

# СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОНА $Tm^{3+}$ В КРИСТАЛЛАХ РАЗЛИЧНОЙ СИММЕТРИИ

Александровский А.С.<sup>1</sup>, Валиев У.В.<sup>2</sup>, Gruber J.B.<sup>3</sup>, Малаховский А.В.<sup>1</sup>,  
Жураева Н.И.<sup>2</sup>, Рахимов Ш.А.<sup>2</sup>, Эдельман И.С.<sup>1</sup>, Темеров В.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036, Красноярск*

<sup>2</sup> *Национальный Университет Узбекистана, 700174, Ташкент*

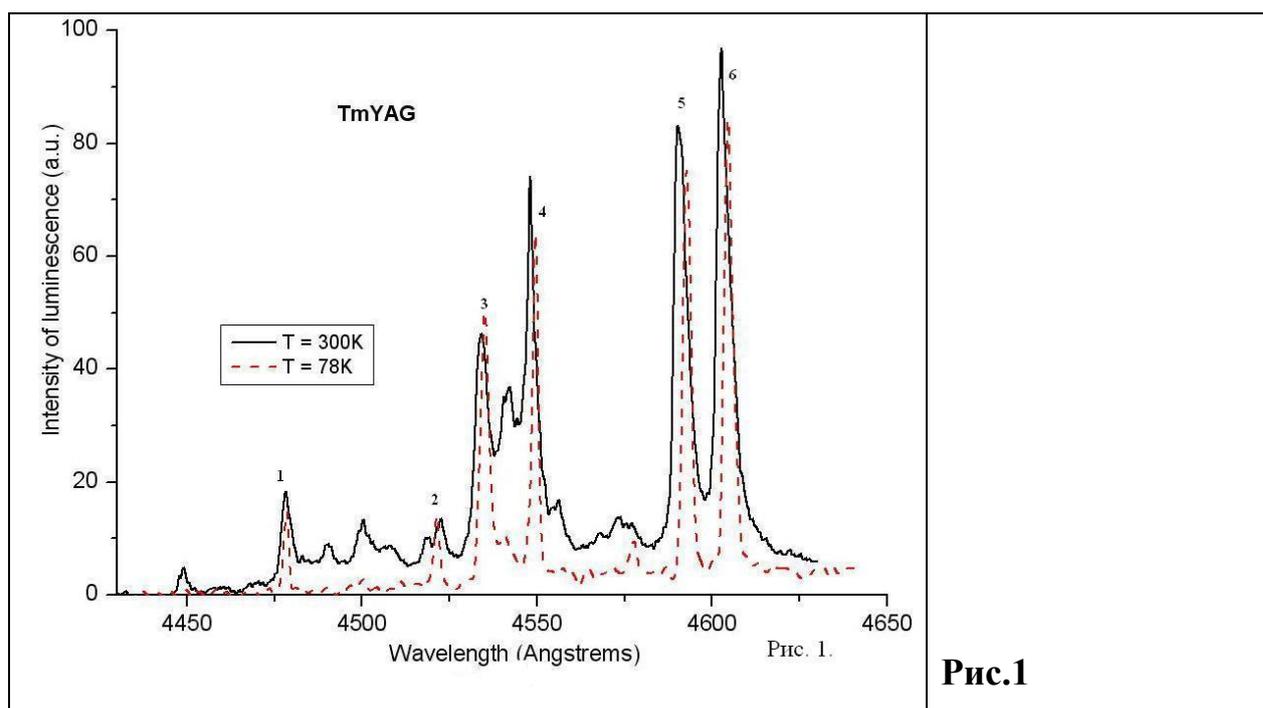
<sup>3</sup> *Department of Physics and Astronomy, UTSA, San Antonio, Texas 78249-0697*

В последние годы резко возрос интерес к алюмоборатам с общей формулой  $RAI_3(BO_3)_4$ , (структура минерала хантита  $CaMg_3(CO_3)_4$  [1]), где R – редкоземельный (РЗ) ион. Эти РЗ-соединения имеют тригональную симметрию и трехвалентные РЗ-ионы занимают только один тип позиций с симметрией  $D_3$ . Ранее, в основном, изучались кристаллы алюмоборатов, допированные РЗ-ионами  $Nd^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ , а также, содержащие эти элементы в стехиометрическом составе [1,2]. В то же время известно, что в других соединениях  $Tm^{3+}$  характеризуется излучательными переходами в областях спектра от ультрафиолетовой до инфракрасной [3]. В этой связи изучение спектров люминесценции  $TmAl_3(BO_3)_4$  и их сравнение с оптическими спектрами других РЗ-соединений (например, РЗ-гранатов, где РЗ-ион находится в кристаллическом окружении ромбической симметрии  $D_2$ ) представляет значительный интерес с практической точки зрения. Кроме того, так как магнитооптика излучательных переходов иона  $Tm^{3+}$  в РЗ-соединениях, ранее вообще, не изучалась, выяснение природы магнитооптической активности излучательных переходов в РЗ-ионах в кристаллических основах различной симметрии важно и с фундаментальной точки зрения.

В предлагаемой работе исследованы спектры люминесценции и степени магнитной циркулярной поляризации люминесценции (МЦПЛ) иона  $Tm^{3+}$  в гранате (в качестве примеси) и, впервые, в стехиометрическом кристалле

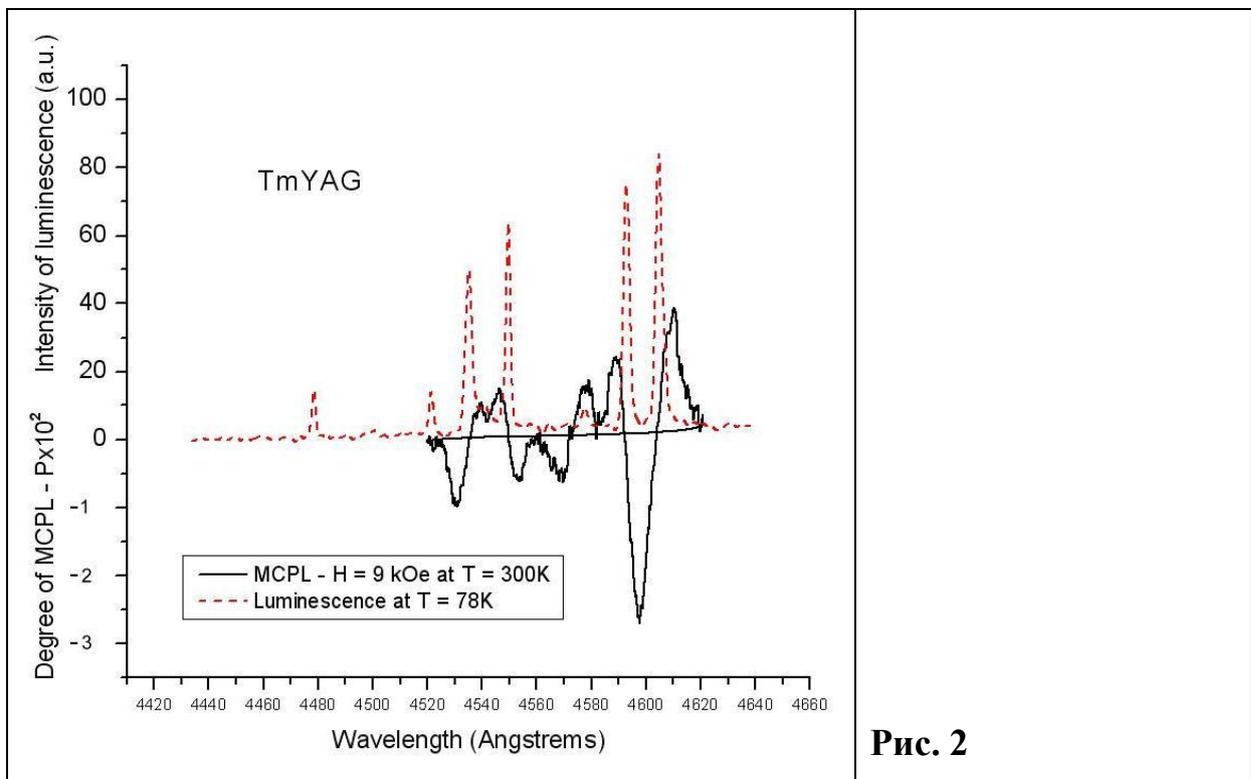
$TmAl_3(BO_3)_4$ . Монокристаллы туллиевого алюмобората  $TmAl_3(BO_3)_4$  и туллий-иттриевого граната -алюмината  $Tm_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  (Tm:YAG) выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава [1]. Для измерений были изготовлены образцы в виде плоскопараллельных полированных пластинок толщиной  $\approx 1,0$  mm, ориентированные перпендикулярно или параллельно кристаллографической оси 3-порядка алюмобората  $TmAl_3(BO_3)_4$ , или же перпендикулярно оси 2-порядка граната TmYAG.

На рис.1 представлены спектры люминесценции TmYAG, записанные при температурах  $T = 78K$  и  $300K$  на излучательном  $f-f$  переходе  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ , реализующемся в ионах  $Tm^{3+}$  в структуре граната - алюмината [3]. Линии - 3 и - 5 представляют собой дублетные линии, разрешаемые лишь при  $T= 78K$ , компоненты которых находятся на расстоянии  $\sim 10$   $cm^{-1}$  друг от друга.



Идентификация оптических переходов, выполненная в согласии с результатами расчетов энергетического спектра иона  $Tm^{3+}$  в структуре граната-алюмината YAG [3] показывает, что линии вторичного свечения -3, -4, -5 и -6 обусловлены излучательными переходами, происходящими из основного состояния возбужденного мультиплета  $^1D_2$  на штарковские уровни мультиплета  $^3F_4$ .

Результаты измерений спектра степени магнитной циркулярной поляризации люминесценции (МЦПЛ) при  $T = 300\text{K}$  в магнитном поле  $H = 9$  кЭ (см. рис.2) показывают, что основное состояние мультиплета  $^1D_2$  представляет собой квазидублет ( $\Gamma_1$ , в  $n\Gamma_3$ ), переходы с которого на штарковские подуровни  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_2$  комбинирующего мультиплета  $^3F_4$  приводят к возникновению особенностей спектра МЦПЛ на линиях излучения -3, -4, 5 и -6, соответственно, в согласии с симметричной идентификацией штарковских подуровней основной конфигурации  $4f^{12}$  иона тулия, выполненной в [3].

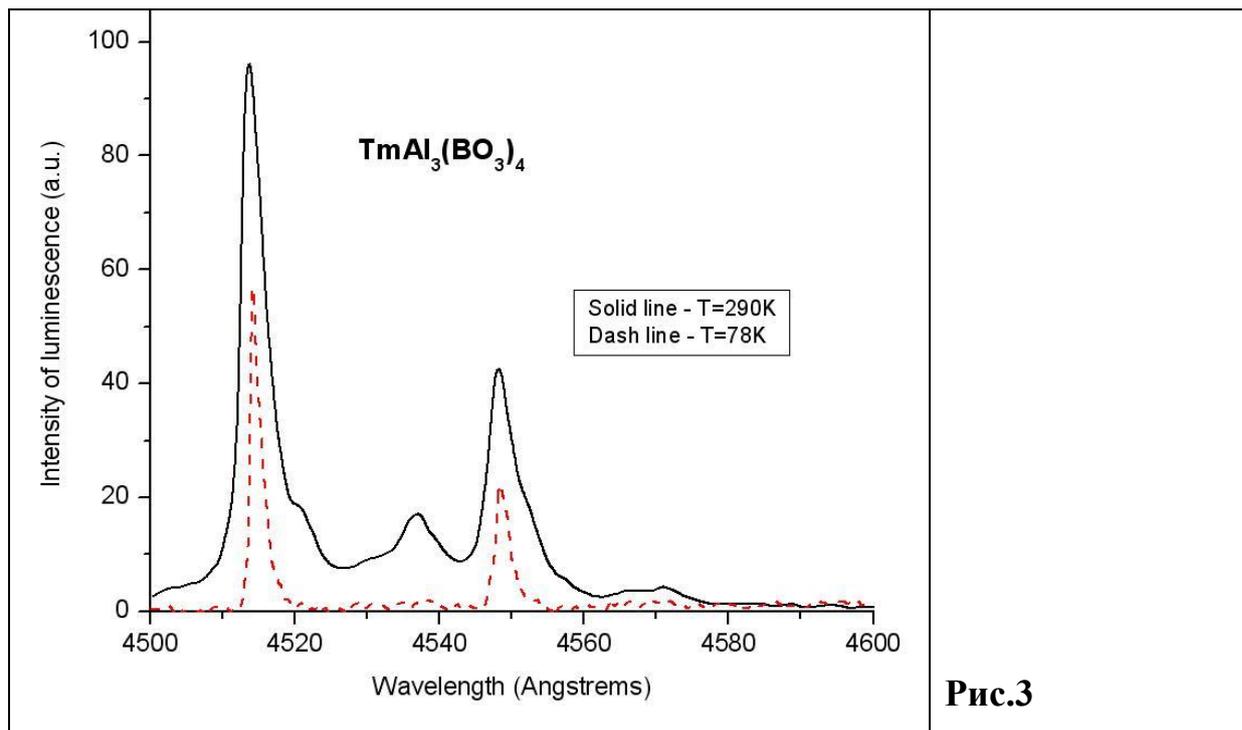


**Рис. 2**

Существенно отметить, что возникновение спектра степени МЦПЛ свидетельствует о том, что в механизме формирования магнитооптических свойств иона  $Tm^{3+}$  в структуре граната основную роль играет механизм Ван-Флекавского «смешивания» состояний РЗ-иона внешним магнитным полем [4], в то время как, вклад зеемановского расщепления, по-видимому, можно не учитывать.

Сопоставление спектров люминесценции иона  $Tm^{3+}$  в кристаллах Tm:YAG и  $TmAl_3(BO_3)_4$ , выполненное при  $T=78\text{K}$ , демонстрирует их

существенные отличия (см.рис.2 и 3).



**Рис.3**

В частности, спектр люминесценции  $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$  занимает значительно более узкую спектральную область по сравнению со спектром люминесценции  $\text{Tm:YAG}$ , что по-видимому, может быть объяснено концентрационным тушением люминесценции РЗ-иона  $\text{Tm}^{3+}$  в структуре бората. Особенно удивительным представляется то, что в кристалле  $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , в отличие от  $\text{Tm:YAG}$ , не наблюдается МЦПЛ, хотя известно, что локальная симметрия окружения иона туллия в алюмоборате выше, чем в гранате. Но в тригональном кристаллическом поле состояния с целочисленным полным моментом (например,  $^1\text{D}_2$ ,  $^3\text{F}_4$  и т.п.) расщепляются на квантовые состояния со степенью вырождения меньше трёх [5]. Такие состояния не обладают магнитным моментом, а, значит, не расщепляются магнитным полем, что и приводит, по-видимому, к отсутствию сигнала МЦПЛ на излучательном переходе  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ .

1. L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, N.A. Stolbovaya. Crystallography Reports, **50**, Suppl. 1, 97 (2005).

2. N.I. Leonyuk, E.V. Koporulina, S.N. Barilo, L.A. Kurnevich, G.L. Bychkov. *J. Cryst.Growth* **191**, 135 (1998).
3. J.B. Gruber, M.E. Hill, R.M. Mackfarlane, C.A. Morrison, G.A. Turner, G.J. Quarles, G.J. Klintz and L. Esterowitz. *Phys. Rev.B* **40**, 9464 (1989).
4. P.J. Stephens. *Advan. Chem. Phys.*, **35**, 197 (1976).
5. А.В. Малаховский, А.Э. Соколов, А.Л. Сухачев, В.Л. Темеров, Н.А. Столбовая, И.С. Эдельман. *ФТТ*, **49**, 32 (2007).