

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

## Анализ параметров интенсивности люминесцентных и абсорбционных переходов $\text{Eu}^{3+}$ в $\text{YAlO}_3$

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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\Omega_k$ , при  $k = J'$ . Это обстоятельство позволяет однозначно определять параметры интенсивности на основе экспериментальных данных и делает ион  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{YAlO}_3$ .

**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  $\text{Eu}^{3+}$  [5].

Номер	Мультиплет	Энергия в $\text{см}^{-1}$
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  $\text{Eu}^{3+}$  в кристалле  $\text{YAlO}_3$  были определены в работе [6]. Их значения представлены в таблице 2.

Таблица 2

**Параметры интенсивности для люминесцентных и абсорбционных переходов иона  $\text{Eu}^{3+}$  в кристалле  $\text{YAlO}_3$**

Энергия перехода в $\text{см}^{-1}$	Переход	$\Omega_k (10^{-20} \text{см}^2)$		
		$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$
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  $\Omega_2$ . 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  $\Omega_6$  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  ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_6$  ранг  $k = 6$ .

В приближении Джадда-Офельта параметры интенсивности  $\Omega_k$  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]:

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

+ члены нечетных рангов.

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

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

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

$$\Omega_2 = 38.9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$$

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

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].

## Л И Т Е Р А Т У Р А

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*