

На правах рукописи

Соколов Алексей Эдуардович

**МАГНИТНЫЙ КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ И ОПТИЧЕСКАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНА Tm^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛЕ
 $TmAl_3(BO_3)_4$**

Специальность 01.04.11 –Физика магнитных явлений

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2010

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

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

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 “ 24 ” декабря 2010 г. в 14³⁰ час.

На заседании диссертационного совета Д003.055.02 при Учреждении
Российской академии наук 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 “ 19 ” ноября 2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д003.055.02

доктор физ.-мат. наук

А.Н. Втюрин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Оптические и магнитооптические свойства редкоземельных (РЗ) ионов в области $f-f$ электронных переходов постоянно находятся в центре внимания исследователей, благодаря уникальности спектроскопических свойств этих ионов и их широчайшим практическим приложениям [1-4]. Спектры поглощения РЗ ионов в кристаллах представляют собой группы узких полос, напоминающих атомный спектр, благодаря тому, что $4f$ оболочка эффективно заэкранирована $5s$ и $5p$ оболочками, и лигандное окружение оказывает только слабое влияние на электронное облако РЗ ионов. Однако его влияние ответственно за особенности тонкой структуры спектра поглощения. Отсюда следует, что, хотя, в принципе, процессы, ответственные за поглощение и излучение РЗ ионов в различных спектральных областях, в настоящее время хорошо известны, для каждого нового кристалла необходимым этапом является детальное экспериментальное исследование спектров в широком температурном диапазоне.

Каждый из РЗ ионов обладает набором интересных и в фундаментальном и в прикладном смысле свойств, и каждому посвящен не один десяток, а то и сотни работ. Ион Tm^{3+} привлекает внимание исследователей большим количеством излучательных переходов, наблюдающихся в нем в различных участках спектра. Он является одним из наиболее перспективных РЗ ионов, в которых коротковолновое излучение может осуществляться за счет процесса ир-конверсионной накачки из инфракрасной в видимую область спектра.[5-7]. Эффективность генерации зависит от многих параметров, включая природу кристаллической матрицы. Лазерная генерация на $f-f$ переходах иона Tm^{3+} наблюдалась в области 2.0 и 2.3 мкм [8]. Переход ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ около 1.9 мкм используется в медицине и дистанционном зондировании [9]. Переход ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ в области 800 нм может быть использован для накачки коммерческого диодного лазера GaAlAs [10]. Новые миниатюрные твердотельные устройства нуждаются в источниках излучения с высокой концентрацией РЗ ионов. Кристаллы $TmAl_3(VO_3)_4$ со структурой хантита, впервые синтезированные в 2005 году [11], идеально подходят для этих целей, так как позволяют вводить РЗ ионы в высоких концентрациях вплоть до стехиометрического состава. Однако развитие приложений этого кристалла было ограничено крайне слабой изученностью спектроскопии иона Tm^{3+} , именно, в этом окружении. К началу настоящей работы были известны две публикации [11, 12], посвященные исследованию спектра поглощения этого кристалла при комнатной температуре.

Изучение магнитооптических эффектов позволяет глубже проанализировать спектр возбужденных состояний f ионов, механизмы разрешения электронных $f-f$ переходов в ионах, занимающих позиции различной симметрии, и объяснить природу их магнитооптической (МО) активности. Такие эксперименты создают предпосылки для поиска новых магнитооптических материалов и методов управления поляризованными спектрами поглощения и люминесценции с помощью магнитного поля. Магнитооптика $f-f$ переходов для иона туллия ранее, вообще, не исследовалась.

Цель работы - экспериментальное изучение оптических и магнитооптических свойств кристалла $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в широком интервале температур при различных ориентациях волнового вектора и поляризации падающего излучения относительно осей кристалла. Объяснение происхождения интенсивности $f-f$ электронных переходов и установление природы их магнитооптической активности.

Для достижения поставленных целей необходимо решить следующие задачи.

- Исследовать спектры поглощения $f-f$ переходов в $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в области $(5-30) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ в интервале температур 1.8-300 К, определить и проанализировать температурные зависимости как интегральных интенсивностей полос, соответствующих электронным переходам из основного в возбужденные мультиплеты, так и каждой узкой линии внутри полос;
- обработать спектральные данные с использованием теории Джадда-Офельта и получить на этой основе характеристики всех возможных в исследованном диапазоне энергий электронных переходов Tm^{3+} в структуре хантита и сравнить наблюдаемые в эксперименте энергии излучения с результатами расчета;
- исследовать спектральные и температурные зависимости магнитного кругового дихроизма в диапазоне $(10-30) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, определить величину МО активности и ее температурные зависимости для каждого перехода, установить природу МО активности различных $f-f$ электронных переходов в $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Научная новизна

- Впервые в широком температурном интервале, 1.8-300 К, исследованы поляризованные спектры оптического поглощения иона Tm^{3+} в монокристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в области электронных переходов $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$, 3H_4 , 3F_3 , 3F_2 , 1G_4 , и 1D_2 , а также перехода $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ при комнатной температуре. Получены спектральные характеристики и их температурные зависимости для всех компонент расщепления исследованных полос поглощения, что является экспериментальной основой для идентификации электронных переходов иона Tm^{3+} в кристаллической структуре хантита.
- Обнаружено, что наблюдаемое в эксперименте количество линий расщепления в некоторых полосах превосходит рассчитанное на основе теоретико-группового анализа для D_3 - симметрии окружения иона Tm^{3+} в структуре изучаемого кристалла; обнаружено также, что в некоторых случаях интенсивности одной и той же линии в π - и σ - поляризациях по-разному изменяются с температурой.
- Впервые в стехиометрическом кристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ наблюдалась люминесценция на переходе $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, иона Tm^{3+} , подтверждающая результаты проведенного нами анализа спектров в рамках теории Джадда-Офельта.
- Впервые исследован магнитный круговой дихроизм в ионе Tm^{3+} . Показано, что магнитный круговой дихроизм всех исследованных $f-f$ переходов в ионе Tm^{3+} обусловлен, в основном, температурно независимым эффектом смешивания различных состояний.
- Показано, что интегральная по полосе магнитооптическая активность запрещенных $f-f$ переходов иона Tm^{3+} в кристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ близка к теоретической величине, соответствующей разрешённым по четности переходам.

Практическая ценность полученных результатов заключается в достигнутом понимании природы магнитооптической активности электронных переходов внутри $4f$ оболочки редкоземельного иона Tm^{3+} в кристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ со структурой хантита, в обнаружении высоких значений магнитооптической активности в узких спектральных областях, что необходимо для поиска новых сред для магнитооптических устройств.

Научные положения, выносимые на защиту

- Полученные спектральные характеристики и их температурные зависимости (в температурном интервале 1.8-300 К) для всех компонент расщепления полос поглощения, соответствующих электронным переходам $^3H_6 \rightarrow ^3H_5, ^3H_4, ^3F_3, ^3F_2, ^1G_4$, и 1D_2 иона Tm^{3+} в монокристалле $TmAl_3(BO_3)_4$.

- Зависимость количества и температурного поведения электронных переходов между компонентами расщепления мультиплетов от симметрии ближайшего окружения иона Tm^{3+} , полученная на основе теоретико-группового анализа спектров поглощения, и сопоставление с данными эксперимента.

- Оценки времени жизни, силы переходов и коэффициентов ветвления для всех возможных переходов иона Tm^{3+} в кристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ в области энергий до 30000 см^{-1} , полученные в рамках теории Джадда-Офельта.

- Экспериментальное наблюдение в концентрированном кристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ люминесценции на переходе $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, подтверждающее результаты анализа спектров в рамках теории Джадда-Офельта.

- Результаты исследования спектральных и температурных зависимостей магнитного кругового дихроизма переходов $^3H_6 \rightarrow ^3H_4, ^3F_3, ^3F_2, ^1G_4$, и 1D_2 . Показано, что основной вклад в магнитооптическую активность вносит температурно-независимый «эффект смешивания», обусловленный перемешиванием магнитным полем невырожденных состояний иона Tm^{3+} , создаваемых тригональным кристаллическим полем.

- Магнитооптическая активность запрещенных $f-f$ переходов иона Tm^{3+} в кристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ сравнима с теоретически максимально возможной величиной для разрешенных по четности переходов в свободном ионе.

Личный вклад заключается в участии, совместно с руководителем, в постановке задачи, в самостоятельном проведении измерений оптического поглощения и магнитного кругового дихроизма в области температур 78-300 К, в обработке и анализе всех полученных данных, в интерпретации результатов (совместно с руководителем).

Апробация работы

Полученные результаты были представлены на Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 2006; XIII Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, допированных редкоземельными и переходными металлами, Иркутск, 2007; Международной конференции «Функциональные материалы (ICFM)», Крым, Украина, 2007; XI международной школе-семинаре по лазерной физике, Иркутск 2008; Московском Международном Симпозиуме по Магнетизму (MISM) 2008; XI международной конференции «Диэлектрики - 2008», С.-Петербург 2008; Республиканской конференции «Оптические методы в современной физике» Ташкент, Узбекистан, 2008; конференции «Новое в

магнетизме и магнитных материалах», Москва, 2009; 4-ой Международной конференции по Физике лазерных кристаллов (ICPLC 2010), Крым, Украина, 2010.

Работа поддержана грантом РФФИ № 07-02-00704.

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 16 научных работ: 7 статей в российских и международных журналах по списку ВАК, 9 работ в сборниках тезисов Международных и Российских научных конференций и симпозиумов.

Структура диссертации Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы, изложенных на 89 страницах. Список цитируемой литературы содержит 106 наименования. В тексте диссертации имеется 7 таблиц и 32 рисунка.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе приведено теоретическое описание оптического поглощения и магнитооптических эффектов в РЗ ионах, дан обзор спектроскопических характеристик иона Tm^{3+} в различных соединениях. Также приведены сведения о магнитооптических эффектах в некоторых РЗ ионах в различных матрицах, подчеркнуто, отсутствие в литературе данных для иона Tm^{3+} .

Во второй главе кратко описана технология изготовления образцов - тригональных монокристаллов $TmAl_3(VO_3)_4$. Описаны методики измерения спектральных и температурных зависимостей оптического поглощения, люминесценции и магнитного кругового дихроизма. Исследования оптических спектров кристалла производились в трех различных схемах поляризации света: α – волновой вектор \vec{k} параллелен оси $C3$ кристалла и электрический вектор световой волны \vec{E} перпендикулярен оси $C3$; π - $\vec{k} \perp C3$, $\vec{E} \parallel C3$; σ - $\vec{k} \perp C3$, $\vec{E} \perp C3$. При измерении поглощения спектральное разрешение составляло $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ (100 - 300 К), $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ (1,8 - 100 К), при измерении МКД - $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ (90 - 300 К).

Третья глава посвящена исследованию спектральных характеристик иона Tm^{3+} в кристалле $TmAl_3(VO_3)_4$.

В параграфе 3.1 представлены экспериментальные результаты. Спектры поглощения сняты для электронных переходов из основного состояния 3H_6 в возбужденные состояния 3F_4 , 3H_5 , 3H_4 , 3F_2 , 3F_3 , 1G_4 и 1D_2 (рис. 1). Для удобства мы ввели краткие обозначения переходов Y, X, A, B, C, D, E, соответственно, заимствованные из [13]. Положения полос близки к данным работ по

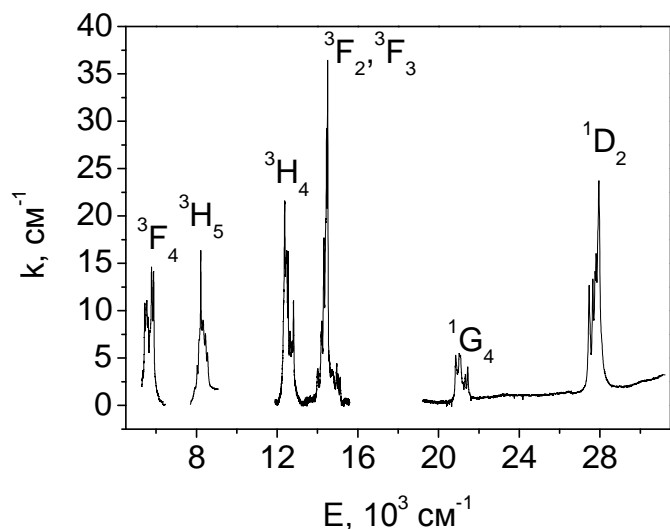


Рис. 1. Обзорный спектр поглощения $TmAl_3(BO_3)_4$ в α - поляризации при комнатной температуре.

примесным кристаллам $Tm:GdAl_3(BO_3)_4$ [14], $Tm:KGd(WO_4)_2$ [15], $Tm:SrGdGa_3O_7$ [16], $Tm:SrWO_4$ [17]. Распределение интенсивностей полос различается для разных кристаллических матриц, особенно сильно для полос $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ и $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$. В $TmAl_3(BO_3)_4$ интенсивность второй полосы почти на порядок больше первой, в то время как для примесных ионов Tm^{3+} во всех кристаллах, представленных в [14-17], обе полосы сравнимы по интенсивности. Заметим, что даже в примесных кристаллах обе названные полосы наблюдаются на крыле сильной

полосы поглощения, край которой соответствует 320–350 нм, в изученном же нами концентрированном кристалле край сильного поглощения сдвинут, по крайней мере, до 220 нм, что свидетельствует о весьма высоком оптическом качестве кристалла.

Для всех наблюдаемых полос поглощения спектры в σ и α поляризациях совпадают, что свидетельствует об электродипольном характере поглощения. В то же время, наблюдается существенное различие π и σ спектров, проявляющееся в различиях распределения интенсивности по компонентам. Некоторые линии наблюдаются только в π - или только в σ – поляризации.

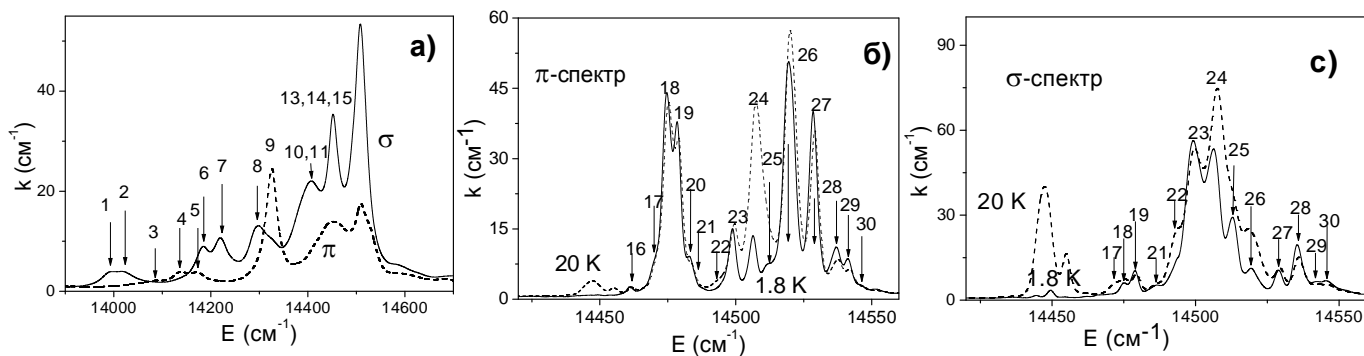


Рис. 2. Спектры поглощения в π и σ поляризациях для перехода $^3H_6 \rightarrow ^3F_3$ при температурах 293 (а), 1.8 и 20 К (б, с).

Продемонстрируем анализ полос на примере перехода $^3H_6 \rightarrow ^3F_3$ (В), где наблюдается наибольшее количество узких линий, рис 2 а. Линии с 1 по 7 при понижении температуры теряют интенсивность и уже при 80 К не наблюдаются. Более высоко энергетические линии при понижении температуры расщепляются, как это показано на рис 2 б, с. Аналогичные сильные изменения спектров при изменении температуры наблюдаются и для

всех остальных полос. Характерной чертой всех полос является уменьшение поглощения практически до нуля при 1.8 К в низкоэнергетической части каждого интервала, которая на этом основании может быть отнесена к переходам из верхних подуровней основного состояния. Действительно, при уменьшении температуры измерения термическая заселенность верхних подуровней основного состояния резко уменьшается, и соответствующие линии должны терять интенсивность. Линии же, соответствующие переходам из нижних подуровней, наоборот, становятся более интенсивными. Однако, в высокоэнергетических участках спектра поведение полос при изменении температуры, более сложное. Большинство линий при понижении температуры расщепляются. Интенсивность линий во многих случаях непрерывно уменьшается вплоть до самой низкой использованной температуры 1.8 К аналогично линиям в низкоэнергетической части полосы. Но есть и линии, интенсивность которых при уменьшении температуры непрерывно возрастает. Для некоторых полос наблюдается не монотонное изменение интенсивности от температуры: по мере охлаждения образца она растет, а при дальнейшем охлаждении интенсивность падает, в ряде случаев до нуля. Расстояние между крайними линиями в каждой полосе дает минимальное значение суммарного расщепления основного и возбужденного состояний кристаллическим полем. Так для полос А, В и С эти расщепления составляют $\sim 690, 500$ и 400 см^{-1} , или 993, 720 и 576 К, соответственно. На основе анализа температурных изменений спектров составлены подробные таблицы энергий всех переходов, определены интенсивности и ширины линий, что может быть использовано для теоретической идентификации компонент расщепления мультиплетов основного и возбужденных состояний иона Tm^{3+} в кристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

В параграфе 3.2. проведено обсуждение особенностей спектров. В структуре хантита Tm^{3+} находится в окружении шести кристаллографически эквивалентных ионов кислорода, образующих тригональную призму. Локальная симметрия $\text{Tm}^{3+} D_3$. Группа D_3 является подгруппой кубической O группы (тригональная призма является искаженным октаэдром). Поэтому для интерпретации полученных спектров расщепление состояний (и соответствующих линий поглощения) было рассмотрено в два этапа: сначала в поле симметрии O , а затем дальнейшее расщепление в поле D_3 .

В симметрии O разрешены только магнито-дипольные переходы, так как только магнито-дипольные волновые функции составляют базис O группы. По этой же причине, в симметрии D_3 разрешены либо только σ , либо только π поляризованные электрические дипольные переходы. В экспериментальных спектрах обсуждаемой полосы ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$ (рис. 2) наблюдаются линии поглощения обеих поляризаций σ и π . Это означает, что локальная симметрия должна быть ниже, чем D_3 . В то же время в группе C_3 , которая является подгруппой группы D_3 , разрешены переходы во всех поляризациях. Одновременно, в группе C_3 снимаются все вырождения. Поэтому расщепление уровней в основном 3H_6 и возбужденном 3F_3 состояниях было рассмотрено последовательно в кубическом O , тригональном D_3 и C_3 кристаллическом поле (КП).

Показано, что величина расщепления состояний (и, соответственно, линий поглощения, связанных с переходами между состояниями), главным образом, определяется кубическими и D_3 компонентами КП. В то же время, вероятность и поляризация переходов обусловлены понижением симметрии до C_3 . В симметрии C_3 все переходы полностью поляризованы. Каждый переход должен наблюдаться либо в π -, либо в σ -поляризации. При достаточно высокой температуре, когда ширины линий много больше, чем дополнительное расщепление в симметрии C_3 , этим расщеплением можно пренебречь и наблюдаемые спектры будут согласовываться с расщеплением в симметрии D_3 . Однако эффективное правило отбора и поляризации таких линий определяются искажением C_3 . Подобный анализ проведен для остальных переходов ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$, 3H_4 , 3F_2 , 1G_4 , и 1D_2 . В таблице 1 представлено количество переходов, наблюдаемых экспериментально при температуре 1.8 К для всех полос поглощения, в сравнении с их количеством для C_3 и D_3 (в скобках) КП, вытекающим из анализа. Видно, что количество наблюдаемых линий в большинстве случаев больше, чем количество линий, разрешенных в симметрии D_3 , но меньше, чем в C_3 . Что касается последнего, то количество экспериментально наблюдаемых переходов может быть меньше, чем число теоретически возможных переходов, поскольку расщепление отдельных линий может быть слишком мало для наблюдения и частоты некоторых из них могут совпадать. Показаны также разности между энергиями крайних линий полос, наблюдаемых при 1.8 К (ΔE). Эти разности позволяют приблизительно оценить общее расщепление возбужденных состояний. Максимальное расщепление получается для состояния 3H_5 .

Таблица 1. Количество разрешенных переходов в изучаемых переходах в C_3 и D_3 (в скобках) симметриях и количество наблюдаемых экспериментально линий. ΔE -приблизительное расщепление возбужденного состояния.

Возбужденное состояние	$\gamma_1 \rightarrow J$		$\gamma_3 \rightarrow J$		ΔE (см ⁻¹)
	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент	
1D_2	5 (0)	2	10 (4)	8	284
1G_4	9 (2)	0	18 (6)	6	207
3F_2	5 (0)	1	10 (4)	6	206
3F_3	7 (2)	5	14 (4)	13	84
3H_4	9 (2)	1	18 (6)	8	388
3H_5	11 (2)	2	22 (8)	10	468

Обнаружено необычное температурное поведение некоторых линий. В первом приближении, температурное поведение интенсивности линии при π - and σ -поляризациях должны быть идентичны, поскольку они обусловлены термической заселенностью уровней. Тем не менее, есть исключения. Так, некоторые линии при 1.8 К наблюдаются только в π -поляризации, и их интенсивность не возрастает с повышением температуры, а в σ -поляризации они появляются при $T > 1.8$ К, и их интенсивность растет с увеличением температуры. Интенсивность некоторых других линий с повышением температуры увеличивается в σ -поляризации, но почти не изменяется или уменьшается в π -поляризации (например, линия 10 в E-полосе, рис. 3). Такое поведение может быть связано со структурными искажениями, сопровождающими переход от C_3 до C_1 симметрии.

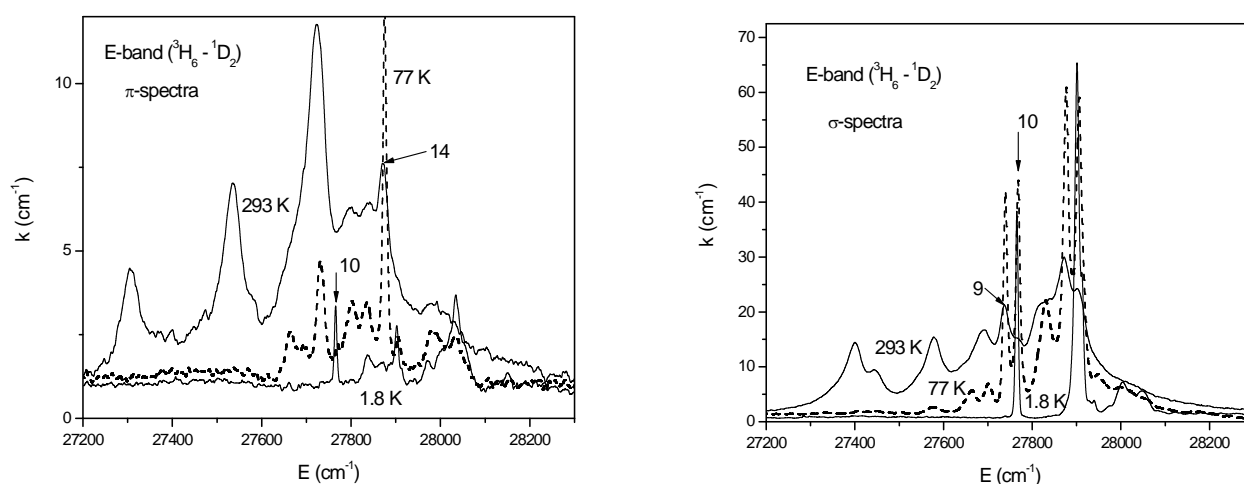


Рис. 3 Спектры поглощения в π и σ поляризациях при температурах 1.8, 77, 293К для перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ в монокристалле $TmAl_3(BO_3)_4$

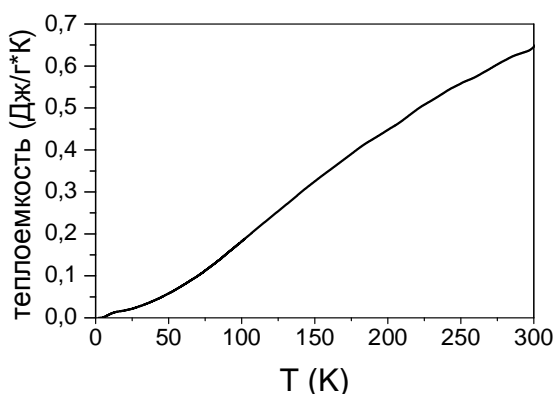


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости кристалла $TmAl_3(BO_3)_4$.

Таким образом, анализ, проведенный в предположении о понижении симметрии окружения иона туллия, мог бы объяснить особенности наблюдаемых спектров. Однако, калориметрические измерения не выявили никаких структурных переходов в изучаемом кристалле $TmAl_3(BO_3)_4$, как это подтверждается рисунком 4. Это противоречие не удалось разрешить в рамках настоящей работы. Предпринимаются дополнительные исследования для выяснения механизмов, ответственных за количество линий, наблюдаемых в эксперименте, и

обнаруженные особенности температурных зависимостей некоторых линий тонкой структуры спектров.

Характеристики линий тонкой структуры могут служить для оценки возможности лазерной генерации в кристалле. Порог лазерной генерации уменьшается, в частности, с уменьшением ширины линии испускания (поглощения), а также при увеличении люминесцентной эффективности и времени жизни возбужденного состояния, ответственного за излучение. Таким образом, малая ширина линии при высокой температуре - одно из основных условий для успешной лазерной генерации при высокой температуре. В изученных спектрах такие линии наблюдаются при энергиях: 8215 cm^{-1} ($\sigma_a=0.9 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$); 12547 cm^{-1} , ($\sigma_a=0.29 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$); 12547 cm^{-1} ($\sigma_a=0.19 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$); 14450 cm^{-1} ($\sigma_a=0.62 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$); 15118 cm^{-1} ($\sigma_a=0.06 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$), 27737 cm^{-1} , ($\sigma_a=0.34 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$); 27872 cm^{-1} ($\sigma_a=0.12 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$). Здесь поперечное сечение поглощения $\sigma_a = k/N_0$ где k - коэффициент поглощения (cm^{-1}), N_0 - концентрация ионов Tm^{3+} в кубическом сантиметре.

В параграфе 3.3 проведен анализ экспериментальных результатов в рамках теории Джадда-Офельта. Полученные спектры оптического поглощения дают информацию, практически, обо всех электронных переходах из компонент расщепления основного состояния в возбужденные состояния. Для того чтобы можно было предсказать эффективность лазерной генерации в изучаемом кристалле, необходимо иметь информацию обо всех возможных переходах из возбужденных состояний. Такая задача решена в рамках подхода Джадда-Офельта [18, 19], основная идея которого заключается в том, что запрещенные $f-f$ переходы могут разрешаться за счет примешивания к $4f^N$ конфигурации конфигураций противоположной четности, т.е., $4f^{N-1}$. Таким образом, все $f-f$ переходы в Tm^{3+} разрешены в приближении Джадда-Офельта. Ими была предложена формула для расчета силы любого перехода в виде, который позволяет легко параметризовать уравнения и введены параметры интенсивности Ω_λ , которые рассчитываются с помощью интенсивностей линий спектра, полученных из эксперимента. А далее с помощью этих параметров определяются интенсивности всех остальных возможных переходов для любых наборов начального и конечного состояний, включая переходы из возбужденного в возбужденное состояние.

В теории Джадда-Офельта сила $f-f$ перехода в ионе в КП описывается равенством

$$s_{IF} = \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \Gamma_{\lambda}^2(I, F). \quad (1)$$

Здесь $\Gamma_{\lambda}^2 = \langle I \| U^{(\lambda)} \| F \rangle^2$ - коэффициенты, вычисляемые теоретически. Множества состояний I и F - это J -мультиплеты. Индекс λ имеет три значения для $f-f$ переходов: 2, 4 и 6. Сила перехода связана с силой осциллятора f_{IF} соотношением [20]:

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

где g_I – степень вырождения основного состояния, k_{IF} - среднее волновое число полосы поглощения. Для расчета силы осциллятора здесь использовано выражение

$$f_{if} = 10^3 \ln 10 \frac{mc^2}{2e^2 N_A} \cdot \frac{3n'}{(n')^2 + 2} I_{if} = 6.78 \cdot 10^{-9} \frac{3n'}{(n')^2 + 2} I_{if}. \quad (3)$$

Здесь N_A – число Авогадро, $I_{if} = \int \sigma^{(10)}(k) dk$, $\sigma^{(10)} = K^{(10)}/C$ - десятичная молярная экстинкция, C – молярная концентрация (mol/l). Так как в теории Джадда-Офельта рассматривается изотропная среда, мы усреднили интенсивности переходов по поляризациям: $I = (2I_\sigma + I_\pi)/3$. В работе [14] показано, что, изменение показателя преломления кристаллов типа $RAI_3(BO_3)_4$ во всём изученном спектральном диапазоне не превосходит 4%, и потому показатель преломления n' может считаться постоянным и равным средней величине ~ 1.75 . Результаты расчёта сил осцилляторов и сил переходов представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Параметры Γ_λ^2 для уравнения (1); среднее волновое число (k_{av}), интегральная интенсивность (I), сила осциллятора (f) и сила переходов (s_{if}).

обозн.	возб. состоя ние	Γ_λ^2			k_{av} (cm^{-1})	I ($cm^2 mol^{-1}$)		f (10^{-7})	$s_{if}^{(10^{-20} cm^2)}$ эксп.	$s_{if}^{(10^{-20} cm^2)}$ расч.
		Γ_2^2	Γ_4^2	Γ_6^2		π	σ			
Y	3F_4	0.5589	0.7462	0.2574	5600		867			6.27
X	3H_5	0.1074	0.2313	0.6382	8300	179	560	18.7	2.70	2.68
A	3H_4	0.2187	0.0944	0.5758	12500	225	884	28.7	2.75	2.81
B	3F_3	0	0.3163	0.8409	14400	453	882	31.9	2.66	2.69
C	3F_2	0	0	0.2591	15000	38	59	2.24	0.18	0.53
D	1G_4	0.0452	0.0694	0.0122	21150	78	298	9.69	0.55	0.52
E	1D_2	0	0.3144	0.0916	27800	247	786	26.2	1.13	1.16

Параметры Γ_λ^2 в (1) для Tm^{3+} представлены в нескольких работах. Для расчета Ω_λ мы использовали значения Γ_λ^2 из [21] (см. Табл. 2). Параметры Ω_λ рассчитаны методом наименьших квадратов $\Omega_2=6.14 \cdot 10^{-20} cm^2$, $\Omega_4=3.09 \cdot 10^{-20} cm^2$, $\Omega_6=2.04 \cdot 10^{-20} cm^2$. Интенсивности f - f переходов и, соответственно, параметры Ω_λ для иона Tm^{3+} в различных матрицах демонстрируют огромное разнообразие величин. Полученные в настоящей работе параметры Ω_λ для кристалла $TmAl_3(BO_3)_4$ очень близки к параметрам Ω_λ туллиевого ацетата в растворе [22], довольно близки к параметрам разбавленного кристалла $GdAl_3(BO_3)_4:Tm^{3+}$ [14] и существенно отличаются от параметров номинально идентичного кристалла, полученного в [12]. Это может быть связано с тем, что авторы [12] использовали неполяризованные спектры и кристалл имел худшее оптическое качество.

Возможность генерации стимулированного излучения для определённого канала излучения характеризуется меж-мультиплетным коэффициентом ветвления люминесценции:

$$\beta_{IF} = \frac{A_{IF}}{\sum_F A_{IF}}, \quad (4)$$

где
$$A_{IF} = \frac{64\pi^4 e^2 k_{IF}^3 n(k_{IF})}{3hg_I} s_{IF} \quad (5)$$

- вероятность спонтанного дипольного перехода между вырожденными уровнями в конденсированном веществе, g_I – степень вырождения исходного уровня, $n(k_{IF})=1.75$ в соответствии со сказанным ранее. Вычисленные силы переходов, вероятности спонтанного излучения, коэффициенты ветвления и времена жизни возбуждённых состояний $\tau_I = 1/\sum_F A_{IF}$ представлены в табл. 3.

Таблица 3. Среднее волновое число перехода (k_{av}), сила перехода (s_{if}), вероятность перехода (A), коэффициент ветвления (β), время жизни возбужденного состояния (τ).

Обозначение перехода	Начальный уровень	Конечный уровень	k (см ⁻¹)	s_{if} (10 ⁻²⁰ см ²)	A (с ⁻¹)	β	τ (мс)
E	¹ D ₂	¹ G ₄	6650	1.7	126	0.006	0.05
		³ F ₂	12800	1.35	716	0.036	
		³ F ₃	13400	1.23	747	0.038	
		³ H ₄	15300	1.22	1104	0.056	
		³ H ₅	19500	0.039	73.5	0.004	
		³F₄	22200	3.9	10790	0.543	
		³ H ₆	27800	1.16	6310	0.329	
D	¹ G ₄	³ F ₂	6150	0.33	10.8	0.007	0.69
		³ F ₃	6750	0.87	38.5	0.026	
		³ H ₄	8650	1.71	156	0.107	
		³ H ₅	12850	1.50	450	0.308	
		³ F ₄	15550	0.214	113	0.078	
		³ H ₆	21150	0.517	688	0.475	
		B	³ F ₃	³ H ₄	1900	2.21	
³ H ₅	6100			4.93	203	0.12	
³ F ₄	8800			0.359	43.8	0.026	
³ H ₆	14400			2.69	1450	0.856	
A	³ H ₄	³ H ₅	4200	1.57	16.4	0.019	1.16
		³ F ₄	6900	1.62	74.7	0.087	
		³ H ₆	12500	2.81	772	0.895	
X	³ H ₅	³ F ₄	2700	1.075	2.43	0.014	5.6
		³ H ₆	8300	2.67	177	0.990	
Y	³ F ₄	³ H ₆	5600	6.26	154	1	6.46

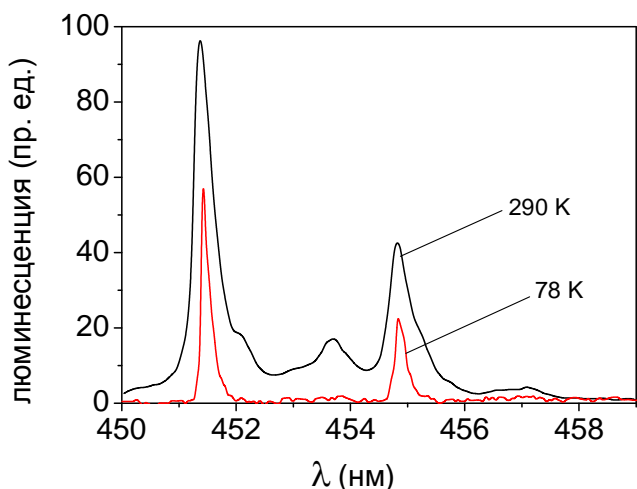


Рис. 5 Спектр люминесценции перехода ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ в кристалле $TmAl_3(VO_3)_4$ при двух температурах

энергии. Люминесценция, относящаяся к переходам из возбужденных в основное состояние, слаба, очевидно, из-за концентрационного тушения люминесценции.

Глава 4 посвящена результатам исследования магнитооптической активности кристалла $TmAl_3(VO_3)_4$.

В параграфе 4.1. представлены результаты экспериментального исследования МКД для переходов ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$, ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$, 3F_2 , ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ и ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ иона Tm^{3+} . Направление распространения света параллельно оси C_3 кристалла. В этой же геометрии были проведены измерения эффекта Фарадея (ЭФ) которые показали, что во всей рассматриваемой спектральной области он исчезающе мал. На рис 6-9 представлены спектральные зависимости МКД для двух температур и поля 2.5 кЭ в сравнении со спектрами поглощения соответствующих полос. Спектры МКД переходов состоят из несимметричных широких полос, являющихся суперпозицией большого числа узких полос, как это следует из сравнения рисунков 8 и 9 с рисунком 10, на котором представлены спектры МКД, записанные с разрешением 5 см^{-1} при комнатной температуре для переходов ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ и ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$.

При понижении температуры, компоненты МКД различных переходов ведут себя по-разному. Так, в переходе А в длинноволновой части диапазона и положительная и отрицательная компоненты МКД уменьшаются по величине, в положительной части становятся заметны три компонента, приблизительно соответствующие компонентам поглощения (рис. 6). В коротковолновой части диапазона, наоборот, происходит увеличение МКД с понижением температуры. В то же время на переходах В (рис. 7) и Е (рис. 9) изменения МКД от температуры незначительные. МКД на переходе С (рис. 7) близок к нулю, правда и соответствующее поглощение на порядок меньше чем на переходе В. Переход кривой МКД через ноль в длинноволновой части полосы А совпадает с положением линии с энергией 12378 см^{-1} , а в полосе В – с положением линии с

Из таблицы 3 видно, что наибольшей вероятностью должен обладать переход ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$, на частоте в области 22200 см^{-1} . Действительно, в эксперименте наблюдается интенсивная структурированная полоса люминесценции в области 450-456 нм с максимумами при энергиях 22148 , 22040 и 21987 см^{-1} (рис.5). Она не совпадает по энергии ни с одной из полос поглощения в $TmAl_3(VO_3)_4$, то есть, это - переход из возбужденного в другое возбужденное состояние, расположенное более низко по

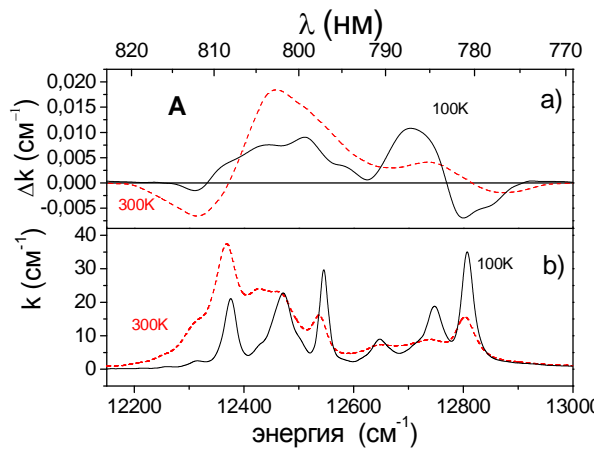


Рис. 6. Спектры МКД (a) и поглощения (b) перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ (A) в кристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ при двух температурах

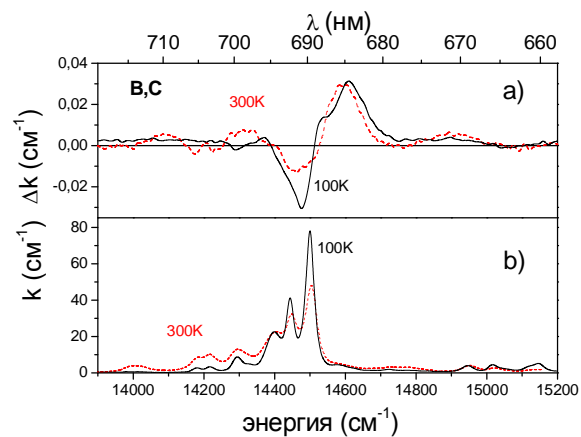


Рис. 7. Спектры МКД (a) и поглощения (b) переходов ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$ (B), 3F_2 (C) в кристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ при двух температурах

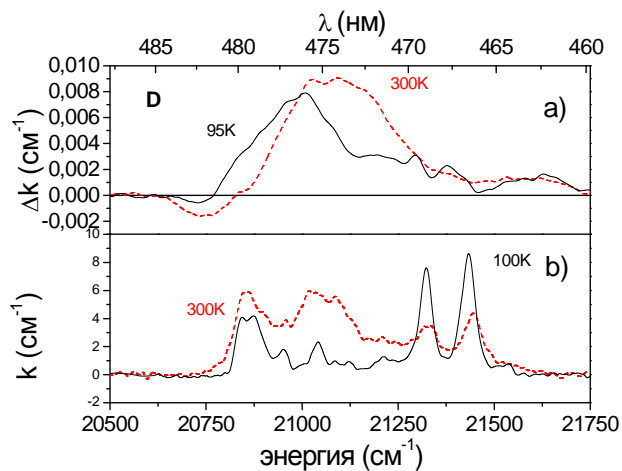


Рис. 8. Спектры МКД (a) и поглощения (b) перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ (D) в кристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ при двух температурах

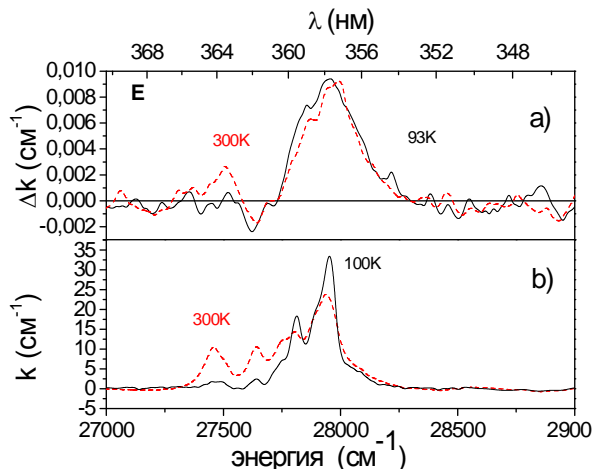


Рис. 9. Спектры МКД (a) и поглощения (b) перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ (E) в кристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ при двух температурах

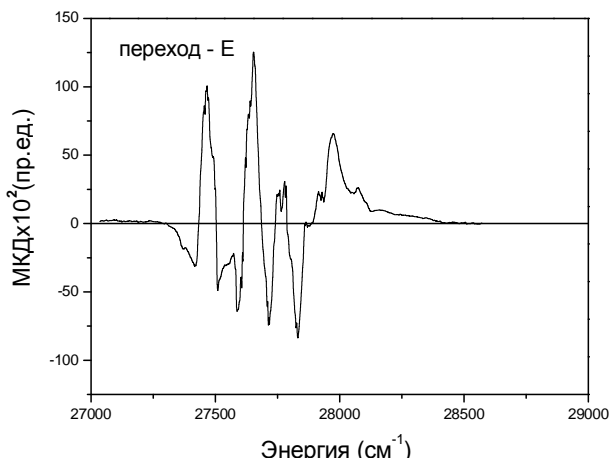
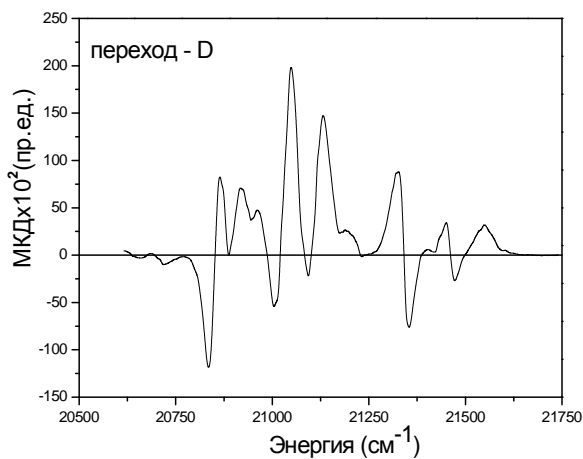


Рис. 10. Спектры МКД для перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ (D) (слева) и перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ (E) (справа) при комнатной температуре и поле 9.5 кЭ.

энергией 14500 см^{-1} (см. рис. 6 и 7) в спектрах поглощения. Следовательно, именно с этими переходами связан знакопеременный МКД. Если МКД обусловлен расщеплением возбуждённого состояния, то интегральный по всей полосе эффект должен быть равен нулю. Отличие интегрального по всей полосе МКД от нуля обусловлено различием заселённостей компонент расщепления основного состояния в магнитном поле. Из рис. 6-9 видно, что при формировании МКД в полосе В преобладает вклад расщепления возбуждённого состояния, а в остальных полосах – основного состояния.

В параграфе 4.2 проведено обсуждение результатов эксперимента.

В общем случае существует три вклада в МКД: диамагнитный эффект, пропорциональный расщеплению электронных состояний в магнитном поле и не зависящий от температуры; парамагнитный эффект, пропорциональный разности термических заселенностей компонент расщепления основного состояния в магнитном поле и, вследствие этого, являющийся функцией температуры; эффект смешивания электронных состояний различных мультиплетов магнитным полем, имеющий ту же дисперсию, как и парамагнитный эффект, но не зависящий от температуры.

Далее перейдем от рассмотрения МКД к рассмотрению МО активности, которая, характеризуется так же тремя названными вкладками. МО активность перехода между J-мультиплетами определяется отношением нулевых моментов МКД (Δk) и поглощения (k) полосы:

$$a = \frac{\langle \Delta k(\omega) \rangle_0}{\langle k(\omega) \rangle_0}, \quad (6)$$

где ω частота электромагнитной волны.

Интегральная по полосе МО активность переходов как функция температуры показана на рис. 11. Видно, что ее зависимость от температуры различна для разных переходов, и в большинстве случаев весьма слаба.

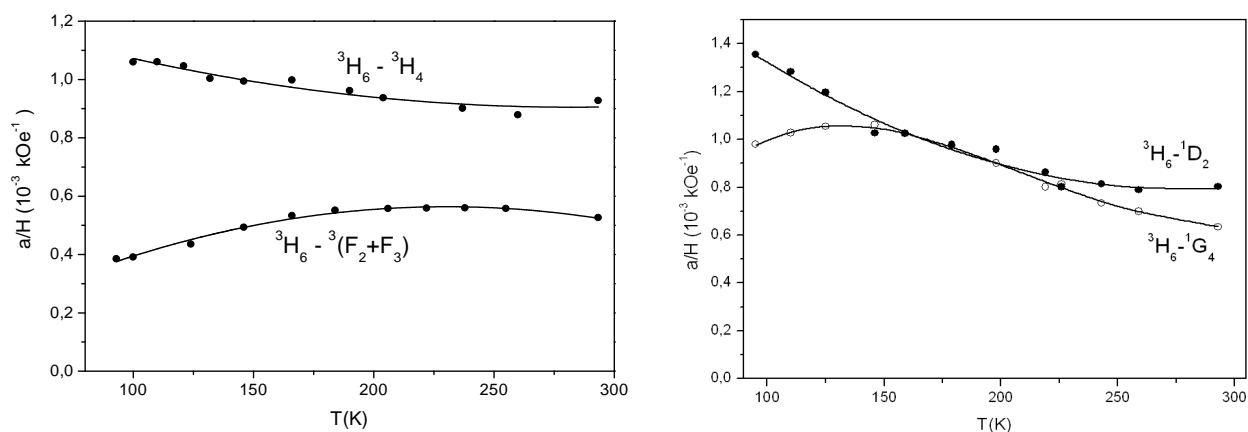


Рис. 11. Температурные зависимости МО активность для переходов А и В (слева) и D и E (справа).

Ван Флек и Хебб [23] показали, что парамагнитный эффект Фарадея (ЭФ) пропорционален парамагнитной восприимчивости (χ)

$$V = b \chi, \quad (7)$$

где V -константа Верде. Ввиду того что, ЭФ и МКД обусловлены действительной и мнимой компонентами диэлектрического тензора, МО активность также должна быть пропорциональна χ . Литературные данные подтверждают, что, как правило, температурные зависимости χ и ЭФ в области пропускания действительно идентичны. Однако, коэффициент пропорциональности b зависит не только от типа иона и длины волны измерения но также и от свойств электронного перехода, ответственного за наблюдаемый магнитооптический эффект. Именно такая ситуация возникает в случае иона Tm^{3+} . Как упоминалось выше, ЭФ в рассматриваемой спектральной области пренебрежимо мал. Таким образом, для $f-f$ переходов можно рассматривать только МКД, и только МКД будет определять МО активность. Сравним экспериментальные величины МО активности наблюдаемых $f-f$ переходов с теоретически возможными их значениями и проанализируем температурные зависимости МО активности.

Тригональное КП снимает большую часть вырождений состояний ионов с целым полным моментом, к которым относится Tm^{3+} . Невырожденные состояния не имеют магнитного момента и, следовательно, не расщеплены магнитным полем. Соответственно, для таких состояний не должен наблюдаться ни диамагнитный, ни парамагнитный эффект МКД. Однако, если расщепление состояния в тригональном кристаллическом поле является малым, компоненты этого расщепления демонстрируют сильный парамагнитный эффект противоположных знаков, величины МО активности обеих компонент равны $\sim \mu_B H / \Delta$, где Δ - расщепление в кристаллическом поле. Если эти эффекты обусловлены расщеплением возбужденного состояния, суммарный эффект по всей полосе, как упоминалось выше, должен равняться нулю. Если же эти эффекты обусловлены расщеплением основного состояния, суммарный эффект может отличаться от нуля из-за различия в заселенности компонент основного состояния. При этом МО активность расщепленных компонент имеет порядок величины: $(\mu_B H / \Delta) \cdot (\Delta / kT) = \mu_B H / kT$, характерный для парамагнитной компоненты. Хотя этот эффект по величине и температурной зависимости соответствует парамагнитному эффекту, вышеупомянутые доводы позволяют назвать его псевдо парамагнитным эффектом. Кроме того, есть эффект смешивания, также не исчезающий в результате интегрирования по всей полосе.

Максимальное значение парамагнитной МО активности, описываемой формулой

$$a = \frac{\langle \Delta k(\omega) \rangle_0}{\langle k(\omega) \rangle_0} = A \frac{\mu_B H}{kT}, \quad (8)$$

может быть оценено следующим образом. Переходы $f-f$ становятся разрешенными из-за примешивания к состояниям J_f состояний J'_f с противоположной четностью. Рассмотрим примешивание этих состояний только к возбужденному состоянию J_f , так как оно ближе к нечетным

состояниям конфигурации $4f^8 5d$. Эти состояния также должны быть разрешены правилом отбора по полному угловому моменту:

$$|J'_f - J_i| \leq 1 \quad (9)$$

Здесь J_i обозначает начальное состояние. Таким образом, $f-f$ переходы из $J = 6$ основного состояния могут стать разрешенными из-за примеси состояний с $J'_f = 5, 6$, или 7 . Теория Джадда-Офельта дает дополнительное правило отбора для запрещенных по четности $f-f$ переходов, которые разрешаются нецентросимметричным КП,

$$|J_f - J_i| \leq \lambda. \quad (10)$$

Здесь $\lambda = 2, 4$ и 6 для f оболочка. Все рассмотренные нами состояния иона Tm^{3+} удовлетворяют этому условию. Разрешенные переходы из основного состояния в примешиваемые состояния также обеспечивают МО активность $f-f$ перехода. Согласно [24], ее находят как:

$$\begin{aligned} \text{для перехода } 6 \rightarrow 5: & \quad A = -g(J+1)/2 = -4.08 \\ \text{для перехода } 6 \rightarrow 6: & \quad A = -g/2 = -0.58 \\ \text{для перехода } 6 \rightarrow 7: & \quad A = +gJ/2 = +3.5 \end{aligned} \quad (11)$$

(Основное состояния 3H_6 и $g = 1.167$). При комнатной температуре, когда компоненты расщепленного кристаллическим полем основного состояния наиболее однородно заселены, из (6 и 11) получим: $a = -0.93, -0.13$ или $+0.80 \cdot 10^{-3} \text{ КЭ}^{-1}$, в зависимости от примешиваемого состояния. Сравнивая эти значения с результатами, представленными на рис. 11, видим, что при комнатной температуре величины МО активности переходов $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ и $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ близки к максимально возможной величине парамагнитного эффекта. Это соответствует разрешению перехода за счет примешивания состояния $J=7$, в то время как величины МО активности переходов $^3H_6 \rightarrow ^3F_3, ^3F_2$ и $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ заметно меньше. Это можно объяснить примешиванием большего количества состояний из набора (11). Действительно в этом наборе имеются величины разных знаков, и их суммирование уменьшает величину МО активности. Соотношение между различными вкладами из (11) зависит от симметрии КП.

Температурные зависимости МОА, показанные на рис. 11, не следуют законам Кюри или Кюри-Вейса, свидетельствуя о том, что в кристалле $TmAl_3(VO_3)_4$ в изученных $f-f$ переходах МКД определяется конкуренцией между псевдо парамагнитным эффектом и эффектом смешивания и перераспределением тепловой заселенности компонент основного состояния, расщепленного КП. Из-за этого происходит и перераспределение различных вкладов (11) в суммарную МО активность. Участием вкладов различных знаков в ЭФ можно, по-видимому, объяснить и нулевую величину этого эффекта в соединениях содержащих Tm^{3+} .

Основные результаты

1. Впервые исследованы поляризованные спектры оптического поглощения в области электронных переходов ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$, 3H_4 , 3F_3 , 3F_2 , 1G_4 , и 1D_2 иона Tm^{3+} в монокристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ в диапазоне температур 1.8-300 К. Получены спектральные характеристики и их температурные зависимости для всех компонент расщепления исследованных полос поглощения, что является экспериментальной основой для идентификации электронных переходов иона Tm^{3+} в кристаллической структуре хантита.
2. Проведенный теоретико-групповой анализ спектров иона Tm^{3+} показал, что экспериментально наблюдаемое число линий поглощения и характер их поляризации не соответствуют расчётным данным для D_3 симметрии ближайшего окружения редкоземельного иона в изученном кристалле, но хорошо описываются в предположении о понижении симметрии до C_3 при комнатной температуре и до C_1 при более низких температурах.
3. Оценены времена жизни и коэффициенты ветвления для всех возможных переходов иона Tm^{3+} в кристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ в рамках теории Джадда-Офельта в области энергий до 30000 см^{-1} . Большие коэффициенты ветвления для переходов ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$, ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ и ${}^3F_2 \rightarrow {}^3F_4$ свидетельствуют о возможности лазерной генерации на этих переходах.
4. Впервые в стехиометрическом кристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ наблюдалась люминесценция на переходе ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$, иона Tm^{3+} , подтверждающая результаты анализа спектров по теории Джадда-Офельта.
5. Впервые исследован магнитный круговой дихроизм в ионе Tm^{3+} . Показано, что магнитный круговой дихроизм всех исследованных $f-f$ переходов в ионе Tm^{3+} обусловлен, в основном, температурно независимым эффектом смешивания различных состояний.
6. Показано, что интегральная по полосе магнитооптическая активность запрещенных $f-f$ переходов иона Tm^{3+} в кристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ близка к теоретической величине, соответствующей разрешённым по четности переходам. Пиковые величины магнитооптической активности значительно превосходят интегральные, что важно для приложений.

Публикации по теме диссертации:

1. Малаховский А.В., Соколов А.Э., Сухачев А.Л., Темеров В.Л., Столбовая Н.А., Эдельман И.С. Магнитный круговой дихроизм и оптическое поглощение в $TmAl_3(BO_3)_4$. // ФТТ. – 2007, - Т.49. №1 – С.32-36.
2. Malakhovskii A.V., Edelman I.S., Sokolov A.E., Temerov V.L., Gnatchenko S.L., Kachur I.S., Piryatinskaya V.G., Optical absorption spectrum and local symmetry of Tm^{3+} ion in $TmAl_3(BO_3)_4$ crystal. // Phys. Letters A. - 2007. - №371, - p.254-258.

3. Malakhovskii A.V., I.S. Edelman, A.E. Sokolov, V.L. Temerov, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, Low temperature absorption spectra of Tm³⁺ ion in TmAl₃(BO₃)₄ crystal. // *Journal of Alloys and Compounds*, -2008. -№459. -p.87–94.
4. Малаховский А.В., Соколов А.Э., Темеров В.Л., Безматерных Л.Н., Сухачев А.Л., Середкин В. А., Гнатченко С.Л., Качур И.С., Пирятинская В. Г. Поляризованные спектры поглощения и спектроскопические параметры Tm³⁺ в монокристалле TmAl₃(BO₃)₄. // *ФТТ*. -2008. -Т. 50, № 7. -С.1237-1242.
5. Темеров В.Л., Соколов А.Э., Сухачев А.Л., Бовина А.Ф., Эдельман И.С., Малаховский А.В. Оптические свойства тригональных монокристаллов (Yb,Tm)Al₃(BO₃)₄, выращиваемых из растворов-расплавов на основе молибдатов висмута и лития. // *Crystallography Reports*, -2008. -v.53. -№7. -p.1157-1162.
6. Александровский А.С., Вьюнышев А.М., Гудим И.А., Соколов А.Э, Крылов А.С., Люминесценция ионов туллия в хантитах. // *Известия ВУЗ'ов, физика*. - 2009. -Т.52, № 12/3.- С.19-23.
7. Malakhovskii A.V., Valiev U.V., Edelman I.S., Sokolov A.E., Chesnokov I.Yu. and Gudim I.A., Magneto-optical activity and luminescence of f-f transitions in trigonal crystal TmAl₃(BO₃)₄. // *Optical Materials*. -2010. -№32. -p.1017-1021.

Использованная литература

1. Gorller-Walrand C., Binnemans K. Spectral intensities of f-f transitions. // *Handbook on the physics and Chemistry of Rare Earths*, -1999, -v.25. -p.101-264.
2. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. -267 с..
3. Гёрлих П., Каррас Х., Кётитц Г., Леман Р. Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов. М.: Наука, 1966. -208с.
4. Yamamoto H., Okamoto S., Kobayashi H. Luminescence of rare-earth ions in perovskite-type oxides: from basic research to applications. // *J. Luminescence* -2002. -v.100. -№1-4. -p.325-332.
5. Chen X. and Luo Z. Crystal-field analysis of the spectroscopic characteristics and magnetic properties of Tm³⁺ in LiYF₄ crystal. // *J. Phys.: Condens. Matter*. -1997. -v.9. -№20. -p.4197-4210.
6. Gruber J.B., Hills M.E., Macfarlane R.M., Morrison C.A, Turner G.A., Quarles G.J., Kintz G.J. and Esterowitz L. Spectra and energy levels of Tm³⁺:Y₃Al₅O₁₂. // *Physical Review B*, -1989. -v.40. -№14. -p.9464-9478.
7. Jouart J.P., Bouffard M., Duvaut T., Khaidukov N.M. Photon avalanche upconversion in LiKYF₅ crystals doubly doped with Tm³⁺ and Er³⁺. // *Chemical Physics Letters*. -2002. -v.366. -p.62-66.

8. Caird J.A., De Shazer L.J., Nella J. Characteristics of room-temperature 2.3- μm laser emission from Tm^{3+} in YAG and YAlO_3 . //IEEE J. Quant. Electron. QE-1 - 1975. -p.874-881.
9. Kubo T. S., Kame T. J., Diode-pumped lasers at 5 eye-safe wavelengths. // IEEE J. Quantum Electron. -1992, -v.28. -p.1033-1040.
- 10.Ermeneux F. S., Goutaudier C., Moncorge R., Cohen-Adad M. T, Bettinelli M., and Cavalli E., Growth and fluorescence properties of Tm^{3+} doped YVO_4 and Y_2O_3 single crystals. // Opt. Mater, -1997, -v.8. -p.83-90.
- 11.J Jia G., Tu Ch., Li J., Zhu Zh., You Zh., Wang Y., Wu B. Growth and Thermal and Spectral Properties of a New Nonlinear Optical Crystal $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$. // Crystal growth & design -2005. -v.5. -№3. -p.949-952..
- 12.Jia G., Tu Ch., Li J., You Zh., Zhu Zh., and Wu B., Crystal structure, Judd-Ofelt analysis, and spectroscopic assessment of a $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal as a new potential diode-pumped laser near 1.9 μm . // Inorg. Chem. -2006. -v.45. -p.9326-9331.
- 13.Gruber J.B., Krupke W.F., Poindexter J.M. Crystal-Field Splitting of Trivalent Thulium and Erbium J Levels in Yttrium Oxide. // J. Chem. Phys. -1964. -v.41. -p.3363-3377.
- 14.Jia G.H., Tu C.Y., Li J.F., Zhu Z.J., You Z.Y., Wang Y., Wu B.C.. Spectroscopy of $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tm}^{3+}$ crystal. // J. Appl. Phys. -2004. -v.96. -p.6262-6266.
- 15.Tu Ch., Li J., Zhu Zh., Wang Y., You Zh., Wu B., Alain B. Crystal growth of $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$. // J. Cryst. Growth. -2003. -v.256. -№1-2. -p.63-66.
- 16.Ryba-Romanovsky W., Golab S., Sokolska I., Dominiak-Dzik G., Zavadzka J., Berkowsky M., Fink-Finowicki J., Baba M. Spectroscopic characterization of a $\text{Tm}^{3+}:\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ crystal. // Appl. Phys. B-lasers and optics -1999. -v.B68. -№2. -p. 199-205.
- 17.Jia G., Tu Ch., You Zh., Li J., Zhu Zh., Wu B. Thermal properties and polarized spectral analysis of $\text{Tm}^{3+}:\text{SrWO}_4$ crystal. // Sol. St. Commun. -2005. -v.134. -p.583-588.
- 18.Judd B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. // Phys. Rev. - 1962. -v.127. -p.750-761.
- 19.Ofelt G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. // J. Chem. Phys. - 1962. -v.37. - p. 511-523.
- 20.Собельман И. Введение в теорию атомных спектров. М.:Наука, 1977. -319 с
- 21.Spector N., Reisfeld R., Boehm L. Eigenstates and radiative transition probabilities for $\text{Tm}^{3+}(4f^{12})$ in phosphate and tellurite glasses. // Chem. Phys. Lett. -1977. -v.49. -№1. -p. 49-53.

22. Mondry A., Bukietynska K., The power and limits of the Judd-Ofelt theory: a case of Pr^{3+} and Tm^{3+} acetates and dipicolinates. // Mol. Phys. -2003. -v.101. -p.923-934.
23. Van Vleck J.H. and Hebb M.H. On the Paramagnetic Rotation of Tysonite. // Phys. Rev. -1934. -v.46. -p.17-32.
24. 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, -Т.49. -Вып.4. -С.667-673.

Соколов Алексей Эдуардович

**МАГНИТНЫЙ КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ И ОПТИЧЕСКАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНА Tm^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛЕ
 $TmAl_3(BO_3)_4$**

автореферат диссертации на соискание учёной степени
кандидата физ.-мат. наук.

Подписано в печать 01.11.2010. Заказ № 36
Формат 60?90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 60 экз.
Типография Института физики им.Л.В. Киренского СО РАН

