

ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНА Er^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛЕ Ba_2YCl_7 С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МУЛЬТИПЛЕТОВ

Корниенко А.А., Дунина Е.Б., Фомичева Л.А.*

Витебский государственный технологический университет,
Витебск, Беларусь

* Белорусский государственный университет информатики и
радиоэлектроники, Минск, Беларусь

В работе выполнен анализ конфигурационного взаимодействия с точки зрения электронного строения мультиплетов. На основе анализа волновых функций состояний с $J=11/2$ иона Er^{3+} показано, что эти состояния образуют сильно взаимосвязанную группу. Наличие в этой группе мультиплетов с высокими энергиями обеспечивает передачу конфигурационного взаимодействия на глубоко лежащие состояния.

Монокристаллы $\text{Er}^{3+}:\text{Ba}_2\text{YCl}_7$ известны как очень эффективные конверторы инфракрасного излучения в видимый диапазон, в них наблюдается интенсивная мультифононная релаксация, несмотря на низкое значение энергии фононов. Обычно в системах с такими свойствами обнаруживается сильное влияние возбужденных конфигураций на интенсивности полос поглощения. В работе [1] выполнено экспериментальное исследование спектроскопических характеристик системы $\text{Er}^{3+}:\text{Ba}_2\text{YCl}_7$ и установлено, что стандартная теория интенсивностей [2, 3] не может обеспечить описание экспериментальных результатов с необходимой точностью. В связи с этим в данной работе выполнено описание сил осцилляторов абсорбционных переходов с учетом влияния конфигурационного взаимодействия и высказана гипотеза о возможных механизмах сильного влияния возбужденных конфигураций на отдельные мультиплеты.

Обычно для описания интенсивностей полос поглощения иона Er^{3+} , расчета времени жизни возбужденных уровней и коэффициентов ветвления люминесценции с них применяют теорию Джадда-Офельта (J–O) [2, 3], в которой силы линий межмультиплетных дипольных переходов представлены простой формулой

$$S_{JJ'}^{ED} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle^2. \quad (1)$$

Здесь Ω_k – параметры интенсивности, $\langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle$ – матричные элементы неприводимых тензоров U^k .

Формула (1) получена при условии, что энергии мультиплетов много меньше энергии возбужденных конфигураций противоположной четности. Это условие выполняется только для двух редкоземельных ионов Ce^{3+} и Yb^{3+} . Поэтому неудивительно, что иногда для каждого редкоземельного иона появляются экспериментальные результаты по интенсивностям полос поглощения, которые невозможно описать с помощью теории [2, 3] с необходимой точностью. Одной из таких систем является $\text{Er}^{3+}:\text{Ba}_2\text{YCl}_7$. Повысить точность описания можно применив модифицированную теорию Джадда-Офельта (M–J–O) [4, 5]

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

или приближение промежуточного конфигурационного взаимодействия (ICI) [4, 5]

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

Здесь R_2, R_4, R_6, α – параметры, обусловленные конфигурационным взаимодействием, E_J и $E_{J'}$ – энергии мультиплетов, включенных в переход, E_f^0 – энергия центра тяжести $4f^N$ – конфигурации.

Результаты описания экспериментальных сил осцилляторов абсорбционных переходов системы $\text{Er}^{3+}:\text{B}_2\text{YCl}_7$ по формулам (1–3) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты описания экспериментальных сил осцилляторов абсорбционных переходов системы $\text{Er}^{3+}:\text{B}_2\text{YCl}_7$

Переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	$E_J, \text{см}^{-1}$	$f_{\text{exp}} \times 10^6$ [1]	$f_{\text{calc}} \times 10^6$		
			J-O (1)	M-J-O (2)	ICI (3)
${}^4I_{13/2}$	6630	1.292	1.346	1.549	1.306
${}^4I_{11/2}$	10200	0.383	0.337	0.428	0.379
${}^4I_{9/2}$	12560	0.358	0.290	0.326	0.301
${}^4F_{9/2}$	15420	1.721	1.746	1.777	1.736
${}^4S_{3/2}$	18420	0.378	0.252	0.221	0.253
${}^2H_{11/2}$	19260	6.012	4.773	5.954	6.015
${}^4F_{7/2}$	20570	1.286	1.271	1.063	1.271
${}^4F_{5/2}$	22160	0.281	0.312	0.240	0.330
${}^4F_{3/2}$	22330	0.165	0.186	0.142	0.197
${}^2G_{9/2}$	24620	0.437	0.447	0.317	0.465
${}^4G_{11/2}$	26330	9.051	9.661	9.086	9.049
Параметры					
$\Omega_2 \times 10^{20}, \text{см}^2$			2.243	2.980	2.963
$\Omega_4 \times 10^{20}, \text{см}^2$			1.219	1.088	1.153
$\Omega_6 \times 10^{20}, \text{см}^2$			0.507	0.422	0.521
$\alpha \times 10^4, \text{см}$				-0.175	
$R_2 \times 10^4, \text{см}$					-0.214
$R_4 \times 10^4, \text{см}$					-0.067
$R_6 \times 10^4, \text{см}$					0.066
σ			0.492	0.155	0.069

При учете влияния возбужденных конфигураций среднее квадратичное отклонение σ уменьшается от 0.492 в теории Джадда-Офельта до 0.069 в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия или на 86%. Жирным шрифтом выделены переходы, на которые влияние возбужденных конфигураций было наиболее существенным.

Понять, почему мультиплеты ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4G_{11/2}$ сильно взаимодействуют с возбужденными конфигурациями можно, проанализировав волновые функции этих мультиплетов. Из-за сильного спин-орбитального взаимодействия волновые функции представляют собой многокомпонентные суперпозиции «чистых» мультиплетов [6]. Волновые функции состояний с $J=11/2$ иона Er^{3+} представлены в таблице 2.

Жирным шрифтом выделены коэффициенты, важные с точки зрения анализа механизмов конфигурационного взаимодействия.

Результаты таблицы 2 показывают, что состояния ${}^4I_{11/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4G_{11/2}$, ${}^2I_{11/2}$, ${}^2H_{11/2}$ образуют группу сильно взаимосвязанных мультиплетов. Через мультиплеты ${}^2I_{11/2}$ и ${}^2H_{11/2}$, имеющие большие энергии и маленький зазор с возбужденными конфигурациями, конфигурационное взаимодействие передается на состояния ${}^4I_{11/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4G_{11/2}$.

Таблица 2. Волновые функции состояний с $J=11/2$ иона Er^{3+}

Приближенное обозначение состояния	Энергия, см^{-1}	Коэффициенты функции при компонентах $^{2S+1}L_J$				
		$^4I_{11/2}$	$^2H_{11/2}$	$^4G_{11/2}$	$^2I_{11/2}$	$^2H_{11/2}$
$[^4I_{11/2}]$	10175	-0.9058	-0.3883	-0.1126	-0.0631	0.1101
$[^2H_{11/2}]$	19376	-0.3943	0.7016	0.5704	0.0554	-0.1545
$[^4G_{11/2}]$	26846	0.1514	-0.4905	0.7964	-0.0189	0.3193
$[^2I_{11/2}]$	41445	-0.0321	0.1326	-0.1146	0.8138	0.5531
$[^2H_{11/2}]$	51497	-0.0110	-0.3143	0.1211	0.5747	-0.7457

Таким образом, вследствие влияния сильного спин-орбитального взаимодействия возможно образование групп сильно взаимосвязанных состояний. При наличии в таких группах мультиплетов с высокими энергиями конфигурационное взаимодействие может через них передаваться на все состояния группы. Тогда, даже глубоко лежащие состояния могут быть подвержены существенному влиянию возбужденных конфигураций, как это наблюдается для иона Er^{3+} в монокристалле B_2YCl_7 .

Список литературы

1. T. Riedener, P.p Egger, J. Hulliger, H. U. Gudel, *Phys. Rev.*, **56**, 1800-1808, (1997).
2. B.R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, 750-761, (1962).
3. G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**, 511-520, (1962).
4. E.B. Dunina, A.A. Kornienko, L.A. Fomicheva, *Cent. Eur. J. Phys.*, **6**, 407-414, (2008).
5. E. B. Dunina, A. A. Kornienko, *Optics and Spectroscopy.*, **116**, 706-711, (2014).
6. Е.Б. Дунина, Л.А. Фомичева, А.А. Корниенко, М.В. Григорьева. *ЖПС.* **85**, 398-406, (2018).