

# Невзаимный линейный дихроизм в бораците $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$

Б. Б. Кричевцов

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 29 мая 2001 г.

В кубической (класс симметрии  $T_d$ ) фазе борацита  $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$  в поперечной геометрии обнаружен и исследован невзаимный линейный дихроизм, нечетный по магнитному полю  $\mathbf{B}$ . Невзаимный дихроизм наблюдается в области полос поглощения, соответствующих переходам в ионе  $\text{Co}^{2+}$  в спектральном диапазоне  $\Delta E = 1.2\text{--}3.2$  эВ. Знак и величина невзаимного дихроизма зависят от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей. Невзаимный дихроизм относится к явлениям магнитоиндуцированной пространственной дисперсии и его анизотропия характерна для проявления магнитоэлектрической восприимчивости второго порядка в оптическом диапазоне.

PACS: 75.80.+q, 78.20.-e

1. В теоретических работах [1, 2] было показано, что присутствие членов типа  $\gamma_{ijkl} B_k k_l$  в разложении тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}, \mathbf{B})$  нецентросимметричных кристаллов приводит к существованию невзаимного линейного двупреломления (НДп), величина которого пропорциональна магнитному полю  $\mathbf{B}$ . Экспериментально НДп исследовалось в диэлектриках и полупроводниках в работах [3–8]. Недавно НДп наблюдалось в монокристаллах борацитов  $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$ ,  $\text{Cu}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Br}$ ,  $\text{Ni}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Br}$ , как в области прозрачности [9, 10], так и в области полос поглощения [9]. Эти исследования показали, что НДп вблизи сильной полосы поглощения в  $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$ , связанной с электронным переходом в ионе  $\text{Co}^{2+} \ ^4A_2(^4F) \rightarrow \ ^4E(^4P)$ , имеют выраженный резонансный характер [9]. Анизотропия НДп в различных борацитах примерно одинакова и описывается соотношением между параметрами  $A$  и  $g$  тензора  $\gamma_{ijkl}$ :  $A \approx 2g$  [10]. Теоретическое рассмотрение показало, что в кристаллах симметрии  $T_d$  именно такое соотношение между параметрами характерно для проявления магнитоэлектрической (МЭ) восприимчивости второго порядка на оптических частотах  $G_{ijk}$  [9]. Последняя связывает переменный магнитный момент  $\delta \mathbf{M}^\omega$  (электрическую поляризацию  $\delta \mathbf{P}^\omega$ ) в кристалле с электрическим  $\mathbf{e}^\omega$  (магнитным  $\mathbf{h}^\omega$ ) полем световой волны. Отметим, что в общем случае НДп может также определяться и квадрупольным механизмом, для которого соотношение между параметрами  $A$  и  $g$  может быть произвольным.

До настоящего времени исследование оптических явлений магнитоиндуцированной пространственной дисперсии (МПД) в парамагнитных кристаллах ограничивалось изучением НДп и проводилось с помощью лазерных поляриметрических методов на от-

дельных длинах волн или в спектральном диапазоне, соответствующем работе перестраиваемых лазеров [6, 7, 9, 10]. Этого диапазона оказывается недостаточно, если речь идет о проведении спектральных исследований явлений МПД в области отдельных оптических переходов.

Целью данной работы явилась разработка методики изучения спектральных зависимостей оптического явления, связанного с проявлением МПД в поглощении света, а именно, невзаимного линейного дихроизма (НДх), и исследование этого явления в области электронных переходов в бораците  $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$ .

Интерес к проведению таких исследований связан с тем, что явления МПД могут быть обусловлены различными механизмами, например, проявлением МЭ эффекта второго порядка в оптическом диапазоне и/или квадрупольного механизма. Определенные выводы о вкладах этих механизмов для локальных оптических переходов можно делать, основываясь на характере анизотропии этих явлений. Отметим также, что проявление МЭ и квадрупольного механизма связаны с интерференцией электрического дипольного момента перехода  $\mathbf{d}_{ab}$  с магнитным дипольным  $\mathbf{m}_{ab}$  (через матричные элементы типа  $\text{Re} d_{ab}^i m_{ba}^j$ ) и квадрупольным моментом  $Q_{ab}^{jk}$  ( $\sim \text{Im} d_{ab}^i Q_{ba}^{jk}$ ), соответственно, где индексы  $a$  и  $b$  обозначают волновые функции основного и возбужденного состояний. В отличие от этого в случае электродипольных переходов поглощение света и магнитооптические явления, связанные с круговой поляризацией света (эффект Фарадея, магнитный круговой дихроизм (МКД)), определяются компонентами электрического дипольного момента типа  $\text{Re} d_{ab}^i d_{ba}^j$  и  $\text{Im} d_{ab}^i d_{ba}^j$  [11, 12]. Сравнение спектров поглощения, МКД и НДх таким образом может дать возможность оценить относительную ве-

личину различных моментов (электрического, магнитного, квадрупольного) для отдельных оптических переходов.

## 2. Экспериментальная методика, образцы.

На рис.1 представлена блок-схема установки для измерений НДх. Свет от лампы накаливания 1 прохо-

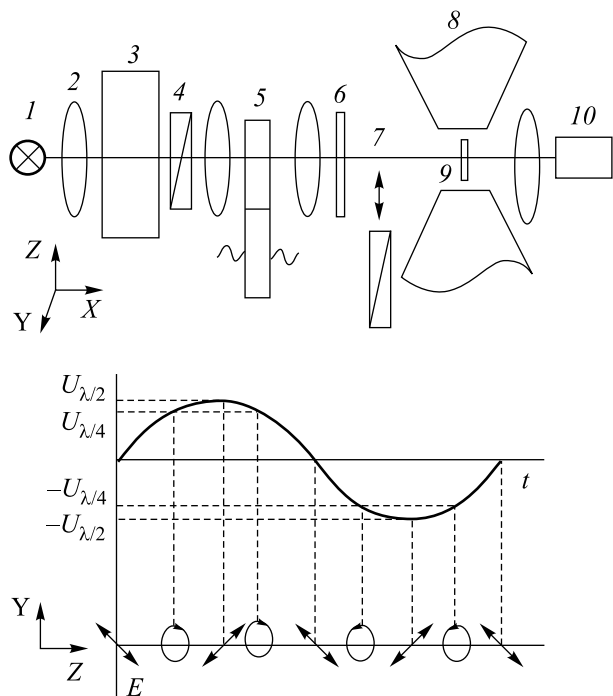


Рис.1. Блок-схема установки для измерения НДх: 1 – лампа накаливания (КГМ-300), 2 – линза, 3 – монохроматор (МДР-23), 4 – поляризатор, 5 – упругооптический модулятор, 6 – компенсатор, 7 – поляризатор для проведения калибровки, 8 – электромагнит, 9 – образец, 10 – фотоприемник (ФЭУ-79).  $XYZ$  – лабораторная система координат, вертикальная ось –  $Y$ . Внизу схематически показано изменения поляризации света за один период модулирующего напряжения

дил через монохроматор 3, поляризатор 4, обеспечивающий поляризацию света под углом  $45^\circ$  к вертикальной оси  $Y$  лабораторной системы ( $E_{+45}$ ), и, далее, состояние поляризации модулировалось упругооптическим модулятором 5 с частотой  $\Omega = 33$  кГц. Изменение поляризации света со временем схематически показано на рис.1. Управляющее напряжение модулятора выбиралось равным полуволновому  $U_{\lambda/2}$ , так что за один период поляризация света менялась 4 раза от  $E_{+45}$  до  $E_{-45}$ . Таким образом, если в кристалле имеется разность показателей поглощения  $\Delta\alpha$  для света, поляризованного  $E_{+45}$  и  $E_{-45}$ , она преобразуется в модуляцию интенсивности света на второй гармонике  $2\Omega$  управляющего напряжения. Если

в кристалле 9 присутствует круговой дихроизм – разность показателей поглощения для право- и левополяризованного света, она преобразуется в модуляцию интенсивности на первой  $\Omega$  и третьей  $3\Omega$  гармонике. Это обстоятельство использовалось для максимально точной ориентации магнитного поля  $\mathbf{B}$ , создаваемого электромагнитом 8, перпендикулярно волновому вектору  $\mathbf{k}$  с тем, чтобы устранить нежелательные эффекты, связанные с возможным проявлением МКД или эффекта Фарадея. С другой стороны, это позволяло производить измерения МКД при небольших углах ( $\sim 2^\circ$ ) отклонения магнитного поля от ориентации  $\mathbf{B} \perp \mathbf{k}$ .

Величина электрического напряжения на выходе фотоприемника 10 на второй гармонике управляющего напряжения имеет вид  $U_{2\Omega} = I_0 S R \Delta\alpha d \exp(-\alpha d)$ , где  $I_0$  – интенсивность падающего света,  $R$  – коэффициент отражения,  $\alpha$  – показатель поглощения,  $d$  – толщина кристалла,  $S$  – параметр, учитывающий чувствительность фотоприемника, коэффициент усиления предусилителя, потери на отражение в элементах оптической схемы. Для того чтобы исключить параметры  $I_0, R, S, \exp(-\alpha d)$ , в оптическую схему перед образцом включался поляризатор 7, скрещенный с поляризатором 3. Величина  $\Delta\alpha d$  определялась по формуле

$$\Delta\alpha d = T \frac{U_1^{2\Omega}}{U_2^{2\Omega}}, \quad (1)$$

где  $T$  – пропускание поляризатора 7,  $U_1^{2\Omega}$  – амплитуда второй гармоники без поляризатора 7,  $U_2^{2\Omega}$  – с поляризатором 7. В присутствии поляризатора 7 также проводились измерения спектральных зависимостей коэффициента поглощения.

Для устранения паразитного сигнала, связанного с наличием отражений от элементов схемы, использовался компенсатор 6, представляющий собой тонкую ( $\sim 100$  мкм) стеклянную пластинку, которая могла поворачиваться вокруг осей, расположенных в плоскости  $ZY$  под углом  $\pm 45^\circ$  к оси  $Z$ . Использование компенсатора позволяло занулить  $U_1^{2\Omega}$  в отсутствие магнитного поля при любом азимуте кристалла и длине волны света и измерять зависимости  $U_1^{2\Omega}(B)$  на чувствительных пределах усилителя. Для повышения чувствительности использовалась модуляция магнитного поля в виде меандра с амплитудой  $B_{max} = \pm 1$  Тл и периодом 40 с. Постоянная времени селективного усилителя составляла 3 с. Величина  $U_1^{2\Omega}$  усреднялась по трем периодам модуляции магнитного поля. Это позволяло получать чувствительность измерений НДх  $\Delta\alpha \approx 0.01$  см $^{-1}$ . Кристалл мог поворачиваться в зазоре магнита в диапазоне  $0 - 360^\circ$

с точностью  $\sim 1^\circ$ . Спектральные измерения проводились в диапазоне  $\Delta E = 1.2 - 3.2$  эВ с разрешением  $\sim 0.01$  эВ.

Монокристаллы  $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$  вырезались в виде пластинок размерами  $\sim 2 \cdot 2$  мм<sup>2</sup> и толщиной  $d = 93$  и  $32$  мкм в плоскости типа (110). Ориентация образцов проводилась рентгенографически и по огранке кристаллов.

**3. Результаты эксперимента.** В области полос поглощения  $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$  наблюдаются линейные по магнитному полю зависимости  $\Delta\alpha = \alpha(E_{-45}) - \alpha(E_{+45})$ , величина и знак которых зависят от ориентации магнитного поля  $\mathbf{B}$  относительно кристаллографических осей. На рис.2 приведены зависимости  $\Delta\alpha/B$ , от угла  $\theta$  между направлением магнитного поля и кристаллографическим направлением типа [001] для различных значений энергии фотона  $E$ . Изменение  $\theta$  на  $180^\circ$  приводит к изменению знака  $\Delta\alpha/B$ , и угловые зависимости НДх описываются комбинацией гармоник 1-го ( $\cos\theta$ ) и 3-го ( $\cos 3\theta$ ) порядка. Отметим, что анизотропия  $\Delta\alpha/B$  слабо зависит от энергии фотона в исследованном спектральном диапазоне.

На рис.3 представлена спектральная зависимость  $\Delta\alpha/B$  для  $\theta = 60^\circ$ . Для сравнения внизу приведен спектр поглощения  $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$ , аналогичный полученному ранее в [13, 14]. НДх наблюдается в области полос поглощения и имеет резонансный колоколообразный характер. Максимальная величина НДх наблюдается в области перехода  $E = 2.1$  эВ и составляет  $\Delta\alpha = 0.37 \text{ см}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$ . В исследованном спектральном диапазоне при заданном угле  $\theta$  знак  $\Delta\alpha$  не изменяется. Соотношение между максимальными величинами НДх в области полос при  $E = 2.10, 2.30$  и  $2.78$  эВ существенно отличается от спектра поглощения. В спектре магнитного кругового дихроизма  $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$  эти соотношения, в отличие от спектра НДх, практически те же, что и в спектре поглощения.

**4. Обсуждение результатов.** В области поглощения члены типа  $\gamma_{ijkl} B_k k_l$  могут давать вклад в антиэрмитовскую симметричную часть тензора  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{B}, \mathbf{k})$ . В этой области тензор  $\gamma_{ijkl}$  является комплексным  $\gamma_{ijkl} = \gamma'_{ijkl} + i\gamma''_{ijkl}$ , где  $\gamma'_{ijkl}$  описывает невзаимное двупреломление света, а  $\gamma''_{ijkl}$  – невзаимный линейный дихроизм. Эти тензоры обладают одинаковыми трансформационными свойствами, связаны между собой соотношением Крамерса–Кронига, поэтому все выводы феноменологического рассмотрения НДп, проведенные в [7] для кристаллов симметрии  $T_d$ , справедливы и для НДх. В частности, величина и анизотропия НДх должны определяться двумя независимыми параметрами  $A''$  и  $g''$ , которые

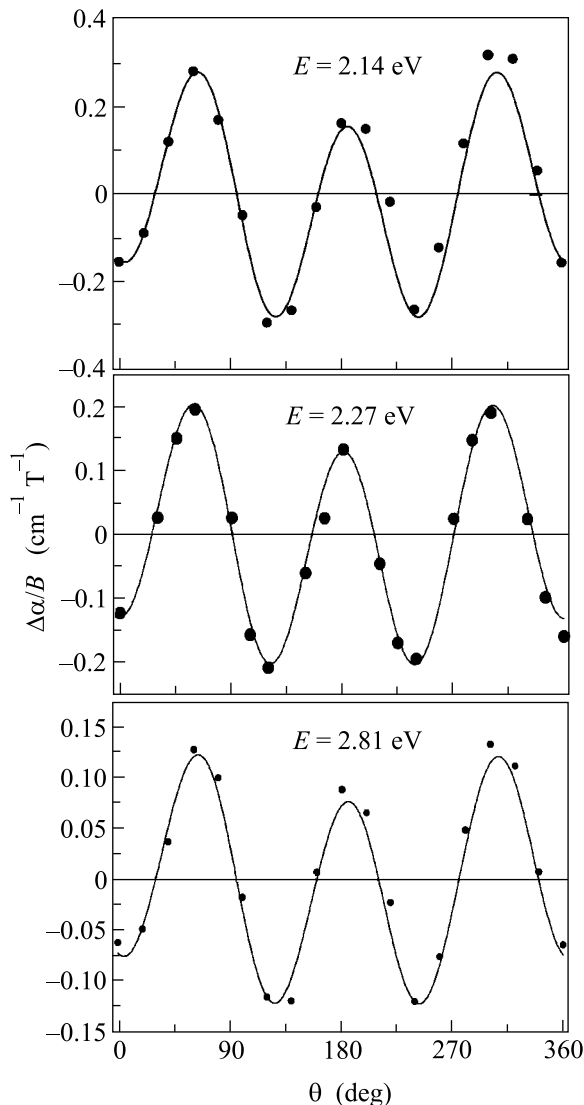


Рис.2. Угловые зависимости  $\Delta\alpha/B$  в  $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$  при различных значениях энергии фотона  $E$ .  $\theta$  – угол между направлением магнитного поля и кристаллографическим направлением типа [001]

описывают вклады членов  $\gamma''_{ijkl} B_k k_l$  соответственно в диагональные и недиагональные компоненты  $\epsilon''_{ij}$ . При вращении магнитного поля главные направления НДх должны поворачиваться со средней угловой скоростью, в два раза меньшей, чем скорость вращения магнитного поля, и анизотропия НДп и НДх в плоскости типа (110) должна описываться гармониками 1-го и 3-го порядка. Принципиальное различие НДп и НДх состоит в том, что НДп при данной энергии фотона  $E$  определяется всем спектром оптических переходов с энергией выше  $E$ , в то время, как НДх – только теми переходами, которые дают вклад в поглощение света при этой энергии. Анизотропия НДп

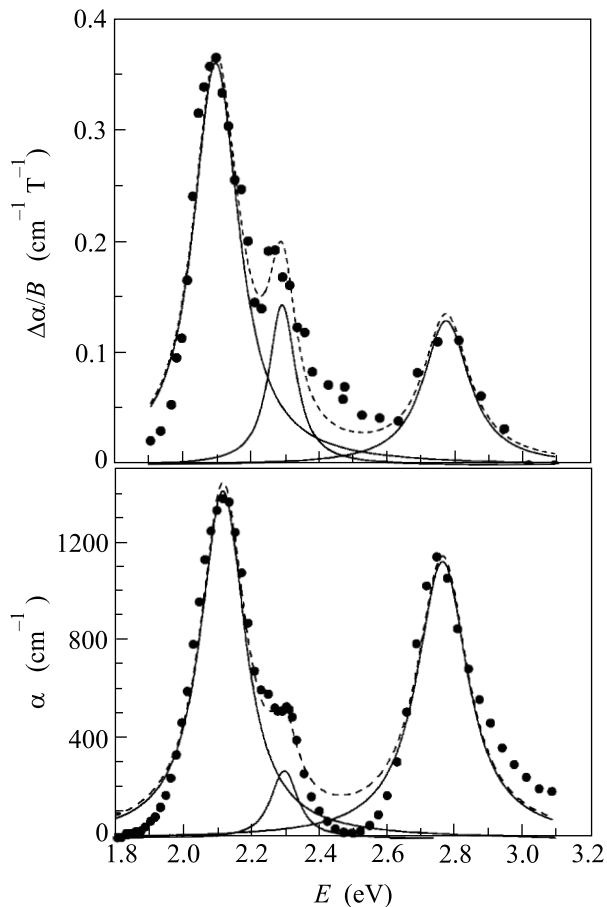


Рис.3. Спектральная зависимость  $\Delta\alpha/B$  при  $\theta = 60^\circ$ . Внизу приведен спектр поглощения  $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$ . Сплошными линиями показан вклад отдельных лоренцевских осцилляторов

и НДх вообще может быть различна, за исключением тех случаев, когда оба явления определяются одним оптическим переходом, или, когда оба явления связаны с проявлением МЭ восприимчивости второго порядка и выполняются соотношения  $A' = 2g'$  и  $A'' = 2g''$ . По-видимому, оба эти случая реализуются в  $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$ . В области перехода при  $E = 2.1$  эВ анизотропия НДх практически совпадает с анизотропией НДп, полученной в [9] в геометрии  $E45B$ . Отметим, что в этой геометрии в [9] измерялась разность показателей преломления света, поляризованного под углом  $\pm 45^\circ$  к направлению магнитного поля. Аналогичный тип анизотропии НДх наблюдается и при других значениях  $E$ , например, в области переходов при  $E = 2.3$  и  $2.78$  эВ (рис.2).

Дисперсии НДп и НДх в области перехода  $E = 2.1$  эВ различны. Если НДп характеризуется  $S$ -образной дисперсией, то есть имеет разный знак выше и ниже резонансной энергии [9], то НДх име-

ет колоколообразный тип и может быть описана лоренцевской зависимостью. Предполагая, что НДп и НДх определяются только этим переходом и разность комплексных показателей преломления может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \Delta n_{\pm 45}^* &= \Delta n' + i\Delta n'' = \\ &= BD_{ab} \frac{E_{ab}^2 - E^2 + i\Gamma_{ab}E_{ab}}{(E_{ab}^2 - E^2)^2 + \Gamma_{ab}^2 E_{ab}^2}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $E_{ab}$  – резонансная энергия,  $\Gamma_{ab}$  – параметр затухания,  $D_{ab}$  – параметр, зависящий от матричных элементов перехода и температуры, можно сравнить величины НДп и НДх. Исходя из величины НДп  $\sim 4^\circ/\text{см} \cdot \text{Тл}$  при  $E = 2.05$  эВ [9], легко получить максимальную величину НДх  $\sim 0.4 \text{ см}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$  при  $E = 2.1$  эВ, что согласуется с экспериментально наблюдаемым значением  $0.37 \text{ см}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$ . Величина коэффициента поглощения при  $E = 2.1$  эВ составляет  $\alpha \sim 1400 \text{ см}^{-1}$  и относительная величина НДх в поле  $B = 1 \text{ Тл}$  составляет  $\Delta\alpha/\alpha \sim 2.6 \cdot 10^{-4}$ .

Спектральные зависимости коэффициента поглощения и НДх в исследованном спектральном диапазоне можно приближенно представить в виде суммы трех лоренцевских кривых. Резонансные энергии  $E_1 = 2.10$  эВ,  $E_2 = 2.30$  эВ,  $E_3 = 2.78$  эВ и параметры затухания  $\Gamma_1 = 0.16$  эВ,  $\Gamma_2 = 0.08$  эВ,  $\Gamma_3 = 0.17$  эВ в спектрах поглощения и НДх близки, в то время как соотношения между параметрами  $D_i$  существенно разные. В таблице приведены относительные величины  $D_i/D_1$  ( $i = 2, 3$ ), полученные из спектров поглощения и НДх. Если в поглощении света параметры  $D_1$  и  $D_3$  для переходов  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4E({}^4P)$  при  $E = 2.1$  эВ и  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4P)$  при  $E = 2.78$  эВ близки, то в спектре НДх параметр  $D_2$  примерно в два раза меньше, чем  $D_1$ . В то же время величина параметра  $D_2$  по отношению к  $D_1$  в спектре НДх примерно вдвое больше, чем в спектре поглощения.

#### Отношение параметров $D_2/D_i$ , полученные из спектров поглощения и НДх

	Поглощение	НДх
$D_2/D_1$	0.12	0.25
$D_3/D_1$	1.2	0.48

Тот факт, что анизотропия НДх существенно не изменяется при переходе от одной полосы поглощения к другой и характеризуется соотношением  $A'' \approx 2g''$ , подтверждает вывод о том, что основным механизмом, ответственным за явления МПД в бораци-

тах является МЭ механизм. В этом случае выражение для параметров  $A''$  и  $g''$  можно записать в виде

$$A'' = 2g'' = S \sum_{a,b} \frac{\partial}{\partial B_x} [\rho_a Z'' \text{Re}(d_{ab}^y m_{ba}^z + \text{с})], \quad (3)$$

где  $x, y, z$  – локальные оси позиции парамагнитного иона, для которой ось  $z$  параллельна кристаллической оси  $Z(S_4)$ , а оси  $x, y$  повернуты на угол  $f$  относительно осей  $X, Y$ ,  $\rho_a$  – заселенность уровней основного состояния  $a$ , расщепленного магнитным полем,  $Z'' = \Gamma_{ab} E / [(E_{ab}^2 - E^2)^2 + \Gamma_{ab}^2 E^2]$ ,  $\Gamma_{ab}$  – параметр затухания,  $\text{с}$  – обозначает циклическую перестановку индексов  $x, y, z$ ,  $S = 32 \cos 2f(n^2 + 1) / 3E\epsilon_0 \Delta V$ ,  $n$  – показатель преломления,  $\Delta V$  – объем элементарной ячейки. Величина НДх определяется матричными элементами типа  $\text{Red}_{ab}^i m_{ba}^j$ , которые отличны от нуля в случае нецентросимметричного окружения парамагнитного иона. Как видно из (3), колоколообразная (лоренцевская) дисперсия НДх может быть получена при учете зависимости от магнитного поля заселенности уровней основного состояния  $\rho_a(B)$ , а также матричных элементов перехода  $\mathbf{d}_{ab}$  и  $\mathbf{m}_{ab}$ . Последний механизм предполагает учет смешивания различных электронных состояний иона  $\text{Co}^{2+}$  в магнитном поле [12].

Как известно показатель поглощения в случае электродипольных переходов связан с матричными элементами типа  $\text{Red}_{ab}^i d_{ba}^j$ , а магнитный круговой дихроизм –  $\text{Im} d_{ab}^i d_{ba}^j$ . Сравнение спектров поглощения и МКД в  $\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$  показывает, что электрические дипольные моменты переходов при  $E = 2.1$  эВ и 2.78 эВ близки по величине. Более того, отношение между  $\text{Redd}$  и  $\text{Imdd}$  для переходов при  $E = 2.1, 2.3$  и 2.78 эВ примерно одинаково. В отличие от этого спектр НДх указывает на то, что магнитные дипольные моменты для этих переходов могут существенно отличаться.

5. Основным результатом данной работы является наблюдение и исследование невзаимного линейного дихроизма, обусловленного магнитоиндуцированной пространственной дисперсией, в области полос поглощения, связанных с оптическими переходами

в парамагнитном ионе в  $\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ . Разработанная методика открывает новые возможности изучения электронных состояний  $3d$  и  $4f$  ионов в нецентросимметричных кристаллах с помощью метода магнитоэлектрической спектроскопии.

Автор выражает благодарность Н. Ф. Картенко за проведение рентгеноструктурных исследований, А. Ю. Зюзину за плодотворные дискуссии и А. И. Шельху за помощь в проведении измерений. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 99-02-18028) и программы Фундаментальная спектроскопия.

1. D. L. Portigal and E. Burstein, J. Phys. Chem. Solids **32**, 603 (1971).
2. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, М.: Наука, 1979.
3. В. А. Маркелов, М. А. Новиков, А. А. Туркин, Письма в ЖЭТФ **25**, 406 (1977).
4. О. В. Гоголин, В. А. Цветков, Е. Г. Цицишвили, ЖЭТФ **87**, 1038 (1984).
5. Е. Л. Ивченко, В. П. Кочерешко, Г. В. Михайлов, И. Н. Уральцев, Письма в ЖЭТФ **37**, 164 (1983); Phys. Status Solidi **B121**, 221 (1984).
6. В. В. Krichevstov, R. V. Pisarev, A. A. Rzhovsky et al., Phys. Rev. **B57**, 14611 (1997).
7. Б. Б. Кричевцов, Р. В. Писарев, А. А. Ржевский и др., ЖЭТФ **114**, 1018 (1998).
8. Б. Б. Кричевцов, Р. В. Писарев, А. А. Ржевский, Х.-Ю. Вебер, Письма в ЖЭТФ **69**, 514 (1999).
9. В. В. Krichevstov, A. A. Rzhovskii, H.-J. Weber, Phys. Rev. **B61**, 10084 (2000).
10. Б. Б. Кричевцов, ФТТ **43**, 75 (2001).
11. E. B. Graham and R. E. Raab, Proc. R. Soc. Lond. **A430**, 593 (1990).
12. A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1997.
13. R. V. Pisarev, V. V. Druzhinin, S. D. Prochorova et al., Phys. Stat. Sol. **35**, 145 (1969).
14. F. Smutný and Č. Koňák, Phys. Stat. Sol. (a) **31**, 151 (1975).