УДК 535.33; 539.184

А.А. Корниенко, Е.Б. Дунина (Витебск, Беларусь),
Л.А. Фомичева (Минск, Беларусь)

НАИБОЛЕЕ АДЕКВАТНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ АБСОРБЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ $BaY_2F_8:Pr^{3+}$

Выполнен сравнительный анализ различных приближений, учитывающих влияние возбужденных конфигураций при описании интенсивностей абсорбционных переходов иона Pr^{3+} в низкосимметричном кристалле BaY_2F_8. Установлено, что наиболее адекватным является приближение промежуточного конфигурационного взаимодействия.

Ключевые слова: $BaY_2F_8:Pr^{3+}$, модифицированная теория интенсивностей, люминесценция.

A comparative analysis of various approximations that takes into account the effect of excited configurations in describing the absorption intensity transitions of the Pr^{3+} ion in a low-symmetry BaY_2F_8 crystal is performed. It is established that the most adequate is the approximation of intermediate configuration interaction.

Keywords: $BaY_2F_8:Pr^{3+}$, Modified intensity theory, Luminescence.

В работе [1] исследован рост, оптическая спектроскопия и выполнен Джадд-Офельт анализ монокристалла BaY_2F_8, активированного ионами Pr^{3+}. Низкая энергия фононов в монокристалле BaY_2F_8 обуславливает малую вероятность безызлучательных переходов и незначительную мультифононную релаксацию, что увеличивает квантовый выход с возбужденных состояний иона-активатора. Для создания новых эффективных оптических устройств ион Pr^{3+} привлекателен схемой энергетических уровней с различными энергетическими зазорами. Однако, как было показано в работе [2], из-за специфики электронного строения мультиплетов, на спектроскопические свойства празеодима сильное влияние оказывают возбужденные конфигурации. По этой причине стандартная теория интенсивностей Джадда-Офельта [3; 4] дает описание с низкой точностью. В связи с этим в данной работе выполнен сравнительный анализ применимости различных

Электронный архив библиотеки МГУ имени А.А. Кулешова

приближений теории интенсивностей для описания спектроскопических свойств системы $BaY_2F_8:Pr^{3+}$.

Сила линий межмультиплетных электрических дипольных переходов в теории Джадда-Офельта (J-O) задается выражением:

$$S_{JJ'}^{ED} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left\langle \gamma[SL]J \left\| U^k \right\| \gamma'[S'L']J' \right\rangle^2 . \qquad (1)$$

Здесь Ω_k – параметры интенсивности, $\left\langle \gamma[SL]J \left\| U^k \right\| \gamma'[S'L']J' \right\rangle$ – матричные элементы неприводимых тензоров U^k, вычисленные на волновых функциях в приближении свободного иона.

Формула (1) получена в приближении слабого конфигурационного взаимодействия. Более детально влияние возбужденных конфигураций можно учесть в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия (ICI) [5; 6]

$$S_{JJ'}^{ED} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k \left[1 + 2R_k \left(E_J + E_{J'} - 2E_f^0\right)\right]}_{\tilde{\Omega}_k} \left\langle \gamma J \left\| U^k \right\| \gamma' J' \right\rangle^2 . \qquad (2)$$

Здесь R_k – параметры, обусловленные конфигурационным взаимодействием. В этом приближении параметры $\tilde{\Omega}_k$ зависят по линейному закону от энергии E_J и $E_{J'}$ мультиплетов, включенных в переход, E_f^0 – энергия центра тяжести $4f^N$ – конфигурации.

Иногда вместо (2) применяют упрощенную формулу, называемую модифицированной теорией Джадда-Офельта (M-J-O)

$$S_{JJ'}^{ED} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left[1 + 2\alpha \left(E_J + E_{J'} - 2E_f^0\right)\right] \left\langle \gamma J \left\| U^k \right\| \gamma' J' \right\rangle^2 \qquad (3)$$

и полученную при условии $R_2 = R_4 = R_6 = \alpha$.

Результаты описания сил линий абсорбционных переходов с использованием различных приближений представлены в таблице:

Переход $^3H_4 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	E_J, см$^{-1}$	S_{expt} (10^{-20}см^2) [1]	S_{calc} (10^{-20}см^2)		
			J-O (1)	M-J-O (3)	ICI (2)
$^3H_6$	4600	0.267	1.530	0.406	0.219
$^3F_2$	5220	1.570	1.572	1.525	1.565
$^3F_4$	7100	0.909	5.061	2.414	1.867
$^3P_0$	16990	0.970	0.582	0.717	0.714
$^3P_0$	20830	0.567	0.593	0.485	0.478

Электронный архив библиотеки МГУ имени А.А. Кулешова

Окончание таблицы

Переход $^3H_4 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	E_J, см$^{-1}$	S_{expt} (10^{-20}см^2) [1]	S_{calc} (10^{-20}см^2)		
			J-O (1)	M-J-O (3)	ICI (2)
$^1I_6+{}^3P_1$	21170	0.981	0.988	1.117	1.096
$^3P_2$	22460	2.655	1.501	2.423	2.506
δ_{RMS}			**0.785**	**0.203**	**0.235**
$\tau(^3P_0)$, мкс		**43±10**	**185**	**58**	**67**
Параметры					
$\Omega_2 \times 10^{20}$, см^2			-1.982	7.119	5.393
$\Omega_4 \times 10^{20}$, см^2			3.433	2.356	2.424
$\Omega_6 \times$, 10^{20} см^2			10.160	13.210	13.287
$\alpha \times 10^4$, см				0.302	
$R_2 \times 10^4$, см					0.269
$R_4 \times 10^4$, см					0.224
$R_6 \times 10^4$, см					0.345

Примечание: δ_{RMS} – среднеквадратичное отклонение.

При анализе результатов, прежде всего, следует отметить, что в теории Джадда-Офельта параметр Ω_2 получился отрицательным. Это противоречит определению параметров интенсивности ($\Omega_k > 0$). Более корректный учет влияния возбужденных конфигураций в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия и в приближении M-J-O устраняет это противоречие. При этом среднеквадратичное отклонение уменьшается на 70–74% по сравнению с теорией Джадда-Офельта. В приближении ICI и модифицированной теории Джадда-Офельта улучшается согласие между вычисленным временем жизни мультиплета $^3P_0$ и экспериментальным значением.

Таким образом, из результатов описания сил линий абсорбционных переходов иона Pr^{3+} в низкосимметричном кристалле BaY_2F_8 следует, что наиболее адекватными являются приближение промежуточного конфигурационного взаимодействия и модифицированная теория Джадда-Офельта, учитывающие влияние возбужденных конфигураций.

Электронный архив библиотеки МГУ имени А.А. Кулешова

Литература:

1. Hakim, R. Growth, optical spectroscopy and Judd–Ofelt analysis of Pr-doped BaY_2F_8 monocrystals / R. Hakim, K. Damak, A. Toncelli, M.Fourati, R.Maalej // J. Lumin. – 2013. – Vol. 143. – P. 233–240.
2. Дунина, Е.Б. Влияние конфигурационного взаимодействия редкоземельных ионов на интенсивности их межмультиплетных переходов / Е.Б. Дунина, Л.А. Фомичева, А.А. Корниенко, М.В. Григорьева // ЖПС. – Т. 85, № 3. – С. 398–406.
3. Judd, B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B.R. Judd // Phys. Rev. – 1962. – Vol. 127, № 3. – P. 750–761.
4. Ofelt, G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G.S. Ofelt // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol.37, № 3. – P. 511–520.
5. Dunina, E.B. Modified theory of f-f transition intensities and crystal field for systems with anomalously strong configuration interaction/ E.B. Dunina, A.A. Kornienko, L.A. Fomicheva // Cent. Eur. J. Phys. – 2008. – Vol. 6, № 3. – P. 407–414.
6. Dunina, E.B. Influence of Excited Configurations on the Intensities of Electric_ Dipole Transitions of Rare_Earth Ions / E.B. Dunina and A.A. Kornienko // Optics and Spectroscopy. – 2014. – Vol. 116, No. 5. – P. 706–711.

Электронный архив библиотеки МГУ имени А.А. Кулешова