

Е.Б. Дунина, А.А. Корниенко, О.А. Конгарева

Анализ параметров интенсивности люминесцентных и абсорбционных переходов Eu^{3+} в YAlO_3

Экспериментально более доступно измерение интенсивностей абсорбционных спектральных линий. Это объясняется тем, что абсорбционные переходы при низких температурах можно достаточно легко идентифицировать, а идентификация люминесцентных переходов затруднена. Согласно теории интенсивностей в приближении Джадда-Офельта [1, 2] параметры интенсивности, определенные по абсорбционным переходам, справедливы и для люминесцентных переходов, в то время как согласно другим приближениям [3, 4] параметры интенсивности должны быть разными для различных переходов. Вопрос о наиболее адекватном приближении может быть решен либо экспериментальными методами, либо на основе последовательных микроскопических вычислений. В настоящее время для многоатомных систем возможны лишь приближенные квантово-механические расчеты, которые, в свою очередь, опираются на дополнительные предположения. Таким образом, вопрос об адекватности может быть решен только экспериментальными измерениями.

Для экспериментального тестирования различных вариантов теории интенсивностей в качестве зонда удобно использовать ион Eu^{3+} по следующим причинам. Исходным для люминесцентных переходов этого иона является мультиплет ${}^5\text{D}_0$, а для абсорбционных – ${}^7\text{F}_0$. Поскольку для начального мультиплета $J = 0$, то согласно правилам отбора интенсивность как люминесцентного, так и абсорбционного электрического дипольного перехода $J \rightarrow J'$ определяется только одним параметром интенсивности Ω_k , при $k = J'$. Это обстоятельство позволяет однозначно определять параметры интенсивности на основе экспериментальных данных и делает ион Eu^{3+} идеальным зондом для экспериментальной проверки адекватности различных теорий.

В связи с этим в данной работе для решения актуального вопроса о наиболее адекватной теории интенсивностей выполнен анализ экспериментальных параметров интенсивности для абсорбционных и люминесцентных переходов иона Eu^{3+} в YAlO_3 .

Экспериментальные данные. Энергетический спектр иона Европия экспериментально изучен в работе [5]. Значения уровней энергии мультиплетов из этой работы представлены в таблице 1.

Таблица 1

Энергии мультиплетов иона Eu^{3+} [5].

Номер	Мультиплет	Энергия в см^{-1}
1	${}^7\text{F}_0$	0
2	${}^7\text{F}_1$	380.16
3	${}^7\text{F}_2$	1044.8
4	${}^7\text{F}_3$	1882.0
5	${}^7\text{F}_4$	2877.2
6	${}^7\text{F}_5$	3909.0
7	${}^7\text{F}_6$	4978
8	${}^5\text{D}_0$	17267.35
9	${}^5\text{D}_1$	19030
10	${}^5\text{D}_2$	21504

Экспериментально параметры интенсивности для иона Eu^{3+} в кристалле YAlO_3 были определены в работе [6]. Их значения представлены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры интенсивности для люминесцентных и абсорбционных переходов иона Eu^{3+} в кристалле YAlO_3

Энергия перехода в см^{-1}	Переход	$\Omega_k (10^{-20} \text{см}^2)$		
		Ω_2	Ω_4	Ω_6
16222	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	2.66		
14390	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$		6.32	
12289	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$			0.80
21504	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	4.9		
4978	${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$			0.94

Интенсивности люминесцентного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и абсорбционного ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ переходов согласно правилам отбора задаются параметром Ω_2 . Энергии этих переходов и значения параметров интенсивности для них существенно отличаются друг от друга:

$$\frac{\Omega_2({}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2)}{\Omega_2({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)} = 1.84. \quad (1)$$

Аналогично для параметра Ω_6 люминесцентного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ и абсорбционного ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$ переходов:

$$\frac{\Omega_6({}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6)}{\Omega_6({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6)} = 1.18. \quad (2)$$

Таким образом, отличие соответствующих параметров интенсивности люминесцентных и абсорбционных переходов существенно больше экспериментальных погрешностей, которые обычно не превышают 10%. Это дает основание сделать вывод, что значения параметров интенсивности существенным образом зависят от энергии мультиплетов.

Теоретические основы и сравнение с экспериментом. Интенсивность спектральной линии пропорциональна силе линии. Для силы линии межмультиплетных электрических дипольных переходов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия (приближении Джадда-Офельта [1,2]) справедлива простая формула:

$$S_{JJ'}^{ed} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \langle \gamma[LS]J \| U^k \| \gamma'[L'S']J' \rangle^2. \quad (3)$$

Здесь $\langle \gamma[LS]J \| U^k \| \gamma'[L'S']J' \rangle$ – приведенный матричный элемент еди-

ничного тензора U^k , вычисленный на функциях в приближении свободного иона. Значения ранга k этого тензора подчиняются правилу треугольника $J - J' \leq k \leq J + J'$. Поэтому, когда J или J' равен нулю, как это имеет место для иона Европия, возможно лишь одно значение ранга k . Например, для перехода ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_2$ ранг $k = 2$, для перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$ ранг $k = 6$.

В приближении Джадда-Офельта параметры интенсивности Ω_k образуют единый набор для всех переходов $J \rightarrow J'$ конфигурации f^N . Следовательно, приближение Джадда-Офельта противоречит экспериментальным фактам (1, 2). В этом приближении предполагается, что энергии возбужденных конфигураций значительно больше энергии мультиплетов f^N конфигурации. В действительности энергия возбужденной конфигурации такого же порядка, как и энергия мультиплета 5D_2 . Вероятно, именно по этой причине приближение Джадда-Офельта для данной системы не адекватно.

При более корректном учете влияния возбужденных конфигураций, например, в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия, формула для силы линии получается более сложной [3]:

$$S_{JJ'}^{ed} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k [1 + 2R_k (E_{J'} + E_{J''} - 2E_1^0)]}_{\tilde{\Omega}_k} \left\langle \chi[LS]J \middle| U^k \middle| \chi'[L'S']J' \right\rangle^2 + \quad (4)$$

+ члены нечетных рангов.

Здесь параметры $\tilde{\Omega}_k$ зависят от энергии мультиплетов $E_{J'}$ и $E_{J''}$, включенных в переход, E_1^0 — энергия центра тяжести f^N конфигурации. Таким образом, в этом приближении для описания экспериментальных значений параметров интенсивности следует использовать выражение:

$$\Omega_k^{\text{эксп}} = \tilde{\Omega}_k [1 + 2R_k (E_{J'} + E_{J''} - 2E_1^0)]. \quad (5)$$

В таблице 2 экспериментальные данные одновременно для люминесцентных и абсорбционных переходов приведены только для $\Omega_2^{\text{эксп}}$ и $\Omega_6^{\text{эксп}}$. Если энергии мультиплетов $E_{J'}$ выбрать, как в таблице 1, то в качестве независимых переменных будут выступать $\tilde{\Omega}_2$, $\tilde{\Omega}_6$, R_2 , R_6 и E_1^0 . Количество неизвестных параметров больше числа экспериментальных данных. Поэтому значение энергии центра тяжести конфигурации E_1^0 выбиралось таким, чтобы при решении системы уравнений (5) получались разумные, с точки зрения микроскопической модели, значения $\tilde{\Omega}_2$, $\tilde{\Omega}_6$, R_2 и R_6 . Таким способом были получены следующие результаты:

$$\tilde{\Omega}_2 = 38.9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$$

$$\begin{aligned}
 R_2 &= 0.090 \cdot 10^4 \text{ см} \\
 \Omega_6 &= 0.413 \cdot 10^{20} \text{ см}^2 \\
 R_6 &= -0.098 \cdot 10^4 \text{ см} \\
 E_f^0 &= 33000 \text{ см}^{-1}.
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

Полученные значения R_2 , R_6 и E_f^0 удовлетворительно согласуются с теоретическим соотношением [3]

$$|R_2| \approx |R_6| < \frac{1}{2\Delta} \approx \frac{1}{2E_f^0} \approx 0.15
 \tag{7}$$

Разный знак параметров R_2 и R_6 свидетельствует о том, что в ортоалюминатах важную роль играют как возбужденные конфигурации типа $4f^{n-1}5d$, так и процессы с переносом заряда (эффекты ковалентности).

Выполненные расчеты позволяют сделать вывод, что для непротиворечивого описания экспериментальных данных необходимо более корректный учет влияния возбужденных конфигураций, чем в приближении Джадда-Офельта [1, 2]. Для системы $YAlO_3: Eu^{3+}$ удовлетворительное описание достигается в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Judd B.R.** Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions // *Phys.Rev.*, 1962. – Vol. 127. – P. 750–761.
2. **Ofelt G.S.** Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth ions // *J. Chem. Phys.*, 1962. – V. 37. – P. 511–520.
3. **Kornienko A.A., Kaminskii A.A., Dunina E.B.** Dependence of the Line Strength of f-f Transitions on the Manifold Energy. II. Analysis of Pr^{3+} in $KPrP_4O_{12}$ // *Phys. Stat. Sol.(b)*, 1990. – V. 157. – P. 267–273.
4. **Корниенко А.А., Дунина Е.Б., Янкевич В.Л.** Теория интенсивностей межмультиплетных электрических дипольных переходов в приближении сильного конфигурационного взаимодействия // *Опт. и спектр.*, 1996. Т. 80. – С. 951–955.
5. **Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K.** Electronic Energy Levels of the trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu^{3+} // *J. Chem. Phys.*, 1968. – Vol. 49. – P. 4450–4455.
6. **Weber M.J., Varitimos T.E., Matsinger B.H.** Optical Intensities of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate // *Phys. Rev. B.*, 1973. – Vol. 8. – P. 47–53

S U M M U R Y

The analysis of experimental values of intensity parameters of Eu^{3+} ion in $YAlO_3$ crystal is carried out. It is shown, that using Judd-Ofelt approximation it is impossible to achieve consistent description. The conclusion about the most adequate approximation is made.

Поступила в редакцию 10.11.2003