

09,04

## Спектроскопические свойства и структура монокристалла $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$

© А.В. Малаховский<sup>1</sup>, В.В. Соколов<sup>2</sup>, А.Л. Сухачев<sup>1</sup>, А.С. Александровский<sup>1</sup>, И.А. Гудим<sup>1</sup>, М.С. Молокеев<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия

E-mail: malakha@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2014 г.)

Синтезированы монокристаллы  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и изучена их структура. Измерены спектры поглощения в  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризациях  $f-f$ -переходов  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$  в ионе  $\text{Er}^{3+}$ . Измерены показатель преломления и двулучепреломление в зависимости от длины волны. Интенсивности переходов проанализированы в рамках теории Джадда–Офельта, получены следующие параметры теории:  $\Omega_2 = 7.056 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 1.886 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 2.238 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ . С помощью этих параметров рассчитаны радиационные вероятности переходов, люминесцентные коэффициенты ветвления и радиационные времена жизни мультиплетов.

Работа поддержана РФФИ (грант № 12-02-00026) и президентским грантом НШ-2886.2014.2, а также в рамках программы ОФН РАН 3.9.5.

### 1. Введение

Бораты  $R\text{M}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R$  — Y или редкоземельный (PЗ) металл,  $M$  — Al, Ga, Cr, Fe, Sc) при высоких температурах имеют структуру хантита с тригональной пространственной группой  $R32 (D_3^7)$  без центра инверсии. В некоторых из них происходит структурный фазовый переход, понижающий симметрию  $R32 \rightarrow P3_121$ . Локальная симметрия окружения PЗ-иона тоже лишена центра инверсии. Благодаря этому запрещенные по четности  $f-f$ -переходы в PЗ-ионах в таких кристаллах имеют значительную интенсивность и широко используются в оптических квантовых генераторах. Недавно нами были исследованы спектроскопические характеристики кристалла  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [1]. Поскольку  $f-f$ -переходы разрешаются только вследствие отклонения локального окружения PЗ-иона от centrosymmetricного, интенсивности  $f-f$ -переходов очень чувствительны к деталям структуры кристалла. Поэтому представляет интерес выяснить, как меняются спектроскопические характеристики кристалла  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при замене алюминия на железо. Кроме неизбежных изменений параметров структуры появляются  $d-d$ -переходы в ионе железа в том же спектральном диапазоне, а также полоса сильного поглощения, обусловленная переходами с переносом заряда Fe–Fe. Использование теории Джадда–Офельта (Д–О) позволяет, располагая только спектрами  $f-f$ -поглощения из основного состояния, оценить вероятности переходов между возбужденными  $4f$ -состояниями.

Значительная часть ферроборатов типа  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  является мультиферроиками [2], т.е. они обладают одновременно магнитной и электрической поляризацией. Однако электрическая поляризация в кристалле  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  очень невелика [2]. В то же время кри-

сталл  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  демонстрирует довольно большую электрическую поляризацию в магнитном поле [3]. Все PЗ-ферробораты магнитно упорядочены при температурах ниже 30–40 К. В частности,  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  становится легкоплоскостным антиферромагнетиком при температуре  $T_N = 38 \text{ K}$  [4–6] (магнитные моменты железа лежат в плоскости, перпендикулярной оси  $C_3$  кристалла). Магнитные свойства PЗ-ферроборатов оказывают существенное влияние на их оптические свойства и, в частности, на спектры  $f-f$ -переходов (например, [7–9]);  $f-f$ -переходы в примесном ионе  $\text{Er}^{3+}$  широко используются для изучения магнитных свойств различных PЗ-ферроборатов (см., например, [4,10]). Однако, насколько нам известно, оптические свойства стехиометрического кристалла  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  до сих пор не исследовались.

### 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Монокристаллы  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  были выращены из раствора в расплаве по технологии, описанной в работе [6].

Рентгенографический эксперимент проведен на монокристалльном дифрактометре с двухкоординатным детектором SMART APEXII с использованием монохроматизированного  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения,  $\lambda = 0.7106 \text{ \AA}$ . Непрозрачный кристалл имел призматический габитус размером  $0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$ . Эксперимент проводился при комнатной температуре.

Матрица ориентации и параметры ячейки определены и уточнены по 1672 отражениям. Ячейка соответствовала тригональной сингонии с ромбоэдрической центрировкой. Основные кристаллографические характеристики и параметры съемки эксперимента приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики, параметры эксперимента и уточнения

Кристаллографические параметры	
Химическая формула	ErFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
$M_r$	570.05
Пространственная группа, $Z$	$R\bar{3}2, 3$
$a, \text{Å}$	9.566(4)
$c, \text{Å}$	7.951(3)
$V, \text{Å}^3$	601.6(6)
$D_x, \text{Mg/cm}^3$	4.721
$\mu, \text{mm}$	15.754
Размер образца, mm	$0.3 \times 0.2 \times 0.2$
Параметры сбора данных	
Длина волны	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.7106 \text{ Å}$
Число измеренных рефлексов	1911
Число независимых рефлексов	379
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	379
Учет поглощения	Мультисканирование
$R_{\text{int}}$	0.0438
$2\theta_{\text{max}}, \text{deg}$	59.18
$h$	$-13 \rightarrow 12$
$k$	$-13 \rightarrow 13$
$l$	$-10 \rightarrow 10$
Результаты уточнения	
$R[F^2 > 2(F^2)]$	0.0166
$wR(F^2)$	0.0388
$S$	1.096
Вес	$w = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (0.0116P)^2 + 0.2P]$ , где $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Параметр Флэка [11]	0.11(2)
Число уточняемых параметров/ограничений	21/0
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	$< 0.001$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \text{e/Å}^3$	1.04
$\Delta\rho_{\text{min}}, \text{e/Å}^3$	-0.64
Коэффициент экстинкции	0.0122(7)

Примечание.  $D_x$  — вычисленная плотность образца,  $\mu$  — коэффициент поглощения рентгеновского излучения (MoK $\alpha$ ),  $R_{\text{int}}$  — фактор рассогласования по интенсивностям эквивалентных рефлексов,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$  — максимальная величина отношения смещения уточняемого параметра к его стандартному отклонению в финальном цикле уточнения,  $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$  — максимальное/минимальное значение разностной электронной плотности после уточнения структуры.

Полный массив эксперимента снят при экспозиции 10 с на каждый кадр. Каждый новый кадр получался путем поворота кристалла вокруг оси  $\omega$  на угол  $0.5^\circ$  при фиксированном угле  $\varphi$ . Область изменения угла поворота вокруг оси  $\omega$  составляла от 0 до  $182^\circ$ . Всего снято по 364 кадра для каждого  $\varphi = 0, 120$  и  $240^\circ$ . После этого интенсивность рефлексов была проинтегрирована с помощью стандартного программного обеспечения, поставляемого вместе с прибором. Пространственная группа  $R\bar{3}2$  была определена на основе анализа погасаний и статистики интенсивностей всех отражений. Учет поглощения рентгеновского излучения кристаллом введен из анализа интенсивностей эквивалентных рефлексов. После этого интенсивности эквивалентных рефлексов были усреднены, и в дальнейшем использовались только независимые рефлексы. Аналогичные исследования были ранее проведены для кристалла ErAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [1].

Поиск модели проводился с помощью программы SHELXS [12] прямыми методами. Полученная структура уточнена методом наименьших квадратов с помощью программы SHELXL97 [12] с учетом анизотропии тепловых параметров ионов Er и Fe. Окончательные факторы недоверности и все основные результаты приведены в табл. 1. Структура депонирована в банке данных CSD и имеет номер CSD-427565. Данные могут быть получены по адресу: Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (crystdata@fizkarlsruhe.de, [http://www.fiz-karlsruhe.de/request\\_for\\_deposited\\_data.html](http://www.fiz-karlsruhe.de/request_for_deposited_data.html)).

Элементарная ячейка кристалла ErFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> содержит три формульные единицы ( $Z = 3$ ). Трехвалентные PЗ-ионы занимают только один тип позиций с симметрией  $D_3$ . PЗ-ионы располагаются в центре тригональной призмы, образованной шестью кристаллографически эк-

**Таблица 2.** Параметры переходов:  $\Gamma_\lambda^2$  — коэффициенты в уравнении ДО (6),  $k_{IF}$  — средние волновые числа полос поглощения,  $I_{IF}$  — интегральные интенсивности полос поглощения,  $f_{IF}$  — силы осцилляторов переходов,  $s_{IF}$  — силы переходов

Возбужденное состояние	$\Gamma_2^2$	$\Gamma_4^2$	$\Gamma_6^2$	$k_{IF}, \text{cm}^{-1}$	$I_{IF}, \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$		$f_{IF}, 10^{-7}$	$s_{IF}, 10^{-20} \text{cm}^2$		
					$\pi$	$\sigma$		ErFeB (эксперимент)	ErFeB расчет	ErAlB (эксперимент [1])
$^4I_{13/2}(Y)$	0.0195	0.1173	1.4316	6570	358	417	17.16	3.85	3.563	4.57
$^4I_{11/2}(A)$	0.0282	0.0003	0.3953	10160	74	128	4.75	0.69	1.084	1.15
$^4I_{9/2}(B)$	0	0.1732	0.0099	12375	41	102	3.52	0.419	0.349	0.54
$^4F_{9/2}(D)$	0	0.5354	0.4619	15195	333	564	21.03	2.04	2.043	2.39
$^4S_{3/2}(E)$	0	0	0.2211	18290	46	87	3.16	0.255	0.495	0.374
$^2H_{11/2}(F)$	0.7125	0.4123	0.0925	19140	444	2491	78.11	6.02	6.012	5.65
$^4F_{7/2}(G)$	0	0.1468	0.6266	20430	424	438	18.71	1.35	1.679	1.62

вивалентными 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].

Для оптических измерений были изготовлены образцы в виде плоскопараллельных полированных пластинок толщиной 0.2 мм, ориентированных перпендикулярно и параллельно кристаллографической оси третьего порядка. Спектры поглощения в интервале 9000–23 000  $\text{cm}^{-1}$  были измерены на автоматическом двухлучевом спектрофотометре, сконструированном на базе монохроматора МДР-2. В интервале 6000–7000  $\text{cm}^{-1}$  спектры получены на спектрофотометре SHIMADZU UV-3600. Спектральное разрешение составляло  $\sim 10 \text{cm}^{-1}$ . Спектры поглощения были измерены при распространении света нормально оси  $C_3$  кристалла для направлений вектора  $\mathbf{E}$  световой волны, параллельного ( $\pi$ -спектр) и перпендикулярного ( $\sigma$ -спектр) оси  $C_3$  кристалла, а также при распространении света вдоль оси  $C_3$  ( $\alpha$ -спектр).  $\alpha$ - и  $\sigma$ -спектры в пределах погрешности эксперимента совпадают, что свидетельствует об электродипольном характере поглощения.

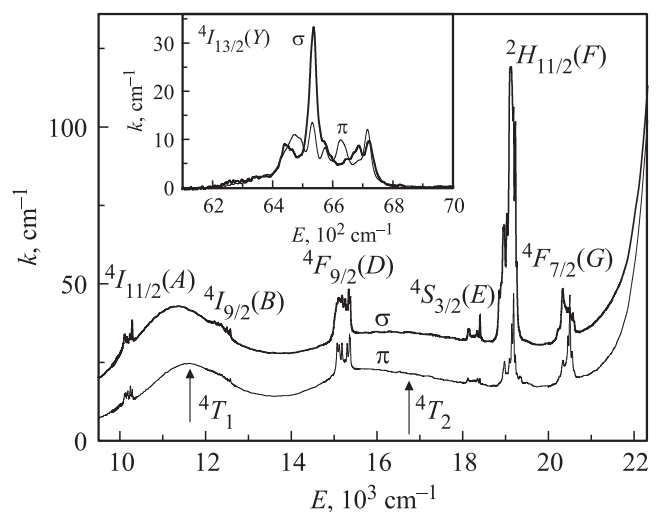
На рис. 1 представлены спектры поглощения (десятичный коэффициент поглощения) кристалла, измеренные при комнатной температуре в диапазоне от 6000 до 23 000  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры состоят из широких полос, обусловленных  $d-d$ -переходами в ионах железа ( $^6A_1 \rightarrow ^4T_1$  и  $^6A_1 \rightarrow ^4T_2$  в обозначениях кубического кристаллического поля), и из узких полос  $f-f$ -поглощения. При  $E \sim 22\,900 \text{cm}^{-1}$  имеет место сравнительно сильный  $d-d$ -переход  $^6A_1 \rightarrow ^4A_1E$  [14] (при толщине образца, использованного в данном эксперименте, его было невозможно наблюдать). Далее (при  $E \sim 25\,000 \text{cm}^{-1}$ ) начинается сильное поглощение, обусловленное переходами с переносом заряда между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  (переходы Мотта–Хаббарда) [14]. Полосы  $d-d$ -поглощения были аппроксимированы гауссовыми кривыми и вычитались из полных спектров. В результате были получены спектры

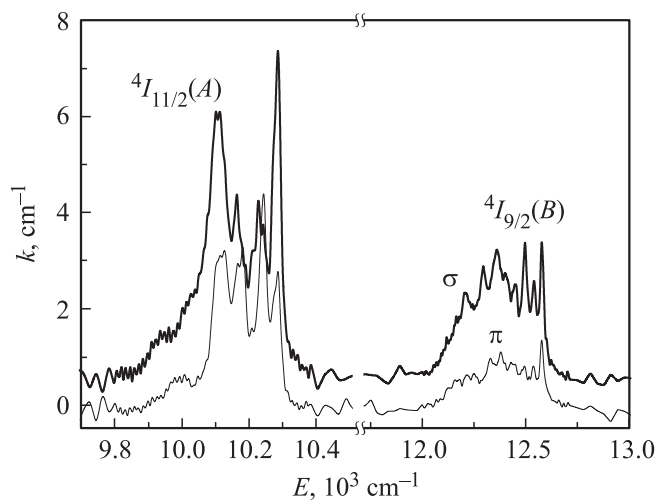
$f-f$ -полос поглощения, представленные на рис. 2–4. Идентификация полос поглощения осуществлена на основании работы Каминского [15].

Интенсивности  $f-f$ -полос поглощения в  $\pi$ - и  $\sigma$ -поляризациях определены как интегралы  $I = \int \frac{\alpha(E)}{C} dE$  по полосам, где  $C$  — молярная концентрация иона эрбия (в mol/l), а  $E$  — энергия кванта света (в  $\text{cm}^{-1}$ ). Результаты представлены в табл. 2. Интенсивности переходов были усреднены по поляризациям в соответствии с обычным для одноосных кристаллов соотношением  $I = (2I_\sigma + I_\pi)/3$ . Силы осцилляторов переходов  $I \rightarrow F$  между  $J$ -мультиплетами были вычислены по формуле [16]

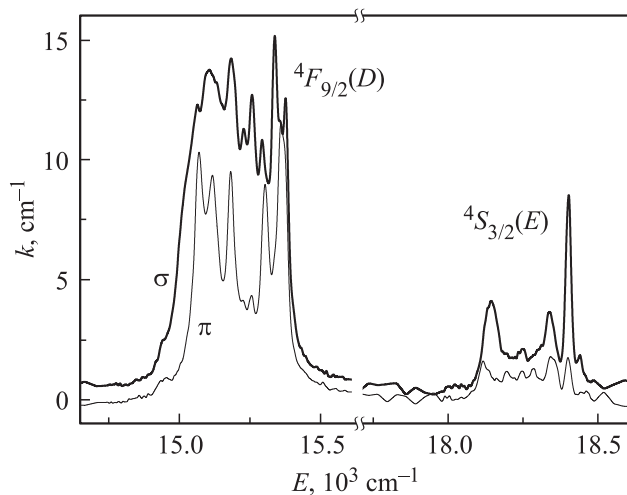
$$f_{IF} = 4.318 \cdot 10^{-9} \frac{3n}{(n)^2 + 2} I_{IF}. \quad (1)$$

Показатель преломления  $n$  был определен по интерференционной модуляции потока, прошедшего через образец (рис. 5, вставка). Условие усиления света за счет интерференции с лучом, отраженным от двух границ,

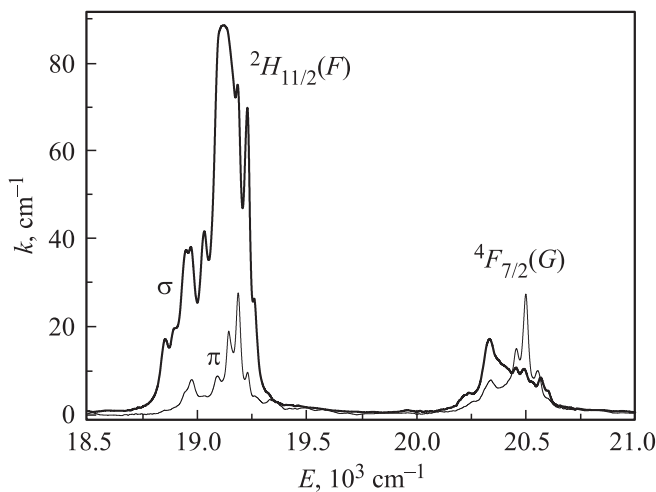
**Рис. 1.** Поляризованные спектры поглощения кристалла  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при комнатной температуре.



**Рис. 2.** Поляризованные спектры поглощения  $f-f$ -переходов  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}, {}^4I_{9/2}$  в ионе  $\text{Er}^{3+}$  при комнатной температуре.



**Рис. 3.** Поляризованные спектры поглощения  $f-f$ -переходов  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}, {}^4S_{3/2}$  в ионе  $\text{Er}^{3+}$  при комнатной температуре.



**Рис. 4.** Поляризованные спектры поглощения  $f-f$ -переходов  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}, {}^4F_{7/2}$  в ионе  $\text{Er}^{3+}$  при комнатной температуре.

имеет вид  $2d = m\lambda/n$  или

$$m = 2nd/\lambda. \tag{2}$$

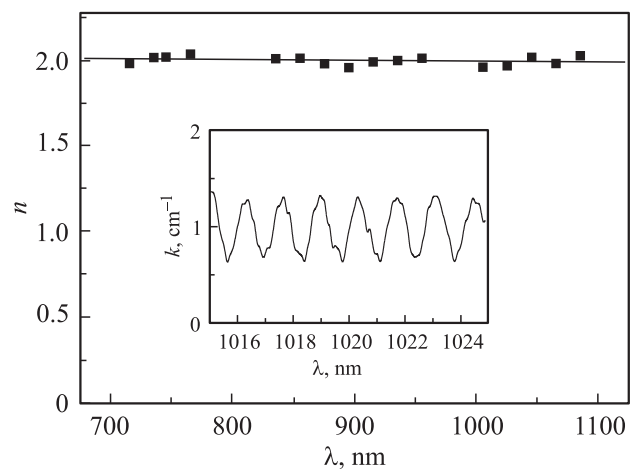
Здесь  $d$  — толщина образца,  $\lambda$  — длина волны света в вакууме,  $n$  — показатель преломления кристалла,  $m$  — целое число. Если число  $m$  велико, то  $\Delta m = 2nd\Delta\lambda/\lambda^2$ , где  $\Delta\lambda$  — расстояние между интерференционными максимумами, соответствующее изменению их номера  $\Delta m$ . Тогда

$$n = \frac{\lambda^2 \Delta m}{2d \Delta \lambda}. \tag{3}$$

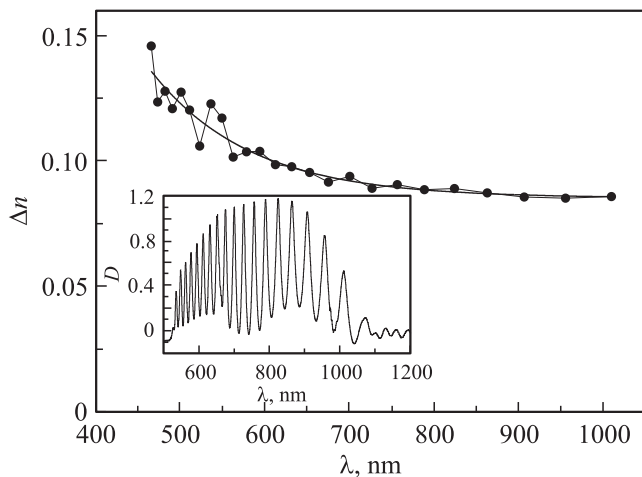
Результаты измерений показаны на рис. 5. При длинах волн  $\lambda < 700 \text{ nm}$  модуляция потока становится неразличимой. Показатель преломления определялся при  $\sigma$ -поляризации. Точность этого метода недостаточна для того, чтобы надежно различить показатель преломления при двух поляризациях. Однако можно надежно определить величину двулучепреломления  $\Delta n$  по интерференции обыкновенного и необыкновенного лучей. Образец, вырезанный параллельно оси  $C_3$  кристалла, был помещен между двумя поляризаторами с одинаковой ориентацией плоскости поляризации так, что плоскость поляризации была под углом  $45^\circ$  к оси  $C_3$  кристалла. Результат интерференции обыкновенного и необыкновенного лучей показан на рис. 6 (вставка). Величина двулучепреломления находится из расстояния между соседними максимумами (или минимумами)  $\Delta\lambda$  по формуле [14]

$$\Delta n = \lambda^2/d\Delta\lambda. \tag{4}$$

Найденная таким образом зависимость двулучепреломления от длины волны представлена на рис. 6. На основании полученных данных можно считать, что во всем исследованном спектральном диапазоне показатель преломления равен 2.0 с погрешностью не более  $\pm 0.13$ . Это дает погрешность  $\pm 2\%$  при определении сил осцилляторов по формуле (1). Силы осцилляторов переходов представлены в табл. 2.



**Рис. 5.** Показатель преломления  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . На вставке — интерференционная модуляция потока, прошедшего через образец.



**Рис. 6.** Двулучепреломление кристалла  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . На вставке — модуляция потока, прошедшего через образец, вследствие интерференции обыкновенного и необыкновенного лучей.

По определению, сила перехода  $s_{IF} = \frac{1}{e^2} \sum_{if} |\mathbf{D}_{if}|^2$ , где  $i \in I, f \in F, \mathbf{D}_{if}$  — матричный элемент электрического дипольного момента. Сила перехода и сила осциллятора связаны соотношением [17]

$$s_{IF} = \frac{3hg_I}{8\pi^2 mck_{IF}} f_{IF}, \quad (5)$$

где  $g_I$  — степень вырождения исходного состояния,  $k_{IF}$  — среднее волновое число полосы поглощения. Экспериментально найденные силы  $f$ – $f$ -переходов даны в табл. 2. Там же приведены силы переходов в  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . Наибольшее различие наблюдается у полос  $Y, B$  и  $E$ . В табл. 3 представлены суммы сил семи  $f$ – $f$ -переходов в  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , а также параметры решетки, влияющие на интенсивности  $f$ – $f$ -переходов: расстояние  $\text{Er-O}$  и угол между основаниями треугольной призмы ионов кислорода, отсчитываемый от центросимметричного состояния призмы. Максимальное значение этого угла  $60^\circ$ , т.е. нецентросимметричность близка к максимальной. Из табл. 3 видно, что интенсивность  $f$ – $f$ -переходов коррелирует с расстоянием  $\text{Er-O}$  (меньше расстояние — больше интенсивность).

**Таблица 3.** Сумма сил семи переходов  $\Sigma s$ , расстояние  $\text{Er-O}$  между ионами эрбия и ближайшими ионами кислорода, угол  $\alpha$  между основаниями треугольной призмы ионов кислорода, отсчитываемый от центросимметричного состояния призмы

Кристалл	$\Sigma s, 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\text{Er-O}, \text{ \AA}$	$\alpha, \text{ deg}$
$\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$	14.6	2.380(3)	47
$\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$	16.3	2.318(2)	44

В рамках теории Д–О сила  $f$ – $f$ -перехода в ионе в нецентросимметричном кристаллическом поле описывается соотношением [18–20]

$$s_{IF} = \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \Gamma_{\lambda}^2(I, F). \quad (6)$$

Коэффициенты  $\Gamma_{\lambda}^2(I, F) = \langle I | U^{(\lambda)} | F \rangle^2$  рассчитываются теоретически и считаются не зависящими от структуры кристалла. Они даны в работе [15]. Индекс  $\lambda$  для  $f$ – $f$ -переходов принимает три значения: 2, 4 и 6. Рассматриваемые переходы в свободном ионе  $\text{Er}^{3+}$  запрещены не только по четности, но большинство из них и по полному моменту вследствие правила отбора  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Однако, согласно теории Д–О, когда переходы разрешены по четности благодаря нечетной компоненте кристаллического поля, они могут происходить при  $\Delta J \leq \lambda$ . В этом приближении все рассматриваемые  $f$ – $f$ -переходы в ионе  $\text{Er}^{3+}$  разрешены. Переход  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  наиболее интенсивен (рис. 1, табл. 2). Действительно, это единственный переход (из рассматриваемых в настоящей работе) с большой величиной коэффициента  $\Gamma_{\lambda}^2$  (табл. 2). Следовательно, актуален параметр Д–О  $\Omega_2$ . Это означает, что первая и третья сферические гармоники  $t$  ( $t = \lambda \pm 1$  [20]) в разложении кристаллического поля принимают участие в разрешении упомянутого перехода по четности, тогда как только более высокие гармоники активны в разрешении остальных переходов.

Из системы уравнений (6), записанных для всех изученных переходов, методом наименьших квадратов [21] находим параметры Д–О:  $\Omega_2 = 7.056 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 1.886 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 2.238 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  (см. также табл. 4, где представлены параметры Д–О некоторых других кристаллов). С помощью этих параметров и уравнений (6) решаем обратную задачу, т.е. находим теоретические значения сил переходов (табл. 2). Среднеквадратичная ошибка теоретического описания сил переходов определяется равенством

$$\delta = \left[ \frac{q \sum \Delta s^2}{(q-p) \sum s^2} \right]^{1/2}. \quad (7)$$

Здесь  $q$  — количество полос поглощения,  $s$  — измеренные силы переходов,  $\Delta s$  — разности между измеренными и рассчитанными силами переходов,  $p$  — количество определяемых параметров (три в нашем случае). С помощью табл. 2 находим  $\delta \approx 11\%$ . Казалось бы, при увеличении числа измеренных полос поглощения погрешность описания интенсивности полос теорией Д–О должна уменьшаться. Однако в  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , где были измерены интенсивности 11 полос, погрешность оказалась 17% [1].

Равная заселенность всех компонент расщепления основного состояния в кристаллическом поле является одним из главных постулатов теории Д–О, но он часто не выполняется в РЗ-ионах. В частности, расщепление основного состояния иона  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле

Таблица 4. Параметры Д–О иона  $\text{Er}^{3+}$  в различных кристаллах

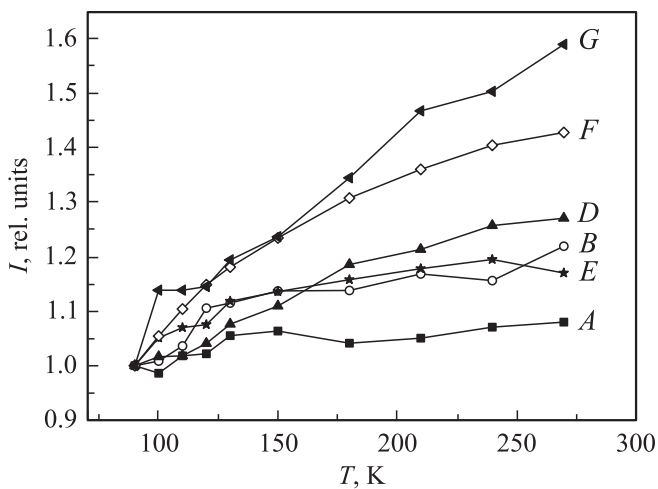
Кристалл	$\Omega_2, 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4, 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_6, 10^{-20} \text{ cm}^2$	Лит. ссылка
$\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$	7.056	1.886	2.238	Наст. раб. [1] [22] [23] [24] [25] [26]
$\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$	4.64	3.03	2.12	
$\text{Er:YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	8.38	1.61	1.50	
$\text{Er:YAG}$	0.74	0.33	1.02	
$\text{Er:YVO}_4$	13.45	2.33	1.67	
$\text{Er:YAlO}_3$	0.95	0.58	0.55	
$\text{Er:LiNbO}_3$	7.29	2.24	1.27	

Таблица 5. Волновые числа  $k_{IF}$  и силы  $s_{IF}$  переходов, вероятности спонтанного излучения  $A$ , люминесцентные коэффициенты ветвления  $\beta$  и времена жизни мультиплетов  $\tau$ 

Начальный уровень	Конечный уровень	$k_{IF}, \text{ cm}^{-1}$	$s_{IF}, 10^{-20} \text{ cm}^2$	$A, \text{ s}^{-1}$	$\beta, \%$	$\tau, \text{ ms}$
$^4I_{1/2}(Y)$	$^4I_{15/2}$	6570	3.563	91.38	100.00	10.94
$^4I_{11/2}(A)$	$^4I_{13/2}$	3590	2.987	14.58	10.84	7.43
	$^4I_{15/2}$	10160	1.084	119.99	89.16	
$^4I_{9/2}(B)$	$^4I_{11/2}$	2215	0.433	0.59	0.48	8.03
	$^4I_{13/2}$	5805	1.626	40.27	32.33	
	$^4I_{15/2}$	12375	0.349	83.70	67.20	
$^4F_{9/2}(D)$	$^4I_{9/2}$	2820	0.976	2.77	0.28	0.992
	$^4I_{11/2}$	5035	3.391	54.81	5.44	
	$^4I_{13/2}$	8625	0.520	42.26	4.19	
	$^4I_{15/2}$	15195	2.044	907.8	90.09	
$^4S_{3/2}(E)$	$^4F_{9/2}$	3095	0.06	0.56	0.04	0.699
	$^4I_{9/2}$	5915	0.717	47.01	3.29	
	$^4I_{11/2}$	8130	0.173	29.48	2.06	
	$^4I_{13/2}$	11720	0.774	394.84	27.61	
	$^4I_{15/2}$	18290	0.495	958.39	67.01	
$^2H_{11/2}(F)$	$^4S_{3/2}$	850	0.397	0.02	$\leq 0.1$	0.214
	$^4F_{9/2}$	3945	2.608	16.89	0.36	
	$^4I_{9/2}$	6765	2.23	72.85	1.56	
	$^4I_{11/2}$	8980	0.595	45.51	0.98	
	$^4I_{13/2}$	12570	0.395	82.88	1.78	
	$^4I_{15/2}$	19140	6.012	4448.13	95.32	
$^4F_{7/2}(G)$	$^2H_{11/2}$	1290	0.863	0.29	0.01	0.358
	$^4S_{3/2}$	2140	0.012	0.02	$\leq 0.1$	
	$^4F_{9/2}$	5235	0.184	4.17	0.15	
	$^4I_{9/2}$	8055	1.252	103.58	3.71	
	$^4I_{11/2}$	10270	0.863	147.99	5.30	
	$^4I_{13/2}$	13860	0.636	268.02	9.60	
	$^4I_{15/2}$	20430	1.679	2266.36	81.22	

$\text{Er:YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  составляет  $316 \text{ cm}^{-1}$  (455 К) [27], т.е. упомянутый постулат не выполняется даже при комнатной температуре. Вторым источником погрешности описания интенсивности  $f-f$ -переходов теорией Д–О может быть различная температурная зависимость интенсивности переходов. Если интенсивности переходов

изменяются с температурой пропорционально друг другу, то можно считать, что эффективные параметры Д–О меняются соответственно. Интенсивности  $f-f$ -переходов в  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при увеличении температуры от 90 до 270 К увеличиваются по-разному — от 1.1 до 1.6 раз (рис. 7) — и не достигают максимума при



**Рис. 7.** Изменение интенсивностей  $f-f$ -переходов с температурой.

комнатной температуре, что вносит дополнительную погрешность в анализ по теории Д–О. В  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  интенсивности полос поглощения изменяются еще сильнее [1].

Зная параметры  $\Omega_\lambda$ , с помощью уравнения (6) находим силы переходов между возбужденными состояниями (табл. 5). Параметры  $\Gamma_\lambda^2$  были взяты из работы [15]. Вероятность спонтанного дипольного перехода между вырожденными уровнями в конденсированной среде дается соотношением [28]

$$A_{IF} = \frac{64\pi^4 e^2 k_{IF}^3 n(k_{IF})}{3hg_I} S_{IF}. \quad (8)$$

Здесь  $g_I$  — вырождение исходного мультиплета, а  $n(k_{IF})$  — показатель преломления на частоте перехода. Для нахождения величин  $k_{IF}$  для переходов между возбужденными уровнями были использованы наши экспериментальные данные (табл. 2).

Возможность генерации стимулированного излучения для конкретного канала эмиссии характеризуется коэффициентом ветвления люминесценции мультиплета

$$\beta_{IF} = A_{IF} / \sum_F A_{IF} = A_{IF} \tau_I, \quad (9)$$

где  $\tau_I$  — время жизни возбужденного состояния. Вычисленные величины сил переходов, вероятностей спонтанного излучения, коэффициентов ветвления переходов и времена жизни состояний представлены в табл. 5. Наибольшие коэффициенты ветвления имеют переходы в основное состояние, однако есть переходы и между возбужденными состояниями с существенными ( $> 10\%$ ) коэффициентами ветвления:  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ;  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ;  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ . Экспериментально люминесценция не была обнаружена, по-видимому, из-за тушения люминесценции  $d-d$ -переходами в ионах железа.

### 3. Заключение

Синтезированы монокристаллы  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и изучена их структура. Измерены спектры поглощения в  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризациях  $f-f$ -переходов  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$  в ионе  $\text{Er}^{3+}$ . Интерференционными методами измерены показатель преломления и двулучепреломление в зависимости от длины волны. Обнаружена корреляция между интенсивностью  $f-f$ -переходов и расстоянием  $\text{Er}-\text{O}$  в изоструктурных кристаллах  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . Интенсивности переходов проанализированы в рамках теории Джадда–Оффельта, получены следующие параметры теории:  $\Omega_2 = 7.056 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 1.886 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 2.238 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ . С помощью этих параметров рассчитаны радиационные вероятности переходов, люминесцентные коэффициенты ветвления и радиационные времена жизни мультиплетов. Показано, что погрешность анализа спектров  $f-f$ -поглощения методом Д–О существенно зависит от различия температурных зависимостей интенсивности  $f-f$ -переходов.

### Список литературы

- [1] A.V. Malakhovskii, T.V. Kutsak, A.L. Sukhachev, A.S. Aleksandrovsky, A.S. Krylov, I.A. Gudim, M.S. Molokeev. Chem. Phys. **428**, 137 (2014).
- [2] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камиллов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров. ФНТ **36**, 640 (2010).
- [3] K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, C.W. Chu. J. Phys.: Conf. Ser. **400**, 032 046 (2012).
- [4] M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, L.N. Bezmaternykh. J. Magn. Magn. Mater. **300**, e440 (2006).
- [5] E.A. Popova, A.N. Vasiliev, V.L. Temerov, L.N. Bezmaternykh, N. Tristan, R. Klingeler, B. Büchner. J. Phys.: Cond. Matter **22**, 116 006 (2010).
- [6] C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, R. Szymczak. J. Phys.: Cond. Matter **22**, 206 002 (2010).
- [7] M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, E. Antic-Fidancev, E.A. Popova, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov. Phys. Rev. B **75**, 224 435 (2007).
- [8] A.V. Malakhovskii, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.L. Sukhachev, V.L. Temerov. Eur. Phys. J. B **80**, 1 (2011).
- [9] A.V. Malakhovskii, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.L. Sukhachev, I.A. Gudim. J. Alloys Compd. **542**, 157 (2012).
- [10] T.N. Stanislavchuk, E.P. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim. Phys. Lett. A **368**, 408 (2007).
- [11] H.D. Flack. Acta Cryst. A **39**, 876 (1983).
- [12] G.M. Sheldrick. Acta Cryst. A **64**, 112 (2008).
- [13] I. Couwenberg, K. Binnemans, H. De Leebeeck, C. Görrler-Walrand. J. Alloys Comp. **274**, 157 (1998).

- [14] A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, A.D. Vasil'ev, A.A. Leont'ev, A.V. Kartashev, V.L. Temerov, I.A. Gudim. *Eur. Phys. J. B* **85**, 80 (2012).
- [15] A.A. Kaminskii. *Crystalline lasers. Physical processes and operating schemes*. CRC Press, N.Y.–London–Tokyo (1996). 553 p.
- [16] 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. *ФТТ* **50**, 1237 (2008).
- [17] И.И. Собельман. *Введение в теорию атомных спектров*. Наука, М. (1977). 319 с.
- [18] B.R. Judd. *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- [19] G.S. Ofelt. *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [20] R.D. Peacock. *Struct. Bond.* **22**, 83 (1975).
- [21] W.F. Krupke. *IEEE J. Quant. Electron.* **QE-7**, 153 (1971).
- [22] W. You, Y. Lin, Y. Chen, Z. Luo, Y. Huang. *Opt. Mater.* **29**, 488 (2007).
- [23] D.K. Sardar, W.M. Bradley, J.J. Perez, J.B. Gruber, B. Zandi, J.A. Hutchinson, C.W. Trussell, M.R. Kokta. *J. Appl. Phys.* **93**, 2602 (2003).
- [24] J.A. Capobianco, P. Kabro, F.S. Ermenoux, R. Moncorge, M. Bettinelli, E. Cavalli. *Chem. Phys.* **214**, 329 (1997).
- [25] A.A. Kaminskii, V.S. Mironov, A. Kornienko, S.N. Bagaev, G. Boulon, A. Brenier, B. Di Bartolo. *Phys. Status Solidi A* **151**, 231 (1995).
- [26] J. Amin, B. Dussardier, T. Schweizer, M. Hempstead. *J. Lumin.* **69**, 17 (1996).
- [27] A. Baraldi, R. Capelletti, N. Magnani, M. Mazzera, E. Beregi, I. Földvári. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 6245 (2005).
- [28] В.Л. Гинзбург. *Теоретическая физика и астрофизика*. Наука, М. (1975). 415 с.