

Поляризованные спектры поглощения и спектроскопические параметры Tm^{3+} в монокристалле $TmAl_3(BO_3)_4$

© А.В. Малаховский, А.Э. Соколов, В.Л. Темеров, Л.Н. Безматерных,
А.Л. Сухачев, В.А. Середкин, С.Л. Гнатченко*, И.С. Качур*, В.Г. Пирятинская*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

* Физико-технический институт низких температур им. Б. Веркина Национальной академии наук Украины,
61103 Харьков, Украина

E-mail: malakha@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 10 декабря 2007 г.)

Монокристаллы $TmAl_3(BO_3)_4$ высокого оптического качества синтезированы из раствора в расплаве. Получены спектры поглощения в σ - и π -поляризациях для переходов $^3H_6 \rightarrow ^3F_4, ^3H_5, ^3H_4, ^3F_3, ^3F_4, ^1G_4, ^1D_2$ иона Tm^{3+} при комнатной температуре. Интенсивности переходов проанализированы в рамках теории Джадда–Офельта, обобщенной на случай анизотропных кристаллов, и получены следующие параметры: $\Omega_2 = 6.14 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 3.09 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ и $\Omega_6 = 2.04 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. Рассчитаны времена жизни и коэффициенты ветвления для всех возможных переходов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 07-02-704), Комплексной интеграционной программой СО РАН (проект № 3.7). А.Л. Сухачев благодарит Фонд содействия развитию отечественной науки.

PACS: 78.20.-e, 78.40.Na

1. Введение

В последние годы большое внимание уделяется соединениям (кристаллам и стеклам), активированным ионами Tm^{3+} [1,2], в связи с широким спектральным диапазоном, в котором наблюдается излучение этого иона [3]. Так, в [4,5] была получена лазерная генерация на $f-f$ -переходах иона Tm^{3+} в кристаллах YAG и YAlO₃ в области 2 и 2.3 μm . Переход $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ вблизи 1.9 μm используется в медицине и в системах дистанционного зондирования [6]. Up -конверсионный процесс на переходе $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ в ионе Tm^{3+} наблюдался в YScAG на длине волны 450 nm [7]. Переход $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ иона Tm^{3+} YVO₄ и Y₂O₃ около 800 nm оказался перспективным для накачки коммерческого GaAlAs-лазера [8]. Для миниатюрных твердотельных лазеров необходимы среды с большой концентрацией активных редкоземельных (РЗ) ионов. Кристаллы РЗ-алюмоборатов со структурой хантита, характеризующиеся однопозиционным распределением катионов, идеально подходят для этих целей, так как эта структура позволяет вводить РЗ-ионы, включая Tm^{3+} , в высоких концентрациях вплоть до стехиометрического состава.

В [9] мы представили спектры поглощения для всех доступных для наблюдения $f-f$ -переходов в монокристаллах $TmAl_3(BO_3)_4$ в широком температурном интервале. Однако спектры поглощения позволяют найти вероятности переходов только в основное состояние. Для оценки вероятности всех $f-f$ -переходов и коэффициентов ветвления принято использовать теорию Джадда–Офельта. Такая оценка была сделана для кристаллов $TmAl_3(BO_3)_4$ в [10] на основе анализа неполяризованных спектров, что существенно снижает достоверность

результатов обработки с помощью этой теории. Кроме того, полоса сильного поглощения кристаллов, синтезированных в [10], начинается при энергии 25 000 cm^{-1} в отличие от 35 000 cm^{-1} в наших образцах, что свидетельствует о более низком качестве первых. Вследствие этого в [10] переход в состояние 1D_2 с трудом наблюдался на фоне края сильного поглощения, и это также могло повлиять на результаты обработки в [10]. Все перечисленное вынудило нас предпринять новое исследование спектроскопических параметров кристалла $TmAl_3(BO_3)_4$ на базе теории Джадда–Офельта.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Монокристаллы $TmAl_3(BO_3)_4$ выращивались из раствора–расплава (подробности см. в [11,12]). Постоянные решетки выращенных кристаллов, определенные с помощью рентгеновской дифракции, составляли $a = 9.280(1)$ и $c = 7.211(1)$ Å. Для измерений были изготовлены образцы в виде плоскопараллельных полированных пластинок, ориентированных перпендикулярно или параллельно кристаллографической оси третьего порядка.

При комнатной температуре кристаллы имеют тригональную симметрию с пространственной группой $R32$ (No. 155 of the International Tables for X-Ray Crystallography). Элементарная ячейка содержит три формульные единицы ($Z = 3$). Трехвалентные РЗ-ионы занимают только один тип позиций с симметрией D_3 , что существенно облегчает интерпретацию спектральной информации. РЗ-ионы располагаются в центре тригональной призмы, образованной шестью кристаллогра-

фическими эквивалентными ионами кислорода. Каждый ион кислорода из окружения РЗ-иона принадлежит своей боратной группе. Треугольники, образованные ионами кислорода в соседних базовых плоскостях, не накладываются друг на друга, а закручены на некоторый угол. Из-за этого искажения D_{3h} -симметрия идеальной призмы понижается до D_3 [13].

На рис. 1–3 представлены спектры поглощения (десятичный коэффициент поглощения) семи $f-f$ -полос, измеренные при комнатной температуре в диапазоне от 5000 до 35000 cm^{-1} , где начинается сильное поглощение. Мы использовали приняты в последние годы идентификацию состояний иона Tm^{3+} [14]. Она отличается от предложенной первоначально [15] взаимным расположением состояний 3F_4 и 3H_4 , что связано с сильным перемешиванием этих состояний спин-орбитальным взаимодействием. Краткое обозначение переходов заимствовано из [16]. Спектры поглощения были измерены при распространении света нормально оси C_3 кристалла для направлений вектора \mathbf{E} световой волны, параллельного (π -спектр) и перпендикулярного (σ -спектр) оси C_3 кристалла, а также при распространении света вдоль оси C_3 (α -спектр). Спектральное разрешение составляло $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$.

Спектры, измеренные в σ - и α -поляризациях, совпадают, что характерно для электродипольного поглощения. Наблюдается существенное различие формы и интегральной интенсивности π - и σ -спектров, т.е. дихроизм (рис. 1–3 и табл. 1). В частности, интенсивности σ -спектров превосходят интенсивности π -спектров от 2.5 до 3.8 раз. Пиковые значения поперечных сечений σ -поглощения $K_1 = K/N_0$, где K — коэффициент поглощения (cm^{-1}), N_0 — концентрация ионов Tm^{3+} в кубическом сантиметре, наблюдаются на длинах волн: 1810 nm ($K_1 = 0.37 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$), 1217 nm ($K_1 = 0.89 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$), 808 nm ($K_1 = 0.73 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$), 690 nm ($K_1 = 0.83 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$), 669 nm ($K_1 = 0.08 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$), 480 nm ($K_1 = 0.09 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$), 358 nm ($K_1 = 0.37 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$).

Для того чтобы переход был разрешен, представление оператора перехода $\Gamma_i = \Gamma_i \Gamma_f$, где Γ_i и Γ_f — представления исходного и конечного состояний соответственно, должно содержать представление электрического дипольного момента. В частности, в группе D_3 это представление A_2 для π -поляризации и представление E для σ -поляризации [17,18]. Ранее [9,19] при анализе симметрии переходов мы пользовались таблицами [20]. Однако оказалось, что в них содержатся неточности, которые привели нас к предположению о наличии искажения местной симметрии иона туллия до симметрии C_3 уже при комнатной температуре [9,19]. Таблицы, приведенные в [17,18], не позволяют сделать такое предположение. Согласно этим таблицам, в отличие от [20] электродипольные переходы в симметрии D_3 разрешены в любой поляризации, как и в симметрии C_3 . Тем не менее количество линий поглощения, наблюдаемых при гелиевых температурах, и их поляризационные свойства

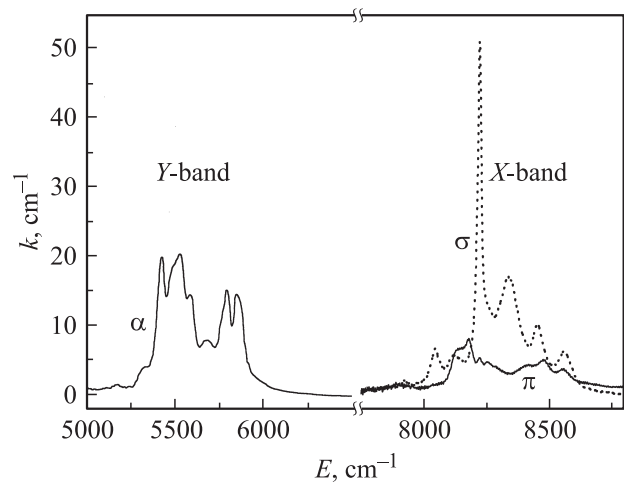


Рис. 1. Спектры поглощения в α -поляризации для перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ (Y-полоса) и в π - и σ -поляризациях для перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ (X-полоса).

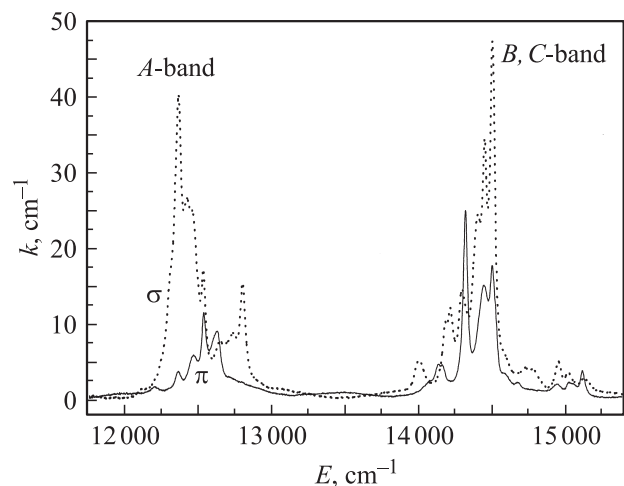


Рис. 2. Спектры поглощения в π - и σ -поляризациях для переходов ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$, $\rightarrow {}^3F_3$, $\rightarrow {}^3F_2$ (A-, B-, C-полосы соответственно).

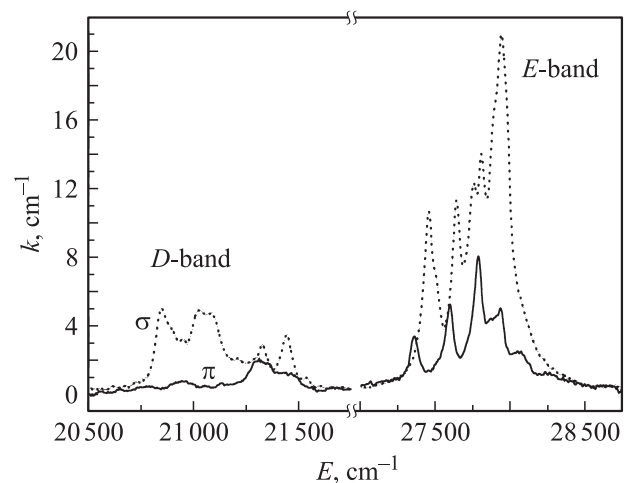


Рис. 3. Спектры поглощения в π - и σ -поляризациях для переходов ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$, $\rightarrow {}^1D_2$ (D-, E-полосы соответственно).

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

Переход	Возбужденное состояние	Γ_2^2	Γ_4^2	Γ_6^2	k_{av}, cm^{-1}	$I, \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$		$f, 10^{-7}$	$s_{if}, 10^{-20} \text{cm}^2$	
						π	σ		Эксперимент	Расчет
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

свидетельствуют о понижении локальной симметрии до C_1 при снижении температуры [9,19].

В теории Джадда–Офельта сила $f-f$ -перехода в ионе в кристаллическом поле (КП) описывается равенством [21–23]:

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

Здесь $s_{IF} = \frac{1}{\varrho^2} \sum_{if} |\mathbf{D}_{if}|^2$, $i \in I$, $f \in F$, $\Gamma_{\lambda}^2 = \langle I || U^{(\lambda)} || F \rangle^2$ — коэффициенты, вычисляемые теоретически. Множества состояний I и F — это J -мультиплеты. Индекс λ имеет три значения для $f-f$ -переходов: 2, 4 и 6. Таким образом, достаточно найти экспериментально силы любых трех переходов, чтобы определить три параметра Ω_{λ} и вычислить силы всех остальных переходов. Обсуждаемые переходы запрещены в свободном ионе Tm^{3+} в электродипольном приближении не только по четности, но большинство из них также и по правилу отбора для полного момента $\Delta J = 0, \pm 1$. Согласно теории Джадда–Офельта [23], когда переходы разрешены по четности благодаря нечетным компонентам КП, возможны переходы с $\Delta J \leq \lambda$, где $\lambda = 2, 4, 6$ для $f-f$ -переходов. Таким образом, все $f-f$ -переходы в Tm^{3+} разрешены в этом приближении. Сила перехода связана с силой осциллятора соотношением [24]

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

где g_I — степень вырождения основного состояния, k_{IF} — среднее волновое число полосы поглощения.

Формулы (1) и (2) описывают свойства атома в локальном электромагнитном поле. Влияние электрической поляризации среды проявляется, когда мы определяем силу осциллятора и силу перехода из экспериментального спектра поглощения. В экспериментах измеряется натуральный или десятичный коэффициент поглощения

$$K^{(e)} = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I} \quad \text{или} \quad K^{(10)} = \frac{1}{d} \lg \frac{I_0}{I}. \quad (3)$$

Здесь I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего потоков, соответственно. Плоская волна записывается

следующим образом:

$$E = E_0 \exp \left(i \frac{\omega}{c} nx - i\omega t \right), \quad (4)$$

где $n = n' + in''$ — комплексный показатель преломления, связанный с диэлектрической проницаемостью соотношением $n = \sqrt{\epsilon}$, если принимать во внимание только электродипольное взаимодействие. Тогда из определения диэлектрической проницаемости

$$\epsilon = 1 + 4\pi\alpha, \quad (5)$$

где α — поляризуемость единицы объема вещества, можно найти, что

$$n'' = 2\pi\alpha''/n'. \quad (6)$$

Из (3), (4) и (6), принимая во внимание, что $I \sim E^2$, находим

$$K^{(e)} = \frac{4\pi\omega}{c} \frac{\alpha''}{n'}. \quad (7)$$

Согласно определению, электрический дипольный момент единицы объема равен

$$\begin{aligned} P &= \alpha E = N\alpha_1 E_{loc} = N\alpha_1 (E + L_1 P) \\ &= N\alpha_1 E (1 + L_1 \alpha). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь α_1 — поляризуемость атома в локальном поле, N — количество активных атомов в единице объема, $E_{loc} = E + L_1 P$ — локальное электрическое поле, действующее на атом, L_1 — фактор Лоренца. Выразим α через ϵ из (5) и подставим в правую часть (8)

$$\alpha = \alpha_1 N \left[1 + L_1 \frac{(\epsilon - 1)}{4\pi} \right] \equiv LN\alpha_1, \quad (9)$$

где L — поправка Лоренца. Для кубического окружения $L_1 = 4\pi/3$ [25]. Тогда $L = (\epsilon + 2)/3$. Если переход не сильный, т.е. $\epsilon'' \ll \epsilon'$ в резонансной области, то соответственно ϵ' в этой области обязано другим переходам. Тогда можно положить $\epsilon \approx \epsilon'$, но величины α и α_1 , наоборот, должны относиться только к рассматриваемому переходу. В этом случае из (9) и (7) можно получить

$$K^{(e)} = 4\pi\omega LN\alpha_1''/cn', \quad n' \approx \sqrt{\epsilon'}. \quad (10)$$

Из квантовой теории известно [24], что поляризуемость атома в локальном поле равна

$$\alpha_1 = \frac{2e^2}{\hbar} \omega_{if} s_{if} \varphi(\omega) = \frac{e^2}{m} f_{if} \varphi(\omega). \quad (11)$$

Здесь $\varphi(\omega) = \varphi'(\omega) + i\varphi''(\omega)$ — дисперсионная функция для действительной и мнимой частей поляризуемости, полученная в классической электронной теории. Эта теория дает

$$\varphi''(\omega) = \gamma\omega / \left[(\omega_{if}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2 \right]. \quad (12)$$

Здесь γ приблизительно равно (при $\gamma^2 \ll \omega_{if}^2$) ширине резонансной кривой $\varphi''(\omega)$ на половине высоты. В соответствии с (11) и (12) в максимуме поглощения ($\omega = \omega_{if}$) $\alpha''_{1\max} = \frac{e^2}{m\gamma\omega_{if}} f_{if}$. Тогда с помощью (10) находим

$$f_{if} = \frac{mc n'}{4\pi e^2 L N} \gamma K_{\max}^{(e)} = \frac{mc}{4\pi e^2 N} \frac{3n'}{(n')^2 + 2} I_{if}, \quad (13)$$

где $I_{if} = \gamma K_{\max}^{(e)} \approx \int K^{(e)}(\omega) d\omega$. Заменяем натуральный коэффициент поглощения на десятичный, коэффициент поглощения на молярную экстинкцию и частоту на волновое число: $\omega = 2\pi kc$. Тогда получим

$$\begin{aligned} f_{if} &= 10^3 \ln 10 \frac{mc^2}{2e^2 N_A} \frac{3n'}{(n')^2 + 2} I_{if} \\ &= 6.78 \cdot 10^{-9} \frac{3n'}{(n')^2 + 2} I_{if}. \end{aligned} \quad (14)$$

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). В литературе в формуле (14) чаще всего используется (без обоснования) численный коэффициент, в $\pi/2$ раз меньший: $4.318 \cdot 10^{-9}$ [26]. Чтобы не нарушать единообразия результатов, мы тоже будем пользоваться таким коэффициентом.

Формулы (1), (2), (11), (13) и (14) относятся к изотропной ситуации, поэтому мы усреднили интенсивности переходов по поляризациям: $I = (2I_\sigma + I_\pi)/3$. С помощью данных [1,27] можно найти, что как дву-преломление, так и изменение показателя преломления кристаллов типа $Al_3(BO_3)_4$ во всем изученном спектральном диапазоне не превосходит 4% и потому может считаться постоянным и равным средней величине порядка 1.75. В таком случае поправка в (14), обусловленная электрической поляризацией среды, близка к единице, и мы не будем ее учитывать. Результаты расчета сил осцилляторов и сил переходов представлены в табл. 1. При вычислении сил переходов в качестве величин k_{IF} в формуле (2) использовались волновые числа приблизительно середины соответствующих полос поглощения.

Расщепление основного состояния иона Tm^{3+} в КП кристалла $TmAl_3(BO_3)_4$ составляет $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$ [9]. Это

обстоятельство делает применение теории Джадда–Офельта нестрогим. В самом деле, один из основных постулатов теории — одинаковая заселенность всех компонент расщепления основного состояния в КП — не выполняется. Тем не менее теория Джадда–Офельта применяется как для стекол [14], где расщепление маскируется пространственной неоднородностью КП, так и для кристаллов [28]. Параметры Γ_λ^2 в (1) для Tm^{3+} представлены в нескольких работах, например в [14,28–30]. Мы использовали данные [14] (табл. 1). Параметры Ω_λ были рассчитаны методом наименьших квадратов с использованием двух наборов переходов: (X, A, B, C, D, E) и тот же набор без C -полосы. Наименьшие средние квадратичные отклонения экспериментальных сил переходов (кроме C -полосы) от вычисленных по формуле (1) оказались при использовании параметров Ω_λ , полученных с помощью второго набора переходов: $\Omega_2 = 6.14 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 3.09 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 2.04 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. Ни при каком варианте расчета интенсивность перехода $C(^3H_6 \rightarrow ^3F_2)$ не соответствует модели Джадда–Офельта, несмотря на то что этот переход, казалось бы, непосредственно дает величину параметра $\Omega_6 = 0.68 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ($\Gamma_2 = \Gamma_4 = 0$). Если взять эту величину Ω_6 и находить величины Ω_2 и Ω_4 с помощью остальных переходов, кроме C , то полученное приближение будет значительно хуже упомянутых выше.

Кроме принципиальных предположений, лежащих в основе теории Джадда–Офельта, есть и другие обстоятельства, уменьшающие точность применения этой теории. Волновые числа k_{IF} в (2) являются довольно приблизительными и неопределенными величинами для широких полос поглощения, и они неодинаковы для поглощения и излучения, так как адиабатические потенциалы различны в различных электронных состояниях. Важно также, что равновесная конфигурация атомов может быть различной в различных электронных состояниях, т. е. КП, модифицирующее электронные волновые функции, также может быть различно. Это наиболее существенно для запрещенных по четности электронных переходов, так как они разрешаются малыми нечетными искажениями КП. Кроме того, в возбужденном состоянии благодаря большому времени жизни система может релаксировать к новой равновесной конфигурации. В результате матричные элементы электрического дипольного момента могут зависеть от направления перехода — вверх или вниз. Таким образом, изменение атомной конфигурации в процессе электронного перехода может быть одной из причин того, что некоторые переходы не следуют теории Джадда–Офельта.

Переходы в Tm^{3+} были исследованы в большом количестве кристаллов, стекол и растворов (см., например, [1–3,14,31–34]). Интенсивности $f-f$ -переходов и соответственно параметры Ω_λ демонстрируют огромное разнообразие величин. Корреляция интенсивности $f-f$ -переходов и параметров Ω_λ со структурой окружения

Таблица 2. Среднее волновое число перехода k_{av} , сила перехода s_{if} , вероятность перехода A , коэффициент ветвления β , время жизни возбужденного состояния τ

Переход	Начальный уровень	Конечный уровень	k_{av}, cm^{-1}	$s_{if}, 10^{-20} cm^2$	A, s^{-1}	β	τ, ms
E	1D_2	1G_4	6650	1.7	126	0.006	0.05
		3F_2	12800	1.35	716	0.036	
		3F_3	13400	1.23	747	0.038	
		3H_4	15300	1.22	1104	0.056	
		3H_5	19500	0.039	73.5	0.004	
		3F_4	22200	3.9	10790	0.543	
		3H_6	27800	1.16	6310	0.329	
D	1G_4	3F_2	6150	0.33	10.8	0.007	0.69
		3F_3	6750	0.87	38.5	0.026	
		3H_4	8650	1.71	156	0.107	
		3H_5	12850	1.50	450	0.308	
		3F_4	15550	0.214	113	0.078	
		3H_6	21150	0.517	688	0.475	
B	3F_3	3H_4	1900	2.21	2.73	0.002	0.59
		3H_5	6100	4.93	203	0.12	
		3F_4	8800	0.359	43.8	0.026	
		3H_6	14400	2.69	1450	0.856	
A	3H_4	3H_5	4200	1.57	16.4	0.019	1.16
		3F_4	6900	1.62	74.7	0.087	
		3H_6	12500	2.81	772	0.895	
X	3H_5	3F_4	2700	1.075	2.43	0.014	5.6
		3H_6	8300	2.67	177	0.990	
Y	3F_4	3H_6	5600	6.26	154	1	6.46

PЗ-иона в настоящее время не установлена. Поэтому предсказание свойств $f-f$ -переходов на основании структуры вещества невозможно, и спектроскопические свойства каждого нового вещества должны исследоваться экспериментально. Полученные в настоящей работе параметры Ω_λ для кристалла $TmAl_3(BO_3)_4$ очень близки к параметрам Ω_λ туллиевого ацетата в растворе [33], довольно близки к параметрам разбавленного кристалла $GdAl_3(BO_3)_4:Tm^{3+}$ [1] и, как мы и ожидали, существенно отличаются от параметров номинально идентичного кристалла, полученных в [10].

Возможность генерации стимулированного излучения для определенного канала излучения характеризуется межмультиплетным коэффициентом ветвления люминесценции

$$\beta_{IF} = \frac{A_{IF}}{\sum_F A_{IF}}, \quad (15)$$

где

$$A_{IF} = \frac{64\pi^4 e^2 k_{IF}^3 n(k_{IF})}{3hg_I} s_{IF} \quad (16)$$

— это вероятность спонтанного дипольного перехода между вырожденными уровнями в конденсированном веществе [35,36], g_I — степень вырождения исходного уровня, $n(k_{IF})$ — показатель преломления на частоте перехода, принятый равным 1.75 в соответствии со сказанным ранее. Спектры поглощения позволяют

определить вероятности спонтанных переходов только в основное состояние. Теория Джадда–Офельта дает возможность оценить теоретически вероятности всех $f-f$ -переходов и соответственно коэффициенты ветвления. Вычисленные силы переходов, вероятности спонтанного излучения, коэффициенты ветвления и времена жизни возбужденных состояний $\tau_I = 1/\sum_F A_{IF}$ представлены в

табл. 2. Переходы из состояния 3F_2 опущены, так как C-переход не укладывается в модель Джадда–Офельта. Переходы в состояние 3F_2 вносят незначительный вклад во времена жизни и коэффициенты ветвления переходов со всех других переходов (табл. 2). Из (15), (16) и (1) очевидно, что коэффициенты ветвления зависят от соотношения параметров Джадда–Офельта, а не от их абсолютной величины и, следовательно, от соотношения интенсивностей переходов. Поэтому любые неопределенности в измерении абсолютных величин интенсивности переходов не влияют на величины коэффициентов ветвления.

3. Заключение

Монокристаллы $TmAl_3(BO_3)_4$ высокого оптического качества синтезированы из раствора в расплаве. Измерены спектры $f-f$ -поглощения $TmAl_3(BO_3)_4$ в σ - и π -поляризациях в интервале $5000-35000 cm^{-1}$

при комнатной температуре. Интенсивности переходов проанализированы в рамках теории Джадда-Офельта, обобщенной на случай анизотропных кристаллов, и получены следующие параметры: $\Omega_2 = 6.14 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 3.09 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 2.04 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. Вычислены силы всех возможных переходов, вероятности спонтанного излучения, коэффициенты ветвления и времена жизни возбужденных состояний. Коэффициенты ветвления велики не только для низколежащих уровней, что важно для лазерной генерации в видимой и ультрафиолетовой области. Большие коэффициенты ветвления для переходов $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ и $^3F_2 \rightarrow ^3F_4$ свидетельствуют о возможности *иp*-конверсионных процессов с участием этих переходов.

Список литературы

- [1] G.H. Jia, C.Y. Tua, J.F. Li, Z.J. Zhu, Z.Y. You, Y. Wang, B.C. Wu. *J. Appl. Phys.* **96**, 6262 (2004).
- [2] X. Chen, Z. Luo. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 7981 (1997).
- [3] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, I. Sokolska, G. Dominiak-Dzik, J. Zawadzka, M. Berkowski, J. Fink-Finowicki, M. Baba. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **68**, 199 (1999).
- [4] J.A. Caird, L.J. DeShazer, J. Nella. *IEEE J. Quant. Electron.* **QE-11**, 874 (1975).
- [5] L.F. Johnson, J.E. Geusic, L.G. Van Uitert. *Appl. Phys. Lett.* **7**, 127 (1965).
- [6] T.S. Kubo, T.J. Kame. *IEEE J. Quant. Electron.* **28**, 1033 (1992).
- [7] J.B. Gruber, M.D. Seltzer, M.E. Hills, S.B. Stevens, C.A. Morrison. *J. Appl. Phys.* **73**, 1929 (1993).
- [8] F.S. Ermeneux, C. Goutaudier, R. Moncorge, M.T. Cohen-Adad, M. Bettinelli, E. Cavalli. *Opt. Mater.* **8**, 83 (1997).
- [9] A.V. Malakhovskii, I.S. Edelman, A.E. Sokolov, V.L. Tимеров, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya. *J. Alloys Comp.*, in press.
- [10] Guohua Jia, Chaoyang Tu, Jianfu Li, Zhenyu You, Zhaojie Zhu, Baichang Wu. *Inorg. Chem.* **45**, 9326 (2006).
- [11] L.N. Bezmaternykh, V.L. Tимеров, I.A. Gudim, N.A. Stolbova. *Cryst. Rep.* **50**, *Suppl. 1*, 97 (2005).
- [12] А.В. Малаховский, А.Э. Соколов, А.Л. Сухачёв, В.Л. Тимеров, Н.А. Столбовая, И.С. Эдельман. *ФТТ* **49**, 34 (2007).
- [13] I. Couwenberg, K. Binnemans, H. De Leebeeck, C. Gorller-Walrand. *J. Alloys Comp.* **274**, 157 (1998).
- [14] N. Spector, R. Reisfeld, L. Boehm. *Chem. Phys. Lett.* **49**, 49 (1977).
- [15] J.B. Gruber, J.G. Conway. *J. Chem. Phys.* **32**, 1178 (1960).
- [16] J.B. Gruber, W.F. Krupke, J.M. Poindexter. *J. Chem. Phys.* **41**, 3363 (1964).
- [17] И.Г. Каплан. Симметрия многоэлектронных систем. Наука, М. (1969). 407 с.
- [18] А. Пуле, Ж.-П. Матье. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. Мир, М. (1973). 437 с.
- [19] A.V. Malakhovskii, I.S. Edelman, A.E. Sokolov, V.L. Tимеров, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya. *Phys. Lett. A* **371**, 254 (2007).
- [20] G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, H. Statz. *Properties of the thirty two point groups*. MIT Press, Cambridge MA (1963).
- [21] B.R. Judd. *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- [22] G.S. Ofelt. *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [23] R.D. Peacock. *Structure and bonding* **22**, 83 (1975).
- [24] И.И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. Наука, М. (1977). 319 с.
- [25] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 791 с.
- [26] J. Hormadaly, R. Reisfeld. *J. Non-Cryst. Sol.* **30**, 337 (1979).
- [27] B. Lu, J. Wang, H. Pan, M. Jiang. *J. Appl. Phys.* **66**, 6052 (1989).
- [28] W.F. Krupke, J.P. Gruber. *Phys. Rev.* **139** A, A 2008 (1965).
- [29] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak. *J. Chem. Phys.* **49**, 4424 (1968).
- [30] W.F. Krupke. *Phys. Rev.* **145**, 325 (1966).
- [31] M.J. Weber. *Phys. Rev. B* **8**, 47 (1973).
- [32] K. Ohta, H. Saito, M. Obara. *J. Appl. Phys.* **73**, 3149 (1993).
- [33] A. Mondry, K. Bukietynska. *Mol. Phys.* **101**, 923 (2003).
- [34] F. Guell, J. Gavalda, R. Sole, M. Aguilo, F. Diaz, M. Galan, J. Masons. *J. Appl. Phys.* **95**, 919 (2004).
- [35] В.Л. Гинзбург. Теоретическая физика и астрофизика. Наука, М. (1975). 415 с.
- [36] Л.К. Аминов, А.А. Каминский, Б.З. Малкин. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. Наука, М. (1986). С. 84.