соответствуют электронным переходам из возбужденных компонент расщепления основного состояния.

4. Измерены спектры естественного кругового дихроизма (ЕКД) $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в функции от температуры. Получены температурные зависимости естественной оптической активности (ЕОА) $f-f$ полос поглощения. Обнаружено, что, в отличие от разрешенных переходов, естественная оптическая активность (ЕОА) запрещенных по четности $f-f$ переходов существенно зависит от температуры, что объяснено механизмом разрешения $f-f$ переходов. Особенности на температурных зависимостях ЕОА некоторых переходов указывают на наличие локальных структурных изменений в соответствующих возбужденных состояниях. Измеренные ЕОА $f-f$ переходов в среднем на два порядка превосходят ЕОА разрешенных переходов и демонстрируют обратную корреляцию с интенсивностью $f-f$ переходов. Впервые были обнаружены аномально большие (близкие к единице) ЕОА вибронных линий. Описанные свойства ЕОА $f-f$ переходов объяснены с помощью квантовомеханической теорией ЕОА предложенной Малаховским, которая в явном виде учитывает различие между разрешенными и запрещенными по четности $f-f$ переходами.

В будущем предполагается продолжить исследование магнитного и естественного кругового дихроизма в других ферроборатах и алюмоборатах, а также в кристаллах, содержащих два редкоземельных иона. Особое значение имеет планируемое исследование тех же эффектов при низких температурах вплоть до температуры жидкого гелия, когда ферробораты становятся магнитоупорядоченными.

Публикации по теме диссертации:

1. А.В. Малаховский, В.В. Соколов, А.Л. Сухачев, А.С. Александровский, И.А. Гудим, М.С. Молокеев. Спектроскопические свойства и структура монокристалла $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ //Физика твердого тела. 2014. Т. 56. С. 1991-1998 (Phys. Solid State 56 (2014) P. 2056-2063).
2. A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, V.V. Sokolov, T.V. Kutsak, V.S. Bondarev, I.A. Gudim. Magneto-optical activity of $f-f$ transitions in $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. Vol. 384. P. 255-265.

3. А.В. Малаховский, А. Л. Сухачёв, В.В. Соколов, И.А. Гудим. Гигантский естественный круговой дихроизм вибронных переходов в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2015. Т. 102. С. 555-557.
4. A.V. Malakhovskii, V.V. Sokolov, I.A. Gudim. Optical and magneto-optical spectra and electron structure of $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal //Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 698. P. 364-374.
5. A.V. Malakhovskii, V.V. Sokolov, I.A. Gudim. Natural optical activity of $f-f$ transitions in $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal //Chemical Physics. 2017. Vol. 493. P. 102-110.
6. A.V. Malakhovskii, V.V. Sokolov, I.A. Gudim. Influence of the low local symmetry of Er^{3+} ions on magnetic circular dichroism and absorption spectra of $f-f$ transitions in $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. Vol. 465. P. 700-708.
7. Malakhovskii, A. V., Sokolov, V. V., Gudim, I. A., & Rautskii, M. V. Magnetic circular dichroism and absorption spectra of $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ transition in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals //Physics Letters A. 2019. Vol. P. 1960-1966.
8. Sokolov V. V. Malakhovskii, A. V., Sukhachev A.L., Gudim, I. A. Paramagnetic magneto-optical activity of $f-f$ transitions in $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals //Optical Materials. 2019. Vol. 94. P. 35-40.

Список литературы

1. Ritter C., Vorotynov A., Pankrats A., Petrakovskii G., Temerov V., Gudim I., Szymczak R. Magnetic structure in iron borates $RFe_3(BO_3)_4$ (R= Er, Pr): a neutron diffraction and magnetization study //Journal of Physics: Condensed Matter. 2010. Vol. 22. P. 206002-206009.
2. Gudim I. A., Eremin E. V., Temerov V. L. Flux growth and spin reorientation in trigonal $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ single crystals //Journal of crystal growth. 2010. Vol. 312. P. 2427-2430.
3. Temerov V. L., Sokolov A. E., Sukhachev A. L., Bovina A. F., Edel'man I. S., Malakhovskii A. V. Optical properties of trigonal single crystals $(Yb, Tm)Al_3(BO_3)_4$ grown from fluxes based on the bismuth and lithium molybdates //Crystallography Reports. 2008. Vol. 53. P. 1157-1162.
4. Malakhovskii A. V., Gnatchenko S. L., Kachur I. S., Piryatinskaya V. G., Gudim I. A. Low-temperature absorption spectra and electron structure of $HoFe_3(BO_3)_4$ single crystal //Low Temperature Physics. 2017. Vol. 43. P. 610-616.
5. Malakhovskii A. V., Sokolov V. V., Sukhachev A. L., Aleksandrovsky A. S., Gudim I. A., Molokeev M. S. Spectroscopic properties and structure of the $ErFe_3(BO_3)_4$ single crystal //Physics of the Solid State. 2014. Vol. 56. P. 2056-2063.
6. Malakhovskii A. V., Kutsak T. V., Sukhachev A. L., Aleksandrovsky A. S., Krylov A. S., Gudim I. A., Molokeev M. S. Spectroscopic properties of $ErAl_3(BO_3)_4$ single crystal //Chemical Physics. 2014. Vol. 428. P. 137-143.
7. Leonyuk N. I., Leonyuk L. I. Growth and characterization of $RM_3(BO_3)_4$ crystals //Progress in Crystal Growth and Characterization of materials. 1995. Vol. 31. P. 179-278.
8. Ritter C., Vorotynov A., Pankrats A., Petrakovskii G., Temerov V., Gudim I., Szymczak R. Magnetic structure in iron borates $RFe_3(BO_3)_4$ (R= Y, Ho): a neutron diffraction and magnetization study //Journal of Physics: Condensed Matter. 2008. Vol. 20. P. 365209.
9. Hinatsu Y., Doi Y., Ito K., Wakeshima M., Alemi A. Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates $LnFe_3(BO_3)_4$ (Ln= Y, La–Nd, Sm–Ho) //Journal of Solid State Chemistry. 2003. Vol. 172. P. 438-445.
10. Erofeev D. A., Chukalina E. P., Bezmaternykh L. N., Gudim I. A., Popova M. N. High-resolution spectroscopy of $HoFe_3(BO_3)_4$ crystal: a study of phase transitions //Optics and Spectroscopy. 2016. Vol. 120. P. 558-565.
11. Malakhovskii A. V., Sukhachev A. L., Sokolov V. V., Kutsak T. V., Bondarev V. S., Gudim I. A. Magneto-optical activity of f-f transitions in $ErFe_3(BO_3)_4$ and $ErAl_3(BO_3)_4$ single crystals //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. Vol. 384. P. 255-265.

12. Кадомцева А. М., Попов Ю. Ф., Воробьев Г. П., Пятаков А. П., Кротов С. С., Камилов К. И., Безматерных Л. Н. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов //Физика низких температур. 2010. Т. 36, С. 640–653.
13. Liang K. C., Chaudhury R. P., Lorenz B., Sun Y. Y., Bezmaternykh L. N., Temerov V. L., Chu C. W. Giant magnetoelectric effect in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ //Physical Review B. 2011. Vol. 83. P. 180417.
14. Begunov A. I., Demidov A. A., Gudim I. A., Eremin E. V. Features of the magnetic and magnetoelectric properties of $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ //JETP letters. 2013. Vol. 97. P. 528-534.
15. Freydmann A. L., Balaev A. D., Dubrovskiy A. A., Eremin E. V., Temerov V. L., Gudim I. A. Direct and inverse magnetoelectric effects in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal //Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 115. P. 174103.
16. Popova E. A., Vasiliev A. N., Temerov V. L., Bezmaternykh L. N., Tristan N., Klingeler R., Büchner B. Magnetic and specific heat properties of $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ //Journal of Physics: Condensed Matter. 2010. Vol. 22. P. 116006.
17. Popova M. N., Chukalina E. P., Stanislavchuk T. N., Bezmaternykh L. N. Different types of magnetic ordering in $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, R= Gd, Tb, Er, and Y, as studied by the method of Er^{3+} spectroscopic probe //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2006. Vol. 300. P. e440-e443.
18. Sukhachev A. L., Malakhovskii A. V., Aleksandrovsky A. S., Gudim I. A., Temerov V. L. Spectroscopic properties of $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals //Optical Materials. 2018. Vol. 83. P. 87-92.
19. Ikonnikov D. A., Malakhovskii A. V., Sukhachev A. L., Temerov V. L., Krylov A. S., Bovina A. F., Aleksandrovsky A. S. Spectroscopic properties of $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal //Optical Materials. 2014. Vol. 37. P. 257-261.
20. Malakhovskii A. V., Gnatchenko S. L., Kachur I. S., Piryatinskaya V. G., Gudim I. A. Magnetic field induced local structural transformations in the optically excited states $5F_2$ and $5F_3$ of $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. Vol. 476. P. 177-182.
21. Judd B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions //Physical review. 1962. Vol. 127. P. 750-761.
22. Ofelt G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions //The journal of chemical physics. 1962. Vol. 37. P. 511-520.
23. Jørgensen C. K., Judd B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides //Molecular Physics. 1964. Vol. 8. P. 281-290.

24. Kornienko A. A., Kaminskii A. A., Dunina E. B. Dependence of the Line Strength of f - f Transitions on the Manifold Energy. // *physica status solidi (b)*. 1990. Vol. 157. P. 267-273; 261-266.
25. Smentek L. Morphology of the f - f intensity parameters // *Molecular Physics*. 2000. Vol. 98. P. 1233-1241.
26. Smentek L. Judd—Ofelt theory: past, present and future // *Molecular Physics*. 2003. Vol. 101. P. 893-897.
27. Peacock R. D. The intensities of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions // *Rare Earths*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1975. P. 83-122.
28. Sinha S. P., Mehta P. C., Surana S. S. L. Spectral intensities of lanthanide complexes: I. Solvent effects and complexation of Nd (III) ion with N-donor ligands // *Molecular Physics*. 1972. Vol. 23. P. 807-813.
29. Kaminskii A. Crystalline lasers: physical processes and operating schemes. – CRC press, 1996. Vol. 12.
30. Malakhovskii A. V., Sukhachev A. L., Vasil'ev A. D., Leont'ev A. A., Kartashev A. V., Temerov V. L., Gudim I. A. Nature of optical properties of $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{GdFe}_{2.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{BO}_3)_4$ crystals and other 3d5 antiferromagnets // *The European Physical Journal B*. 2012. Vol. 85. P. 80.
31. Malakhovskii A. V., Sokolov A. E., Temerov V. L., Bezmaternykh L. N., Sukhachev A. L., Seredkin V. A., Piryatinskaya V. G. Polarized absorption spectra and spectroscopic parameters of Tm^{3+} in the $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal // *Physics of the Solid State*. 2008. Vol. 50. P. 1287-1293.
32. Sobel'man I. I // *Introduction to the Theory of Atomic Spectra* (Pergamon, Oxford, 1972; Nauka, Moscow, 1977).
33. Krupke W. Radiative transition probabilities within the 4 f 3 ground configuration of Nd: YAG // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1971. Vol. 7. P. 153-159.
34. You W., Lin Y., Chen Y., Luo Z., Huang Y. Polarized spectroscopy of Er^{3+} ions in $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal // *Optical Materials*. 2007. Vol. 29. P. 488-493.
35. Sardar D. K., Bradley W. M., Perez J. J., Gruber J. B., Zandi B., Hutchinson J. A., Kokta M. R. Judd—Ofelt analysis of the Er^{3+} (4f11) absorption intensities in Er^{3+} – doped garnets // *Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 93. P. 2602-2607.
36. Capobianco J. A., Kabro P., Ermeneux F. S., Moncorge R., Bettinelli M., Cavalli E. Optical spectroscopy, fluorescence dynamics and crystal-field analysis of Er^{3+} in YVO_4 // *Chemical physics*. 1997. Vol. 214. P. 329-340.
37. Kaminskii A. A., Mironov V. S., Kornienko A., Bagaev S. N., Boulon G., Brenier A., Di Bartolo B. New laser properties and spectroscopy of orthorhombic crystals $\text{YAlO}_3: \text{Er}^{3+}$.

- Intensity luminescence characteristics, stimulated emission, and full set of squared reduced-matrix elements $\langle \alpha [S'L] J \| U(t) \| \alpha' [S'L'] J' \rangle^2$ for Er^{3+} Ions // *physica status solidi (a)*. 1995. Vol. 151. P. 231-255.
38. Amin J., Dussardier B., Schweizer T., Hempstead M. Spectroscopic analysis of Er^{3+} transitions in lithium niobate // *Journal of luminescence*. 1996. Vol. 69. P. 17-26.
39. Baraldi A., Capelletti R., Magnani N., Mazzera M., Beregi E., Földvári I. Spectroscopic investigation and crystal field modelling of Dy^{3+} and Er^{3+} energy levels in yttrium aluminium borate (YAB) single crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005. Vol. 17. P. 6245.
40. Ginzburg V. L. *Theoretical Physics and Astrophysics* (Nauka, Moscow, 1975; Pergamon, Oxford, 1979).
41. Van Vleck J. H., Hebb M. H. On the paramagnetic rotation of tysonite // *Physical Review*. 1934. Vol. 46. P. 17.
42. Liang K. C., Chaudhury R. P., Lorenz B., Sun Y. Y., Bezmaternykh L. N., Gudim I. A., Chu C. W. Magnetoelectricity in the system $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (R= Tb, Ho, Er, Tm) // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2012. Vol. 400. P. 032046.
43. Malakhovskii A. V., Sukhachev A. L., Strokova A. Y., Gudim I. A. Magneto-optical activity of $f-f$ transitions and properties of $4f$ states in single-crystal $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Physical Review B*. 2013. Vol. 88. P. 075103-075116.
44. Baraldi A., Capelletti R., Mazzera M., Magnani N., Földvári I., Beregi E. Hyperfine interactions in YAB: Ho^{3+} : A high-resolution spectroscopy investigation // *Physical Review B*. 2007. Vol. 76. P. 165130.
45. Erofeev D. A., Chukalina E. P., Popova M. N., Malkin B. Z., Bezmaternykh L. N., Gudim I. Holmium iron borate: high-resolution spectroscopy and crystal-field parameters // *EPJ Web of Conferences*. – EDP Sciences, 2017. Vol. 132. P. 03013.
46. Malakhovskii A. V., Gnatchenko S. L., Kachur I. S., Piryatinskaya V. G., Sukhachev A. L., Temerov V. L. Magneto-optical spectra and electron structure of $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016. Vol. 401. P. 517-524.
47. Stokes H. T., Hatch D. M., Campbell B. J., Tanner D. E. ISODISPLACE: a web-based tool for exploring structural distortions // *Journal of Applied Crystallography*. 2006. Vol. 39. P. 607-614.
48. Plachinda P. A., Belokoneva E. L. High temperature synthesis and crystal structure of new representatives of the huntite family // *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*. 2008. Vol. 43. P. 157-165.

49. Boldyrev K. N., Mavrin B. N., Popova M. N., Bezmaternykh L. N. Spectroscopy of phonon and vibronic states of $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal //Optics and Spectroscopy. 2011. Vol. 111. P. 420-425.
50. Fausti D., Nugroho A. A., van Loosdrecht P. H., Klimin S. A., Popova M. N., Bezmaternykh L. N. Raman scattering from phonons and magnons in $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ //Physical Review B. 2006. Vol. 74. P. 024403.
51. El'yashevitch M. A. Spectra of rare earths, Moscow, 1953.
52. Malakhovskii A. V., Gnatchenko S. L., Kachur I. S., Piryatinskaya V. G., Sukhachev A. L., Temerov V. L. Influence of magnetic ordering on electronic structure of Tb^{3+} ion in $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal //The European Physical Journal B. 2011. Vol. 80. P. 1-10.
53. Zinenko V. I., Pavlovskii M. S., Krylov A. S., Gudim I. A., Eremin E. V. Vibrational spectra and elastic, piezoelectric, and magnetoelectric properties of $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals //Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2013. Vol. 117. P. 1032-1041. [Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki, 2013. Vol. 144. P. 1174–1183].
54. Saxe J. D., Faulkner T. R., Richardson F. S. Optical activity of the f-f transitions in trigonal dihedral (D_3) lanthanide (III) complexes. II. Calculations //The Journal of Chemical Physics. 1982. Vol. 76. P. 1607-1623.
55. Moffitt W., Moscowitz A. Optical activity in absorbing media //The Journal of Chemical Physics. 1959. Vol. 30. P. 648-660.
56. Shirotani D., Sato H., Yamanari K., Kaizaki S. Electronic circular dichroism in the 4f-4f transitions of a series of cesium tetrakis (+)-3-heptafluorobutyrylcamphorate Ln (iii) complexes //Dalton Transactions. 2012. Vol. 41. P. 10557-10567.
57. Misumi S., Isobe T., Furuta H. Effect of pH on the Circular Dichroism (CD)-sensitive Transitions of Some Lanthanoid (III) Complexes and “Pseudo CD-sensitive Transitions” of Europium (III) and Terbium (III) Complexes //Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1974. Vol. 47. P. 421-423.
58. Misumi S., Kida S., Isobe T., Nishida Y., Furuta H. The “Circular Dichroism-sensitive Band” in the Optical Absorption of the Lanthanide (III) Complexes with Some Optically Active Ligands //Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1969. Vol. 42. P. 3433-3437.
59. Richardson F. S. Selection rules for lanthanide optical activity //Inorganic Chemistry. 1980. Vol. 19. P. 2806-2812.
60. Richardson F. S., Faulkner T. R. Optical activity of the f-f transitions in trigonal dihedral (D_3) lanthanide (III) complexes. I. Theory //The Journal of Chemical Physics. 1982. Vol. 76. P. 1595-1606.

61. Malakhovskii A. V., Sukhachev A. L., Leont'ev A. A., Temerov V. L. Magnetic and natural optical activity of f - f transitions in multiferroic $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ //Physics of the Solid State. 2016. Vol. 58. P. 952-958.
62. Malakhovskii A. V. Origin of the giant circular dichroism of vibronic f - f transitions //Molecular Physics. 2017. Vol. 115. P. 1687-1690.