

АНИЗОТРОПИЯ ЛИНЕЙНОГО И КВАДРАТИЧНОГО ПО МАГНИТНОМУ ПОЛЮ ДВУПРЕЛОМЛЕНИЯ СВЕТА В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ γ -Ln₂S₃ (Ln = Dy³⁺, Pr³⁺, Gd³⁺, La³⁺)

Б. Б. Кричевцов*

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 16 ноября 2000 г.

Исследованы полевые и угловые зависимости магнитного линейного двупреломления в нецентросимметричных кубических (класс симметрии T_d) редкоземельных полупроводниках γ -Ln₂S₃ (Ln = Dy³⁺, Pr³⁺, Gd³⁺, La³⁺). Полевые зависимости линейного двупреломления в Dy₂S₃ и Pr₂S₃ представляют собой комбинацию квадратичного и линейного по магнитному полю B вкладов. Оба вклада обладают сильной анизотропией. Квадратичное по магнитному полю двупреломление, связанное с проявлением эффекта Коттона–Мутона, на длине волны $\lambda = 633$ нм в Dy₂S₃ характеризуется величиной $\beta = 1.5$ град/см·Тл² и параметром анизотропии $a = -0.7$; в Pr₂S₃ величина $\beta = 0.2$ град/см·Тл², $a = 2$. Линейное по магнитному полю невязанное двупреломление, обусловленное проявлением магнитоиндуцированной пространственной дисперсии, достигает величины $\gamma = 0.55$ град/см·Тл и $\gamma = 0.71$ град/см·Тл соответственно в Dy₂S₃ и Pr₂S₃. Соотношение между параметрами A и g тензора γ_{ijkl} , описывающего вклады в тензор диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}, \mathbf{B})$ членов типа $B_i k_j$, где \mathbf{k} — волновой вектор света, $A = 2g$ в Dy₂S₃, так же как и в кристаллах борацитов, содержащих $3d$ -ионы, характерно для проявления магнитоэлектрической восприимчивости второго порядка на оптических частотах. В Pr₂S₃ соотношение $A = 3.3g$ свидетельствует о проявлении также квадрупольного механизма. Сравнение эффектов Коттона–Мутона и Фарадея в Ln₂S₃ и магнитных полупроводниках Cd_{1-x}Mn_xTe показывает их принципиальное различие и указывает на то, что в Ln₂S₃ эти явления определяются не межзонными или экситонными, а оптическими переходами в ионах редкоземельных элементов. Это также подтверждается сравнением поведения эффекта Коттона–Мутона в Ln₂S₃ и в кубических диэлектриках со структурой граната Dy₃Ga₅O₁₂ и Dy₃Al₅O₁₂, а также в Dy₂O₃. Анализ механизмов невязанного двупреломления, связанного с проявлением локальных межконфигурационных оптических переходов $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ в редкоземельных ионах показал, что это явление, в отличие от эффектов Коттона–Мутона или Фарадея, обусловлено наличием нечетных компонент кристаллического поля, действующего на редкоземельный ион в Ln₂S₃. В Gd₂S₃ и диамагнитном La₂S₃ эффект Коттона–Мутона и невязанное двупреломление при $T = 294$ К не проявлялись, что связано с различием микроскопических механизмов магнитооптических явлений ионов в S -состоянии и диамагнитных ионов от редкоземельных ионов с отличным от нуля орбитальным моментом.

PACS: 78.20.Fm, 78.20.Ls, 75.80.+q

1. ВВЕДЕНИЕ

Полуторные сульфиды редких земель Ln₂S₃, где Ln³⁺ — трехвалентный редкоземельный ион, могут кристаллизоваться в кубической нецентросим-

метричной решетке типа Th₃P₄ (класс симметрии T_d) и представляют собой широкозонные магнитные полупроводники с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 2.5$ – 3 эВ. Они обладают высоким удельным сопротивлением $\rho \sim 10^{10}$ Ом·см и широким окном прозрачности в видимом диапазоне. Описание многих физических свойств полуторных сульфидов

*E-mail: Boris@Krich.ioffe.rssi.ru

фидов можно найти в обзорах [1, 2]. Присутствие в этих соединениях трехвалентного редкоземельного иона с незаполненной $4f$ -оболочкой обуславливает их парамагнитные свойства, а также относительно большую величину линейных магнитооптических явлений. До настоящего времени, насколько нам известно, в γ - Ln_2S_3 подробно исследовались только линейные по магнитному полю эффект Фарадея и эффект Керра [3–6]. Следует отметить, что линейный по магнитному полю эффект Фарадея описывается аксиальным тензором третьего ранга α_{ijk} , который в кристаллах кубической симметрии имеет только один независимый параметр. Это обуславливает изотропность этого явления, т. е. независимость величины эффекта Фарадея от направления распространения света относительно кристаллографических осей. Хорошо известно, что в кристаллах, содержащих редкоземельные ионы, в области прозрачности может наблюдаться также большое по величине взаимное квадратичное по магнитному полю двупреломление света (эффект Коттона–Мутона), которое описывается тензором четвертого ранга β_{ijkl} [7]. В кубических кристаллах класса O_h или T_d тензор β_{ijkl} обладает тремя независимыми параметрами, поэтому эффект Коттона–Мутона может быть анизотропным, т. е. его величина зависит от направления распространения света и ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей. Феноменологическое описание эффекта Коттона–Мутона в кубических магнитных кристаллах рассмотрено в [7, 8], тем не менее оно может применяться и для редкоземельных парамагнетиков, помещенных в магнитное поле, в случае высоких температур и слабых магнитных полей. Микроскопическая теория эффекта Коттона–Мутона, обусловленного оптическими переходами в редкоземельных ионах, развита в [9]. Экспериментальные исследования эффекта Коттона–Мутона в кубических парамагнетиках проводились в центросимметричных редкоземельных галлатах и алюминатах со структурой граната (класс симметрии O_h) [10–13]. В полупроводниках редкоземельных элементов эффект Коттона–Мутона, насколько нам известно, не изучался.

В нецентросимметричных кристаллах, в отличие от кристаллов с центром инверсии, магнитное линейное двупреломление может определяться как взаимным эффектом Коттона–Мутона, так и взаимным двупреломлением, связанным с проявлением магнитоиндуцированной пространственной дисперсии [14, 15]. Невзаимное двупреломление описывается членами в разложении тензора диэлектрической

проницаемости типа $\delta\varepsilon_{ij} = \gamma_{ijkl}B_k k_l$, где \mathbf{B} — магнитное поле, \mathbf{k} — волновой вектор света и, в отличие от эффекта Коттона–Мутона, ему соответствует нечетная линейная функция магнитного поля. Феноменологический анализ свойств невзаимного двупреломления для кристаллов класса T_d проведен в [16, 17]. Экспериментально невзаимное двупреломление в кубических кристаллах изучалось в магнитных полупроводниках CdMnTe , ZnMnTe [16–18], полупроводниках CdTe , ZnTe , GaAs [19–21] и диэлектриках борацитах $\text{R}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ ($\text{R} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} ; $\text{X} = \text{Br}^-$, I^-) [21, 22]. Результаты этих работ показывают, что в полупроводниках, в том числе и магнитных, эффект Коттона–Мутона и невзаимное двупреломление определяются в основном межзонными и экситонными переходами, а в диэлектриках $\text{R}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ — локальными электронными переходами между состояниями незаполненной $3d$ -оболочки иона R^{2+} . В редкоземельных соединениях невзаимное двупреломление до настоящего времени не наблюдалось.

Поскольку полупроводники редкоземельных элементов являются, с одной стороны, полупроводниками, край поглощения которых определяется межзонными переходами, а с другой стороны, в них имеются сильные локальные переходы в ионах редкоземельных элементов и наблюдаются большие линейные магнитооптические явления, в этих кристаллах можно было ожидать проявления как невзаимного двупреломления, так и эффекта Коттона–Мутона. Представляло интерес сравнить эффект Фарадея с магнитным линейным двупреломлением в редкоземельных полупроводниках Ln_2S_3 и в нецентросимметричных магнитных полупроводниках $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и диэлектриках $\text{R}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$, магнитные и магнитооптические свойства которых определяются $3d$ -ионами, а также в центросимметричных диэлектрических редкоземельных гранатах.

Целью данной работы явилось экспериментальное изучение магнитного линейного двупреломления в кубических нецентросимметричных монокристаллах γ - Ln_2S_3 с различными редкоземельными ионами ($\text{Ln} = \text{Dy}^{3+}$, Pr^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+}), сравнение свойств линейных и квадратичных магнитооптических явлений в магнитных полупроводниках типа $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и диэлектриках (борациты, редкоземельные парамагнитные гранаты) и выяснение микроскопических механизмов, обуславливающих проявление магнитоиндуцированной пространственной дисперсии в области прозрачности редкоземельных сульфидов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА, ОБРАЗЦЫ

Для исследования невязимного двупреломления и эффекта Коттона–Мутона использовался метод, описанный в [16, 17]. Измерялся поворот плоскости поляризации света α , прошедшего через кристалл, помещенный в магнитное поле \mathbf{B} , и пластинку $\lambda/4$. Направление распространения света было перпендикулярно магнитному полю \mathbf{B} , что контролировалось по отсутствию эффекта Фарадея в той же оптической схеме, но без четвертьволновой пластинки. Использовались геометрии $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$, в которой поляризация падающего света \mathbf{E} была параллельна магнитному полю \mathbf{B} , и $\widehat{\mathbf{E}\mathbf{B}} = 45^\circ$, когда поляризация \mathbf{E} составляла угол 45° с направлением \mathbf{B} . В обеих геометриях поляризация света была параллельна главному направлению пластинки $\lambda/4$. Для повышения чувствительности измерений α использовался фарадеевский модулятор поляризации и схема синхронного детектирования. Источником света служил гелий-неоновый лазер ЛГН-111, работающий на длине волны $\lambda = 633$ нм мощностью до 30 мВт. Кристалл, помещенный в зазор электромагнита, мог поворачиваться вокруг оси, параллельной \mathbf{k} , с точностью примерно 0.1° . В отсутствие магнитного поля спонтанное двупреломление кристалла, связанное с наличием внутренних напряжений или дефектов, вызывает начальный поворот плоскости поляризации α_0 , который зависит от азимута кристалла θ . Угловая зависимость $\alpha_0(\theta)$ описывается гармониками второго порядка, и, измеряя ее, можно определить величину спонтанного двупреломления и ориентацию его главных направлений. Величина спонтанного двупреломления в кристаллах $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Pr, Gd, Lu}$) составляла $\Delta n \sim (3\text{--}5) \cdot 10^{-6}$. В эксперименте спонтанное двупреломление компенсировалось поворотом анализатора, и при различных углах θ измерялись полевые зависимости величины $\alpha(B) = \alpha_1(B) - \alpha_0$, где $\alpha_1(B)$ — поворот плоскости поляризации прошедшего света относительно поляризации падающего света \mathbf{E} . Это позволило изучать полевые зависимости $\alpha(B)$ с максимальной чувствительностью $\sim 10''$.

Полуторные сульфиды $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ кристаллизуются в структуре типа Th_3P_4 (класс T_d) [1, 2]. Редкоземельные ионы занимают позиции в центре восьмивершинников, образованных ионами S^{2-} , с нецентросимметричной точечной группой S_4 [23]. Редкоземельные ионы занимают 8/9 всех возможных позиций, а 1/9 позиций остается вакантной, причем вакансии случайным образом распределены по кри-

Таблица 1. Параметры кристаллов $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ [3–6]

	E_g , эВ	E_{eff} , эВ
Dy_2S_3	2.5	3.8
Pr_2S_3	2.42	3.15
Gd_2S_3	2.7	3.2
La_2S_3	2.76	5.4

сталлу. Наличие вакансий не меняет «рентгенографической» симметрии кристалла T_d . Монокристаллы $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Pr, Gd, Lu}$) были выращены методом Чохральского [24]. Образцы размерами 3×3 мм² и толщиной 1 мм вырезались из булы в плоскости типа (110) с точностью 2° . Ориентация образцов и оценка их структурного совершенства проводились рентгенографически по лауэграммам. Важно отметить, что невязимное двупреломление весьма чувствительно к наличию в кристаллах двойников или блоков, поэтому специальное внимание уделялось отсутствию блочности в исследованных образцах.

Спектры поглощения и отражения $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ исследовались в [1, 25, 26]. Спектральные зависимости эффектов Фарадея и Керра изучались в [1, 3–6]. В таблице 1 приведены ширина запрещенной зоны E_g и энергия эффективного осциллятора, ответственного за дисперсию эффекта Фарадея в исследованных кристаллах. Оптическое качество кристаллов проверялось на поляризационном микроскопе и по спектрам поглощения при $T = 294$ К. Упругие, пьезооптические, пьезоэлектрические и электрооптические свойства Dy_2S_3 исследовались в [27, 28].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Магнитооптические явления в парамагнетиках при высоких температурах в слабых магнитных полях описываются с помощью разложения тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}, \mathbf{B})$ по компонентам магнитного поля \mathbf{B} :

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}, \mathbf{B}) = \varepsilon_0(\omega) + \alpha_{ijk} B_k + \gamma_{ijkl} B_k k_l + \beta_{ijkl} B_k B_l, \quad (1)$$

где тензор α_{ijk} описывает эффект Фарадея, β_{ijkl} — эффект Коттона–Мутона и изотропное магнитное преломление света, γ_{ijkl} — невязимное двупреломление света. В поперечной геометрии, $\mathbf{k} \perp \mathbf{B}$, эффект

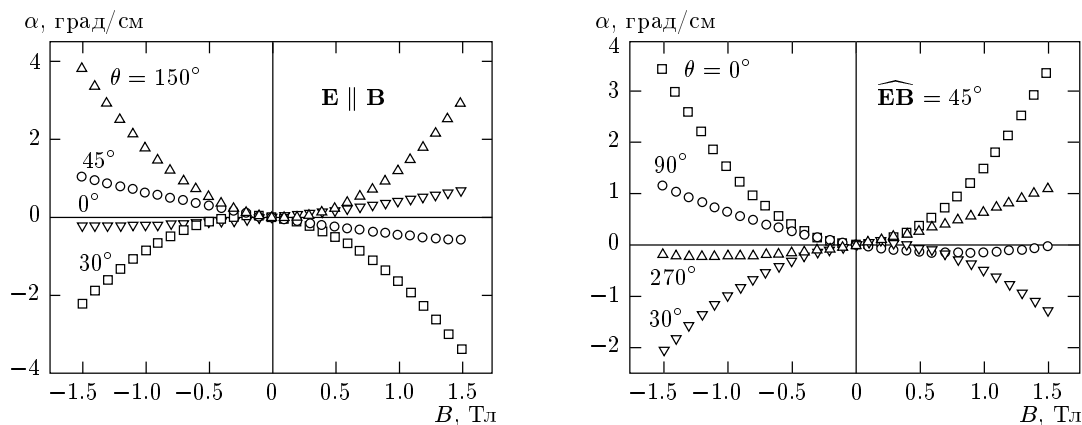


Рис. 1. Полевые зависимости $\alpha(B)$ в Dy_2S_3 в плоскости типа (110) в геометриях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ и $\widehat{\mathbf{E}\mathbf{B}} = 45^\circ$ при различных углах θ между направлением магнитного поля \mathbf{B} и кристаллографическим направлением типа [001]

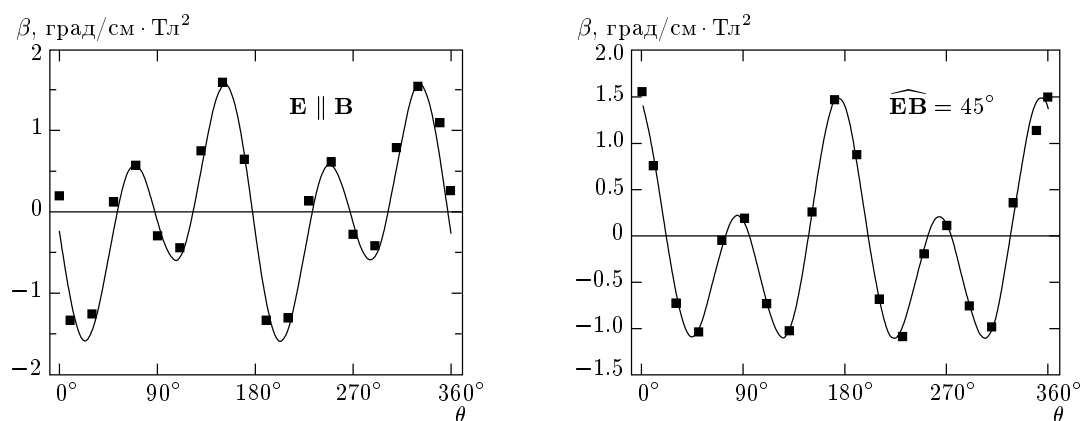


Рис. 2. Угловые зависимости $\beta = \partial^2 \alpha / \partial B^2 |_{B=0}$ в Dy_2S_3 в геометриях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ и $\widehat{\mathbf{E}\mathbf{B}} = 45^\circ$

Фарадея в кубических кристаллах не проявляется и изменения состояния поляризации света, прошедшего через кристалл в магнитном поле \mathbf{B} , обусловлены квадратичным по магнитному полю эффектом Коттона–Мутона, линейным по \mathbf{B} невязанным двупреломлением, а также вкладом членов второго порядка по $\alpha_{ijk} B_k$. Таким образом, в нецентросимметричных кристаллах, в которых разрешен тензор γ_{ijkl} , магнитное линейное двупреломление может содержать четный квадратичный и нечетный линейный по \mathbf{B} вклады.

На рисунке 1 представлены полевые зависимости $\alpha(B)$ в Dy_2S_3 при $\mathbf{k} \parallel [1\bar{1}0]$ в геометриях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ и $\widehat{\mathbf{E}\mathbf{B}} = 45^\circ$ при различных углах θ между направлением магнитного поля \mathbf{B} и осью типа [001]. В обеих геометриях зависимости $\alpha(B)$ представляют собой комбинацию линейной и квадратичной по B функций: $\alpha(B) = \gamma B + \beta B^2$. Коэффициенты γ и β зависят от геометрии эксперимента: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ и $\widehat{\mathbf{E}\mathbf{B}} = 45^\circ$,

а в определенной геометрии, как видно на рис. 1, они существенным образом, вплоть до смены знака, зависят от угла θ и обладают совершенно разным типом анизотропии.

На рисунке 2 представлены угловые зависимости коэффициента $\beta = \partial^2 \alpha(B) / \partial B^2 |_{B=0}$ в Dy_2S_3 в геометриях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ и $\widehat{\mathbf{E}\mathbf{B}} = 45^\circ$. Зависимости $\beta(\theta)$, описывающие анизотропию четного по магнитному полю вклада в $\alpha(B)$, обладают 180-градусной периодичностью и аппроксимируются комбинацией гармоник нулевого, второго и четвертого порядков. Квадратичное по магнитному полю двупреломление при $B = 1$ Тл в Dy_2S_3 достигает величины $\Delta n = 5.3 \cdot 10^{-7}$. Исходя из величины параметра Верде в Dy_2S_3 , $V = 330$ град/см · Тл, легко показать, что вклад в Δn членов, квадратичных по α_{ijk} , в таком поле на два порядка меньше, т. е. квадратичный по B вклад в $\alpha(B)$ обусловлен эффектом Коттона–Мутона, описываемым тензором β_{ijkl} .

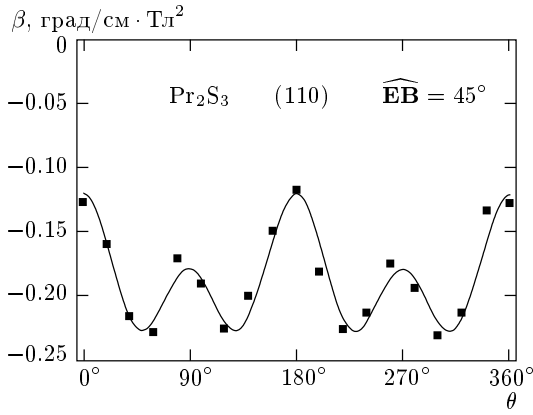


Рис. 3. Угловая зависимость $\beta(\theta)$ в Pr_2S_3 в геометрии $\widehat{\mathbf{EB}} = 45^\circ$

Отметим, что величина $\alpha(B^2)$, связанная с эффектом Коттона–Мутона, определяется как ориентацией главных направлений, так и величиной двупреломления $\Delta n(B^2)$. Хорошо известно, что в кубических кристаллах главные направления могут отклоняться от направления магнитного поля \mathbf{B} за исключением случаев $\mathbf{B} \parallel [001]$, $\mathbf{B} \parallel [111]$, $\mathbf{B} \parallel [110]$ [7, 8], причем для этих направлений \mathbf{B} выполняется соотношение $\Delta n_{110} = (\Delta n_{111} + \Delta n_{001})/2$. При этих направлениях магнитного поля величина α в геометрии $\widehat{\mathbf{EB}} = 45^\circ$ связана с величиной Δn соотношением $\alpha = \pi \Delta n d / \lambda$, где d — толщина кристалла, λ — длина волны света. Для других направлений магнитного поля это соотношение, вообще говоря, не выполняется, поскольку отклонение главных направлений от направления магнитного поля при достаточно сильной анизотропии может достигать 45° . Как показывает рис. 2, в Dy_2S_3 в геометрии $\widehat{\mathbf{EB}} = 45^\circ$ величина $\alpha_{110} = (\alpha_{001} + \alpha_{111})/2$, т. е. анизотропия эффекта Коттона–Мутона соответствует анизотропии кубического кристалла. Это, а также небольшая величина спонтанного двупреломления в исследованных кристаллах показывают, что присутствие в Ln_2S_3 большого числа вакансий не приводит к отклонению «оптической» симметрии кристаллов от «рентгенографической». Это свидетельствует о том, что вакансии случайным образом распределяются по решетке.

На рисунке 3 представлены угловые зависимости коэффициента β в Pr_2S_3 в геометрии $\widehat{\mathbf{EB}} = 45^\circ$. Также, как и в Dy_2S_3 , здесь выполняется правило «четных эффектов» $\alpha_{110} = (\alpha_{001} + \alpha_{111})/2$, однако величина эффекта Коттона–Мутона существенно меньше, и параметры анизотропии ближе к изотропному случаю.

На рисунке 4 представлены угловые зависимости коэффициента $\gamma = \partial \alpha / \partial B|_{B=0}$, описывающего линейный по \mathbf{B} вклад в $\alpha(B)$, в геометриях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ и $\widehat{\mathbf{EB}} = 45^\circ$ в Dy_2S_3 . Изменение азимута кристалла на 180° ($\theta \rightarrow \theta + 180^\circ$) приводит к изменению знака γ , и угловые зависимости $\gamma(\theta)$ описываются комбинацией гармоник первого и третьего порядков: $\cos \theta$ и $\cos 3\theta$ в геометрии $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ и $\sin \theta$, $\sin 3\theta$ в геометрии $\widehat{\mathbf{EB}} = 45^\circ$. Как показано в [16, 17], именно такой тип анизотропии $\gamma(\theta)$ характерен для невязанного двупреломления в кубическом кристалле класса T_d , которое обусловлено проявлением магнитоиндуцированной пространственной дисперсии. В отличие от эффекта Коттона–Мутона главные направления невязанного двупреломления в кубическом кристалле при $\mathbf{k} \parallel [1\bar{1}0]$ никогда не совпадают с направлением магнитного поля за исключением случая $\mathbf{B} \parallel [011]$. При $\mathbf{B} \parallel [001]$ главные направления составляют угол 45° с направлением \mathbf{B} . Таким образом, соотношение $\alpha = \pi \Delta n d / \lambda$ выполняется в геометрии $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ при $\mathbf{B} \parallel [001]$ и в геометрии $\widehat{\mathbf{EB}} = 45^\circ$ при $\mathbf{B} \parallel [011]$. То, что анизотропия невязанного двупреломления в Dy_2S_3 может быть описана выражениями для идеального кубического кристалла, также свидетельствует о том, что присутствие вакансий не приводит к отличию «оптической» симметрии от «рентгенографической».

Следует отметить, что в реальном кристалле, помещенном в магнитное поле, ориентация главных направлений определяется не зависящим от магнитного поля спонтанным двупреломлением, которое всегда присутствует из-за напряжений и дефектов, или двупреломлением Лоренца, а также зависящими от магнитного поля эффектом Коттона–Мутона и невязанным двупреломлением. В результате ориентация главных направлений является сложной функцией \mathbf{B} и θ . Однако, как показали модельные расчеты, проведенные с использованием экспериментально определенных величин спонтанного двупреломления, а также параметров, характеризующих невязанное двупреломление и эффект Коттона–Мутона, для описания линейного или квадратичного вклада в $\alpha(B)$, тем не менее, можно пользоваться формализмом, учитывающим только определенный эффект. Так, квадратичный вклад в $\alpha(B)$ хорошо описывается выражениями, полученными для идеального кубического кристалла с учетом только членов $\beta_{ijkl} B_k B_l$, а линейный вклад — только членов $\gamma_{ijkl} B_k k_l$. Это происходит потому, что величины спонтанного и наведенного двупреломления невелики и члены второго порядка оказываются пренебрежимо малы. Тем не менее при достаточ-

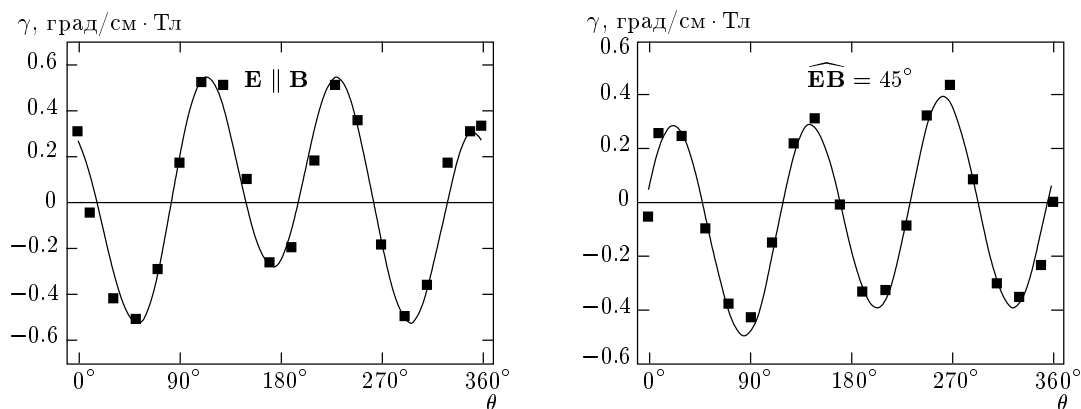


Рис. 4. Угловые зависимости $\gamma = \partial\alpha/\partial B|_{B=0}$ в Dy_2S_3 в геометриях $E \parallel B$ и $\widehat{EB} = 45^\circ$

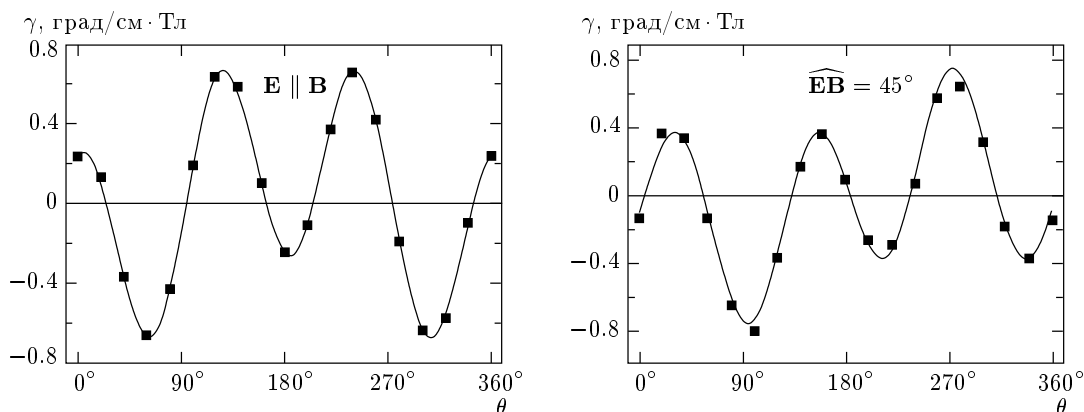


Рис. 5. Угловые зависимости $\gamma(\theta)$ в Pr_2S_3 в геометриях $E \parallel B$ и $\widehat{EB} = 45^\circ$

но большой величине спонтанного двупреломления, $\Delta n \sim 10^{-4} - 10^{-3}$, на полевых зависимостях $\alpha(B)$ может проявляться взаимное влияние спонтанного двупреломления, невязанного двупреломления и эффекта Коттона–Мутона. В исследованных в данной работе кристаллах такое влияние не проявлялось.

На рисунке 5 представлены угловые зависимости $\gamma(\theta)$ в Pr_2S_3 . Так же, как и в Dy_2S_3 , они описываются гармониками первого и третьего порядков, однако соотношение между амплитудами гармоник здесь несколько иное. Это проявляется в том, что отношения величин больших и малых экстремумов зависимости $\gamma(\theta)$ в Dy_2S_3 и Pr_2S_3 различны.

Отметим, что линейное по магнитному полю двупреломление света, так же как эффекты Коттона–Мутона и Фарадея, в редкоземельных полупроводниках не должно зависеть от интенсивности падающего на кристалл света. Как показал эксперимент, изменение интенсивности на два порядка не приводит к каким-либо изменениям наблюдаемых

явлений. Это показывает, в частности, что невязанное двупреломление является линейным оптическим явлением и при его интерпретации можно исключить «вторичные» эффекты, связанные, например, с появлением при освещении кристалла внутренних электрических полей, возникновением электрооптического эффекта и его изменениями при приложении магнитного поля (эффект Кикоина).

В диамагнетике La_2S_3 , а также в Gd_2S_3 , величины эффекта Коттона–Мутона и невязанного двупреломления в поле $B = 1.5$ Тл не превышали чувствительности измерений. В кубических centrosymmetric кристаллах Dy_2O_3 , $DyAlG$ и $DyGaG$ невязанное двупреломление не наблюдалось.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В кристаллах симметрии T_d тензоры α_{ijk} , β_{ijkl} , γ_{ijkl} имеют соответственно один, два и три независимых параметра. Компоненты тензора γ_{ijkl} , опи-

сывающего невзаимное двупреломление, имеют вид $\gamma_{ijj} = -\gamma_{jji} = A$, $\gamma_{ijj} = -\gamma_{ijj} = g$ ($ij = xy, yz, zx$); $\gamma_{ijkl} = \gamma_{jikl}$. Величины и знаки параметров A и g определяют величину и анизотропию $\gamma(\theta)$ в геометриях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ и $\widehat{\mathbf{E}}\mathbf{B} = 45^\circ$. По экспериментальным зависимостям $\gamma(\theta)$ с помощью компьютерных расчетов можно определить параметры A и g . Точность определения параметров составляет $\sim 10\%$. Эффект Коттона–Мутона в кубических кристаллах классов O_h и T_d определяется параметрами β_{2323} и $\beta_{1111} - \beta_{1122}$ [7, 8]. Зависимости главных направлений и величины двупреломления от направления магнитного поля описываются параметром анизотропии $a = 2\beta_{2323}/(\beta_{1111} - \beta_{1122})$, и для различных значений параметра a их можно найти в [8]. В таблице 2 приведены величины эффекта Фарадея (параметр Верде, V), максимальные величины β и γ в Dy_2S_3 и Pr_2S_3 , а также значения параметров A и g , отношения A/g и параметра a . Как показывают данные табл. 2, величины линейных по магнитному полю эффекта Фарадея и невзаимного двупреломления в Pr_2S_3 примерно в 1.5 раза больше, чем в Dy_2S_3 . Параметр A в Pr_2S_3 также в 1.7 раз больше, чем в Dy_2S_3 , однако, параметр g в Pr_2S_3 оказывается несколько меньше, чем в Dy_2S_3 . Очень сильно различаются в Pr_2S_3 и Dy_2S_3 параметры, описывающие эффект Коттона–Мутона. В отличие от эффекта Фарадея и невзаимного двупреломления максимальная величина эффекта Коттона–Мутона в Dy_2S_3 в 6 раз больше, чем в Pr_2S_3 , при этом параметр магнитооптической анизотропии различается в этих кристаллах не только по величине, но и по знаку. Величина эффекта Фарадея в диамагнитном La_2S_3 и в Gd_2S_3 примерно на два порядка меньше, чем в Pr_2S_3 и Dy_2S_3 . Невзаимное двупреломление и эффект Коттона–Мутона в этих кристаллах при $T = 294$ К очень малы и не проявлялись в диапазоне магнитного поля ($B = 1.5$ Тл), использованном в эксперименте. Это сопоставление показывает, что величина и анизотропия магнитного линейного двупреломления в Ln_2S_3 существенным образом зависят от типа редкоземельного иона и, кроме того, линейные и квадратичные магнитооптические явления в кубических полупроводниках по-разному зависят от типа редкоземельного иона.

В редкоземельных полупроводниках магнитооптические явления в области прозрачности могут быть связаны как с межзонными или экситонными оптическими переходами, так и с локальными оптическими переходами в редкоземельных ионах. В связи с этим представляет интерес сравнить поведение магнитооптических явлений в редкоземель-

Таблица 2. Параметры невзаимного двупреломления, эффектов Коттона–Мутона и Фарадея в Dy_2S_3 и Pr_2S_3

	Dy_2S_3	Pr_2S_3
γ_{max} , град/см·Тл	0.55	0.73
A , 10^{-8} мкм/Тл	5.3	7.7
g , 10^{-8} мкм/Тл	2.7	2.3
A/g	1.9	3.3
β_{max} , град/см·Тл ²	1.5	0.24
a	-0.7	1.9
V , град/см·Тл	330	504

ных полупроводниках Ln_2S_3 и в кубических магнитных полупроводниках, содержащих $3d$ -ионы Mn^{2+} , $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (класс симметрии T_d). В последних большая величина магнитооптических явлений определяется именно межзонными и/или экситонными переходами за счет сильного расщепления энергетических зон и экситонных состояний вследствие обменного sp - d -взаимодействия [29], а локальные переходы внутри $3d$ -оболочки ионов марганца не играют заметной роли. Как показано в [16, 17], при $T = 294$ К эффект Коттона–Мутона в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ наблюдается вблизи края фундаментального поглощения при $E_g - E < 0.2$ эВ, резко возрастает при приближении к краю зоны $\propto (E_g - E)^{-3.5}$ и практически изотропен ($a = 1$). Последнее означает, что независимо от ориентации магнитного поля \mathbf{B} в кристалле одно из главных направлений всегда параллельно \mathbf{B} , а его величина постоянна. Поэтому в этих кристаллах эффект Коттона–Мутона наблюдается только в геометрии $\widehat{\mathbf{E}}\mathbf{B} = 45^\circ$. Совершенно иным оказывается поведение эффекта Коттона–Мутона в Ln_2S_3 . Большой по величине эффект Коттона–Мутона наблюдается далеко от E_g при $E_g - E = 0.54$ эВ в Dy_2S_3 и $E_g - E = 0.48$ эВ в Pr_2S_3 и характеризуется ярко выраженной анизотропией: $a = -0.7$ в Dy_2S_3 и $a = 2$ в Pr_2S_3 . Отметим очень сильную анизотропию эффекта Коттона–Мутона в Dy_2S_3 — при $\mathbf{B} \parallel [001]$ он близок по величине и противоположен по знаку данному эффекту при $\mathbf{B} \parallel [111]$. Вращение магнитного поля в плоскости типа (110) в Dy_2S_3 сопровождается большим, примерно 45° , отклонением главных направлений от направления магнитного поля, и это приводит к тому, что сравнимый по величине квад-

ратичный вклад в $\alpha(B)$ в Dy_2S_3 наблюдается как в геометрии $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$, так и в $\mathbf{EB} = 45^\circ$ (рис. 1).

Следует отметить, что сильная анизотропия эффекта Коттона–Мутона характерна для кубических диэлектриков, содержащих редкоземельные ионы. В частности, в кубических монокристаллах со структурой граната $Dy_3Ga_5O_{12}$ и $Dy_3Al_5O_{12}$ параметр магнитооптической анизотропии при $T = 294$ К и $\lambda = 633$ нм составляет соответственно $a = -6$ и $a = 2$. Максимальная величина эффекта Коттона–Мутона в этих кристаллах наблюдается при $\mathbf{B} \parallel [111]$ и составляет $\beta = 0.3$ град/см \cdot Тл² ($Dy_3Ga_5O_{12}$) и $\beta = 0.4$ град/см \cdot Тл² ($Dy_3Al_5O_{12}$), что несколько меньше, чем в Dy_2S_3 ($\beta = 1.5$ град/см \cdot Тл²). Это связано с тем, что разрешенные дипольные переходы в ионе Dy^{3+} , ответственные за эффекты Фарадея и Коттона–Мутона, в диэлектриках имеют более высокую энергию, чем в Dy_2S_3 . В диэлектрике Dy_2O_3 (класс T_h , $E_g = 4.9$ эВ [1]) параметр анизотропии $a = -5$ и величина $\beta = 0.7$ град/см \cdot Тл² примерно в два раза меньше, чем в Dy_2S_3 . Таким образом, судя по характеру дисперсии и анизотропии, эффект Коттона–Мутона в редкоземельных полупроводниках принципиально отличается от эффекта в магнитных полупроводниках типа $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и аналогичен эффекту в кубических диэлектриках, содержащих редкоземельные ионы.

Дисперсия эффекта Фарадея в магнитных полупроводниках $Cd_{1-x}Mn_xTe$ описывается зависимостью $\propto (E_g - E)^{-1.5}$ и характеризуется сильным увеличением эффекта при приближении к краю зоны E_g . В отличие от этого, как показали исследования эффектов Фарадея и Керра в Dy_2S_3 и Pr_2S_3 [3–5], оптические переходы, обуславливающие дисперсию эффекта Фарадея в области прозрачности, расположены за краем фундаментального поглощения при $E_0 = 3.8$ эВ в Dy_2S_3 и $E_0 = 3.15$ эВ в Pr_2S_3 , и их можно связать с межконфигурационными электронными переходами типа $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$. Таким образом, имеются основания полагать, что и линейные, и квадратичные магнитооптические явления в области прозрачности полупроводников определяются, главным образом, локальными оптическими переходами в редкоземельных ионах.

Микроскопическая теория эффектов Фарадея и Коттона–Мутона при учете разрешенных электродипольных переходов в редкоземельных ионах основана на использовании выражения для тензора поляризуемости α_{ij} [31], который в области прозрачности, вдали от резонансных частот переходов $\omega_{eg} - \omega \gg \Gamma_{eg}$, можно записать в виде

$$\alpha_{ij} = \frac{2}{\hbar \Delta V} \times \sum_{\sigma g e} \rho_g \left[\frac{i\omega \text{Im}(d_{ge}^i d_{eg}^j)}{\omega^2 - \omega_{eg}^2} - \frac{\omega_{eg} \text{Re}(d_{ge}^i d_{eg}^j)}{\omega^2 - \omega_{eg}^2} \right], \quad (2)$$

где \mathbf{d} — оператор дипольного момента, $|g\rangle, |e\rangle$ — волновые функции основного и возбужденного состояний, ω_{eg} — частота перехода, Γ_{eg} — параметр затухания, ρ_g — заселенность основного состояния, σ обозначает позицию редкоземельного иона в элементарной ячейке, ΔV — объем элементарной ячейки. Первый член в квадратных скобках в (2) дает вклад в мнимую антисимметричную часть α_{ij} и описывает вклад иона в эффект Фарадея, второй определяет симметричную часть α_{ij} и описывает не зависящую от магнитного поля поляризуемость иона и тензор β_{ijkl} , т.е. изотропное магнитное преломление света и эффект Коттона–Мутона. В отсутствие магнитного поля вклад первого члена в α_{ij} равен нулю. Магнитное поле приводит к изменению уровней энергии основного и возбужденного состояний, их волновых функций и изменению заселенности ρ_g . Поскольку переход электродипольно разрешен, то в самом грубом приближении можно пренебречь влиянием кристаллических полей, действующих на ион. Такое приближение «свободных ионов» часто используется для описания дисперсии эффекта Фарадея при высоких температурах в редкоземельных соединениях. В частности, для кристаллов Ln_2S_3 оно применялось в [3]. Однако для описания анизотропных магнитооптических явлений даже при высоких температурах модель «свободных ионов» неприменима. Действительно, эффект Коттона–Мутона в такой модели должен быть изотропным, что явно противоречит эксперименту (см., например, рис. 1). Для адекватного описания анизотропных магнитооптических явлений, а также полевых и температурных зависимостей эффекта Фарадея, особенно при низких температурах, необходимо учитывать действие кристаллических полей. Для определения собственных состояний редкоземельного иона в магнитном поле используется гамильтониан

$$H = H_0 + V_{cr} + V_Z, \quad (3)$$

где H_0 — гамильтониан свободного иона, включающий кулоновское и спин-орбитальное взаимодействие, V_{cr} — потенциал кристаллического поля и V_Z — энергия зеемановского взаимодействия, равная $\mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})\mathbf{B}$, где \mathbf{L} и \mathbf{S} — операторы орбитального и спинового моментов. Потенциал V_{cr} определя-

ется точечной симметрией позиции редкоземельного иона и может быть представлен в виде

$$V_{cr} = \sum_i \sum_{kn} B_n^k r_i^n Y_n^k(\theta_i, \varphi_i), \quad (4)$$

где B_n^k — коэффициенты, зависящие от симметрии окружения иона, Y_n^k — сферическая гармоника, r_i, θ_i, φ_i — сферические координаты i -го электрона редкоземельного иона.

Для описания расщеплений мультиплетов в кристаллическом поле, а также влияния магнитного поля на получившиеся состояния оператор V_{cr} проецируется на пространство волновых функций соответствующего мультиплета. Поскольку эти волновые функции обладают одинаковой четностью, выражение (4) содержит только компоненты с четными значениями n . Это означает, что нечетные компоненты кристаллического поля не приводят к расщеплению состояний основного и возбужденного мультиплетов. Поэтому анизотропия эффекта Коттона–Мутона, обусловленная действием кристаллического поля, определяется только его четными компонентами. В решетке Th_3P_4 ионы редкоземельных элементов занимают позиции с точечной симметрией S_4 и V_{cr} содержит параметры $B_2^0, B_4^0, B_6^0, B_4^4, B_6^4$. Как показано в [32], для описания эффекта Фарадея в редкоземельных соединениях, в частности зависимостей эффекта Фарадея от температуры и магнитного поля, также необходим учет кристаллического поля, однако и в этом случае нечетные компоненты кристаллического поля не проявляются.

Невзаимное двупреломление, обусловленное локальными электронными переходами, энергия которых, в отличие от межзонных и экситонных переходов, не зависит от волнового вектора \mathbf{k} , определяется магнитоэлектрическим и квадрупольным механизмами [21]. Вклад этих механизмов в симметричную часть тензора диэлектрической проницаемости ε_{ij} имеет вид

$$\delta\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{\varepsilon_0\omega} \times \\ \times \left[-\varepsilon_{jlk} G_{ik} - \varepsilon_{ilk} G_{jk} + \frac{\omega}{2} (a'_{ijl} + a'_{jil}) \right] k_l, \quad (5)$$

где ε_{ijk} — единичный полностью антисимметричный тензор третьего ранга,

$$G_{ik} = \frac{2}{\hbar\Delta V} \sum_{\sigma g e} \rho_g \operatorname{Re}(d_{ge}^{i,\sigma} m_{eg}^{j,\sigma}) \frac{\omega_{eg}}{\omega_{eg}^2 - \omega^2}, \quad (6)$$

$$a'_{ijk} = -\frac{2}{\hbar\Delta V} \sum_{\sigma g e} \rho_g \operatorname{Im}(d_{ge}^{i,\sigma} Q_{eg}^{jk,\sigma}) \frac{\omega}{\omega_{eg}^2 - \omega^2}, \quad (7)$$

\mathbf{m} — оператор магнитного момента, Q^{ij} — оператор квадрупольного момента. В отсутствие магнитного поля G_{ij} и a'_{ijk} равны нулю. Приложение магнитного поля приводит к появлению отличных от нуля компонент этих тензоров, линейно связанных с \mathbf{B} :

$$G_{ij} = G_{ijk} B_k, \quad a'_{ijk} = a'_{ijkl} B_l,$$

где G_{ijk} — магнитоэлектрическая восприимчивость второго порядка на оптических частотах [21]. Как видно из (6) и (7), для того чтобы переход мог давать вклад в невзаимное двупреломление, он должен быть разрешен одновременно в электродипольном и магнитодипольном или квадрупольном приближениях. Поскольку операторы магнитного момента \mathbf{m} и квадрупольного момента Q^{ij} четные, а \mathbf{d} — нечетный, это невозможно для состояний с определенной четностью. Таким образом, в отличие от эффектов Фарадея и Коттона–Мутона, в случае разрешенных электродипольных переходов невзаимное двупреломление возникает в результате смешивания нечетными компонентами кристаллического поля состояний различной четности. К ним относятся, в частности, состояния конфигураций $4f^N$ и $4f^{N-1}5d$. В позициях редкоземельного иона в $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ центр инверсии отсутствует (класс S_4) и кристаллическое поле содержит члены с нечетными n . Поскольку в поле $B = 1$ Тл величины эффекта Коттона–Мутона и невзаимного двупреломления в Dy_2S_3 и Pr_2S_3 сравнимы (см. табл. 1), можно заключить, что нечетное кристаллическое поле определяет существенную часть магнитного линейного двупреломления в $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$. В отличие от полупроводников, в области прозрачности борацитов, содержащих $3d$ -ионы, в поле $B = 1$ Тл эффект Коттона–Мутона не наблюдается и магнитное линейное двупреломление определяется в основном невзаимным двупреломлением [22].

Отметим, что для появления невзаимного двупреломления в случае разрешенных электродипольных переходов нечетное кристаллическое поле необходимо для их разрешения в магнитодипольном или в квадрупольном приближении, в случае внутриволновых переходов между состояниями с одной четностью учет этого поля обеспечивает их разрешение в электродипольном приближении. В обоих случаях невзаимное двупреломление определяется степенью смешивания волновых функций различной четности, поэтому можно ожидать, что параметры, описывающие невзаимное двупреломление, могут иметь близкий порядок величины независимо от того, является ли переход разрешенным или запрещенным в электродипольном приближении. Дей-

ствительно, сравнивая величины параметров A и g в Dy_2S_3 , Pr_2S_3 и в кристаллах борацитов $R_3B_7O_{13}I$, в которых невзаимное двупреломление обусловлено переходами внутри $3d$ -оболочки иона переходного металла [21, 22], легко заметить, что эти величины примерно одного порядка. Отсутствие эффекта Коттона–Мутона в борацитах можно объяснить тем, что в этих кристаллах он обусловлен относительно слабыми переходами внутри $3d$ -оболочки, для разрешения которых в электродипольном приближении необходим учет нечетного кристаллического поля или взаимодействия с нечетными фононами.

Электродипольные переходы внутри $3d$ - или $4f$ -оболочки, вообще говоря, могут быть разрешены как в результате действия нечетного кристаллического поля, так и взаимодействия с нечетными фононами. Однако сами по себе нечетные фононы не могут обеспечить появления невзаимного двупреломления. Действительно, взаимодействие с нечетными фононами может привести к электродипольности перехода даже в случае centrosymmetric окружения иона, и он будет проявляться в спектрах поглощения, однако невзаимное двупреломление не появится, поскольку тензоры G_{ijk} и a'_{ijkl} запрещены в centrosymmetric группах. В случае неcentrosymmetric окружения компоненты V_{cr}^n и тензоры γ_{ijkl} будут пропорциональны нечетным степеням некоторого параметра δ , представляющего собой смещение или комбинацию смещений ионов из позиций, соответствующих centrosymmetric окружению. В случае борацитов, например, в качестве δ может служить, смещение иона из центральной позиции в сегнетоэлектрической фазе [33] или попарные ($\pm\delta$) смещения ионов из базисной плоскости в параэлектрической фазе [21]. Нечетные фононы могут приводить к локальному во времени изменению δ , однако в линейном по δ приближении этот механизм не может привести к появлению невзаимного двупреломления, поскольку среднее значение δ при этом не изменяется. Поэтому можно ожидать, что невзаимное двупреломление, в отличие, например, от коэффициента поглощения, эффектов Фарадея или Коттона–Мутона, определяется в большей степени чисто электронными переходами. Следует отметить, что методы определения параметров нечетного кристаллического поля весьма ограничены, поэтому исследование невзаимного двупреломления предоставляет возможность оценки этих параметров при соответствующей разработке теории.

Тензор G_{ijk} , описывающий магнитоэлектрическую восприимчивость второго порядка, в кристаллах симметрии T_d обладает одним независимым ко-

эффициентом G_{xyz} , поэтому магнитоэлектрический механизм может дать вклад в тензор γ_{ijkl} со строго определенным соотношением между параметрами A и g : $A = 2g$. С помощью прямых расчетов это показано, в частности, для кристаллов борацитов, где точечная позиция $3d$ -иона имеет симметрию D_{2d} [21]. Тем не менее соотношение $A = 2g$ должно выполняться для кристаллов симметрии T_d независимо от конкретной симметрии окружения иона. Как показали исследования борацитов с различными $3d$ -ионами (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) [22], в этих кристаллах соотношение $A = 2g$ выполняется с хорошей точностью независимо от типа $3d$ -иона, что свидетельствует о том, что магнитоэлектрический механизм является преобладающим. Как показывают данные табл. 1, соотношение $A = 2g$ выполняется в Dy_2S_3 , что также свидетельствует о проявлении магнитоэлектрического механизма. В то же время в Pr_2S_3 соотношение между параметрами иное: $A = 3.3g$ (табл. 1). Учитывая, что точность определения параметров составляет 10%, т. е. $A/g = 3.3 \pm 0.6$, можно заключить, что невзаимное двупреломление в Pr_2S_3 не может быть объяснено только магнитоэлектрическим механизмом и необходим учет квадрупольного механизма, связанного с матричными элементами типа $\text{Im}(d_{eg}^i Q_{ge}^{jk})$.

В [9] показано, что поляризуемость редкоземельного иона, описываемая вторым членом в (2) и ответственная за эффект Коттона–Мутона, в случае электродипольных межконфигурационных переходов типа $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ вдали от резонансных частот может быть выражена через компоненты квадрупольного момента Q_{ij} :

$$\alpha_{ij} = a_2 \langle Q_{ij} \rangle, \quad (8)$$

где обозначения взяты из [9], $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение по уровням основного состояния с заселенностью ρ_g . Как показывает эксперимент, эффект Коттона–Мутона в Dy_2S_3 проявляется сильнее, чем в Pr_2S_3 , несмотря на то, что эффективный осциллятор в Pr_2S_3 имеет меньшую энергию (табл. 1). Это может быть связано с различием свойств основного мультиплета ионов Dy^{3+} и Pr^{3+} . Основной мультиплет иона Dy^{3+} с нечетным числом электронов на $4f$ -оболочке, ${}^6H_{15/2}$, в кристаллическом поле низкой симметрии распадается на ряд крамерсовских дублетов. В случае Pr^{3+} (четное число электронов), основной мультиплет 4F_6 представляет собой совокупность синглетов. Как показано в [9], в случае синглетного типа основного состояния полевая зависимость $\langle Q_{ij} \rangle$ при низких температурах проявляется во втором порядке по параметру $\mu_B B/E$,

где E — энергетический интервал между уровнями основного состояния, а в случае крамеровских дублетов — в первом порядке. В случае ионов в S -состоянии (Gd^{3+}) зависимость $\langle Q_{ij} \rangle$ от B появляется в третьем порядке, поэтому магнитное линейное двупреломление в Gd_2S_3 значительно меньше, чем в Dy_2S_3 и Pr_2S_3 . Линейные магнитооптические явления, обусловленные ионами в S -состоянии, в отличие от ионов с неравным нулю орбитальным моментом основного состояния, связаны только со спиновыми расщеплениями [34], поэтому соединения с этими ионами характеризуются небольшими значениями эффекта Фарадея. Как показал эксперимент, это также относится и к невзаимному двупреломлению. В La_2S_3 $4f$ -оболочка пуста и магнитооптические явления имеют чисто диамагнитную природу. Их величина по крайней мере на два порядка меньше, чем в парамагнитных Ln_2S_3 .

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатом проведенного исследования явилось экспериментальное наблюдение невзаимного двупреломления, связанного с проявлением магнитоиндуцированной пространственной дисперсии, и эффекта Коттона–Мутона в нецентросимметричных полупроводниковых сульфидах γ - Ln_2S_3 . Невзаимное двупреломление и эффект Коттона–Мутона, так же как эффект Фарадея, зависят от типа редкоземельного иона, входящего в решетку кристалла. Эти явления обладают большой величиной в случае ионов с отличным от нуля орбитальным моментом основного состояния (Pr^{3+} , Dy^{3+}) по сравнению с ионами в S -состоянии (Gd^{3+}) и диамагнитными ионами (La^{3+}). Сильная анизотропия эффекта Коттона–Мутона в γ - Ln_2S_3 указывает на то, что, как и в редкоземельных диэлектриках, это явление связано с электронными переходами в ионах редкоземельных элементов, причем определяющим оказывается влияние кристаллического поля, в частности, его центросимметричных компонент. В отличие от эффекта Коттона–Мутона, невзаимное двупреломление, как в случае разрешенных, так и запрещенных электродипольных переходов, обусловлено присутствием нечетных компонент кристаллического поля. Величина невзаимного двупреломления, наблюдаемая в Dy_2S_3 и Pr_2S_3 , свидетельствует о том, что в этих кристаллах нечетные компоненты достаточно велики и изучение этого явления может дать возможность определения их величины при соответствующей разработке теории.

Анизотропия невзаимного двупреломления в Dy_2S_3 соответствует проявлению магнитоэлектрической восприимчивости второго порядка на оптических частотах. В то же время в Pr_2S_3 невзаимное двупреломление обусловлено также действием квадрупольного механизма. Можно ожидать, что изучение спектральных зависимостей эффекта Коттона–Мутона и невзаимного двупреломления в полупроводниковых сульфидах позволит определить величины различных матричных элементов оптических переходов и параметры кристаллического поля.

Автор выражает благодарность Н. Ф. Картенко за проведение рентгеноструктурных исследований и А. Ю. Зюзину за плодотворные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 99-02-18028) и программы «Фундаментальная спектроскопия».

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Жузе, А. И. Шелых, ФТП **23**, 393 (1990).
2. S. Methfessel and D. C. Hattis, in *Handbuch der Physik, Band XVIII/1 Magnetism*, ed. by H. P. J. Wijn, New York (1968), p. 517.
3. Р. Дагис, Г. Бабонас, Г. Пукинскас, Литовский физ. сборник **28**, 559 (1988).
4. Ю.-Г. Бабонас, Р. Дагис, Г. Пукинскас, Опт. и спектр. **68**, 824 (1988).
5. Г. Бабонас, Р. Дагис, Г. Пукинскас, ФТТ **30**, 3460 (1988).
6. G. Babonas, R. Dagys, and G. Pukinskas, Phys. Stat. Sol. (b) **153**, 741 (1989).
7. Р. В. Писарев, в кн. *Физика магнитных диэлектриков*, Наука, Ленинград (1974).
8. Р. В. Писарев, ФТТ **17**, 1396 (1975).
9. А. К. Звездин, А. И. Попов, Х. И. Туркменов, ФТТ **28**, 1760 (1986).
10. Н. Ф. Ведерников, А. К. Звездин, С. В. Копчик и др., Письма в ЖЭТФ **43**, 38 (1986).
11. N. P. Kolmakova, R. Z. Levitin, A. I. Popov et al., Phys. Rev. B **41**, 6170 (1990).
12. G. S. Krinchik, R. Z. Levitin, A. I. Popov, and A. K. Zvezdin, in *Abstracts of ISMO'91, Kharkov* (1991), p. 131.

13. N. P. Kolmakova, R. Z. Levitin, and A. I. Popov, in *Abstracts of ISMO'91*, Kharkov (1991), p. 75.
14. D. L. Portigal and E. Burstein, *J. Phys. Chem. Sol.* **32**, 603 (1971).
15. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов*, Наука, Москва (1979).
16. В. В. Krichevtsov, R. V. Pisarev, A. A. Rzhovsky et al., *Phys. Rev. B* **57**, 14611 (1997).
17. Б. Б. Кричевцов, Р. В. Писарев, А. А. Ржевский и др., *ЖЭТФ* **114**, 1018 (1998).
18. Б. Б. Кричевцов, Р. В. Писарев, А. А. Ржевский, Х.-Ю. Вебер, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 514 (1999).
19. О. В. Гоголин, В. А. Цветков, Е. Г. Цицишвили, *ЖЭТФ* **87**, 1038 (1984).
20. Е. Г. Цицишвили, *ФТП* **20**, 650 (1986).
21. В. В. Krichevtsov, A. A. Rzhovskii, and H.-J. Weber, *Phys. Rev. B* **61**, 10084 (2000).
22. Б. Б. Кричевцов, *ФТТ* **43**, 75 (2001).
23. П. П. Крипякевич, *Кристаллография* **7**, 686 (1962).
24. А. В. Миронов, А. А. Камарзин, В. В. Соколов и др., *Редкоземельные полупроводники*, Баку, ЭЛМ (1981).
25. J. R. Hendeson, M. Muramoto, and E. Loh, *J. Chem. Phys.* **47**, 3347 (1967).
26. J. R. Henderson, M. Muramoto, J. B. Gruber, and R. Menzel, *J. Chem. Phys.* **52**, 2311 (1970).
27. Т. И. Волконская, А. И. Шелых, А. В. Сотников и др., *ФТТ* **29**, 559 (1987).
28. В. П. Жузе, А. А. Камарзин, В. В. Соколов и др., *Письма в ЖТФ* **7**, 1435 (1981).
29. J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
30. Б. Б. Кричевцов, Р. В. Писарев, А. А. Ржевский и др., *Письма в ЖЭТФ* **67**, 569 (1998).
31. М. Борн, Хуан Кунь, *Динамическая теория кристаллических решеток*, ИЛ, Москва (1958).
32. У. В. Валиев, А. К. Звездин, Г. С. Кринчик и др., *ЖЭТФ* **85**, 311 (1983).
33. R. V. Pisarev, V. V. Druzhinin, S. D. Prochorova et al., *Phys. Stat. Sol.* **35**, 145 (1969).
34. A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (1997).