

На правах рукописи

Пыталев Дмитрий Сергеевич

Спектроскопия парных центров в кристаллах двойных  
фторидов, активированных ионами гольмия и тулия

01.04.05 – оптика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Троицк – 2008

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институт спектроскопии РАН (ИСАН)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор Попова М.Н.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Золин Владислав Федорович  
кандидат физико-математических наук,  
Наумов Андрей Витальевич.

Ведущая организация: Казанский Государственный Университет

Защита состоится 25 декабря 2008 г. в 15 час. 30 мин.  
на заседании диссертационного совета 76 Д 002.014.01 в Учреждении  
Российской академии наук Институт спектроскопии РАН по адресу:  
Московская обл., г. Троицк, ул. Физическая, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСАН.

Автореферат разослан

ноября 2008 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета  
доктор физико-математических наук



Большов М.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Кристаллы с общей формулой  $\text{LiMF}_4$ , где  $M=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ , активированные редкоземельными (РЗ) элементами, привлекают пристальное внимание на протяжении десятилетий. Они интересны и как модельные системы для изучения различных взаимодействий в редкоземельных ионах, помещенных в твердое тело, и по-прежнему используются для разработки новых лазеров [I]\*. В свою очередь в последнее время возрастает интерес к кристаллам, активированным редкой землей, в связи с изучением возможности применения их в качестве сред для хранения квантовой информации [II] и для лазерного охлаждения твердых тел [III].

Во всех перечисленных примерах важную роль играют взаимодействия РЗ ионов между собой. Они обуславливают передачу энергии возбуждения, процессы ап-конверсии и кросс-релаксации, вызывают изменения спектра (что необходимо учитывать, в частности, при разработке применений в новых лазерах и квантовых компьютерах). Методом исследования механизмов межионных взаимодействий может служить изучение спектров парных РЗ-РЗ центров (димеров).

Спектры парных центров хорошо изучены для  $d$ -ионов, где линии пар значительно смещены относительно основных линий. Для РЗ ионов, в которых оптические  $f$ -электроны экранированы заполненными  $s$ - и  $p$ -оболочками, подобные смещения составляют от долей до единиц волновых чисел. Для их исследования требуется аппаратура высокого разрешения. До сих пор изучение оптических спектров РЗ-РЗ димеров в кристаллах проводилось в основном с применением техники селективного лазерного возбуждения [IV] или с помощью ЭПР-спектроскопии [V]. Существенный недостаток первой методики заключается в возможности исследовать лишь небольшой спектральный диапазон за один эксперимент, а применение второго метода ограничено изучением переходов лишь в основном мультиплете РЗ иона. В то же время, техника Фурье-спектроскопии открывает возмож-

---

\* Римскими цифрами обозначены ссылки на цитируемую литературу, арабскими – на публикации автора.

ность изучать спектры с высоким разрешением в широком спектральном интервале.

Цель и задачи работы. Целью данной работы было спектроскопическое исследование линий парных центров  $\text{Ho}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  в оптических спектрах лазерных кристаллах  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$ .

Задачами работы являлись:

- ✓ Идентификация в спектрах  $\text{LiMF}_4:\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{LiMF}_4:\text{Ho}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ ) линий РЗ парных центров;
- ✓ Изучение природы взаимодействия между РЗ ионами, образующими димеры;
- ✓ Установление роли локальных искажений кристаллического поля в формировании спектра РЗ парных центров;

В ходе проведенной работы были получены следующие основные результаты, которые определяют ее научную новизну:

- Впервые обнаружены линии парных центров  $\text{Ho}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  различных типов в оптических спектрах кристаллов  $\text{LiMF}_4:\text{Ho}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ );
- Зарегистрированы не наблюдавшиеся ранее линии парных центров  $\text{Tm}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  различных типов в оптических спектрах кристаллов  $\text{LiMF}_4:\text{Tm}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ );
- Показано, что в образовании димера  $\text{Ho}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  основную роль играет магнитное диполь-дипольное взаимодействие;
- Установлено, что локальные искажения кристаллического поля вызывают смещение линий в спектре димеров  $\text{Ho}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ ;
- Впервые получены спектры высокого разрешения иона  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiMF}_4$  ( $\text{M}=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ );
- Построена схема энергетических уровней  $\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{LiMF}_4$ : впервые для кристаллов  $\text{LiLuF}_4$  и более точная для  $\text{LiYF}_4$ ;
- Впервые обнаружено сверхтонкое расщепление линий в оптических спектрах иона  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiMF}_4$  ( $\text{M}=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ );
- Получены новые сведения об изотопической структуре в спектре одноизотопного РЗ иона в кристалле, связанные с изотопическим беспорядком в кристаллической матрице.

### Практическая ценность.

Исследуемые кристаллы  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{LiLuF}_4:\text{Tm}^{3+}$  являются современными лазерными материалами. Спектроскопическая информация об уровнях энергии, о взаимодействии между РЗ ионами в них может быть полезной при создании новых лазеров на основе этих соединений. Полученные в работе сведения о сверхтонкой структуре уровней  $\text{Tm}^{3+}$  могут быть использованы в квантовой информатике, в частности, для возможных применений в квантовых компьютерах и квантовой памяти.

### Положения, выносимые на защиту.

- В оптических спектрах активированных кристаллов  $\text{LiMF}_4:\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{LiMF}_4:\text{Tm}^{3+}$  ( $M=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ ) наблюдаются линии парных центров  $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ . Проведенное экспериментальное и теоретическое исследование показало, что основную роль в образовании димера  $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{LiMF}_4$  играет магнитное диполь-дипольное взаимодействие.
- Локальные искажения кристаллического поля, вызванные различием ионных радиусов примесного РЗ иона и замещаемого им иона  $\text{Y}^{3+}$  или  $\text{Lu}^{3+}$ , приводят к смещению линий димеров  $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$  в спектрах кристаллов  $\text{LiMF}_4:\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{LiMF}_4:\text{Tm}^{3+}$  ( $M=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ ).
- В оптических спектрах кристаллов  $\text{LiMF}_4:\text{Tm}^{3+}$  ( $M=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ ) наблюдались сверхтонкая и изотопическая структура линий. Это первое наблюдение сверхтонкого расщепления линий в оптических спектрах иона  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах. Определены основные параметры сверхтонкой и изотопической структуры.

### Публикации и апробация работы.

Работа была апробирована на семинарах отдела спектроскопии твердого тела Института спектроскопии РАН. Список публикаций по основным материалам приводится в конце автореферата. Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях: International Conference on Physics of Optical Materials and Devices (ICOM), Herceg Novi, Montenegro, August 31<sup>st</sup> – September 2<sup>nd</sup>, 2006; 6<sup>th</sup> International Conference on *f*-elements (ICFE 6), 4-9 September 2006, Wroclaw, Poland; XII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 1-7 октября 2006; XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition

metal ions, July 9-13, 2007 Irkutsk, Listvyanka; the First International Conference on Rare Earth Materials (REMAT), 21-26 September, 2008, Karpacz, Poland.

Доклады по результатам работы были премированы на двух Молодежных конкурсах научных работ ИСАН.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 106 страниц, включая 59 рисунков и 14 таблиц. Список литературы содержит 81 наименование.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность направления и объектов исследования, формулируются цели и задачи диссертационной работы. Приводятся основные положения диссертации, дается краткая аннотация результатов, изложенных в каждой из последующих глав.

Глава I представляет собой литературный обзор. Она состоит из пяти параграфов. В § 1 приведены данные о кристаллической структуре двойных фторидов  $\text{LiMF}_4$  ( $M=Y$  или  $\text{Lu}$ ) и вводится понятие РЗ парного центра. В § 2 рассматривается симметрия волновых функций и правила отбора для электродипольных и магнитодипольных переходов внутри РЗ ионов в  $\text{LiMF}_4$ . В следующем параграфе систематизированы сведения из имеющихся работ, посвященных парным центрам в кристаллах, активированных разными ионами переходных металлов. В § 4 рассматриваются принципы Фурье-спектроскопии – основного метода, применяемого для решения поставленных задач, обсуждаются его преимущества и адекватность цели исследования. Завершает первую главу (§ 5) обзор научных работ по спектроскопии высокого разрешения монокристаллов  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ , выполненных ранее в Институте спектроскопии РАН. Здесь освещаются вопросы, связанные со сверхтонкой и изотопической структурой линий, наблюдавшиеся в спектрах этих кристаллов

Глава II. В этой главе описано используемое экспериментальное оборудование и исследуемые образцы кристаллов. Основным прибором являлся Фурье-спектрометр Bruker IFS 125, позволяющий регистрировать спектры высокого разрешения (до  $0.001 \text{ см}^{-1}$ ) в широком спектральном диапазоне (от  $5 \text{ см}^{-1}$  дальней ИК-области и вплоть

до  $50000 \text{ см}^{-1}$  в УФ части спектра). При проведении низкотемпературных экспериментов (от 3.5 К) использовались два различных криостата: оптический заливной гелиевый криостат и оптический криостат замкнутого цикла CryoMech ST403. Для поляризационных измерений применялись два типа поляризаторов: сеточный поляризатор на подложке  $\text{BaF}_2$  и призма Глана-Тейлора. Всего в работе были получены спектры нескольких десятков образцов слаболегированных (0.1 – 3 %) монокристаллов  $\text{LiMF}_4:\text{P}^{3+}$  (P3 = Ho или Tm) различной толщины: от 90 мкм до 0.6 см.

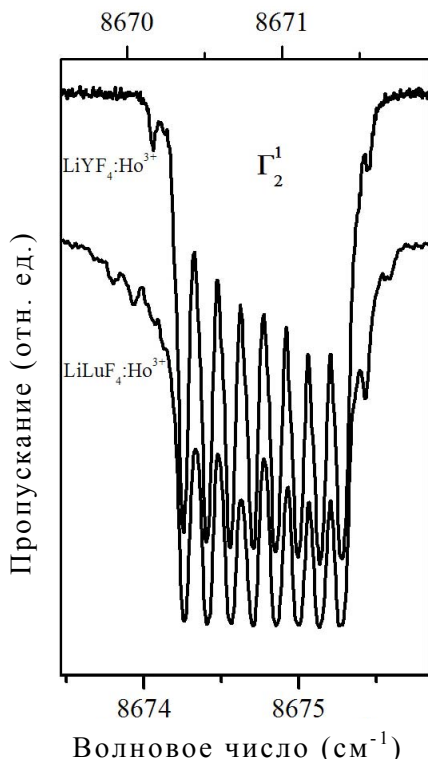


Рис. 1. Фрагмент спектра пропускания вблизи перехода  $\Gamma_{34}^1(^5I_8) \rightarrow \Gamma_2^1(^5I_6)$  в  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ . Расщепленная на восемь сверхтонких компонент линия одиночного иона  $\text{Ho}^{3+}$  и слабые линии-спутники, принадлежащие димерам  $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ .

**Глава III** посвящена исследованию парных центров  $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiMF}_4:\text{Ho}^{3+}$  (M=Y или Lu) [1-3,5-8]. В § 1 на основе анализа экспериментальных данных делается предположение, что в зарегистрированных спектрах наблюдаются линии парных центров  $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ . Далее (§ 2) дается теоретическое обоснование того, что характер зависимости интенсивности линии от концентрации P3 ионов в кристалле позволяет сделать заключение о ее принадлежности к спектру парных центров. В следующем параграфе главы в рамках предположения о магнитном диполь-дипольном характере взаимодействия между ионами гольмия, образующими димер, проводится расчет спектра парных центров различных типов. По-

лучены значения расщепления  $\Delta E_{теор}$  основного состояния для парных центров различных типов, вызванного этим взаимодействием. Построенные концентрационные зависимости интенсивностей линий (§ 3), зарегистрированных в области переходов  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_{7,6}$ , подтверждают, что в спектрах кристаллов  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$  наблюдаются линии димеров  $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ . Сравнение (см. таблицу) вычисленных расщеплений  $\Delta E_{теор}$  с полученными экспериментально  $\Delta E_{экс}$  говорит о проявлении в спектре как минимум двух типов димеров (с двумя характерными расстояниями между РЗ ионами), и что основную роль в процессе формирования димера играет магнитное диполь-дипольное взаимодействие [1,2]. В § 4 показано, что для объяснения спектра парных центров необходимо учитывать локальные искажения кристаллического поля (ЛИКП) для РЗ ионов димера, вызванные замещением ионов  $\text{Y}^{3+}$  ионами  $\text{Ho}^{3+}$  [1,2]. Для подтверждения данного вывода были исследованы спектры кристаллов  $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ , в которых этот эффект должен проявляться сильнее ввиду большей разницы в ионных радиусах ионов гольмия и лютеция. На рисунке 1 приведены спектры кристаллов  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ . Во втором случае линии димеров  $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$  больше смещены относительно линий одиночных ионов  $\text{Ho}^{3+}$ .

Тип димера $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ в $\text{LiYF}_4$	Расстояние между ионами димера $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ (Å)	Расщепление основного состояния димера $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ , $\Delta E$ (см <sup>-1</sup> )		Поправка на ЛИКП для перехода $\Gamma_{34}^1 \rightarrow \Gamma_2^1$ (см <sup>-1</sup> )
		Теория	Эксперимент	
первый	3.830	0.390	0.367	0.010
второй	5.171	0.263	0.260	0.000

**Глава IV** посвящена спектроскопии высокого разрешения ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{LiMF}_4$  ( $\text{M}=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ ) [3,8-10]. В § 1 проводится подробный анализ полученных в данной работе оптических спектров  $\text{LiMF}_4:\text{Tm}^{3+}$  с целью построения энергетических схем уровней РЗ иона. Всего было исследовано семь мультиплетов иона  $\text{Tm}^{3+}$ : основной  ${}^3H_6$  и возбужденные  ${}^3F_4$ ,  ${}^3H_5$ ,  ${}^3H_4$ ,  ${}^3F_3$ ,  ${}^3F_2$ ,  ${}^1G_4$ . Показано, что для всех перечисленных мультиплетов (кроме  ${}^3H_5$ ) в спектре иона  $\text{Tm}^{3+}$  преимущественно

наблюдаются электродипольные переходы [8,9]. Обнаружен не наблюдавшийся ранее (в работах других авторов [VI,VII]) магнитодипольный вклад в интенсивности линий в области перехода  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ . Экспериментально подтверждена близость реальной симметрии  $S_4$  позиции примесного центра в кристалле к более высокому типу  $D_{2d}$ . Проведенное исследование позволило получить более точную по сравнению с прежними результатами схему уровней энергии иона  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $LiYF_4$ . Для матрицы  $LiLuF_4$  подобная схема была получена впервые [8,9]. С использованием схемы энергетических уровней  $Tm^{3+}$  в  $LiYF_4$ , построенной на основе анализа спектров, нашими коллегами из Казанского Государственного Университета выполнен расчет по теории кристаллического поля на основе модели обменных зарядов. В результате были получены параметры кристаллического поля, построены волновые функции, вычислены значения магнитных  $g$ -факторов и сверхтонких расщеплений уровней  $Tm^{3+}$  в  $LiYF_4$ .

В следующих двух параграфах (§ 3, 4) обсуждаются расщепления некоторых линий в спектрах кристаллов  $LiMF_4:Tm^{3+}$ , соответствующие переходам  $\Gamma_2^{(1)}({}^3H_6) \rightarrow \Gamma_1^{(1)}({}^3F_4)$ ,  $\Gamma_2^{-}(1)({}^3H_5)$ ,  $\Gamma_{34}^{(1)}({}^3H_5)$ ,  $\Gamma_{34}^{(1)}({}^3F_3)$ . Первоначально предполагалось, что расщепления линий 8299.4 и 14518  $cm^{-1}$  в спектре кристалла  $LiYF_4:Tm^{3+}$  вызваны сверхтонким взаимодействием электронной оболочки атома туллия с магнитным и электрическим моментами его ядра [3]. Однако последующие экспе-

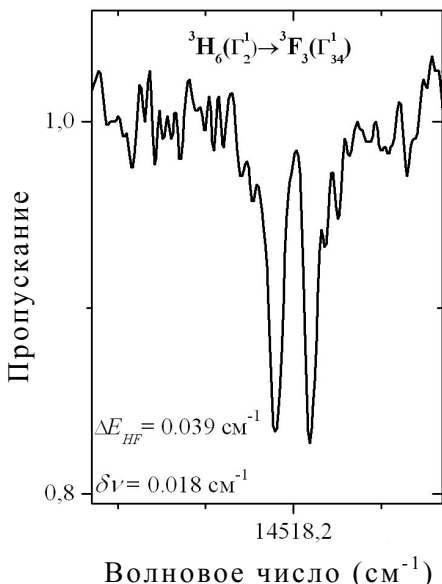


Рис. 2. Сверхтонкая структура в спектре пропускания кристалла  $LiYF_4:Tm^{3+}$  (0.1%) в области перехода  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$ .

рименты на других образцах показали, что основной вклад в расщепление линии  $8299.4 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей переходу  $\Gamma_2^{(1)}(^3H_6)$

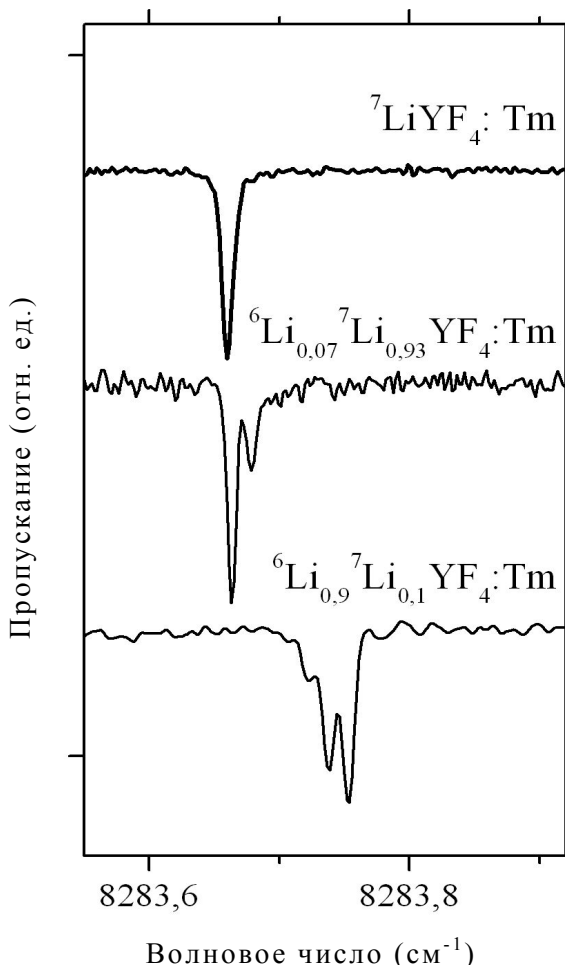


Рис. 3. Изотопическая структура линий в спектре пропускания кристалла  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}$ , вызванная изотопическим беспорядком в литиевой подрешетке. Область перехода  $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ .

→  $\Gamma_{34}^{(1)}(^3H_5)$ , дает остаточная деформация кристаллической решетки. Полученный результат хорошо согласуется с данными работы [VIII] по пьезоиндуцированному дихроизму оптического спектра кристаллов  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}$ .

Далее показано, что расщепление линии (рис. 2) соответствующей переходу с основного состояния  $\Gamma_2^1(^3H_6)$  на штарковский дублет  $\Gamma_{34}^1(^3F_3)$ , действительно хорошо описывается сверхтонким взаимодействием и является единственным примером подобного расщепления, непосредственно наблюдаемым в спектре. Это, насколько нам известно, единственный пример наблюдения сверхтонкой структуры уровней иона  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах. Здесь же (§ 3), используя экспериментальное значение расщепления уровня  $\Gamma_{34}^{(1)}(^3F_3)$ , были вычислены его магнитный  $g$ -фактор и величина магнитного поля  $H(0)$ , создавае-

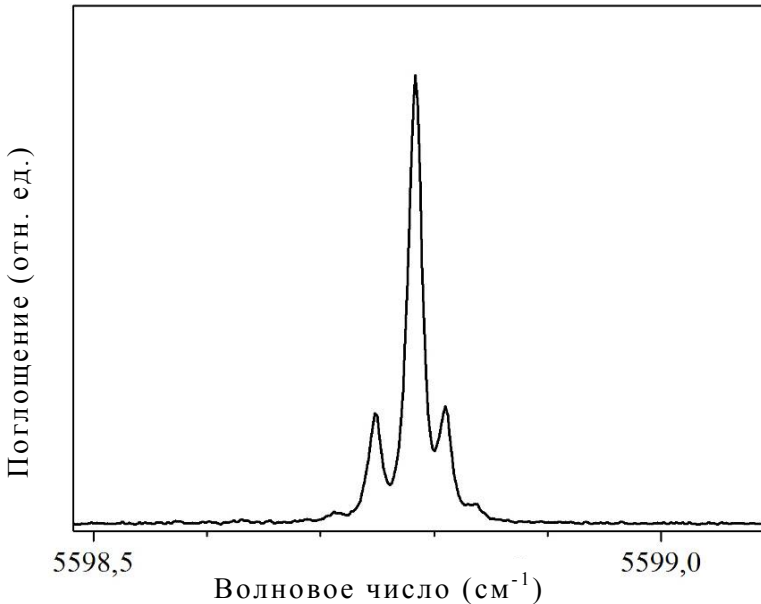


Рис. 4. Изотопическое расщепление линии в спектре поглощения кристалла  ${}^6\text{Li}_x{}^7\text{Li}_{1-x}\text{YF}_4:\text{Tm}^{3+}$  (0.1%) в области перехода  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ .  $x = 0.0742$ .

мого электронами на ядре в состоянии  $\Gamma_{34}^{(1)}(^3F_3)$ . Полученное значение  $|g_{\parallel}| = 5.17$  по порядку величины хорошо согласуется с вычисленным ранее теоретически – 3.83. Значение магнитного поля  $H(0) = 3.3 \times 10^6$  Гс, было получено впервые.

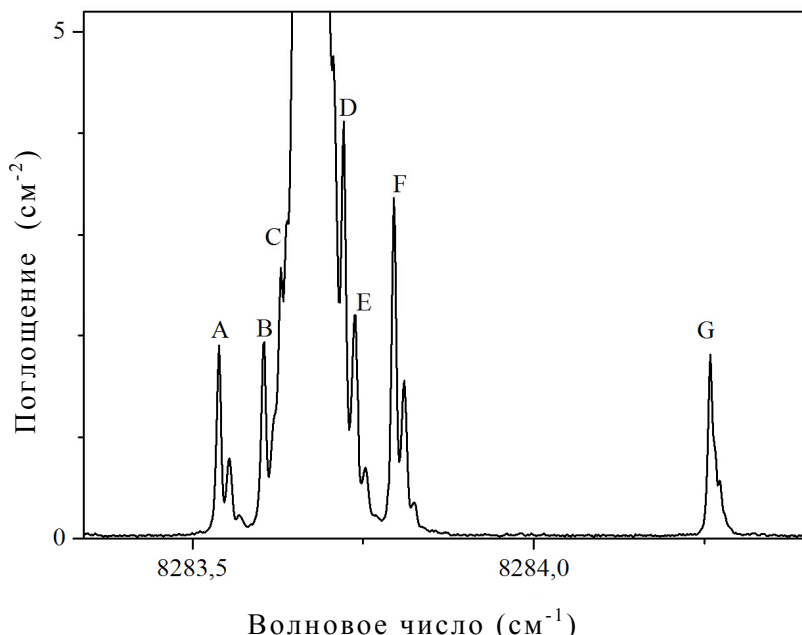


Рис. 5. Фрагмент спектра поглощения кристалла  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}$  в области перехода  $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ . Линии, отмеченные буквами, принадлежат димерам  $\text{Tm}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$  различных типов.

Обнаружено (§ 4), что обе сверхтонкие компоненты дублета  $14518 \text{ см}^{-1}$  испытывают дополнительное расщепление, вызванное изотопическим беспорядком в литиевой подрешетке кристалла. Показано, что для объяснения соотношения интенсивностей компонент изотопической структуры достаточно принять во внимание изотопический состав лишь в первой координационной сфере этой подрешетки. Наименьшей энергией обладает изотопический подуровень сверхтонкого уровня, соответствующий моноизотопному окружению РЗ иона, пред-

ставленного изотопами  ${}^7\text{Li}$ . Кроме этой линии в полученных спектрах были обнаружены еще две линии, в которых проявляются изотопические эффекты: 8282.7 и 5598.8  $\text{см}^{-1}$ . Первую из этих линий удалось зарегистрировать в спектрах кристаллов  ${}^6\text{Li}_x{}^7\text{Li}_{1-x}\text{YF}_4$  (рис.3) с различным изотопическим составом по литию:  $x = 0, 0.0742$  и  $0.9$  [3]. В случае моноизотопного по составу кристалла  ${}^7\text{LiYF}_4$  эта линия не испытывает никакого расщепления, в то время как для кристаллов  ${}^6\text{Li}_{0.0742}{}^7\text{Li}_{0.9258}\text{YF}_4$  и  ${}^6\text{Li}_{0.9}{}^7\text{Li}_{0.1}\text{YF}_4$  она расщепляется на несколько компонент различной интенсивности.

Другая линия, зарегистрированная в спектре кристалла с естественным содержанием изотопов лития, имеет изотопическую структуру необычной формы (рис. 4). Показано, что для объяснения соотношения интенсивностей ее компонент необходимо принять во внимание изотопический состав не только первой координационной сферы этой подрешетки, но и второй.

В последнем параграфе (§ 5) данной главе проводится исследование парных центров  $\text{Tm}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  в  $\text{LiMF}_4$ . В экспериментальных спектрах в области переходов  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ ,  ${}^3\text{F}_3$  были обнаружены новые линии, принадлежащие димерам  $\text{Tm}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  [3] (см. рис. 5). Показано, что эти линии, являющиеся спутниками линий одиночного центра  $\text{Tm}^{3+}$ , принадлежат различным типам парных центров (не менее семи). Основную роль в формировании спектра этих димеров играют локальные искажения кристаллического поля. Обнаружена изотопическая структура линии парных центров (рис. 5) в области перехода  ${}^3\text{H}_6(\Gamma_2^1) \rightarrow {}^3\text{H}_5(\Gamma_2^1)$ .

В **заключении** сформулированы основные выводы.

Таким образом, в работе проведено спектроскопическое исследование димеров  $\text{Ho}^3\text{-Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  в активированных кристаллах  $\text{LiMF}_4$  ( $\text{M}=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ ) в рамках единого подхода, основанного на модели примесного РЗ парного центра. Получены следующие результаты:

1. Зарегистрированы спектры парных центров  $\text{Ho}^3\text{-Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiMF}_4$  ( $\text{M}=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ ).
2. Учет двух типов парных центров  $\text{Ho}^3\text{-Ho}^{3+}$  позволяет хорошо описать полученные спектры.

3. Установлено, что основную роль в образовании димеров  $\text{Ho}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  играет магнитное дипольное взаимодействие. Это взаимодействие вызывает расщепление основного состояния  $\Gamma_{34}$ . Проведенный расчет в рамках магнитного дипольного взаимодействия хорошо согласуется с полученными экспериментально величинами расщеплений. Наблюдалось слабое искажение кристаллического поля для парного центра в матрице  $\text{LiYF}_4$ .
4. Показано, что значительный сдвиг центра тяжести спектра димера  $\text{Ho}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  в матрице  $\text{LiLuF}_4$  обусловлен большим искажением кристаллического поля по сравнению с  $\text{LiYF}_4$ . Данные искажения вызваны значительной разницей ионных радиусов  $\text{Lu}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$ .
5. Смещения спектра парных центров  $\text{Tm}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  в  $\text{LiMF}_4$  ( $M=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ ) обусловлено деформацией кристаллического поля. Зарегистрированы линии не менее семи типов димеров  $\text{Tm}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ .
6. Получены спектры высокого разрешения иона  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$ . Обнаружен магнитодипольный вклад в интенсивности линий в области перехода  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ . Получена схема энергетических уровней иона  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiMF}_4$ : впервые для кристаллов  $\text{LiLuF}_4$  и более точная для  $\text{LiYF}_4$ .
7. Зарегистрировано сверхтонкое расщепление в оптических спектрах  $\text{LiMF}_4:\text{Tm}^{3+}$  ( $M=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ ). Проведены оценки магнитного  $g$ -фактора и магнитного поля на ядре туллия, создаваемого его электронами в состоянии  $\Gamma_{34}^{(1)}({}^3F_3)$ .
8. Обнаружена изотопическая структура энергетических уровней иона  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiMF}_4$  ( $M=\text{Y}$  или  $\text{Lu}$ ). Данная структура вызвана изотопическим беспорядком в литиевой подрешетке  $\text{LiMF}_4$ . Впервые наблюдалась изотопическая структура двух типов.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. *D.S. Pytalev*, S.A. Klimin, M.N. Popova. High-resolution optical study of  $\text{Ho}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  pairs in  $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$  crystals//*Phys. Lett. A.* - **2008.** - V. 372. - P. 2332-2335.

2. **Д.С. Пыталев**, С.А. Климин, М.Н. Попова. Линии парных центров  $\text{Ho}^{3+}$ - $\text{Ho}^{3+}$  в оптических спектрах кристаллов  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$ //*ФТТ*. - 2008. - Т. 50. - В. 9. - С. 1589-1592.
3. **D.S. Pytalev**, S.A. Klimin, M.N. Popova. Spectral signatures of hyperfine and isotopic effects and of  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$  pairs in  $\text{LiYF}_4$ : $\text{Tm}$ //*Phys. Lett. A*. - 2008. - V. 372. P. - 3506-3509.
4. М. Popova, S. Klimin, **D. Pytalev**, G. Shakurov, B.Malkin, M. Vanyunin, R. Abdulsabirov, S. Korableva. Characterization of  $\text{Ho}^{3+}$  pairs in  $\text{LiYF}_4$  and  $\text{LiLuF}_4$  by high-resolution spectroscopy//Book of Abstracts of *International Conference on Physics of Optical Materials and Devices*. Herceg Novi, Montenegro, 2006. - P. - 66.
5. **D. Pytalev**, М. Popova, S. Klimin. Optical spectra of  $\text{Ho}^{3+}$  ion pairs in  $\text{LiYF}_4$ //Book of Abstracts of *6<sup>th</sup> International Conference on f-elements*. Wroclaw, Poland, 2006. - P. - BP 36.
6. **Д.С. Пыталев**, М.Н. Попова, С.А. Климин. Оптические спектры парных центров  $\text{Ho}^{3+}$ - $\text{Ho}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$ //Тезисы докладов *XII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред»*. Краснодар, Россия, 2006. - С. 61.
7. **D.S. Pytalev**, М.Н. Popova, S.A. Klimin. Optical spectra of rare-earth ion pairs in  $\text{LiYF}_4$  and  $\text{LiLuF}_4$ //Abstr. of *XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare-earth and transition metal ions*. Irkutsk, Russia, 2007. - P. 108.
8. **D. Pytalev**, S. Klimin, М. Popova. High-resolution spectroscopy of  $\text{LiLuF}_4$  crystals// Book of Abstracts of the *First International Conference on Rare Earth Materials*. Karpacz, Poland, 2008. - P. P48.
9. **D.S. Pytalev**, S.A. Klimin, М.Н. Popova. Optical high-resolution spectroscopic study of  $\text{Tm}^{3+}$  crystal-field levels in  $\text{LiLuF}_4$ //*Journal of Rare Earths* – в печати.
10. S.A. Klimin, **D.S. Pytalev**.  $\text{Tm}^{3+}$  interactions in  $\text{LiYF}_4$  as studied by high-resolution spectroscopy//*Journal of Rare Earths* – в печати.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- I. Coluccelli N., Galzerano G., Laporta P., et al., *Opt. Lett.*, **32** (2007), 2040-2042.
- II. S. Bertaina, S. Gambarelli, A. Tkachuk, et al., *Nature Nanotechnology* **2** (2007) 39-42.
- III. C.W. Hoyt, M. Sheik-Bahae, R.I. Epstein, et al., *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 3600-3603.
- IV. R.B. Barthem, R. Buisson, J.C. Vial, H. Harmand, *Journal of Luminescence* **34** (1985) 295-305.
- V. G.S. Shakurov, M.V. Vanyunin, B.Z. Malkin, B. Barbara R.Y. Abdulsabirov, S.L. Korableva. *Appl. Magn. Res.* **28**, (2005) 251-265.
- VI. H.P. Jenssen, A. Linz, R.P. Leavitt, C.A. Morrison, D.E. Wortman, *Phys. Rev. B* **11** (1975) 92-101.
- VII. M. Dulick, G.E. Faulkner, N.J. Cockroft, D.C. Nguyen, *J. Lumin.* **48&49** (1991) 517-521.
- VIII. А.В. Винокуров, Б.З. Малкин, А.И. Поминов, А.Л. Столов, *Физика твердого тела* **28** (1986) 381-388.