

Сверхчувствительный электронный переход в примесных Nd–Nd нано-кластерах кристалла CaF₂

Т. Т. Басиев, А. Я. Карасик¹⁾, А. А. Корниенко, А. Г. Папашвили, К. К. Пухов

Научный центр лазерных материалов и технологий ИОФ АН 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 июля 2003 г.

Проведено сопоставление теоретических расчетов с экспериментальными результатами лазерной спектроскопии высокого разрешения, что позволило выявить структуру тонкого расщепления, проявляющуюся на сверхчувствительном переходе ${}^4I_{9/2} \leftrightarrow {}^4G_{5/2}$ в результате сильного когерентного взаимодействия в паре Nd³⁺ ионов в кристалле CaF₂ и построить энергетическую диаграмму расщеплений основного и возбужденного состояний в Nd–Nd примесных нанокластерах.

PACS: 32.50.+d, 42.62.Fi, 42.65.–k

Известно, что ряд трехвалентных редкоземельных (РЗ) ионов имеет выделенные электронные переходы, сверхчувствительные к полю лигандов, их окружающих [1]. Два механизма предложены для объяснения сверхчувствительности переходов: 1) неоднородности в диэлектрическом окружении РЗ ионов могут значительно увеличить интенсивность перехода (“неоднородный” диэлектрический механизм) [2]; 2) динамическое взаимодействие [1–5], предполагающее, что 4*f*-электроны поляризуют лиганды, которые затем взаимодействуют с полем излучения. Позднее в работах [6, 7] было показано, что оба механизма идентичны.

В данной работе мы исследуем сверхчувствительный переход Nd³⁺ ${}^4I_{9/2} \leftrightarrow {}^4G_{5/2}$. Сначала мы остановимся на теоретических аспектах вопроса и проведем оценки важных параметров перехода применительно к кристаллу CaF₂, в котором ионы Nd³⁺ кластеризуются в парные и четверные агрегаты с субнанометровыми расстояниями между трехвалентными примесными ионами [8]. В результате сильного когерентного взаимодействия между ионами Nd³⁺ основные и возбужденные уровни указанного перехода расщепляются на подуровни с зазорами, варьирующимися от сотых до единиц см⁻¹ [9–11]. Мы проведем сопоставление теоретических оценок с результатами лазерной спектроскопии высокого разрешения, позволяющей выявить структуру тонкого расщепления уровней и построить энергетическую диаграмму расщеплений основного и возбужденного состояний Nd–Nd димера. Подобные исследования представляются важными как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения, в частности, для обсуждения перспективности использования неорганических

кристаллов с РЗ ионами в качестве ячеек оптической памяти и элементов квантовых вычислительных устройств.

Вопросы теории. Следуя модели [6], рассмотрим вклад динамического взаимодействия в интенсивность сверхчувствительного перехода ${}^4I_{9/2} \leftrightarrow {}^4G_{5/2}$ иона Nd³⁺. Электрический вектор **E** поля излучения индуцирует дипольный момент $\alpha\mathbf{E}$ в лиганде на расстоянии *R* от ядра РЗ иона. (Здесь α -поляризуемость предположительно сферически симметричного лиганда.) Этот дипольный момент $\alpha\mathbf{E}$ создает в положении ξ 4*f*-электрона потенциал

$$V = -\alpha\mathbf{E}(\mathbf{r} - \xi)|R - \xi|^{-3}. \quad (1)$$

Как следует из [6], потенциал *V* в свою очередь увеличивает электронный дипольный момент на величину

$$\mathbf{D} = \sum_s \sum_a \alpha_s(R_s - \xi_a)|R_s - \xi_a|^{-3}. \quad (2)$$

Следуя Джадду, запишем параметр Джадда–Офельта Ω_2 для дипольного взаимодействия в форме

$$\Omega_2 = \frac{28}{15} \sum_{s,s'} \alpha_s \alpha_{s'} \frac{\langle \xi^2 \rangle^2}{R_s^4 R_{s'}^4} P_3(\mathbf{n}_s \mathbf{n}_{s'}). \quad (3)$$

Здесь $\langle \xi^2 \rangle$ – средняя величина квадрата радиуса 4*f*-электрона, усредненная по 4*f* волновой функции, *R_s* – равновесное расстояние между РЗ ионом и *s*-м лигандом, $n_s = R_s/R_s$, и $P_k(z)$ – полином Лежандра.

Оценим параметр Ω_2 для М-центра в CaF₂, состоящего из пары ионов Nd³⁺, замещающих пару ионов Ca²⁺ и расположенных в кристаллографическом направлении $\langle 110 \rangle$ в двух соседних узлах катионной подрешетки. Расстояние $R(\text{Nd}^{3+} - \text{Nd}^{3+})$ между ионами в паре равно 0.385 нм. Избыточные положительные заряды, возникающие при замещении ионов

¹⁾e-mail: karasik@lst.gpi.ru

Ca²⁺ на Nd³⁺, компенсируются парой отрицательно заряженных ионов фтора, расположенных в соседних междоузлиях. В результате возникает так называемый М-кластер с ромбической симметрией кристаллического поля [8]. Предположим, что междоузельные F[−] ионы, так же, как ионы в узлах решетки, имеют поляризуемость α . Вследствие инверсионной симметрии восемь F[−] ионов в узлах решетки не дают вклад в Ω_2 , а два соседних к ионам Nd³⁺ междоузельных иона F[−] дадут следующий вклад:

$$\Omega_2 = \frac{56}{5} \frac{\langle \xi^2 \rangle^2}{(a/2)^8} \alpha_F^2. \quad (4)$$

Здесь a – постоянная решетки, а α_F – поляризуемость иона F[−]. Отметим, что уравнение (4) имеет один вид для всех MeF₂ кристаллов (Me=Ca, Sr и т.д.). Используя величины $\langle \xi^2 \rangle = 1.001$ атом.ед. [12], $a = 0.546$ нм [13], $\alpha_F = 0.87$, Å³ = 0.87 · 10^{−30} м³ [14], получим $\Omega_2 = 2.19 \cdot 10^{-20}$ см².

Рассчитаем теперь силу линии перехода вследствие механизма динамического взаимодействия, используя величину матричного элемента $|({}^4I_{9/2}||U^{(2)}||{}^4G_{5/2})|^2 = 0.8779$ [15]:

$$S_{th}({}^4I_{9/2}, {}^4G_{5/2}) = \Omega_2 |({}^4I_{9/2}||U^{(2)}||{}^4G_{5/2})|^2 = 1.92 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2.$$

Данную теоретическую оценку силы линии мы можем сравнить с величиной, полученной из экспериментально измеренного интегрального сечения перехода ${}^4I_{9/2} \leftrightarrow {}^4G_{5/2}$ с учетом следующего выражения:

$$\sigma_{abs}(J \rightarrow J') = \frac{4\pi^2 e^2 (n^2 + 2)^2}{3 \hbar c 9n} E \frac{S(J, J')}{2J + 1}, \quad (5)$$

где e – заряд электрона, c – скорость света в вакууме, $n = 1.43$ – показатель преломления, $E = 17255$ см^{−1} – энергия возбужденного ${}^4G_{5/2}$ состояния, $J = 9/2$. Величина интегрального сечения определялась из спектра поглощения кристалла CaF₂–Nd³⁺ (0.3% вес.), измеренного при 9 К [9] и соответствующего переходу между нижними штарковскими уровнями основного (${}^4I_{9/2}$) и возбужденного (${}^4G_{5/2}$) состояний. С учетом полученной в [16] методом ЭПР концентрации М-центров $N = 1.44 \cdot 10^{18}$ см^{−3}, мы определили $\sigma_{abs}(J \rightarrow J') = 1.32 \cdot 10^{-18}$ см. В результате из (5) мы получаем экспериментальное значение силы линии $S_{exp}({}^4I_{9/2}, {}^4G_{5/2}) = 1.87 \cdot 10^{-20}$ см². Как мы видим, теоретические и экспериментальные величины силы линии совпадают с хорошей точностью. Однако, как было отмечено в [6], для учета влияния квадрупольного поля, которое экранируется внешними электронными оболочками, в (3) нужно, вообще

говоря, ввести фактор $(1 - \sigma_2)^2$. В настоящее время у нас нет данных для оценки этого фактора. Более того, как следует из дискуссии в [6, 7], непонятно, как данный параметр меняется при переходе от статического поля к динамическому.

Для построения диаграммы расщеплений уровней необходимо учесть характер расщепления и правила отбора в рассматриваемой модели динамического взаимодействия для внутри-конфигурационных переходов М-центра. Нижний штарковский уровень состояния ${}^4I_{9/2} \times {}^4I_{9/2}$ невзаимодействующей пары крамерсовых ионов Nd имеет четырехкратное вырождение. При учете спин-спинового магнитного диполь-дипольного и обменного взаимодействий этот уровень расщепляется на триплетные ($\chi(T_+)$, $\chi(T_-)$ и $\chi(T_0)$) синглетное ($\chi(S)$) состояния [10]. Электростатическое (главным образом квадруполь-квадрупольное) взаимодействие в паре ионов на сверхчувствительном оптическом переходе приведет, в общем случае, к снятию 8-кратного вырождения возбужденного ${}^4I_{9/2} \times {}^4G_{5/2}$ уровня, и в результате к расщеплению сверхчувствительного перехода с максимально возможным числом линий, равным $4 \cdot 8 = 32$ [10]. Выражения для правильных волновых функций нулевого приближения Ψ_i ($i = 1, 2, \dots, 8$) и соответствующих собственных значений $E_i = E_0 + \Delta_i$, для возбужденного ${}^4I_{9/2} \times {}^4G_{5/2}$ уровня приведены в [10]. Характер расщепления при этом оказывается таким, что отсчитываемые от центра тяжести энергии Δ_i связаны соотношениями $\Delta_5 = -\Delta_1$, $\Delta_6 = -\Delta_2$, $\Delta_7 = -\Delta_3$, $\Delta_8 = -\Delta_4$. В модели динамической связи взаимодействие 4f-электронов с полем излучения для М-центра запишем в виде

$$H = -\mathbf{E}(D_a + D_b), \quad (6)$$

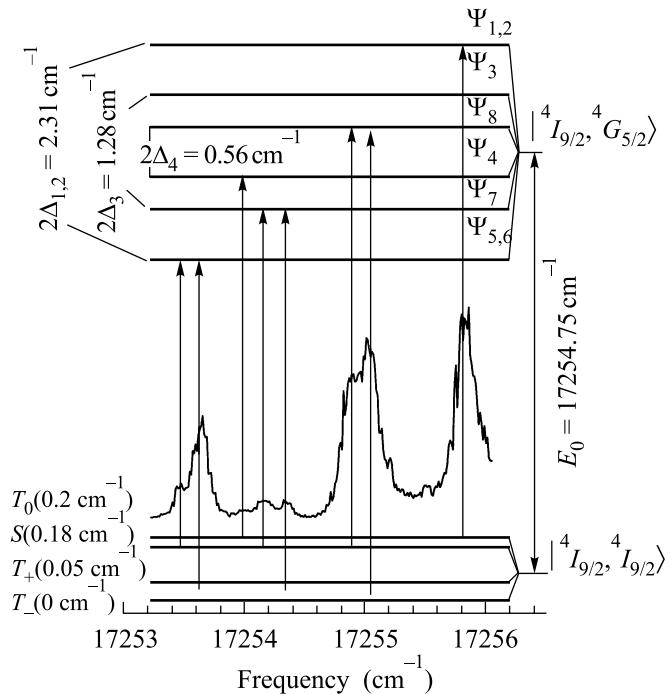
где D_a и D_b даются выражением (2) для ионов a и b . Триплетные состояния основного уровня пары ${}^4I_{9/2} \times {}^4I_{9/2}$ симметричны, а синглетное – антисимметрично при перестановке $a \leftrightarrow b$ ионов. В результате взаимодействия (6) переходы между симметричными триплетными и возбужденными симметричными Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 и Ψ_4 состояниями пары Nd–Nd запрещены. Соответственно переходы между антисимметричными синглетным и антисимметричными Ψ_5, Ψ_6, Ψ_7 и Ψ_8 состояниями также запрещены. Эти правила отбора аналогичны правилам, рассмотренными нами в [10] для вынужденных электродипольных переходов в модели парного Nd³⁺–Nd³⁺ взаимодействия в CaF₂. Отметим, что правила отбора для магнитодипольных и электрквадрупольных переходов прямо противоположны. Переходы между симметричными состоя-

ниями, так же как и переходы между антисимметричным состоянием разрешены, а переходы между симметричными и антисимметричными состояниями запрещены.

Для переходов, обусловленных механизмом динамической связи (МДС), появились дополнительные запреты (переходы $S \rightarrow \Psi_4$; $T_0 \rightarrow \Psi_5$ запрещены). Однако эти запреты не являются строгими, а обусловлены лишь тем, что нами учитываются только вклады от междоузельных ионов-компенсаторов F^- . При учете смещений ионов F^- , входящих в ближайшее окружение ионов Nd^{3+} М-центра, эти запреты снимаются, и правила отбора для МДС становятся идентичными правилам отбора для электродипольных переходов, приведенных, как отмечалось выше, в [10].

Энергетическая диаграмма уровней. На рисунке показан спектр возбуждения кристалла $CaF_2:NdF_3$ (0.04% вес.) при 10 К на переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ (при регистрации люминесценции на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), измеренный в лазерном спектрометре на основе перестраиваемого наносекундного $LiF:F_2^-$ -лазера. Резонатор лазера с дифракционной решеткой, установленной в режиме скользящего падения, позволял получать перестраиваемую в областях 1090–1230 и 545–615 нм генерацию с шириной спектра $\sim 0.03 \text{ см}^{-1}$. Ширины линий $0.1\text{--}0.2 \text{ см}^{-1}$ в спектре возбуждения отражают их неоднородное уширение, а однородная ширина этих линий, полученная методом пикосекундного аккумулярованного фотонного эха (АФЭ) [9], при 10 К намного меньше (0.0017 см^{-1}). Анализ спектра с учетом приведенных выше соображений позволил нам построить энергетическую диаграмму уровней пары ионов Nd в условиях сильного когерентного взаимодействия (см. рисунок). При построении диаграммы учитывались результаты АФЭ [9], где интерференция переходов между расщепленными синглет-триплетными подуровнями основного состояния и Ψ подуровнями возбужденного состояния приводит к временным биениям эхо-сигнала с периодами десятки–сотни пикосекунд. Расщепления возбужденных Ψ_i уровней ($1\text{--}2.3 \text{ см}^{-1}$), так же как синглет-триплетных ($0.05\text{--}0.2 \text{ см}^{-1}$), указаны на рисунке и хорошо коррелируют с экспериментально наблюдаемыми биениями АФЭ.

Отметим, что расщепление основного уровня на триплетные подуровни с энергиями $E(T_-) = 0$, $E(T_+) = 0.05 \text{ см}^{-1}$, $E(T_0) = 0.2 \text{ см}^{-1}$ (см. рисунок) соответствует данным ЭПР [17]. Техника ЭПР не позволяет определить положение синглетного уровня в силу запрета синглет-триплетных спин-спиновых переходов, в то время как эти же переходы проявля-



Спектр возбуждения люминесценции при 10 К кристалла $CaF_2:NdF_3$ (0.04 вес.%) и энергетическая схема уровней парных ионов Nd^{3+} на сверхчувствительном переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$. Стрелками показаны соответствующие конкретным спектральным линиям разрешенные переходы между синглетным (S) и триплетными (T) уровнями основного состояния и уровнями (Ψ) возбужденного состояния, расщепленными в результате сильного когерентного взаимодействия ионов в паре

ются во временных биениях АФЭ [9, 10]. Положение синглетного подуровня $E(S)$ (рисунок) было определено нами с учетом спектра возбуждения и данных АФЭ. Нам не удалось определить расщепление возбужденных Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_5 , Ψ_6 уровней с точностью лучшей, чем разрешение спектрометра 0.03 см^{-1} , что может быть связано с неоднородным уширением спектра или вырождением уровней.

В заключение отметим, что представленный теоретический анализ и лазерная спектроскопия высокого разрешения в совокупности со спектроскопией фотонного эха и ЭПР позволили нам построить диаграмму расщеплений сверхчувствительного перехода для пары $Nd^{3+}\text{--}Nd^{3+}$ в кристалле CaF_2 , связанной сильным когерентным взаимодействием.

1. R. D. Peacock, Structure and Bonding **22**, 43 (1975).
2. C. K. Jorgensen and B. R. Judd, Molec. Phys. **8**, 281 (1964).
3. S. F. Mason, R. D. Peacock, and B. Stewart, Chem. Phys. Lett. **29**, 149 (1974).

4. S. F. Mason, R. D. Peacock, and B. Stewart, *Molec. Phys.* **30**, 1829 (1975).
5. T. R. Faulkner and F. S. Richardson, *Molec. Phys.* **35**, 1141 (1978).
6. B. R. Judd, *J. Chem. Phys.* **70**, 4830 (1979).
7. B. R. Judd, *Physica Scripta* **21**, 543 (1979).
8. V. V. Osiko, Yu. K. Voron'ko, and A. A. Sobol, *Crystals*, vol.10, Springer, Berlin, 1984.
9. Т. Т. Басиев, А. Я. Карасик, В. В. Федоров и др., *ЖЭТФ* **113**, 278 (1998).
10. Т. Т. Basiev, V. V. Fedorov, A. Ya. Karasik et al., *J. Lumin.* **81**, 189 (1999).
11. V. V. Fedorov, T. T. Basiev, A. Ya. Karasik et al., *Chem. Phys.* **257**, 275 (2000).
12. A. J. Freeman and R. E. Watson, *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1962).
13. *Акустические кристаллы*, под ред. М. П. Шаскольской, М.: Наука, 1982.
14. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, М.: Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1963.
15. W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **49**, 4424 (1968).
16. Т. Т. Basiev, V. V. Fedorov, Yu. V. Orlovskii et al., *XI-th Feoflov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth ions*, Abstracts PF-18 (2001).
17. Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, Е. Г. Ларионцев, *ФТТ* **8**, 2572 (1966).