

Магнитный круговой дихроизм и оптическое поглощение в $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$

© А.В. Малаховский, А.Э. Соколов, А.Л. Сухачев, В.Л. Темеров, Н.А. Столбовая, И.С. Эдельман

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

E-mail: ise@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 7 февраля 2006 г.)

Впервые исследованы поляризованные спектры поглощения и магнитного кругового дихроизма (МКД) в области электронных переходов ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$, $\rightarrow {}^3F_3$, $\rightarrow {}^3F_2$ в ионе Tm^{3+} в монокристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Качественно объяснена структура спектров. Показано, что при формировании МКД перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ преобладает вклад расщепления основного состояния, а при формировании МКД перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$ — возбужденного состояния в тригональном кристаллическом поле.

PACS: 78.20.-e, 78.40.Na, 75.50.Ee

1. Введение

Кристаллы, активированные редкоземельными (РЗ) ионами или включающие РЗ ионы в стехиометрический состав, привлекают большое внимание вследствие их широчайших применений, в том числе в качестве лазерных сред. Основные процессы, приводящие к излучению в той или иной области спектра, к настоящему времени известны. Однако спектроскопические свойства РЗ ионов в кристаллической матрице и характеристики люминесценции сильно зависят от структуры матрицы, т.е. от кристаллического окружения РЗ ионов и их концентрации в кристалле. Поэтому до сих пор не представляется возможным предсказать с приемлемой точностью весь набор оптических свойств того или иного конкретного материала, и в каждом случае требуется экспериментальное исследование вновь синтезированного кристалла. В последние годы резко возрос интерес к алюмоборатам с общей формулой $R\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (структура минерала хантита $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ [1]), где R — редкоземельный элемент. Кристаллы имеют тригональную симметрию с пространственной группой $R32$ (№ 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 . Они располагаются в центре тригональной призмы из шести кристаллографически эквивалентных ионов 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 .

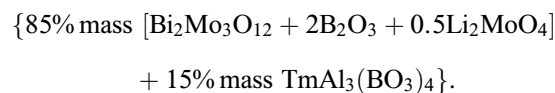
В основном изучались кристаллы, допированные Nd, Gd, Tb, Yb, а также содержащие эти элементы в стехиометрическом составе [2–6]. В то же время известно, что в других соединениях Tm^{3+} характеризуется излучательными переходами в областях спектра от ультрафиолетовой до инфракрасной [7–15]. В этой связи

изучение оптических спектров $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ представляет значительный интерес. Магнитооптические свойства иона Tm^{3+} ранее вообще не изучались. В то же время выяснение природы магнитооптической активности различных электронных переходов в РЗ ионах важно с фундаментальной точки зрения.

Цель настоящей работы — изучение спектров поглощения и магнитного кругового дихроизма Tm^{3+} в синтезированном монокристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и интерпретация полученных спектров.

2. Синтез образцов

Монокристаллы $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ выращивались из раствора-расплава на основе тримоллибдата висмута и молибдата лития, использованных ранее для получения кристаллов-гранатов, допированных РЗ ионами $(\text{Tb,Er})_x\text{Fe}_{3-x}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [16]:



Температура насыщения раствора-расплава $T_{\text{sat}} \approx 1000^\circ\text{C}$. Наклон ее концентрационной зависимости $dT_{\text{sat}}/dn \approx 15^\circ\text{C}/\% \text{ mass}$. Ширина метастабильной зоны около 20°C . Раствор-расплав общей массой 1 kg готовился в платиновом цилиндрическом тигле ($D = 100 \text{ mm}$, $H = 90 \text{ mm}$). На стадиях наплавления и гомогенизации ограничивались температурами $T = 1050\text{--}1100^\circ\text{C}$. Температура насыщения определялась с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$ с помощью пробных кристаллов, которые предварительно получали в режиме спонтанного зарождения.

Выращивание проводили групповым методом. На кольцевом кристаллодержателе было закреплено 11 затравок размером $\approx 1 \text{ mm}^3$. Начальное переохлаждение составляло 10°C , что соответствовало середине метастабильной зоны. Далее температура раствора-расплава снижалась по программе с нарастающим темпом $1\text{--}3^\circ\text{C}/\text{day}$. Скорость роста кристаллов не превышала $0.5 \text{ mm}/\text{day}$. Вращение кристаллодержателя —

реверсивное с периодом 1 min. После завершения процесса роста кристаллодержатель приподнимался над раствором-расплавом и печь остывала до комнатной температуры с выключенным питанием. В температурном интервале кристаллизации 17°C получены кристаллы размером 6–10 mm и общей массой 15 g. Постоянные решетки синтезированных 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 толщиной ≈ 0.15 mm, ориентированных перпендикулярно или параллельно кристаллографической оси 3-го порядка.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры поглощения были записаны при комнатной температуре в области $12\,000$ – $16\,000$ cm^{-1} при распространении света вдоль оси C_3 (α спектр) и нормально плоскости, в которой лежит ось C_3 , для направления вектора \mathbf{E} световой волны, параллельного (π -спектр) и перпендикулярного (σ -спектр) оси C_3 кристалла. Спектральное разрешение составляло ~ 10 cm^{-1} . В качестве поляризатора использовалась призма Аренса. Спектр магнитного кругового дихроизма (МКД) записывался при распространении света вдоль оси C_3 кристалла. Магнитное поле составляло 2.5 kOe. МКД измерялся методом модуляции поляризации света с помощью пьезомодулятора. Точность измерения МКД составляла 10^{-4} , спектральное разрешение ~ 50 cm^{-1} .

Спектры поглощения в поляризациях π и σ представлены на рис. 1 для перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ и на рис. 2 для переходов ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$ и ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2$. Спектры поглощения в поляризациях σ и α совпадают, что свидетельствует об электродипольном характере поглощения. Спектры поглощения разложены на компоненты гауссовой формы. Параметры наиболее интенсивных линий поглощения приведены в таблице. Обозначения компонент расщепления A_1 – A_{10} для первой из перечисленных полос, B_1 – B_9 для второй и C_1 – C_3 для третьей полосы введены для удобства обсуждения. Наблюдается существенное различие интегральной интенсивности полос, распределения интенсивности по компонентам в спектрах π и σ , а также различие самих спектров π и σ , т.е. дихроизм (рис. 1, 2). Некоторые линии наблюдаются только в π -или только в σ -поляризации. Все обсуждаемые переходы запрещены в электродипольном приближении в свободном ионе не только по четности, но и по полному моменту в соответствии с правилом отбора: $\Delta J = 0 \pm 1$ и запрещены тем в большей степени, чем меньше полный момент возбужденного состояния. В таком же приблизительно порядке уменьшается и интегральная интенсивность переходов (см. таблицу). В соответствии с теорией Джадда–Офельта при разрешении переходов по четности за счет нечетной составляющей кристаллического поля возможны переходы с $\Delta J \leq \lambda$, где $\lambda = 2, 4, 6$ для f – f -переходов.

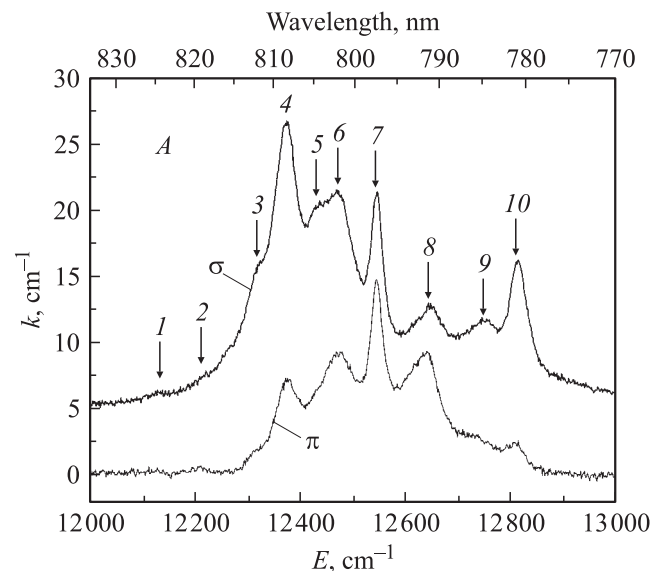


Рис. 1. Спектры поглощения в поляризациях π и σ для перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ (A-полоса).

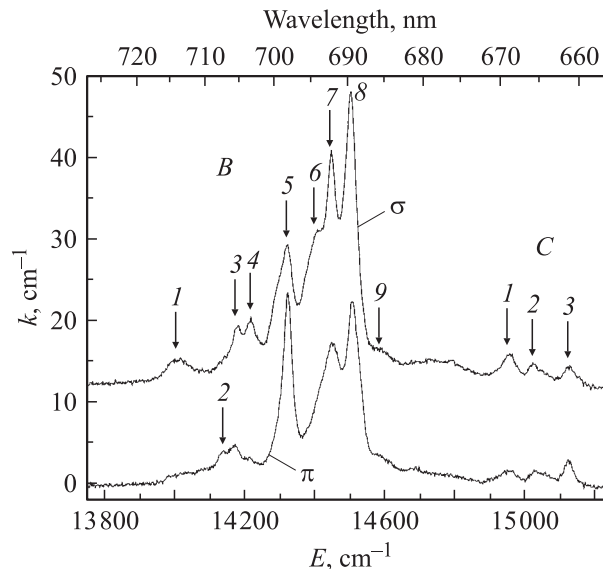


Рис. 2. Спектры поглощения в поляризациях π и σ для переходов ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$ (B-полоса), $\rightarrow {}^3F_2$ (C-полоса).

Как упоминалось во введении, ионы тулия аналогично другим РЗ ионам в структуре хангита находятся внутри нецентросимметричного октаэдра ионов кислорода с тригональными искажениями [4]. Поэтому для интерпретации полученных спектров рассмотрим расщепление состояний (и соответствующих линий поглощения) в два этапа: сначала в поле симметрии O , а затем дальнейшее расщепление в поле D_3 , которое описывает локальную симметрию окружения ионов тулия. Стоит рассмотреть нецентросимметричное октаэдрическое поле O , а не O_h , так как в этом случае f – f -переходы уже будут разрешены по четности. Обычно f – f -переходы разрешаются в основном именно статическими искаже-

Параметры полос поглощения в спектре $TmAl_3(VO_3)_4$

Переход	Обозначение	Энергия, cm^{-1}	Поляризация	Ширина, cm^{-1}	Интегральная интенсивность, cm^{-2}
${}^3H_6-{}^3F_4$	A	—	σ	—	6110
		—	π	—	3130
	A ₃	12320	σ	59	650
		12319	π	50	100
	A ₄	12373	σ	41	930
		12375	π	45	360
	A ₅	12422	σ	31	160
		12430	π	35	45
	A ₆	12465	σ	83	1620
		12477	π	87	980
A ₇	12545	σ	25	330	
	12545	π	25	310	
A ₈	12640	σ	125	1070	
	12626	π	88	990	
A ₉	12740	σ	40	190	
	12731	π	44	130	
A ₁₀	12811	σ	60	690	
	12799	π	61	170	
${}^3H_6-{}^3F_3$	B	—	σ	—	7300
		—	π	—	4900
	B ₁	14015	σ	82	280
		14032	π	86	170
	B ₃	14179	σ	26	190
		14172	π	21	40
	B ₄	14219	σ	33	320
		14215	π	70	260
	B ₅	14315	σ	69	1340
		14321	π	39	1000
B ₆	14402	σ	47	1030	
	14403	π	53	630	
B ₇	14449	σ	32	970	
	14449	π	38	700	
B ₈	14500	σ	38	1550	
	14506	π	44	1130	
B ₉	14576	σ	93	540	
	14583	π	90	410	
${}^3H_6-{}^3F_2$	C	—	σ	—	510
		—	π	—	350
	C ₁	14948	σ	50	240
		14941	π	66	130
	C ₂	15029	σ	49	150
15038		π	56	110	
C ₃	15121	σ	45	120	
		15119	π	31	110

ниями, а не колебаниями [17]. Далее приведены схемы расщепления основного состояния и трех изученных возбужденных состояний [18].

$${}^3H_6, \text{ поле } O: \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5, \quad (1)$$

$$\text{поле } D_3: \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + (\Gamma_2 + \Gamma_3) + 2(\Gamma_1 + \Gamma_3). \quad (2)$$

$${}^3F_4, \text{ поле } O: \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5, \quad (3)$$

$$\text{поле } D_3: \Gamma_1 + \Gamma_3 + (\Gamma_2 + \Gamma_3) + (\Gamma_1 + \Gamma_3). \quad (4)$$

$${}^3F_3, \text{ поле } O: \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5, \quad (5)$$

$$\text{поле } D_3: \Gamma_2 + (\Gamma_2 + \Gamma_3) + (\Gamma_1 + \Gamma_3). \quad (6)$$

$${}^3F_2, \text{ поле } O: \Gamma_3 + \Gamma_5, \quad (7)$$

$$\text{поле } D_3: \Gamma_3 + (\Gamma_1 + \Gamma_3). \quad (8)$$

Для того чтобы переход был разрешен, представление оператора перехода

$$\Gamma_t = \Gamma_i \Gamma_f, \quad (9)$$

где Γ_i и Γ_f — представления исходного и конечного состояний соответственно, должно содержать представление электрического дипольного момента Γ_4 (в октаэдрической группе) или его компонент Γ_2 — π -поляризация и Γ_3 — σ -поляризация (в группе D_3). В соответствии с (9), в октаэдрической симметрии разрешены переходы $\Gamma_4, \Gamma_5 \rightarrow \Gamma_4, \Gamma_5$; $\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma_4, \Gamma_2 \leftrightarrow \Gamma_5$ и $\Gamma_3 \leftrightarrow \Gamma_4, \Gamma_5$, причем, естественно, в обеих поляризациях. Тогда из (1), (3), (5), (7) следует, что при переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ должно наблюдаться четырнадцать линий такого типа, при переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$ — двенадцать, а при переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2$ — восемь. Понижение симметрии до тригональной, как видно из (2), (4), (6), (8) и (9), может дополнительно расщепить эти линии, а также разрешить переходы, запрещенные в октаэдрическом поле. Поскольку тригональное поле является только малым искажением октаэдра, дополнительные переходы должны быть слабыми и могут вообще не наблюдаться. Действительно, наблюдаемое количество линий (рис. 1, 2) даже меньше обусловленного октаэдрическим полем. Тем не менее понижение симметрии приводит к заметному дихроизму. На первый взгляд, это может показаться странным. Однако низкосимметричная составляющая, играющая роль только малой добавки к кубическому полю при определении расщепления уровней, является единственным источником интенсивности $f-f$ -переходов. Расстояния между крайними линиями в полосах *A, B* и *C* ($\sim 690, 580$ и 170 cm^{-1} или $993, 835$ и 250 K соответственно) дают минимальные значения суммарного расщепления основного и возбужденного состояний кристаллическим полем.

Спектры МКД переходов *A* и *B* (рис. 3 и 4 соответственно) различаются принципиально. Интегральная магнитооптическая активность (МОА) определена как отношение интегрального МКД к интегральному поглощению полос *A* и *B* при $\alpha(\sigma)$ поляризации. В единицах $\mu_B H/kT$ она равна соответственно 4.9 и 1.8. Таким образом, интегральная магнитооптическая активность у перехода *B* почти в 3 раза меньше, чем у перехода *A*.

МКД в общем случае состоит из трех членов

$$\Delta D = A(\lambda) + B(\lambda) + C(\lambda, T). \quad (10)$$

Диамагнитный член *A* пропорционален расщеплению электронных состояний в магнитном поле и не зависит от температуры. Парамагнитный член *C* пропорционален разности термических заселенностей компонент расщепления основного состояния магнитным полем и потому зависит от температуры. Член *B* вызван поляризацией переходов магнитным полем, поэтому он имеет такую же дисперсию, как член *C*, и тоже называется парамагнитным. Он обусловлен перемешиванием состояний магнитным полем и потому не зависит от температуры (в некоторых случаях в ограниченном интервале

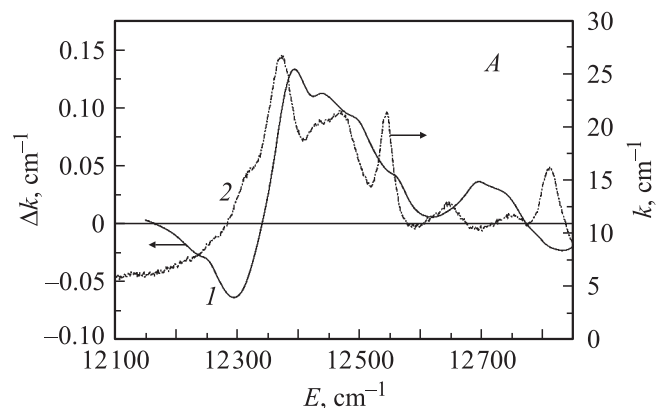


Рис. 3. Спектры МКД и поглощения в поляризации α для перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ (*A*-полоса), кривые 1 и 2 соответственно.

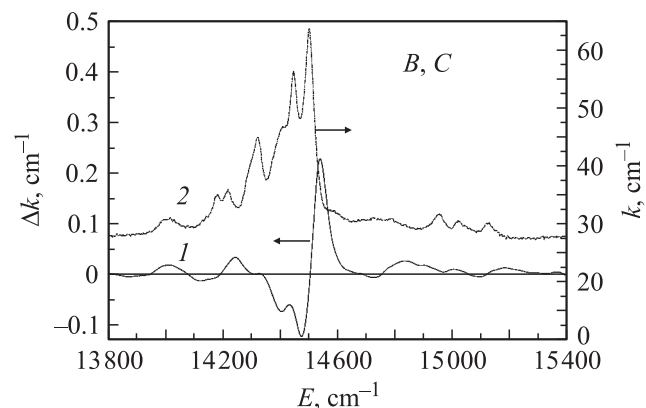


Рис. 4. Спектры МКД и поглощения в поляризации α для переходов ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$ (*B*-полоса), $\rightarrow {}^3F_2$ (*C*-полоса), кривые 1 и 2 соответственно.

температур). Член *B* (член смешивания) существует только в конденсированном состоянии вещества, когда имеет место расщепление атомных состояний полем лигандов [19].

В тригональном поле состояния с целочисленным полным моментом расщепляются на состояния со степенью вырождения меньше трех. Такие состояния не обладают магнитным моментом, а значит, не расщепляются в магнитном поле (дважды вырожденные — в первом приближении). Соответственно не должно быть ни диамагнитного, ни парамагнитного *C*-члена МКД как на каждой из компонент расщепления переходов в тригональном поле, так и в сумме по всей полосе $J_1 \rightarrow J_2$. Однако если величина расщепления состояний в тригональном поле невелика, то на компонентах такого расщепления возникает значительный парамагнитный эффект типа *B* одинаковой величины, но разного знака с МОА порядка $\mu_B H/\Delta$, где Δ — расщепление в кристаллическом поле ($\mu_B H \ll \Delta$). Точка перегиба на кривой МКД в области, где МКД меняет знак, в полосе *A* совпадает с положением линии A_4 , а в полосе *B* — с положением линии B_8 (рис. 3 и 4). Следовательно, с расщеплением именно этих переходов в тригональном

поле связан большой знакопеременный МКД. Если такие эффекты обусловлены расщеплением возбужденного состояния, интегральный по всей полосе эффект будет равен нулю. В противном случае интегральный эффект может быть не равен нулю из-за различия заселенности компонент расщепления основного состояния в тригональном кристаллическом поле. Разность термических заселенностей приведет к тому, что интегральная МОА компонент расщепления будет порядка произведения $(\mu_B H / \Delta) \times (\Delta / kT) = \mu_B H / kT$ ($\Delta \ll kT$), что и наблюдается в эксперименте. Несмотря на то что такой эффект имеет величину и температурную зависимость C -члена, из указанного выше ясно, что это псевдо C -эффект, так как он обусловлен не расщеплением уровней основного состояния магнитным полем, а поляризацией переходов магнитным полем. Таким образом, при формировании МКД в полосе B преобладает вклад расщепления возбужденного состояния, а в полосе A — основного состояния в тригональном кристаллическом поле.

Список литературы

- [1] W.A. Dollase, R.J. Reeder. *Amer. Miner.* **71**, 163 (1986).
- [2] N.I. Leonyuk, E.V. Koporulina, S.N. Barilo, L.A. Kurnevich, G.L. Bychkov. *J. Cryst. Growth* **191**, 135 (1998).
- [3] O. Aloui-Lebbou, C. Goutaudier, S. Kubota, C. Dujardin, M.Th. Cohen-Adad, C. Pedrini, P. Florian, D. Massiot. *Opt. Mater.* **16**, 77 (2001).
- [4] I. Couwenberg, K. Binnemans, H. De Leebeeck, C. Görrler-Walrand. *J. Alloys and Compounds* **27**, 157 (1998).
- [5] Yongyuan Xu, Xinghong Gong, Yujin Chen, Miaoliang Huang, Zundu Luo, Yidong Huang. *J. Cryst. Growth* **252**, 241 (2003).
- [6] D. Jaque, M.O. Ramirez, L.E. Bausa, J. Garcý Sole, E. Cavalli, A. Speghini, M. Bettinelli. *Phys. Rev. B* **68**, 035 118 (2003).
- [7] J.B. Gruber. *Phys. Rev. B* **40**, 9464 (1989).
- [8] A. Braud. *IEEE J. Quantum Electronics* **34**, 2246 (1998).
- [9] C.P. Wyss. *J. Lumin* **82**, 137 (1999).
- [10] S.N. Bagaev. *Quantum Electronics* **30**, 310 (2000).
- [11] F. Guell, X. Mateos, J. Gavalda, M. Aguilo, F. Diaz, J. Massons. *J. Lumin.* **106**, 109 (2004).
- [12] G.H. Jia, C.Y. Tu, Z.Y. You, J.F. Li, Z.J. Zhu, B.C. Wu. *Sol. Stat. Commun.* **134**, 583 (2005).
- [13] Z.S. Xiao, R. Serna, C.N. Afonso, I. Vickridge. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 111 103 (2005).
- [14] A.P. Ramirez, A. Hayashi, R.J. Cava, R. Siddharthan, B.S. Shastry. *Nature* **399**, 333 (1999).
- [15] M.C. Pujol, F. Guell, X. Mateos, Jna. Gavalda, R. Sole, J. Massons, M. Aguilo, F. Dýaz, G. Boulon, A. Brenier. *Phys. Rev. B* **66**, 144 304 (2002).
- [16] L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, N.A. Stolbovaya. *Crystallography Reports* **50**, Suppl. 1, 97 (2005).
- [17] I.S. Edelman, A.V. Malakhovskii, A.M. Potseluyko, T.V. Zarubina, A.V. Zamkov. *J. Non-Cryst. Sol.* **306**, 120 (2002).
- [18] G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, H. Statz. *Properties of the thirty two point groups*. MIT Press, Cambridge MA (1963).
- [19] A.V. Malakhovskii. *Phys. Stat. Sol. (b)* **159**, 883 (1990).