

## ВЛИЯНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ НА ИНТЕНСИВНОСТИ АБСОРБЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ИОНА ГОЛЬМИЯ В ИТТРИЙ АЛЮМИНИЕВОМ ГРАНАТЕ

А.А. Корниенко, Е.Б. Дунина, Л.А. Фомичева,  
Д.В. Небышинец

УДК 539.21:535

### РЕФЕРАТ

*ГОЛЬМИЙ, ИТТРИЙ АЛЮМИНИЕВЫЙ ГРАНАТ, ТЕОРИЯ ДЖАДДА-ОФЕЛЬТА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ ТЕОРИЯ ДЖАДДА-ОФЕЛЬТА, КОНФИГУРАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, ИНТЕНСИВНОСТИ АБСОРБЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ*

*Выполнено описание сил осцилляторов абсорбционных переходов иона гольмия в иттрий алюминиевом гранате тремя различными способами: по методу Джадда-Офельта, в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия и по модифицированной теории Джадда-Офельта.*

*Сравнение результатов расчета показало, что наилучшее описание достигается в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия, в котором более корректно учитывается действие возбужденных конфигураций на мультиплеты иона гольмия. Возбужденные конфигурации с переносом заряда (эффекты ковалентности) существенно влияют на низколежащие мультиплеты  $^5I_6$  и  $^5I_7$ , а возбужденные конфигурации противоположной четности сильно влияют на группу высоколежащих мультиплетов  $^3H_5$ ,  $^3H_6$  и  $^5G_2$ .*

*Влияние возбужденных конфигураций на мультиплеты иона гольмия существенно, и его учет в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия позволяет уменьшить среднеквадратичное отклонение в три раза по сравнению с приближением Джадда-Офельта. По экспериментальным значениям сил осцилляторов абсорбционных переходов определены оптимальные значения параметров интенсивности и параметров конфигурационного взаимодействия.*

### ABSTRACT

*HOLMIUM, YTTRIUM ALUMINIUM GARNET, JUDD-OFELT THEORY, MODIFIED JUDD-OFELT THEORY, CONFIGURATION INTERACTION, ABSORPTION TRANSITION INTENSITIES*

*The description of absorption transition oscillators of holmium ion in yttrium aluminium garnet by three various treatments is carried out: by Judd-Ofelt method, in an approximation of intermediate configuration interaction and by the modified Judd-Ofelt theory. The best description is achieved in the approximation of intermediate configuration interaction, which takes into account the influence of excited configurations on holmium ion multiplets more correctly. The excited configurations with charge transfer essentially influence on low laying  $^5I_6$  and  $^5I_7$  multiplets and the excited opposite parity configurations strongly influence on highly laying  $^3H_5$ ,  $^3H_6$  and  $^5G_2$  multiplets. The effect of excited configurations on holmium ion multiplets is essential and therefore such important properties for determination of the optimal laser generation channel, as the metastable multiplet lifetimes and branching can correctly be estimated only by the intensity theories which are taking into account the configuration interaction correctly.*

*Следовательно, такие важные характеристики для определения оптимального канала лазерной генерации, как время жизни метастабильных мультиплетов и коэффициентов ветвления люминесценции с них можно корректно оценить только по теории интенсивностей, учитывающей влияние возбужденных конфигураций.*

Хорошо известно, что ионы  $\text{Ho}^{3+}$  могут создавать лазерное излучение с длиной волны 2 и 2,9 мкм, появляющееся на межмультиплетных переходах  ${}^5\text{I}_6 \Rightarrow {}^5\text{I}_8$  и  ${}^5\text{I}_6 \Rightarrow {}^5\text{I}_8$  соответственно. Кроме того, ион  $\text{Ho}^{3+}$  имеет целый ряд метастабильных возбужденных уровней, с которых можно получить лазерное излучение в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом диапазонах. В работе [1] выполнено экспериментальное исследование спектроскопических свойств иттрий алюминиевого граната, активированного трехвалентным гольмием  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ , с целью получения лазерного излучения в зеленом диапазоне на переходе  ${}^5\text{S}_2 \Rightarrow {}^5\text{I}_6$ . Экспериментальные результаты обычно дополняют теоретическими расчетами времени жизни метастабильных мультиплетов и коэффициентов ветвления люминесценции с них для оптимального выбора каналов генерации лазерного излучения. Предварительные расчеты по теории Джадда-Офельта [2,3], выполненные в [1], показали, что точность описания сил осцилляторов абсорбционных переходов неудовлетворительная. Это свидетельствует о сильном влиянии возбужденных конфигураций на спектроскопические свойства иона гольмия в кристалле  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

В связи с этим в данной работе выполнено сравнительное описание экспериментальных сил осцилляторов абсорбционных переходов кристалла  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$  с помощью различных теорий интенсивностей с целью установления относительной роли возбужденных конфигураций противоположной четности и конфигураций с переносом заряда.

Интенсивности спектральных линий пропорциональны силам осцилляторов соответствующих переходов. Силы осцилляторов – безразмерные величины, именно по этой причине они широко используются в качестве одной из важных спектроскопических характеристик. Силы осцилляторов электрических дипольных пере-

ходов  $f_{JJ'}$  между мультиплетными  $J$  и  $J'$  определяются через силы линий переходов  $S_{JJ'}^{ed}$  следующим образом:

$$f_{JJ'} = \frac{8\pi^2 m c \sigma}{3(2J+1) h e^2} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'}^{ed}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса электрона,  $c$  – скорость света,  $\sigma$  – среднее волновое число в см<sup>-1</sup>,  $e$  – заряд электрона,  $h$  – постоянная Планка,  $n$  – показатель преломления среды.

В теории Джадда-Офельта [2,3] для силы линии переходов получено простое выражение:

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

где  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$  – параметры интенсивности, определяемые по методу наименьших квадратов из экспериментальных значений сил осцилляторов абсорбционных переходов;  $\langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle$  – матричные элементы неприводимых тензорных операторов  $U^k$ , которые можно вычислить на волновых функциях свободного иона, или для большинства редкоземельных ионов эти матричные элементы можно найти в [4].

Теория Джадда-Офельта [2,3] широко применяется для описания интенсивности абсорбционных переходов лазерных материалов, активированных редкоземельными ионами. Однако в этой теории предполагается, что основная конфигурация полностью вырождена (приближение слабого конфигурационного взаимодействия). По этой причине не учитывается различие в действии возбужденных конфигураций на высоко- и низколежащие мультиплеты, что часто обуславливает низкую точность описания экспериментальных результатов, а иногда даже приводит к принципиальным противоречиям. Частично эти

недостатки устранены в теории интенсивностей, развитой в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия (ICI) [5]. В этом случае силы линий переходов зависят от энергии мультиплетов  $E_J$  и  $E_{J'}$ , включенных в переход

$$S_{JJ'}^{ed} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k [1 + 2R_k (E_J + E_{J'} - 2E_f^0)]}_{\hat{\Omega}_k} \langle \chi^J \| U^k \| \chi^{J'} \rangle^2 \quad (3)$$

Здесь  $E_f^0$  – энергия центра тяжести основной конфигурации  $4f^N$ ,  $R_2, R_4, R_6$  – параметры, обусловленные влиянием возбужденных конфигураций противоположной четности (для  $Ho^{3+} - 4f^9 5d$ ) и возбужденных конфигураций с переносом заряда, когда электрон из внешних оболочек соседнего иона кислорода виртуально переходит в  $4f^{10}$  – конфигурацию гольмия и через некоторое время возвращается на кислород (эффекты ковалентности).

В этом приближении обобщенные параметры интенсивности  $\hat{\Omega}_k$  зависят по линейному закону от энергии  $E_J$  и  $E_{J'}$  мультиплетов. При описании экспериментальных сил осцилляторов параметры интенсивности  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$  и параметры конфигурационного взаимодействия  $R_2, R_4, R_6$  рассматриваются как свободно варьируемые. Таким образом, в случае применения формулы (3) количество варьируемых параметров в два раза больше, чем в приближении слабого конфигурационного взаимодействия (2). Количество параметров существенно уменьшается, если существенное влияние оказывает только возбужденная конфигурация противоположной четности  $4f^{N-1}5d$ . Тогда, как показано в [5], выполняется соотношение  $R_2 = R_4 = R_6 = \alpha \approx 1/2\Delta$ , где  $\Delta$  – энергия конфигурации  $4f^{N-1}5d$ . При этих условиях уравнение (3) переходит в более простую формулу

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

Это приближение часто называют модифицированной теорией Джадда-Офельта (M-D-O) [6].

Детальное изложение теории интенсивностей межмультиплетных электрических дипольных переходов в различных приближениях конфигурационного взаимодействия можно найти в работах [7, 8].

Для определения параметров интенсивности в различных схемах параметризации (2–4) обычно используется минимизация компьютерными методами суммы квадратов отклонений вычисленных сил линий (осцилляторов) от соответствующих экспериментальных значений. Критерием выбора наиболее адекватной схемы параметризации является положительное значение параметров  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ , а также минимальное значение среднего квадратического отклонения где  $N$  – количество экспериментальных сил линий  $S_{JJ}^{expt}, N_p$  – количество независимых параметров, определяющих теоретические значения сил линий переходов  $S_{JJ}^{calc}$ .

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{J'} (S_{JJ'}^{expt} - S_{JJ'}^{calc})^2}{N - N_p}} \quad (5)$$

Результаты расчетов, приведенные в таблице 1, свидетельствуют о существенном влиянии возбужденных конфигураций на силы осцилляторов абсорбционных переходов:

среднеквадратичное отклонение вычисленных значений сил осцилляторов от соответствующих экспериментальных уменьшилось от 0.928 в приближении Джадда-Офельта до 0.302 в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия или на 67 %. Наибольшее отклонение вычисленных в приближении Джадда-Офельта сил осцилляторов от экспериментальных наблюдается для переходов как на низколежащие мультиплеты  $^5I_8 \Rightarrow ^5I_6$  и  $^5I_8 \Rightarrow ^5I_7$ , так и на высоколежащие группы мультиплетов  $^5I_8 \Rightarrow ^3H_5 \& ^3H_6 \& ^5G_2$ . В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия описание сил осцилляторов этих переходов существенно улучшается.

Влияние возбужденной конфигурации противоположной четности на силу осциллятора

Таблица 1 – Экспериментальные [1] и вычисленные в приближении Джадда-Офельта (D-O) и промежуточного конфигурационного взаимодействия силы осцилляторов абсорбционных переходов иона  $\text{Ho}^{3+}$  в монокристалле  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

| Переход $^5I_8 \rightarrow ^{2S+1}L_J$ | $E_J, \text{см}^{-1}$ | $f_{\text{expt}} \times 10^6$<br>[1] | $f_{\text{CALC}} \times 10^6$<br>(D-O) (2) | $f_{\text{CALC}} \times 10^6$<br>M-D-O (4) | $f_{\text{CALC}} \times 10^6$<br>(ICI) (3) |
|--|-----------------------|--------------------------------------|--|--|--|
| $^5I_7$                                | 5040                  | 0.587                                | 1.862                                      | 0.472                                      | 0.478                                      |
| $^5I_6$                                | 8530                  | 0.376                                | 1.355                                      | 0.653                                      | 0.584                                      |
| $^5I_5$                                | 11080                 | 0.248                                | 0.252                                      | 0.160                                      | 0.159                                      |
| $^5F_5$                                | 15440                 | 3.865                                | 3.856                                      | 3.048                                      | 3.581                                      |
| $^5S_2 \& ^5F_4$                       | 18270                 | 4.723                                | 5.034                                      | 5.269                                      | 5.155                                      |
| $^5F_3 \& ^5F_2 \& ^3K_8$              | 21050                 | 4.038                                | 3.120                                      | 4.047                                      | 3.690                                      |
| $^5G_6 \& ^5F_1$                       | 22010                 | 5.838                                | 6.160                                      | 5.995                                      | 5.827                                      |
| $^5G_5$                                | 23810                 | 3.618                                | 3.860                                      | 3.932                                      | 3.635                                      |
| $^5G_4 \& ^3K_7$                       | 25750                 | 0.776                                | 0.633                                      | 0.901                                      | 0.834                                      |
| $^3H_5 \& ^3H_6 \& ^5G_2$              | 27570                 | 4.698                                | 2.914                                      | 3.989                                      | 4.693                                      |
| <b>Параметры</b>                       |                       |                                      |  |  |  |
| $\Omega_2 \times 10^{20}, \text{см}^2$ |                       |                                      | 0.073                                      | 0.094                                      | 5.892                                      |
| $\Omega_4 \times 10^{20}, \text{см}^2$ |                       |                                      | 2.363                                      | 4.116                                      | 1.941                                      |
| $\Omega_6 \times 10^{20}, \text{см}^2$ |                       |                                      | 1.680                                      | 4.285                                      | 4.004                                      |
| $R_2 \times 10^4, \text{см}$           |                       |                                      |  | 0.128                                      | 0.278                                      |
| $R_4 \times 10^4, \text{см}$           |                       |                                      |  | 0.128                                      | -0.045                                     |
| $R_6 \times 10^4, \text{см}$           |                       |                                      |  | 0.128                                      | 0.131                                      |
| $\sigma$                               |                       |                                      | 0.928                                      | 0.493                                      | 0.302                                      |

существенно увеличивается с уменьшением энергетического зазора до мультиплета. Поэтому возбужденная конфигурация противоположной четности оказывает сильное влияние на высоколежащие мультиплеты, такие как  $^3H_5 \& ^3H_6 \& ^5G_2$ .

Влияние возбужденных конфигураций с переносом заряда определяется не столько величиной энергетического зазора, а спецификой пространственного распределения электронной плотности в мультиплетах. От формы пространственного распределения зависит степень перекрытия 4f-облака редкоземельного иона с 2p, 2s-облаком лигандов и, следовательно, величина эффектов ковалентности. Поэтому влияние возбужденных конфигураций с переносом заряда может быть существенным и на низколежащие мультиплеты, такие как  $^5I_6$  и  $^5I_7$ .

Оптимальные значения параметров межконфигурационного взаимодействия  $R_2 = 0.278 \times 10^4$ ,  $R_4 = -0.045 \times 10^4$ ,  $R_6 = 0.131 \times 10^4$  (см) значительно отличаются друг от друга. Это тоже подтверждает вывод о том, что возбужденные конфигурации с переносом заряда и возбужденные конфигурации противоположной четности создают равноправный и независимый друг от друга по знаку вклад в силы осцилляторов.

Выполнено описание экспериментальных сил осцилляторов абсорбционных переходов иона гольмия  $\text{Ho}^{3+}$  в кристалле  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  тремя различными способами: по методу Джадда-Офельта (приближение слабого конфигурационного взаимодействия (D-O)); в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия (ICI); и по модифицированной теории Джад-

да-Офельта (M-D-O). Установлено, что наилучшее описание достигается в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия, в котором более корректно учитывается действие возбужденных конфигураций противоположной четности и возбужденных конфигураций с переносом заряда на мультиплеты иона гольмия. Возбужденные конфигурации с переносом заряда (эффекты ковалентности) существенно влияют на низлежащие мультиплеты  $^5I_6$  и  $^5I_7$ , а возбужденные конфигурации противоположной четности сильно влияют на группу высоко-

лежащих мультиплетов  $^3H_5$ ,  $^3H_6$  и  $^5G_2$ . Таким образом, влияние возбужденных конфигураций на мультиплеты иона гольмия существенно и его учет в приближении IC1 позволяет уменьшить среднеквадратичное отклонение в три раза по сравнению с приближением D-O. По экспериментальным значениям сил осцилляторов абсорбционных переходов определены оптимальные значения параметров интенсивности и параметров конфигурационного взаимодействия.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ (REFERENCES)

1. Malinowski M., Frukacz Z., Szuflińska M., Wnuk A., Kaczkan M. (2000), Optical transitions of  $Ho^{3+}$  in YAG, J. Alloys Compd., 2000, vol. 300–301, p.p. 389–394.
2. Judd B.R. (1962), Optical absorption intensities of rare-earth ions, Phys. Rev., 1962, vol. 127, p.p. 750-761.
3. Ofelt G.S. (1962) Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, J. Chem. Phys., 1962, vol.37, p.p. 511-520.
4. Carnall W.T., Fields P.R., Wybourne B.G. (1965), Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I.  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ , and  $Yb^{3+}$ , J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, p.p. 3797-3806.
5. Kornienko A.A., Kaminskii A. A., Dunina E.B. (1990), Dependence of the line strength of f-f transitions on the manifold energy. II. Analysis of  $Pr^{3+}$  in KPrP4O12, Phys. Stat. Sol.(b), 1990, vol. 157, p.p. 267-273.
6. Genova R.T., Martín I.R., Rodríguez-Mendoza U.R., Lahoz F., Lozano-Gorrín A.D., Nunez P., Gonzalez-Platas J., Lavin V. (2004), Optical intensities of  $Pr^{3+}$  ions in transparent oxyfluoride glass and glass-ceramic. Applications of the standard and modified Judd-Ofelt theories, J. Alloys Compd., 2004, vol. 380, p.p. 167-172.
7. Dunina E. B., Kornienko A. A., (2014), Influence of Excited Configurations on the Intensities of Electric-Dipole Transitions of Rare-Earth Ions, Optics and Spectroscopy, 2014, vol. 116, p.p. 706–711.
8. Dunina E.B., Kornienko A.A., Fomicheva L.A. (2008), Modified theory of f-f transition intensities and crystal field for systems with anomalously strong configuration interaction, Cent. Eur. J. Phys., 2008, vol. 6, p.p. 407-414.

Статья поступила в редакцию 25. 03. 2015 г.