

СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ АБСОРБЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ИЗ СОСТОЯНИЯ 5D_0 В ХАНТИТОПОДОБНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛАХ $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Г. Е. Малашкевич^{а,б*}, А. А. Корниенко^в, Е. Б. Дунина^в, В. Н. Сигаев^б,
Н. В. Голубев^б, Е. Х. Мамаджанова^б, А. Палеари^б

УДК 535.37:548

^а Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,
220072, Минск, просп. Независимости, 68; e-mail: g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by

^б Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

^в Витебский государственный технологический университет, Беларусь

(Поступила 11 апреля 2013)

С использованием методов теории кристаллического поля определены силы осцилляторов абсорбционных переходов ионов Eu^{3+} из метастабильного состояния 5D_0 в поликристаллах европиевого алюмобората со структурой хантита. Установлено, что сила осциллятора для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_4$, резонансного с люминесцентным переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, многократно выше, чем для остальных резонансных переходов ионов Eu^{3+} . Минимальной силой осциллятора среди таких резонансных абсорбционных переходов характеризуется переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^5H_6$.

Ключевые слова: люминесценция, теория кристаллического поля, сила осциллятора, наведенное поглощение.

Oscillator strengths of absorption transitions from the metastable 5D_0 state of Eu^{3+} ions in aluminoborate polycrystals with a huntite structure are determined using the crystal field theory. It is established that the oscillator strength of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_4$ transition which is resonant with the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ luminescent transition is many times higher than for the other resonant transitions of Eu^{3+} ions. The ${}^5D_0 \rightarrow {}^5H_6$ transition has the minimal oscillator strength among such resonant absorption transitions.

Keywords: luminescence, crystal field theory, oscillator strength, induced absorption.

Введение. Алюмобораты формулы $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, где Ln — лантаноид, со структурой хантита являются перспективным лазерным материалом благодаря малоэффективному концентрационному тушению люминесценции ионов активатора из-за большого минимального расстояния Ln–Ln (~0.59 нм [1]). Недавно сообщалось о получении вынужденного излучения в подобных поликристаллических порошках, активированных ионами Eu^{3+} , при накачке электронным пучком [2]. Однако наблюдаемая генерация в переходах ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_4$ срывалась уже после первого пика. Отсутствие внешнего резонатора позволило сделать предположение, что причиной такого срыва является наведенное поглощение и(или) “cr”-конверсия из метастабильного состояния 5D_0 ионов Eu^{3+} в переходах, резонансных с каналами генерации.

В настоящей работе предпринята попытка внести ясность в данный вопрос на основе вычисления сил осцилляторов абсорбционных f – f -переходов из состояния 5D_0 по спектру возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} . Следует отметить, что подобный срыв генерации наблюдался ранее [3] при моноимпульсной лазерной накачке растворов β -дикетонатов европия и предположительно связывался с развитием термоискажений активной среды в резонаторе.

Методика расчета. Поскольку для основного мультиплета ионов Eu^{3+} квантовое число $J = 0$, силу осциллятора для электронного перехода из мультиплета J в мультиплет J' в соответствии с методом Джадда—Офельта [4, 5] можно записать в виде

OSCILLATOR STRENGTH OF ABSORPTION TRANSITIONS FROM 5D_0 STATE IN HUNTITE-LIKE $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ POLYCRYSTALS

E. G. Malashkevich^{а,б*}, A. A. Kornienko^в, E. B. Dunina^в, V. N. Sigaev^б, N. V. Golubev^б,
E. Kh. Mamadzhanova^б, and A. Paleari^б (^а B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; ^б D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow; ^в Vitebsk State Technological University, Belarus)

$$f_{JJ'} = \frac{8\pi^2 mc}{3(2J+1)\hbar\bar{\lambda}} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \langle \gamma[LS]J \| U^k \| \gamma[L'S']J' \rangle^2, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка; $\bar{\lambda}$ — средняя длина волны перехода; m — масса электрона; n — показатель преломления; $\langle \gamma[LS]J \| \gamma[L'S']J' \rangle$ — функция мультиплета в приближении свободного редкоземельного иона; L и S — орбитальный момент и спин редкоземельного иона. Здесь для ранга неприводимого тензора U^k справедливо соотношение $k = J'$, и сила осциллятора каждого перехода определяется только одним параметром интенсивности $\Omega_{J'}$. Следовательно, отношение сил осцилляторов абсорбционных переходов на разные мультиплеты с одинаковым J' пропорционально отношению квадратов соответствующих матричных элементов $\langle \gamma[LS]J \| U^k \| \gamma[L'S']J' \rangle^2$ неприводимого тензора.

При расчетах удобно применять выражение для сил осцилляторов через силу линии перехода, которая описывается формулой

$$f_{JJ'} = \frac{8\pi^2 mc}{3(2J+1)\hbar e^2 \bar{\lambda}} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'}^{ED} + n S_{JJ'}^{MD} \right] \quad (2)$$

и при несущественной зависимости $n(\lambda)$ является прямо пропорциональной площади соответствующей полосы поглощения. Здесь сила линии магнитных дипольных переходов $S_{JJ'}^{MD}$ несущественно зависит от лигандов окружения и вычисляется по известной формуле [6]:

$$S_{JJ'}^{MD} = \frac{e^2 \hbar^2}{16\pi^2 m^2 c^2} \langle \gamma[LS]J \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| \gamma[L'S']J' \rangle^2. \quad (3)$$

Для силы линии электрических дипольных переходов $S_{JJ'}^{ED}$ при более корректном учете влияния возбужденных конфигураций получаются более сложные выражения, чем формула (1). В работах [7—9] предложено выражение для силы линии в приближении промежуточного, сильного и аномально сильного конфигурационных взаимодействий соответственно.

Проведенные нами расчеты в приближении промежуточного и сильного конфигурационных взаимодействий не обеспечили заметного улучшения описания сил осцилляторов по сравнению с приближением Джадда—Офельта: среднеквадратичное отклонение от экспериментальных значений снизилось с 0.112 до 0.105 и 0.097 соответственно. Поэтому ниже приведем только выражение для силы линии перехода в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия [7]:

$$S_{JJ'}^{ED} = \frac{e^2}{4} \sum_{k=2,4,6} \langle \gamma[LS]J \| U^k \| \gamma[L'S']J' \rangle^2 \times \left| O_{dk} \left(\frac{\Delta_d}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d}{\Delta_d - E_{J'}} \right) + O_{Ck} \left[\left(\frac{\Delta_{C1}}{\Delta_{C1} - E_J} + \frac{\Delta_{C1}}{\Delta_{C1} - E_{J'}} \right) + \left(\frac{\Delta_{C2}}{\Delta_{C2} - E_J} + \frac{\Delta_{C2}}{\Delta_{C2} - E_{J'}} \right) + \dots \right] \right|^2. \quad (4)$$

Здесь параметры O_{dk} и энергия Δ_d соответствуют возбужденной конфигурации противоположной четности $4f^{N-1}5d$, а параметры O_{Ck} , Δ_{C1} , Δ_{C2} обусловлены эффектами ковалентности или возбужденными конфигурациями с переносом заряда. Эти параметры вместе с параметрами Ω_k в формуле (1) рассматриваются как варьируемые.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции поликристаллов $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, зарегистрированные на спектрофлуориметре СДЛ-2 при длинах волн возбуждения $\lambda_{\text{exc}} = 396$ нм и регистрации $\lambda_{\text{rec}} = 613$ нм и выраженные в квантовых интенсивностях. Отметим, что люминесценции в области перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ ионов Eu^{3+} ($\lambda \approx 810$ нм) не обнаружено, а варьирование λ_{exc} и λ_{rec} в пределах 300—535 нм и 612—618 нм практически не отражается на положении и относительных интенсивностях регистрируемых полос. На основе данных спектров определялись искомые параметры в уравнениях (1)—(4). Для этого экспериментальные полосы возбуждения разлагались по лоренцевым контурам, а интенсивность полос корректировалась с учетом больцмановского фактора в тепловом заселении мультиплетов 7F_0 и 7F_1 .

Экспериментальные и вычисленные по формулам (1)—(4) силы осцилляторов представлены в табл. 1. При расчете для калибровки использовались переходы ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, которые являются в основном магнитными дипольными и их интенсивность несущественно зависит от окружающих лигандов. Показатель преломления принимался равным 1.75 [10]. Как известно, в методе Джадда—Офельта силы осцилляторов переходов ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ определяются только параметром интенсивности Ω_2 . Теоретические значения силы осциллятора для переходов ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ и ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$ меньше экспериментальных, а для ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ — больше. Таким образом, в методе Джадда—Офельта, варьируя пара-

метр Ω_2 в формуле (1), невозможно одновременно удовлетворительно описать силы осцилляторов всех названных выше переходов. Наоборот, учет влияния возбужденных конфигураций по формуле (4) позволяет уменьшить среднее квадратичное отклонение вычисленных значений сил осцилляторов от экспериментальных почти вдвое по сравнению с рассчитанными по формуле (1). Оптимальные значения варьируемых параметров приведены в табл. 2. Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что параметры $\Delta_{C1} = 18750 \text{ см}^{-1}$

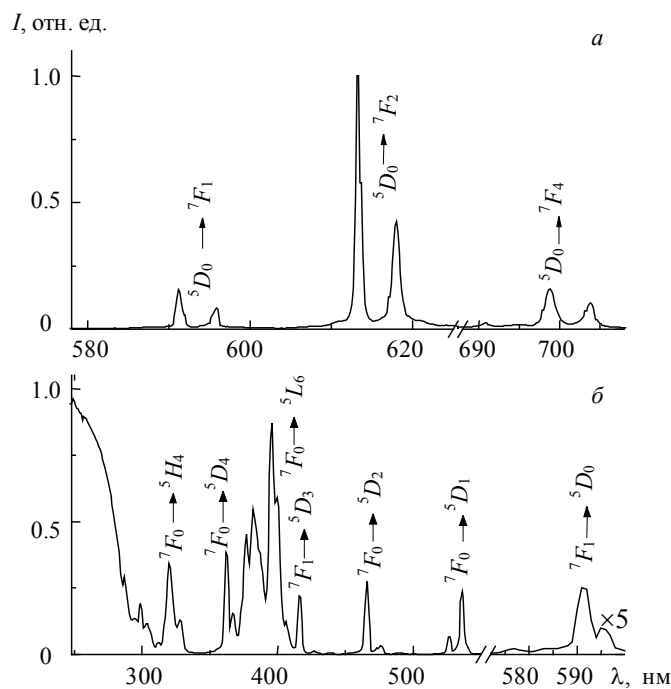


Рис. 1. “Квантовые” спектры люминесценции (а) и возбуждения люминесценции (б) поликристаллов $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$; $\lambda_{\text{exc}} = 396 \text{ нм}$ (а), $\lambda_{\text{rec}} = 613 \text{ нм}$ (б); $\Delta\lambda_{\text{exc}} = 1.0 \text{ нм}$ (а, б), $\Delta\lambda_{\text{rec}} = 0.2$ (а) и 1.0 нм (б); $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

Т а б л и ц а 1. Экспериментальные и вычисленные значения сил осцилляторов (10^{-6}) абсорбционных переходов иона Eu^{3+} в поликристаллах $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Переход	$\bar{\lambda}$, нм	Эксперимент	Расчет	
			I	II
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	591.3	0.079	0.044	0.044
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	535.5	0.451	0.219	0.439
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	526.1	0.059	0.029	0.029
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	473.1	0.048	0.019	0.023
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	464.8	0.141	0.235	0.310
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	415.9	0.190	0.122	0.110
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	406.5	0.059	0.000	0.000
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	397.7	0.308	0.406	0.305
${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_7$	387.2	0.405	0.165	0.434
${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$	382.0	0.172	0.299	0.271
${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$	375.8	0.262	0.140	0.281
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_4$	367.0	0.098	0.050	0.046
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	362.1	0.127	0.234	0.215
${}^7F_1 \rightarrow {}^5H_3$	328.2	0.120	0.087	0.146
${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_4$	320.5	0.291	0.295	0.278
Среднеквадратичное отклонение			0.112	0.065

П р и м е ч а н и е. I и II — расчет в приближении Джадда—Офельта и аномально сильного конфигурационного взаимодействия соответственно.

Т а б л и ц а 2. Оптимальные значения варьируемых параметров для операторов в формулах (1) и (4), определенные по методу наименьших квадратов

Параметр	Расчет		Параметр	Расчет
	I	II		
$\Omega_2 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$	7.615	—	$O_{C2} \cdot 10^{10}, \text{см}$	-0.028
$\Omega_4 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$	4.243	—	$O_{C4} \cdot 10^{10}, \text{см}$	-0.012
$\Omega_6 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$	0.584	—	$O_{C6} \cdot 10^{10}, \text{см}$	-0.034
$O_{d2} \cdot 10^{10}, \text{см}$	—	2.480	$\Delta_f, \text{см}^{-1}$	59870
$O_{d4} \cdot 10^{10}, \text{см}$	—	1.270	$\Delta_{C1}, \text{см}^{-1}$	18750
$O_{d6} \cdot 10^{10}, \text{см}$	—	0.726	$\Delta_{C2}, \text{см}^{-1}$	26650

Т а б л и ц а 3. Силы осцилляторов (10^{-6}) абсорбционных переходов с мультиплета 5D_0 иона Eu^{3+} в поликристаллах $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	$\bar{\lambda}, \text{нм}$	Расчет	
		I	II
5L_6	1231	2.0	1.1
5G_2	1110	2.5	2.8
5G_4	1070	2.7	4.7
5G_6	1060	2.2	46.8
5D_4	1037	1.0	1.1
5H_4	715	3.0	3.4
5H_6	702	0.5	1.1
5F_2	630	4.0	10.0
5F_4	613	17.1	20.9

и $\Delta_{C2} = 26650 \text{ см}^{-1}$ близки к энергии мультиплетов 5D_1 , 5D_2 и 5G_2 , 5G_4 , 5D_4 соответственно. Это означает, что указанные мультиплеты аномально сильно взаимодействуют с возбужденной конфигурацией, соответствующей переносу заряда.

В табл. 3 представлены рассчитанные по формулам (1)—(4) силы осцилляторов для переходов из состояния 5D_0 на вышележащие мультиплеты. Как видно из табл. 3, спектров люминесценции (рис. 1, а) и схемы уровней ионов Eu^{3+} (рис. 2), наиболее вероятной причиной срыва генерации при расчете по обоим методам является поглощение и “up”-конверсия в полосе ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_4$, которая спектрально совпадает с наиболее интенсивной полосой люминесценции ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^5G_6$, хотя и является более интенсивным в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия, лежит за пределами области люминесценции и не может оказывать негативного влияния на процесс генерации.

Для верификации правомочности используемого подхода определим коэффициенты ветвления люминесценции $\beta_{JJ'}$ и радиационное время жизни τ_0 состояния 5D_0 ионов Eu^{3+} в исследуемых поликристаллах по известным формулам

$$\beta_{JJ'} = \tau_0 A_{JJ'}, \quad (5)$$

$$\tau_0 = \left[\sum_{JJ'} A_{JJ'} \right]^{-1}, \quad (6)$$

$$A_{JJ'} = \frac{8\pi^2 e^2 n^2}{mc\bar{\lambda}^2} f_{JJ'}. \quad (7)$$

Вычисленные с помощью формул (1)—(7) значения $f_{JJ'}$ и $\beta_{JJ'}$ для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ приведены в табл. 4. Здесь же представлены экспериментальные значения $\bar{\lambda}$ и $\beta_{JJ'}$, определенные по спектру люминесценции (рис. 1, а). Как видно, различия между теоретическими и экспериментальными коэффициентами ветвления люминесценции невелики. Несложно также определить, что рассчитанное с использованием приведенных выше формул и сведенных в табл. 2 параметров интенсивности значение τ_0 составляет ~1750 мкс при использовании приближения Джадда—Офельта и ~1940 мкс в случае приближения аномально сильного конфигурационного взаимодействия. Эти значения на ~22 и ~30 % выше экспериментального времени жизни (1360 мкс), определенного по кинетике затухания люминесценции при концен-

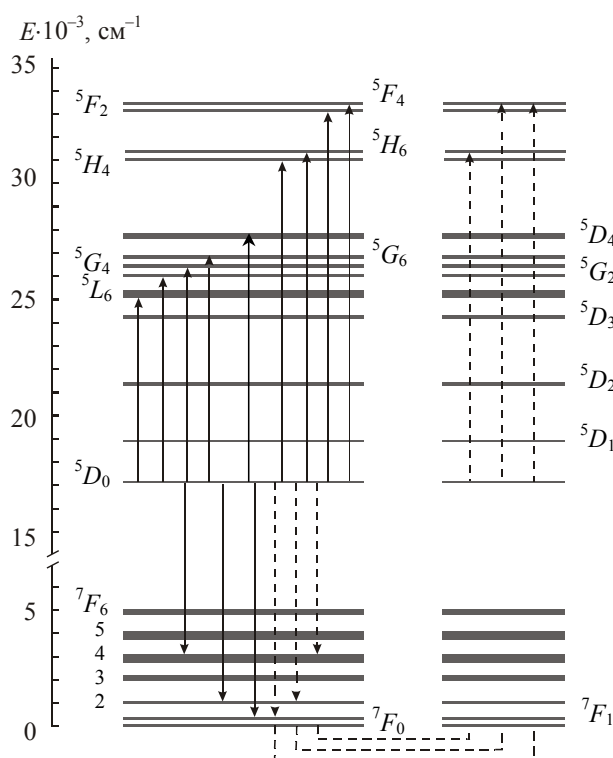


Рис. 2. Схема энергетических уровней и переходов ионов Eu^{3+} из состояния 5D_0 в поликристаллах $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$; сплошные линии — переходы с испусканием и поглощением, штриховые — безызлучательный перенос возбуждений

трации активатора $3 \cdot 10^{20}$ ионов/ см^3 , когда процессами концентрационного тушения можно пренебречь¹. В действительности, различие экспериментальных и теоретических значений τ_0 может быть еще меньше, так как недавно [11] на примере хантитоподобных кристаллов и стекол, активированных ионами Sm^{3+} , было показано, что последние испытывают в матрице хантитоподобного кристалла $(\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ~30 %-ное сокращение длительности люминесценции из-за внутрицентрового тушения в результате размена энергии возбуждения на колебания связей В–О в полиэдрах $[\text{BO}_3]$. Это дает основания полагать, что аналогичное тушение, хотя и в меньшей степени из-за большей энергетической щели между метастабильным уровнем и ближайшим нижерасположенным, имеет место также для ионов Eu^{3+} . Поэтому относительно небольшие различия между экспериментальными и теоретическими значениями $\beta_{JJ'}$ и τ_0 являются весомым аргументом в пользу адекватности полученных результатов.

Т а б л и ц а 4. Силы осцилляторов (10^{-6}) люминесцентных переходов и коэффициенты ветвления люминесценции (β , %) с мультиплета 5D_0 иона Eu^{3+} в поликристаллах $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	$\bar{\lambda}$, нм	Эксперимент	Расчет			
			I		II	
		$\beta_{JJ'}$	$f_{JJ'}$	$\beta_{JJ'}$	$f_{JJ'}$	$\beta_{JJ'}$
7F_0	578	0	0	0	0	0
7F_1	592	13	0.13	13	0.13	15
7F_2	615	62	0.71	68	0.70	75
7F_3	654	0.4	0	0	0	0
7F_4	700	24.6	0.25	19	0.13	10

¹ Результаты будут опубликованы в отдельной работе.

Как видно из табл. 3, сила осциллятора для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^5H_6$, квазирезонансного люминесцентному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ($\lambda \approx 700$ нм), в 19 (расчет I) и 34 раза (расчет II) меньше, чем для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_4$. Это позволяет полагать, что получение генерации на Eu-содержащих оптических материалах на переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ более вероятно, чем на переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Действительно, недавно [12] такая генерация была реализована на кристалле Eu:KGd(WO₄)₂. В связи с этим для получения генерации на переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ перспективным представляется использование алюминатной матрицы со сложными оптическими центрами Eu—O—Bi с симметрией C_{3v}, коэффициент ветвления люминесценции которых для данного перехода достигает 40 % [13].

Заключение. Методами теории кристаллического поля в приближениях Джадда—Оффельта и аномально сильного конфигурационного взаимодействия рассчитаны силы осцилляторов оптических переходов ионов Eu³⁺ в хантитоподобных поликристаллах EuAl₃(BO₃)₄. Установлено, что максимальная интенсивность наведенного поглощения, спектрально совпадающего с областью люминесценции активатора, в обоих приближениях реализуется в полосе ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_4$. Это в сочетании с хорошим перекрытием последней с наиболее интенсивной люминесцентной полосой ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ является причиной срыва генерации на таких поликристаллах при накачке электронным пучком. Наилучшие условия для получения лазерного эффекта на Eu-содержащих материалах с точки зрения минимизации наведенного поглощения реализуются на переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

- [1] Н. И. Леонюк, Л. И. Леонюк. Кристаллохимия безводных боратов, Москва, изд-во МГУ (1983) 103—117
- [2] Г. Е. Малашкевич, В. Н. Сигаев, Н. В. Голубев, Е. Х. Мамаджанова, А. В. Данильчик, В. З. Зубелевич, Е. В. Луценко. Письма в ЖЭТФ, **92**, № 8 (2010) 547—552
- [3] Г. Е. Малашкевич, В. В. Кузнецова. Журн. прикл. спектр., **39**, № 6 (1983) 945—952
- [4] В. R. Judd. Phys. Rev., **127**, N 3 (1962) 750—761
- [5] G. S. Ofelt. J. Chem. Phys., **37**, N 3 (1962) 511—520
- [6] М. И. Гайдук, В. Ф. Золин, Л. С. Гайгерова. Спектры люминесценции европия, Москва, Наука (1974) 46—47
- [7] А. А. Kornienko, А. А. Kaminskii, Е. В. Dunina. Phys. Status Solidi (b), **157**, N 1 (1990) 267—273
- [8] А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина, В. Л. Янкевич. Опт. и спектр., **80**, № 6 (1996) 951—955
- [9] Е. В. Dunina, А. А. Kornienko, L. A. Fomicheva. Cent. Eur. J. Phys., **6**, N 3 (2008) 407—414
- [10] А. В. Малаховский, А. Э. Соколов, В. Л. Темеров, Л. Н. Безматерных, А. Л. Сухачёв, В. А. Середкин, С. Л. Гнатченко, И. С. Качур, В. Г. Пирятинская. ФТТ, **50**, № 7 (2008) 1237—1242
- [11] G. E. Malashkevich, V. N. Sigaev, N. V. Golubev, E. Kh. Mamadzhanova, A. A. Sukhodola, A. Paleari, P. D. Sarkisov, A. N. Shimko. Mater. Chem. Phys., **137** (2012) 48—54
- [12] С. Н. Багаев, В. И. Дашкевич, В. А. Орлович, С. М. Ватник, А. А. Павлюк, А. М. Юркин. Квант. электрон., **41**, № 3 (2011) 189—192
- [13] Г. Е. Малашкевич, Г. П. Шевченко, Ю. В. Бокшиц, А. А. Корниенко, П. П. Першукевич. Опт. и спектр., **98**, № 2 (2005) 228—232