

*На правах рукописи*

**Сухачёв Александр Леонидович**

**Оптическая и магнитооптическая спектроскопия соединений дис-  
прозия и иттербия**

**Специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

**Красноярск 2008**

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор И.С. Эдельман

Научный консультант: доктор физико-математических наук А.В. Малаховский

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор Е.А. Попов

доктор физико-математических наук, профессор С.Я. Ветров

Ведущая организация: Институт физики металлов  
УрО РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится “ 25 “ декабря 2008 г. в 14-30 час.

На заседании диссертационного Совета Д003.055.02 в  
Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу:  
660036, Красноярск, Академгородок, 50 стр.38

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики  
им. Л.В. Киренского СО РАН

Автореферат разослан “ 17 ” ноября 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета Д003.055.02  
доктор физ.-мат. наук

А.Н. Втюрин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность** Уникальность свойств соединений  $4f$  редкоземельных (РЗ) элементов привела к тому, что последние несколько десятилетий они находят все новые технические приложения. Стекла и кристаллы, активированные РЗ элементами, широко используются в качестве материалов для оптических квантовых генераторов и усилителей, для магнитооптических затворов, переключателей, рабочих элементов магнитооптических гироскопов и т.д. Поэтому оптические, магнитооптические свойства и люминесценция РЗ ионов в различных матрицах постоянно находятся в центре внимания исследователей. Изучение магнитооптических эффектов, наряду с оптическими спектрами, позволяет глубже проанализировать спектр возбужденных состояний  $f$  ионов, механизмы разрешения электронных  $f-f$  переходов в ионах, занимающих позиции различной симметрии (в свободных ионах эти переходы запрещены в электро-дипольном приближении), и объяснить природу их магнитооптической активности (МОА). Такие эксперименты создают также предпосылки для поиска новых магнитооптических материалов и методов управления поляризованными спектрами поглощения и люминесценции с помощью магнитного поля. Настоящая работа посвящена исследованию двух ионов с полужелтым магнитным моментом:  $Dy^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ , в стекольных матрицах и в кристалле, соответственно.

Спектры поглощения иона  $Dy^{3+}$  в стекольных матрицах исследовались в ряде работ [1, 2]. В связи с использованием стекол, активированных РЗ элементами, в магнитооптических устройствах значительное внимание уделялось также эффекту Фарадея (ЭФ) (например, [1]), связанному с разрешёнными  $f-d$  переходами. Магнитный круговой дихроизм (МКД), наблюдаемый только в пределах полос поглощения (в частности  $f-f$  полос), представляет дополнительные возможности изучения вырожденных электронных уровней, расщепляемых кристаллическим полем, а также и уровней, не разрешаемых в оптических спектрах поглощения. Известны работы, посвященные спектральным

зависимостям МКД  $f-f$  переходов для  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  в различных стеклах. Спектры МКД  $\text{Dy}^{3+}$  до начала настоящей работы исследованы не были. В то же время в спектрах эффекта Фарадея фосфатно-силикатно-германатного и алюмо-боро-силико-германатного стекла, содержащих значительные концентрации диспрозия, был обнаружен ряд особенностей в области  $f-f$  переходов  $\text{Dy}^{3+}$  [3]. В этих же стеклах с помощью магнитных измерений были выявлены аномалии магнитных свойств, которые объяснялись кластеризацией РЗ ионов с возникновением в кластерах магнитного порядка. Выяснение природы обнаруженных явлений и влияния кластеризации магнитных ионов на магнитооптическую активность материала представляет собой важную физическую задачу, относящуюся к проблеме связи магнитных и оптических свойств конденсированного вещества с локальными взаимодействиями магнитоактивного иона.

Интерес к боратам со структурой хантита  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ , где R может быть Y или редкоземельным ионом, M - Al, Cr, Ga, Fe, или Sc, постоянно возрастает ввиду их потенциального применения в создании лазеров с самоудвоением частоты, миниатюрных лазеров, нелинейных оптических кристаллов.  $\text{Yb}^{3+}$  в тригональном кристаллическом поле хантита, в частности,  $\text{Yb}_x\text{Tm}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  представляет в этом плане значительный интерес. Ион  $\text{Yb}^{3+}$  характеризуется простой структурой энергетических уровней. В его оптическом спектре наблюдается только одна полоса поглощения в ближней инфракрасной области. Включение в кристалл  $\text{Yb}^{3+}$  вместе с другими редкоземельными ионами приводит к возможности процессов переноса энергии, особенно в соединениях с  $\text{Tm}^{3+}$ . Близость значений ионных радиусов  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  позволяет выращивать кристаллы высокого качества с различными концентрациями Yb и Tm, вплоть до стехиометрических составов. Спектры поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в разбавленных кристаллах  $\text{Yb}:\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  были исследованы в некоторых работах [4, 5]. В [6] получены спектры для  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при комнатной температуре. Изучение МКД и низкотемпературных спектров поглощения в концен-

трированном кристалле  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , а также в кристаллах  $\text{Yb}_x\text{Tm}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  ранее не проводилось.

### **Цель работы**

Изучение оптических и магнитооптических характеристик соединений трехвалентных ионов с полуцелым значением полного магнитного момента - диспрозия и иттербия; установление природы магнитооптической активности  $f-f$  переходов и ее связи с механизмами разрешения переходов и ближайшим окружением редкоземельного иона.

В связи с этой целью необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать спектры магнитного кругового дихроизма и поглощения иона  $\text{Dy}^{3+}$  в зависимости от температуры в двух типах оксидных стекол: фосфатно-силикатно-германатном ( $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ ) и алюмо-боро-силико-германатном ( $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ ). Получить температурные зависимости МОА  $f-f$  переходов.
2. Измерить температурные зависимости ЭФ в стёклах и сопоставить их с температурными зависимостями МОА  $f-f$  переходов.
3. Выяснить влияние кластеризации ионов  $\text{Dy}^{3+}$  на МОА  $f-f$  переходов.
4. Провести исследование температурной зависимости оптического поглощения и МОА  $f-f$ -перехода в ионе  $\text{Yb}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{Yb}_x\text{Tm}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x=1; 0.1; 0.2$ ).
5. На базе экспериментальных спектров поглощения построить схему расщепления основного и возбуждённого состояний иона  $\text{Yb}^{3+}$  в тригональном кристаллическом поле кристалла  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ .
6. Проанализировать природу МОА в ионах  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ .

### **Научная новизна**

Впервые получены зависимости магнитооптической активности  $\text{Dy}^{3+}$  от типа электронного перехода и состава стекольной матрицы. Обнаружено различие температурных зависимостей магнитооптиче-

ских эффектов в стеклах, активированных диспрозием, на  $f-d$  и  $f-f$  электронных переходах, что объяснено кластеризацией  $Dy^{3+}$ .

Для кристаллов  $Yb_xTm_{1-x}Al_3(BO_3)_4$  обнаружена сильная оптическая анизотропия и установлена природа магнитооптической активности  $f-f$  перехода в  $Yb^{3+}$ .

На основании анализа низкотемпературных спектров поглощения кристалла  $YbAl_3(BO_3)_4$  построена новая энергетическая диаграмма расщепления основного и возбуждённого состояний иона  $Yb^{3+}$  в тригональном кристаллическом поле этого кристалла.

Обнаружено необычное температурное поведение интенсивности одной из линий поглощения в кристалле  $YbAl_3(BO_3)_4$ , которое указывает на трансформацию локального окружения иона  $Yb^{3+}$  при  $T > 35$  К.

**Практическая ценность** полученных результатов заключается в достигнутом понимании природы магнитооптической активности электронных переходов внутри  $4f$  оболочки редкоземельных ионов  $Dy^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ , что необходимо для поиска новых сред для магнитооптических устройств и квантовых оптических генераторов.

**Научные положения, выносимые на защиту диссертации**

Полученные зависимости МОА  $f-f$ -переходов ионов  $Dy^{3+}$  в стекле от состава матрицы и от типа электронного перехода.

Связь температурной зависимости магнитооптических эффектов в стеклах, активированных  $Dy^{3+}$ , с кластеризацией этих ионов.

Полученная на основании анализа экспериментальных спектров оптического поглощения  $YbAl_3(BO_3)_4$  новая диаграмма энергий компонент расщепления основного и возбуждённого состояний иона  $Yb^{3+}$  в тригональном кристаллическом поле этого кристалла.

Результаты исследования температурной зависимости интегральной МОА ионов  $Yb^{3+}$  в  $Yb_{0.1}Tm_{0.9}Al_3(BO_3)_4$ , следующей закону Кюри-Вейсса с отрицательным параметром Вейсса.

Анализ происхождения парамагнитной МОА  $f-f$  переходов, показавший, что в обоих исследованных ионах с полуцелым полным моментом МОА  $f-f$  переходов близка к теоретически максимально

возможной для разрешенного по четности перехода (например,  $f-d$  перехода) в свободном ионе.

**Личный вклад** заключается в участии, совместно с руководителем, в постановке задачи, в самостоятельном проведении измерений оптического поглощения и магнитооптических эффектов, в обработке и анализе полученных данных, в интерпретации результатов (совместно с руководителем и научным консультантом).

#### **Апробация работы**

Полученные результаты были представлены на Региональной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике, Владивосток, ноябрь 2004; Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, Екатеринбург, март 2005; XII Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, октябрь 2006; XIII Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, допированных редкоземельными и переходными металлами, Иркутск, июль 2007; Московском Международном Симпозиуме по Магнетизму (MISM) 2008; XI международной конференции “Диэлектрики -2008”, С.-Петербург 2008.

Работа поддержана грантом РФФИ № 07-02-00704 и Фондом содействия развитию отечественной науки.

Работа выполнена в рамках программы 2.2.1.4. «Нанокристаллические и низкоразмерные магнетики», государственный регистрационный номер 01.2.007 05147.

#### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 11 научных работ: 4 статьи в периодических изданиях по списку ВАК, 7 работ в сборниках тезисов Международных и Всероссийских научных конференций и симпозиумов.

**Структура диссертации** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы, изложенных на 90 страницах. Список цитируемой литературы содержит 103 наименования. В тексте диссертации имеется 7 таблиц и 47 рисунков.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность изучения рассматриваемых в диссертации проблем, сформулирована цель работы. Обозначена научная новизна и практическая ценность работы, дана краткая характеристика основных разделов диссертации. Представлена степень апробации, количество публикаций и структура диссертации.

**В первой главе** приведено теоретическое описание оптического поглощения и магнитооптических эффектов в  $f$ -ионах и дан обзор спектроскопических характеристик исследуемых РЗ ионов  $Dy^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  в различных соединениях.

**Во второй главе** кратко описана технология изготовления образцов. Исследовались стекла двух составов: германатные ( $Dy_2O_3-P_2O_5-SiO_2-GeO_2$ ) и боратные ( $Dy_2O_3-La_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-GeO_2$ ), с различными концентрациями ионов  $Dy^{3+}$  и тригональных монокристаллах  $Tm_{1-x}Yb_xAl_3(BO_3)_4$  ( $x=0.1, 0.2, 1$ ).

Описаны методики измерения спектральных и температурных зависимостей оптического поглощения, ЭФ и МКД. Приведена общая блок-схема установок для измерения этих эффектов. Исследования спектров кристаллов производились в трех различных схемах поляризации света:  $\alpha$  – волновой вектор  $\vec{k}$  параллелен оси  $C_3$  кристалла и электрический вектор световой волны  $\vec{E}$  перпендикулярен оси  $C_3$ ;  $\pi$  -  $\vec{k} \perp C_3$ ,  $\vec{E} \parallel C_3$ ;  $\sigma$  -  $\vec{k} \perp C_3$ ,  $\vec{E} \perp C_3$ .

При измерении поглощения спектральное разрешение составляло  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  (100 – 300 К),  $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$  (1,7 – 100 К), при измерении МКД –  $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$  (100 – 300 К).

**В третьей главе** представлены результаты исследования оптического поглощения и магнитооптических эффектов стёкол с ионами  $Dy^{3+}$ , обсуждение и анализ полученных спектральных и температурных зависимостей. В исследованной спектральной области в спектрах поглощения и МКД наблюдались полосы, которые были идентифицированы в соответствии с [7], как электродипольные переходы в ионе  $Dy^{3+}$  из основного состояния  ${}^6H_{15/2}$  в возбужденные состояния  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4I_{15/2}$ ,



${}^4G_{11/2}$ ,  ${}^4(F_{7/2}+I_{13/2})$ ,  ${}^4(P_{3/2}+D_{3/2})$ ,  ${}^6P_{7/2}$ ,  $({}^4G_{9/2}+{}^6P_{3/2})$ ,  ${}^6(F_{7/2}+H_{5/2})$ ,  ${}^6F_{5/2}$ ,  ${}^6F_{3/2}$ . Спектры образцов с одинаковой матрицей практически полностью совпадают. Спектры образцов с разными матрицами отличаются по величине поглощения, но центры переходов соответствуют тем же энергиям. Влияние матрицы на интенсивность полос поглощения свидетельствует об изменении ближайшего окружения и изменении вследствие этого некубической составляющей кристаллического поля.

Сравнение спектров молярной экстинкции и МКД показывает практически полное совпадение энергий максимумов МКД и поглощения. В то же время соотношение интенсивностей полос поглощения и МКД представляется необычным. Если, например, интенсивность полосы поглощения  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$  меньше чем полосы  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6(F_{7/2}+H_{5/2})$ , то отношение площадей соответствующих полос МКД противоположно. Аналогичная ситуация имеет место и для некоторых других переходов. Детально исследованы температурные зависимости МКД и поглощения для двух образцов с максимальной концентрацией диспрозия в различных матрицах в области переходов  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6(F_{7/2}+H_{5/2})$ ,  ${}^6F_{5/2}$ ,  ${}^6F_{3/2}$ . На рис. 1 и 2 показаны, соответственно, измеренные спектры поглощения и МКД  $f-f$  переходов ионов  $Dy^{3+}$  в германатном стекле  $Dy_2$  (концентрация диспрозия 7.5 моль/л) при двух температурах. Аналогичные спектры получены для алюмоборатного стекла  $Dy_3$  (концентрация диспрозия 14.3 моль/л).

Полосы всех полученных спектров поглощения и МКД были аппроксимированы гауссовыми кривыми и получены температурные зависимости их параметров (положения, ширины и интенсивности) для переходов  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$  и  $\rightarrow {}^6(F_{7/2}+H_{5/2})$ . Обнаружено, что температурные зависимости интенсивностей поглощения одних и тех же переходов в германатных и боратных стёклах различны. Это свидетельствует о различии симметрии окружения иона  $Dy^{3+}$  в двух типах стекол. Действительно, от симметрии кристаллического поля (КП) зависит как структура расщепления состояний (а, соответственно, и их термическая заселённость), так и вероятность переходов между компонентами расщепления состояний в КП.

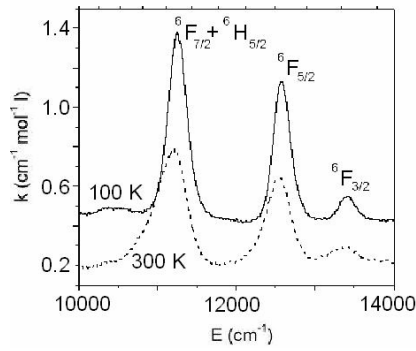


Рис. 1. Спектры оптического поглощения стекла Dy2 при температурах 100 и 300К.

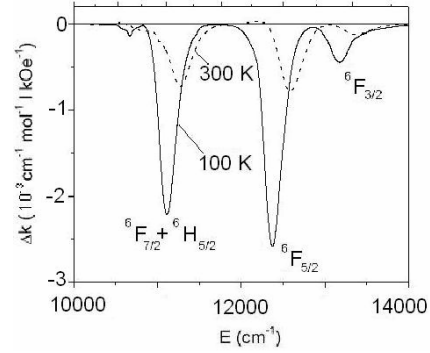


Рис. 2. Спектры МКД стекла Dy2 при температурах 100 и 300К.

Проведено сравнение оптического поглощения ионов  $Dy^{3+}$  в стекле Dy2 и в монокристалле эльпасолита  $Rb_2NaDyF_6$  (табл.1). Интенсивность полос поглощения в стекле Dy2 на порядок выше, чем в эльпасолите. Это объясняется различием локального окружения ионов диспрозия. Ионы  $Dy^{3+}$  в эльпасолите расположены в центросимметричных позициях. Следовательно, разрешение  $f-f$  переходов по чётности связано с нечётными колебаниями кристаллической решётки. В стекле кристаллическое поле не обладает центром инверсии и  $f-f$  переходы разрешаются благодаря статическим нецентросимметричным искажениям локального окружения ионов  $Dy^{3+}$ . Таким образом, разрешение  $f-f$  переходов по чётности, обусловленное статическими локальными искажениями, более эффективно, чем разрешение с помощью нечётных колебаний.

Табл. 1: Интегральная интенсивность полос поглощения  $Dy^{3+}$  в стекле Dy2 и эльпасолите при комнатной температуре.

переход	стекло Dy2 $\langle k(\omega) \rangle, \text{cm}^{-2} \text{l mol}^{-1}$	$Rb_2NaDyF_6$ $\langle k(\omega) \rangle, \text{cm}^{-2} \text{l mol}^{-1}$
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	172	16
${}^6H_{15/2} \rightarrow ({}^6F_{7/2} + {}^6H_{5/2})$	269	25

На основании полученных температурных зависимостей интенсивностей полос поглощения и МКД в стеклах с  $Dy^{3+}$  построены температурные зависимости МОА переходов, которая определяется отношением нулевых моментов полос МКД,  $\langle \Delta k(\omega) \rangle_0$ , и поглощения,  $\langle k(\omega) \rangle_0$ ,

$$a = \frac{\langle \Delta k(\omega) \rangle_0}{\langle k(\omega) \rangle_0} = A \frac{\mu_B H}{kT}. \quad (1)$$

Зависимости обратной МОА двух  $f-f$  переходов в ионах  $Dy^{3+}$  в стекле Dy2 (рис. 3) следуют закону Кюри-Вейсса с отрицательным параметром Вейсса. Для стекла Dy3 наблюдается иная картина (рис. 4). Температурная зависимость обратной МОА не линейна, что особенно заметно для перехода  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6(F_{7/2}+H_{5/2})$ .

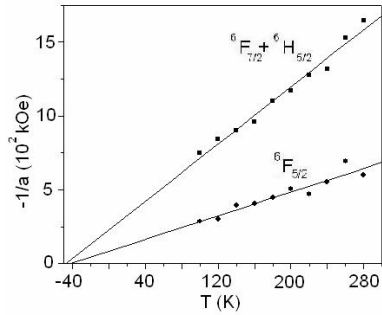


Рис. 3. Температурные зависимости обратной парамагнитной МОА  $f-f$  переходов в ионах  $Dy^{3+}$  для стекла Dy2.

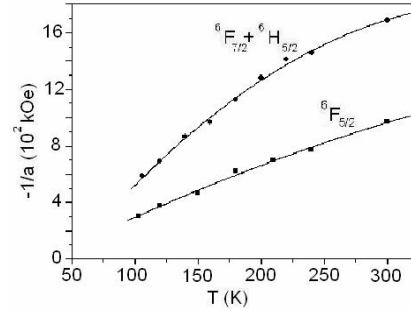


Рис. 4. Температурные зависимости обратной парамагнитной МОА  $f-f$  переходов в ионах  $Dy^{3+}$  для стекла Dy3.

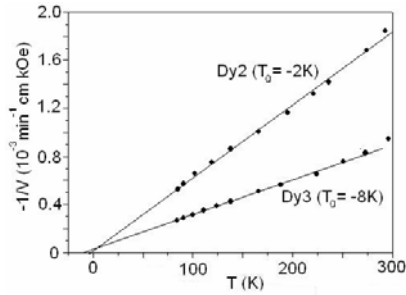


Рис. 5. Температурные зависимости обратного эффекта Фарадея на длине волны  $\lambda=520$  нм для стёкол Dy2 и Dy3.

Температурные зависимости ЭФ в стеклах Dy2 и Dy3, измеренного на длине волны  $\lambda=520$  nm, представлены на рис. 5. Они следуют закону Кюри-Вейсса с отрицательным параметром Вейсса. Параметр Кюри-Вейсса стекла Dy2, полученный из ЭФ, существенно отличается от этого параметра, полученного из МОА (рис. 3).

Полученные экспериментальные результаты ставят несколько вопросов. Как объяснить величину МОА и её различие для разных переходов в одной и той же матрице? Какова природа отклонения температурной зависимости МОА  $f-f$  переходов в стекле Dy3 от закона Кюри-Вейсса? Почему температурные зависимости ЭФ и МОА  $f-f$  переходов различны?

Величина МОА связана с механизмом разрешения  $f-f$  переходов, которые запрещены в свободном ионе. Разрешение  $f-f$  переходов в электродипольном приближении обеспечивается примешиванием состояний противоположной чётности к состояниям, включенным в электронный переход. Примешиваемые состояния должны обеспечивать также и разрешение по полному моменту.

Произведен расчет теоретических значений интегральной МОА разрешённых переходов в свободном ионе. Найдено, что

$$\begin{aligned} \text{при переходе } J \rightarrow (J-1): \quad A &= -g(J+1)/2 \\ \text{при переходе } J \rightarrow J: \quad A &= -g/2 \\ \text{при переходе } J \rightarrow (J+1): \quad A &= +gJ/2 \end{aligned} \quad (2)$$

Показано, что МОА  $f-f$  переходов в рассматриваемом случае объясняется примешиванием состояний с  $J=13/2$ ,  $J=15/2$  и  $J=17/2$  к возбуждённому состоянию. МОА переходов в эти состояния, согласно (2) и учитывая, что фактор Ланде основного состояния  $g=4/3$ , равны, -5.66, -0.66 и +5, соответственно. Сравнение теоретических значений  $A$  с экспериментальными, позволило утверждать, что к состояниям  ${}^6F_{5/2}$  и  ${}^6F_{3/2}$  примешивается только состояние  $J=13/2$ , а к состояниям  ${}^6F_{7/2}$  и  ${}^6H_{5/2}$  примешиваются также состояния  $J=15/2$  и (или)  $J=17/2$ .

Таким образом, парамагнитная МОА  $f-f$  переходов состоит из нескольких независимых вкладов различной величины и знака, соотношение которых зависит от типа перехода и даёт, таким образом,

различную МОА для различных переходов. Соотношение вкладов зависит также от заселённости компонент расщепления основного состояния кристаллическим полем, что приводит к дополнительной зависимости интегральной МОА от температуры. Этим объясняется аномальная температурная зависимость МОА стекла Dy3. Причина различия температурных зависимостей ЭФ и МОА  $f-f$  переходов состоит в том, что ЭФ обязан разрешённым  $f-d$  переходам, которым безразлично, где происходит переход – в одиночном ионе или в кластере. Запрещённым  $f-f$  переходам это оказалось не безразлично, так как они обусловлены искажениями КП на  $f$ -ионах. Результаты обсуждаемых экспериментов свидетельствуют о том, что  $f-f$  переходы происходят преимущественно в кластерах. На основе сравнения температурных зависимостей ЭФ и МОА оценена степень кластеризации ионов Dy<sup>3+</sup> в образце Dy2.

**Четвертая глава** посвящена результатам исследования  $f-f$  перехода ионов Yb<sup>3+</sup> в монокристаллах Tm<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Поляризованные спектры поглощения тригональных монокристаллов YbAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в области перехода <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> – <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> ионов иттербия Yb<sup>3+</sup> для температур 100 и 1,7 К представлены на рис. 6 и 7 для  $\sigma$  и  $\pi$ -поляризаций, соответственно.  $\alpha$  и  $\sigma$  спектры поглощения исследованных кристаллов идентичны, что подтверждает электродипольный характер перехода. При комнатной температуре спектры поглощения ионов Yb<sup>3+</sup>, представленные в единицах молярной экстинкции, практически, полностью совпадают во всех исследованных кристаллах. Небольшие расхождения связаны, вероятнее всего, с погрешностью при измерении спектров и с нестрого определёнными концентрациями ионов Yb<sup>3+</sup>. Концентрация определялась по параметрам элементарной ячейки и числу формульных единиц на ячейку, исходя из технологических условий изготовления кристаллов. Исследование низкотемпературных спектров кристалла YbAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> было затруднено ввиду того, что некоторые линии поглощения стали слишком сильными для измерения (см. рис 6 и 7).

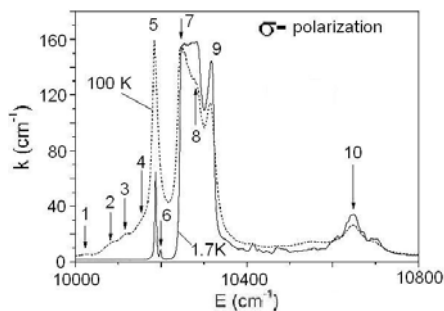


Рис. 6.  $\sigma$ -поляризованные спектры поглощения кристалла  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$

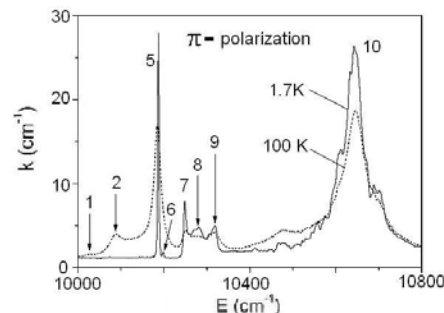


Рис. 7.  $\pi$ -поляризованные спектры поглощения кристалла  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Спектры поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в исследованных кристаллах заметно отличаются от спектров в кристаллах  $\text{Yb}^{3+}:\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [8]. В наших кристаллах наблюдается очень высокий естественный дихроизм (рис. 6 и 7), тогда как в  $\text{Yb}^{3+}:\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [8] он мал. Всё это означает что, несмотря на подобие структуры рассматриваемых кристаллов, параметры локального окружения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  различны.

На основе теории групп проведен анализ расщепления основного и возбужденного состояний в КП исследуемых кристаллов. Ионы иттербия, так же как другие РЗ ионы в структуре хантита, окружены шестью кристаллографически эквивалентными ионами кислорода, формирующими тригональную призму. Локальная симметрия при комнатной температуре  $D_3$ . Группа  $D_3$  является подгруппой кубической  $O$  группы. В нецентросимметричных  $D_3$  и  $O$  группах  $f-f$  переходы разрешены по чётности. В [9] было показано что, при низкой температуре симметрия подобного кристалла, содержащего тулий, понижается до  $C_3$ . Поэтому, для того чтобы интерпретировать полученные спектры, мы рассматриваем расщепление состояний (и соответствующих линий поглощения) в два этапа: вначале, расщепление состояний в КП кубической симметрии  $O$ , и затем, дальнейшее расщепление состояний в тригональном поле симметрии  $D_3$  и  $C_3$ , последовательно. На основании этого рассмотрено получено, что основное состояние расщепляется в КП на 4 компоненты, а возбужденное – на 3 (Рис. 8).

Спектры поглощения кристаллов  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (рис. 6 и 7) можно разделить на две части (ниже и выше  $10400 \text{ cm}^{-1}$ ) с существенно различными свойствами. Спектр выше  $10400 \text{ cm}^{-1}$  слабо зависит от температуры и поляризации света, в противоположность участку ниже  $10400 \text{ cm}^{-1}$ . Этот спектр, очевидно, состоит из повторений чисто электронных линий локальными колебаниями, близкими по энергии к оптическим колебаниям, наблюдаемым в полученном нами спектре рамановского рассеяния. Симметрия электронно-колебательных состояний определяется произведением представлений электронной и колебательной функций. Все электронно-колебательные (вибронные) переходы разрешены в симметрии  $D_3$  и ниже. Следовательно, практически невозможно идентифицировать вибронный спектр, так как все чисто электронные переходы могут быть причиной возникновения вибронных переходов. Тем не менее, расстояние между наиболее отчётливой особенностью “10” в вибронном спектре и электронной линией “7” (рис. 6 и 7), равное  $400 \text{ cm}^{-1}$ , хорошо соответствует позиции одной из наиболее сильных линий в рамановском спектре. Анализ расположения полос в спектрах поглощения позволил определить энергии компонент расщепления основного и возбуждённого состояний в кристаллическом поле (рис. 8).

Необычно поведение линии поглощения “5” (рис. 6 и 7), которая существует при 1.7 К и, в то же время, её интенсивность сильно увеличивается с повышением температуры. Это возможно только, если существует, по крайней мере, ещё один переход с такой же энергией из более высоких подуровней основного состояния. Два таких перехода возможны (см. рис. 8). Для подтверждения сделанного предположения мы провели более детальное исследование

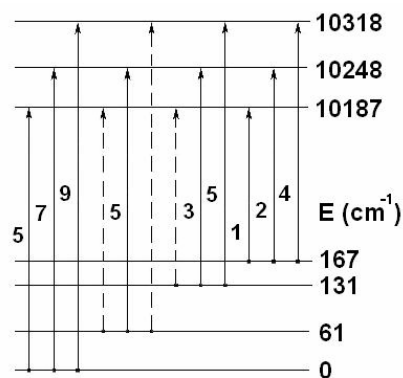


Рис. 8. Диаграмма энергетических уровней иона  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ .

температурной зависимости спектра поглощения в районе линии “5” с более высоким спектральным разрешением. Линия “5” раскладывается на гауссовы компоненты. Полученные температурные зависимости интенсивности линии “5”  $\sigma$  и  $\pi$ -поляризованных спектров поглощения представлены на рис. 9. Эти температурные зависимости могут быть рассчитаны теоретически на основе предложенной энергетической структуры основного состояния, если принимать во внимание только термическую заселённость уровней основного состояния:

$$I = [I_1 + I_2 \exp(-E_2/kT)] / \left[ 1 + \sum_{n=2}^4 \exp(-E_n/kT) \right]. \quad (3)$$

Здесь,  $I_1$  – интенсивность линии “5” при  $T=0$ , известная из эксперимента и равная интенсивности перехода из первой компоненты расщепления основного состояния;  $I_2$  – интенсивность перехода из второй компоненты;  $E_n$  – энергии подуровней основного состояния. Выражение (3) имеет только один подгоночный параметр: интенсивность  $I_2$ . Лучшая подгонка для  $\sigma$ -поляризации (рис. 9) даёт  $I_2=11300 \text{ cm}^{-2}$ . Температурная зависимость интенсивности  $\pi$ -поляризованных спектров хорошо описывается формулой (3) только в низкотемпературной области до  $\sim 35 \text{ K}$  (рис. 9) с  $I_2=4000 \text{ cm}^{-2}$ . При более высоких температурах интенсивность почти постоянна. Это внезапное изменение температурного поведения можно объяснить тем, что при  $T < 35 \text{ K}$  геометрия ближайшего окружения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  не зависит от температуры, и интенсивность определяется только термической заселённостью уровней. При  $T > 35 \text{ K}$  появляются некоторые изменения параметров локального окружения ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , которые влияют на вероятность  $f-f$  переходов. Эти изменения компенсируют влияние термической заселённости уровней на интенсивность линий поглощения. Поглощение при  $\pi$ -поляризации более чувствительно к окружению ионов

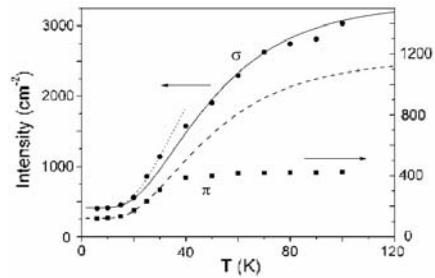


Рис. 9. Температурная зависимость интенсивности линии поглощения “5” в двух поляризациях. Точки – эксперимент, линии – теория



$\text{Yb}^{3+}$ , чем при  $\sigma$ -поляризации, так как оно менее интенсивно.

На основе спектров поглощения при комнатной температуре получен спектр излучения и рассчитано излучательное время жизни возбуждённого состояния  $\tau = 0.29$  ms.

Далее представлены результаты исследования температурных зависимостей МКД и МОА  $f-f$  перехода в ионах  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.9}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ . На рис. 10 для примера представлен спектр МКД вместе с соответствующим спектром поглощения, а на рис. 11 полученная нами температурная зависимость обратной МОА.

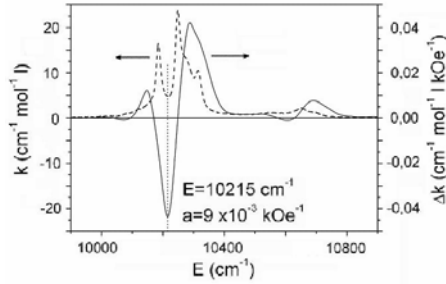


Рис. 10. Спектры МКД (сплошная линия) и поглощения (пунктир) кристалла  $\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.9}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $\alpha$ -поляризации и  $T=100$  К

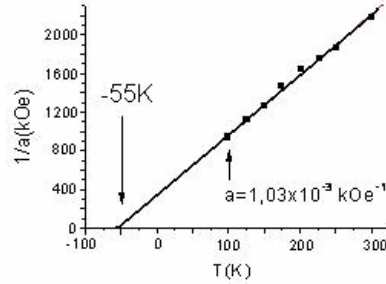


Рис. 11. Температурная зависимость МОА перехода  ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.9}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ .

Температурная зависимость магнитооптической активности электронного перехода в ионе  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.9}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  в температурном интервале 100-300 К следует закону Кюри-Вейсса с константой Вейсса  $\theta = -55$  К. Это свидетельствует об антиферромагнитном упорядочении при некоторой температуре. Переходы из основного состояния иона  $\text{Yb}^{3+}$  ( $J = 7/2$ ,  $g = 1.143$ ) разрешаются путём примешивания к возбуждённым состояниям с  $J = 5/2$ ,  $7/2$  и  $9/2$ . МОА переходов в эти состояния, согласно (2), равны:  $-2.57$ ,  $-0.57$  и  $+2$ , соответственно. Сравнение экспериментальной величины МОА ( $A \sim +2.0$ ) перехода  ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$  при комнатной температуре с теоретическими оценками показало, что наблюдаемая МОА обеспечивается примешиванием чётных состояний с полным моментом  $J=9/2$  к возбуждённому  $4f$  состоянию.

**В заключении** кратко сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

1. Исследованы температурные зависимости оптического поглощения, магнитного кругового дихроизма и магнитооптической активности (МОА)  $f$ - $f$ -переходов в ионах  $Dy^{3+}$  в оксидных стеклах и  $Yb^{3+}$  в монокристаллах  $Yb_xTm_{1-x}Al_3(BO_3)_4$  ( $x=1; 0.1; 0.2$ ).

2. Показано, что МОА  $f$ - $f$ -переходов состоит из нескольких вкладов различной величины и знака в зависимости от типа электронного перехода и определены эти вклады для ряда переходов. Показано также, что соотношение этих вкладов зависит от заселённости компонент расщепления основного состояния кристаллическим полем, что в некоторых случаях приводит к аномальной температурной зависимости МОА.

3. Обнаружено различие температурных зависимостей эффекта Фарадея (ЭФ) и МОА  $f$ - $f$  переходов в стёклах, содержащих  $Dy$ . Это объяснено тем, что  $f$ - $f$ -переходы происходят преимущественно в кластерах ионов  $Dy^{3+}$ , намагничённость которых следует закону Кюри-Вейсса с отрицательным параметром Вейсса, тогда как  $f$ - $d$  переходы, ответственные за ЭФ, одинаково интенсивны как в изолированных ионах, так и в ионах в кластерах

4. С учетом спектра рамановского рассеяния показано, что спектр поглощения кристалла  $YbAl_3(BO_3)_4$  разделяется на две части: одна связана с чисто электронными переходами, а другая - с электронно-колебательными. На основании анализа низкотемпературных спектров поглощения кристалла  $YbAl_3(BO_3)_4$  построена новая энергетическая диаграмма расщепления основного и возбуждённого состояний иона  $Yb^{3+}$  в тригональном кристаллическом поле этого кристалла.

5. Обнаружено необычное температурное поведение интенсивности одной из линий поглощения в кристалле  $YbAl_3(BO_3)_4$ , которое указывает на трансформацию локального окружения иона  $Yb^{3+}$  при  $T > 35$  К.

6. Температурная зависимость интегральной МОА  $f$ - $f$  перехода в  $Yb^{3+}$  в кристалле  $Yb_{0.1}Tm_{0.9}Al_3(BO_3)_4$  следует закону Кюри-Вейсса с отрицательным параметром Вейсса.

#### **Публикации по теме диссертации:**

1. Исаченко В.А., Сухачев А.Л.. Магнитооптические эффекты в стеклах, активированных диспрозием // Вестник КрасГУ. - 2005. - 4.- 68-73
2. Малаховский А.В., Исаченко В.А., Сухачев А.Л., Поцелуйко А.М., Заблуда В.Н., Зарубина Т.В., Эдельман И.С. Магнитооптические свойства  $Dy^{3+}$  в оксидных стёклах. Природа магнитооптической активности f-f переходов и её аномальной температурной зависимости. // ФТТ. - 2007. -том 49. - вып.4. - 667-673.
3. Temerov V.L., Sokolov A.E., Sukhachev A.L., Bovina A.F., Edelman 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 report. -2008. -53. -n 7. - 1157-1162.
4. Malakhovskii A.V., Sukhachev A.L., Gnatchenko S.L., Kachur I.S., Piryatinskaya V.G., Temerov V.L., Krylov A.S., Edelman I.S. Spectroscopic properties and energy levels of  $Yb^{3+}$  ion in huntite structure. //J. Alloys Compd. - 2008.- doi: 1016/j.jallcom..08.045.

#### **Цитируемая литература:**

1. Edelman I.S., Malakhovskii A.V., Potseluyko A.M., Zarubina T.V., Zamkov A.V. Temperature dependences of intensities of f-f transitions in  $Pr^{3+}$  and  $Dy^{3+}$  in glasses // J. Non-Cryst. Solids. - 2002. - 306. - 120-128.
2. Binnemans K., Van Deun R., Görller-Walrand C., Adam J.L. Spectroscopic properties of trivalent lanthanide ions in fluorophosphate glasses // J. Non-Cryst. Solids. - 1998. - 238. - 11-29.
3. Malakhovskii A.V., Edelman I.S., Radzyner Y., Yeshurun, A.M. Potseluyko A.M., T.V. Zarubina T.V., Zamkov A.V., Zaitzev A.I. Magnetic and magneto-optical properties of oxide glasses containing  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  and  $Nd^{3+}$  ions// J. Magn. Magn. Mater.-2003.- 263.- 161–172.
4. Jiang H.D., Li J., Wang J.Y., Hu X.B., Liu H., Teng B., Zhang C.Q., Dekker P., Wang P. Growth of  $Yb : YAl_3(BO_3)_4$  crystals and their optical

- and self-frequency-doubling properties // J. Crystal Growth. -2001.- 233.- 248-252.
5. Jaque D., Ramirez M.O., Bausá L.E., Sole J. Garsia, Cavalli E., Speghini A., Bettinelli M. Erratum:  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  energy transfer in the  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  nonlinear laser crystal // Phys. Rev.-2003.- B 68.- 035118.
  6. Xu Yongyuan, Gong Xinghong, Chen Yujin, Huang Miaoliang, Luo Zundu, Huang Yidong. Crystal growth and optical properties of  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ : a promising stoichiometric laser crystal // Journal of Crystal Growth. - 2003.- 252. - 241–245.
  7. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. //Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. - Москва. Наука.-1976.-265с.
  8. Wang P., Dawes J.M., Dekker P., Knowles D.S., Piper J.A. Growth and evaluation of ytterbium-doped yttrium aluminum borate as a potential self-doubling laser crystal //J. Opt. Soc. Am.-1999.- 16.- 1.- 63-69.
  9. Malakhovskii A. V., Edelman I. S., Sokolov A. E., Temerov V. L., Gnatchenko S. L., Kachur I. S., Piryatinskaya V. G. Low temperature absorption spectra of  $\text{Tm}^{3+}$  ion in  $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal // J. Alloys Comp. - 2007. - 459. - 87-94.

Сухачёв Александр Леонидович  
Оптическая и магнитооптическая спектроскопия соединений  
диспрозия и иттербия  
автореферат диссертации. на соискание учёной степени канди-  
дата физ.-мат. наук.

Подписано в печать 10.11.2008. Заказ № 28  
Формат 60×90/16. Уч.-изд. л. 1.0.0 Тираж 60 экз.  
Типография Института физики им.Л.В. Киренского СО РАН





