

УДК 535.343.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛЫ ЛИНИЙ $d-f$ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛЕ $YAG:Ce^{3+}$

Д.Г. ЗАРГАРЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

e-mail: dzargaryan@gmail.com

(Поступила в редакцию 4 марта 2015 г.)

Теоретически исследованы спектроскопические свойства кристалла $YAG:Ce^{3+}$, обусловленные $d-f$ переходами ионов Ce^{3+} . В приближении среднего кристаллического поля определены энергии штарковских состояний $5d^1$ электронной конфигурации иона Ce^{3+} и построены соответствующие волновые функции. Вычислены силы линий электродипольных $d-f$ переходов, рассчитаны вероятности спонтанных переходов и радиационные времена жизни.

1. Введение

Ионы Ce^{3+} являются единственными в ряду трехкратно-ионизированных редкоземельных (R^{3+}) ионов, оптические спектры которых имеют наиболее простую структуру: по два мультиплета основной $4f^1$ ($^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$) и первой возбужденной $5d^1$ ($^2D_{5/2}$, $^2D_{3/2}$) электронных конфигураций. С этой точки зрения активированные ионами Ce^{3+} кристаллы являются удобной модельной системой для апробации различных теоретических построений. Кроме того, ионы Ce^{3+} являются хорошим сенсбилизатором для ионов Er^{3+} как в инфракрасной, так и в видимой областях спектра. Именно этим в большей степени обусловлен повышенный интерес к активированным R^{3+} ионами кристаллам, коактивированным ионами Ce^{3+} .

Исследованию спектроскопических свойств кристаллов, активированных и коактивированных ионами Ce^{3+} , посвящено много работ [1–9]. В работе [1] определены параметры кристаллического поля (КП) кристаллов $YAG:Ce^{3+}$ для $4f^1$ и $5d^1$ конфигураций, исследованы оптические спектры поглощения и люминесценции. В работах [2–3] изучены кинетические характеристики люминесценции кристалла $YAG:Ce^{3+}$. Штарковская структура оптических спектров основной конфигурации исследована в [6]. Сенсбилизационные свойства ионов Ce^{3+} в кристаллах $YAG:Er^{3+}, Ce^{3+}$ экспериментально исследованы в [7–9].

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию спектроскопических свойств кристалла $YAG:Ce^{3+}$ в видимой и ультрафиолетовой областях спектра (переходы $5d-4f$). Известно, что штарковские уровни возбужденной $5d^1$ конфигурации сильно отдалены друг от друга ($\sim 10000 \text{ см}^{-1}$), поэтому волновые

функции этих состояний необходимо определить с учетом смешанных состояний $J-J$. Это автоматически достигается, если штарковскую задачу решить в приближении среднего КП, в рамках которого одновременно учитываются спин-орбитальное (SO) взаимодействие и потенциал КП. С другой стороны мультиплетная группа ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$ основной электронной конфигурации состоит из сравнительно близко расположенных ($\sim 500 \text{ см}^{-1}$) штарковских подуровней, поэтому при рассмотрении $d-f$ переходов штарковским расщеплением мультиплетов ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$ можно пренебречь.

2. Волновые функции штарковских состояний $5d^1$ конфигурации иона Ce^{3+}

Как известно, единственный 10-кратно вырожденный электронный терм 2D электронной $5d^1$ конфигурации в КП расщепляется на штарковские подуровни, волновые функции и энергии которых определяются из решений стационарного уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$\hat{H}(d) = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{SO}}(d) + \hat{H}_{\text{cr}}(d), \quad (1)$$

где \hat{H}_0 учитывает взаимодействие оптического электрона с электронным остовом ядра примесного иона, $\hat{H}_{\text{SO}}(d) = \xi_d (\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}})$ – гамильтониан SO взаимодействия ($\xi_d = 1082 \text{ см}^{-1}$ – постоянная SO взаимодействия [1]), $\hat{H}_{\text{cr}}(d)$ – гамильтониан взаимодействия оптического электрона примесного иона с КП. В кристаллах YAG примесные ионы замещают ионы иттрия в положениях с точечной группой симметрии ближайшего окружения D_2 , следовательно, в приближении теории КП точечных зарядов гамильтониан $\hat{H}_{\text{cr}}(d)$ можно записать в виде [10]

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{cr}}(d) = & B_{20}\hat{C}_{20} + B_{22}(\hat{C}_{22} + \hat{C}_{2-2}) + B_{40}\hat{C}_{40} \\ & + B_{42}(\hat{C}_{42} + \hat{C}_{4-2}) + B_{44}(\hat{C}_{44} + \hat{C}_{4-4}), \end{aligned} \quad (2)$$

где B_{kq} – параметры КП, $\hat{C}_{kq} = \sqrt{4\pi/2k+1} \times Y_{kq}$ – нормированные сферические функции (Y_{kq} – сферические функции). Численные значения параметров КП для YAG:Ce³⁺ приведены в [1]: $B_{20} = 20263$, $B_{22} = 4321$, $B_{40} = -6867$, $B_{42} = 47398$, $B_{44} = -22850$ (в см^{-1}).

В рамках приближения среднего КП в качестве возмущения выступает оператор $\hat{H}_{\text{SO}}(d) + \hat{H}_{\text{cr}}(d)$, матричные элементы которого вычисленные на основе волновых функций гамильтониана \hat{H}_0 в $LMSm$ представлении (L и S – соответственно орбитальный и спиновый моменты, M и m – их проекции) можно записать в виде

$$\begin{aligned} L_1 M_1 S_1 m_1 | \hat{H}_{\text{SO}} + \hat{H}_{\text{cr}} | L_2 M_2 S_2 m_2 = \\ \xi_d L_1 M_1 S_1 m_1 | (\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}) | L_2 M_2 S_2 m_2 + \delta_{S_1, S_2} \delta_{S_1, S_2} L_1 M_1 | \hat{H}_{\text{cr}} | L_2 M_2. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь матричные элементы оператора SO взаимодействия и оператора \hat{C}_{kq} , связывающие $L_1M_1S_1m_1$ и $L_2M_2S_2m_2$ состояния имеют вид [11]:

$$\begin{aligned} & \langle L_1M_1S_1m_1 | \hat{H}_{SO}(d) | L_2M_2S_2m_2 \rangle = \\ & = \xi_d \sqrt{L_2S_2(L_2+1)(2L_2+1)(S_2+1)(2S_2+1)} \delta_{L_1,L_2} \delta_{S_1,S_2} \\ & \times \sum_{\lambda=-1}^1 (-1)^{L_2+S_2+M_1+m_1+\lambda} \begin{pmatrix} L_2 & 1 & L_1 \\ M_2 & \lambda & -M_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_2 & 1 & S_1 \\ m_2 & -\lambda & -m_1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\langle L_1M_1 | \hat{C}_{kq} | L_2M_2 \rangle = (-1)^{M_1} \sqrt{(2L_1+1)(2L_2+1)} \begin{pmatrix} L_1 & k & L_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 & k & L_2 \\ -M_1 & q & M_2 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ – $3j$ символы.

Проводя вычисления на основе базисных функций неприводимых представлений группы D_2 ($D_2 = 2\Gamma_{r1} + \Gamma_{r2} + \Gamma_{r3} + \Gamma_{r4}$) [12]

$$\begin{aligned} & \Gamma_{r2} : \Phi_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}} |2,1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |2,-1\rangle, \\ & \Gamma_{r3} : \Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} |2,2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |2,-2\rangle, \\ & \Gamma_{r4} : \Phi_5 = -\frac{1}{\sqrt{2}} |2,1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |2,-1\rangle, \\ & \Gamma_{r1} : \begin{cases} \Phi_1 = |2,0\rangle \\ \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} |2,2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |2,-2\rangle \end{cases} \end{aligned} \quad (6)$$

для энергий и волновых функций штарковских состояний $5d^1$ конфигурации иона Ce^{3+} получим: $\varepsilon_1 = 20442$, $\varepsilon_2 = 28794$, $\varepsilon_3 = 43472$, $\varepsilon_4 = 49082$, $\varepsilon_5 = 60534$ (в см^{-1}),

$$\begin{aligned} v_1 &= 0.6141 \left| \mp 2, \mp \frac{1}{2} \right\rangle + 0.0053 \left| \mp 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle - 0.4064 \left| 0, \mp \frac{1}{2} \right\rangle \\ & - 0.0262 \left| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + 0.676 \left| \pm 2, \mp \frac{1}{2} \right\rangle, \\ v_2 &= -0.0206 \left| \mp 2, \mp \frac{1}{2} \right\rangle - 0.7181 \left| \mp 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + 0.0562 \left| 0, \mp \frac{1}{2} \right\rangle \\ & - 0.6927 \left| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + 0.0313 \left| \pm 2, \mp \frac{1}{2} \right\rangle, \\ v_3 &= \pm 0.6953 \left| \mp 2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \pm 0.0087 \left| \mp 1, \mp \frac{1}{2} \right\rangle \pm 0.0798 \left| 0, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ & \pm 0.0486 \left| \pm 1, \mp \frac{1}{2} \right\rangle \mp 0.7126 \left| \pm 2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \end{aligned} \quad (7)$$

$$v_4 = \mp 0.3377 \left| \mp 2, \mp \frac{1}{2} \right\rangle \pm 0.0023 \left| \mp 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \mp 0.9066 \left| 0, \mp \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\mp 0.0768 \left| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \mp 0.2412 \left| \pm 2, \mp \frac{1}{2} \right\rangle,$$

$$v_5 = \mp 0.025 \left| \mp 2, \mp \frac{1}{2} \right\rangle \mp 0.6942 \left| \mp 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \mp 0.0587 \left| 0, \mp \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\pm 0.7166 \left| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \pm 0.0206 \left| \pm 2, \mp \frac{1}{2} \right\rangle,$$

где нумерация начинается с нижнего штарковского состояния (рис.1).

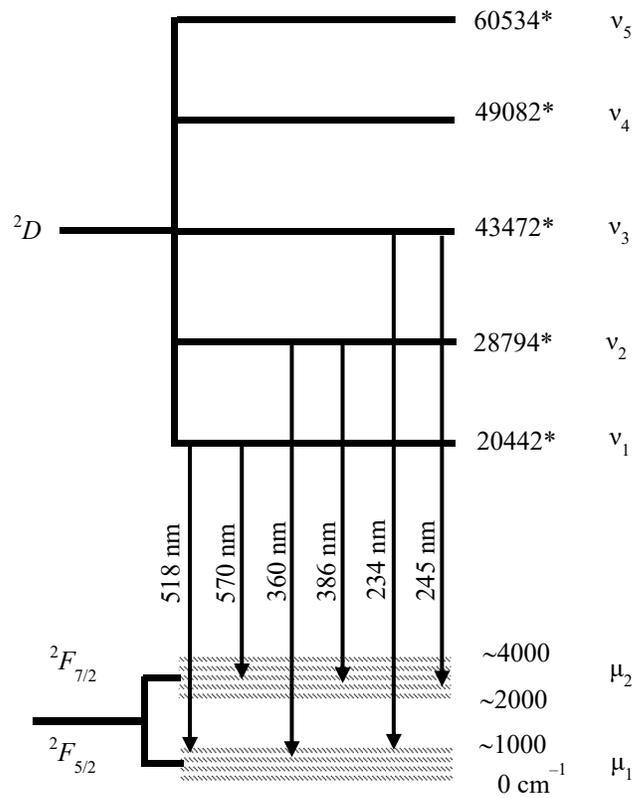


Рис.1. Схема энергетических уровней иона Ce^{3+} в YAG. Расчетные значения энергетических уровней отмечены звездочкой.

3. Силы линий и вероятности $5d-4f$ переходов

Отметим, что в отличие от $f-f$ переходов прямые электро-дипольные (ED) переходы между d и f состояниями разрешены, что существенно упрощает вычисления. Для дальнейших расчетов удобно использовать волновые функции 6- и 8-кратно вырожденных мультиплетов ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ основной $4f^1$ конфигурации в

$LSJM_J$ представлении (M и M_S – проекции орбитального и спинового моментов), перейдя от $LSJM_J$ представления к $LMSM_S$ по формуле [11]

$$|LSJM_J\rangle = \sum_{M=-L}^L \sum_{M_S=-S}^S (-1)^{-L-M-M_S+S} \sqrt{2J+1} \times \begin{pmatrix} L & S & J \\ M & M_S & -M-M_S \end{pmatrix} \delta_{M_J, M+M_S} |LSM M_S\rangle. \quad (8)$$

Для расчета силы линии ED перехода $S_{i \rightarrow f}^{(ED)} = \sum_{q=-1}^1 |\langle f | r \hat{C}_{1q} | i \rangle|^2$, согласно (7), запишем угловую часть волновой функции i -ого штатковского состояния 2D терма $5d^1$ конфигурации в виде линейной комбинации по функциям $|m, m_s\rangle$ (значения $L = 2$ и $S = 1/2$ фиксированные):

$$|v_i\rangle = \sum_{m, m_s} a_{m, m_s}^{(i)} |m, m_s\rangle, \quad (9)$$

где численные коэффициенты $a_{m, m_s}^{(i)}$ определяются выражением (7). Представляя волновые функции (8) мультиплетных состояний 2F_J ($J = 5/2, 7/2$) в виде

$$|LSJM_J\rangle = \sum_{M, M_S} b_{M, M_S}^{(JM_J)} |LSM M_S\rangle, \quad (10)$$

для матричного элемента ED перехода $|v_i\rangle \rightarrow |LSJM_J\rangle$ получим выражение

$$\langle v_i | \hat{C}_{1q} | JM_J \rangle = \sum_{m, m_s} \sum_{M, M_S} (-1)^m \sqrt{5 \times 7} \times a_{m, m_s}^{(i)} b_{M, M_S}^{(JM_J)} \delta_{m_s, M_S} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 3 \\ -m & q & M \end{pmatrix}, \quad (11)$$

а для силы линии ED перехода $|v_i\rangle \rightarrow |LSJ\rangle$ получим

$$S_{v_i \rightarrow \{LSJ\}}^{(ED)} = \left\langle \sum_{M_J} \left| \sum_{m, m_s} \sum_{M, M_S} (-1)^{m+1} \sqrt{3} a_{m, m_s}^{(i)} b_{M, M_S}^{(JM_J)} \delta_{m_s, M_S} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 3 \\ -m & q & M \end{pmatrix} \right|^2 \right\rangle_{av} \langle r^2 \rangle, \quad (12)$$

где $\langle r \rangle_{5d, 4f} = \int_0^\infty r^3 R_{5d} R_{4f} dr$ (R_{5d} и R_{4f} – радиальные волновые функции оптического электрона в $5d$ и $4f$ состояниях), $\langle \dots \rangle_{av}$ означает усреднение по начальным состояниям. Для радиального матричного элемента $5d-4f$ перехода было использовано значение $\langle r \rangle_{\text{eff}} = 0.284 \text{ \AA}$ [13].

Расчетные значения силы линий, вероятностей спонтанных переходов

$$A(v_i \rightarrow \{LSJ\}) = \frac{32 \pi^3 e^2}{3 \hbar \lambda^3} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{v_i \rightarrow \{LSJ\}}^{(e-d)} \quad (13)$$

и радиационного времени жизни подуровней 2D терма

$$\tau(v_i) = \frac{1}{A(v_i \rightarrow {}^2F_{5/2}) + A(v_i \rightarrow {}^2F_{7/2})} \quad (14)$$

приведены в табл.1. В формулах (13) и (14) используются следующие обозначения: e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка, λ – длина волны перехода и n – коэффициент преломления на длине волны перехода ($n \approx 1.85$ [14]). Видно, что отклонение расчетного значения радиационного времени жизни основного состояния $5d^1$ конфигурации от экспериментального значения составляет 17%, что вполне допустимо, учитывая недостаток спектроскопических экспериментальных данных и грубость используемых приближений. Что касается времени жизни уровня v_2 , то оно составляет $\tau_{\text{exp}}(v_2) = 8$ нс в керамике YAG [15]. Время жизни уровня v_1 в том же керамическом материале составляет 20–30 нс [15,16], т.е. примерно в 2–3 раза меньше его значения в кристалле YAG – 67 нс [2,3]. Это дает основание предположить, что в кристалле YAG ожидаемое значение $\tau_{\text{exp}}(v_2)$ находится в диапазоне 16–24 нс, что вполне согласуется с расчетным значением.

Табл.1. Спектроскопические параметры кристалла YAG:Ce³⁺.

Переход	$\lambda_{\text{em}},$ нм	$S,$ $\times 10^{-18}$ см ²	$A,$ $\times 10^7$ с ⁻¹	$\tau_{\text{cal}},$ нс	$\tau_{\text{exp}},$ нс	
$v_1 \rightarrow$	μ_1	518	2.295	0.697	78.5	67 [2]
	μ_2	570	2.544	0.577		
$v_2 \rightarrow$	μ_1	360	2.370	2.261	24	~8 [15]
	μ_2	386	2.469	1.911		
$v_3 \rightarrow$	μ_1	234	1.991	6.918	6.4	-
	μ_2	245	2.848	8.620		

4. Заключение

Таким образом, предлагаемая схема расчета штарковской структуры возбужденной $5d^1$ электронной конфигурации правильно интерпретирует наличие всех наблюдаемых спектральных линий, обусловленных разрешенными ED переходами. Действительно, в рамках часто используемого приближения слабого КП возбужденный терм (2D) SO взаимодействием расщепляется на ${}^2D_{3/2}$ основной и ${}^2D_{5/2}$ возбужденный мультиплеты. Однако при этом ED переход ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, соответствующий экспериментально наблюдаемой интенсивной линии люминесценции в области длин волн 570–650 нм [17], оказывается запрещенным. Полученные результаты позволяют качественно объяснить имеющиеся экспериментальные данные. Для более детальной интерпретации спектров поглощения и люминесценции ионов Ce³⁺, обусловленных $f-d$ переходами, следует провести детальный расчет спектроскопических характеристик с учетом штарковской структуры энергетических уровней основной $4f^1$ электронной конфигурации.

Автор выражает благодарность Р.Б. Костяню и Г.Г. Демирханяну за предоставление темы, полезные обсуждения и постоянное внимание при выполнении работы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта № SCS 13-1C269.

ЛИТЕРАТУРА

1. **H. Przyblinska, Ch.-G. Ma, M.G. Brik, et al.** Appl. Phys. Lett., **102**, 241112 (2013).
2. **E. Zych, C. Brecher, J. Glodo.** J. Phys.: Condens. Matter, **12**, 1947 (2000).
3. **M.J. Weber.** Solid State Communications, **12**, 741 (1973).
4. **M. Wang, R. Wang, Ch. Li, Y. Xu, J. Wang, et al.** J. Crystal Growth, **310**, 3820 (2008).
5. **L. van Pieteron, M.F. Reid, R.T. Wegh, et al.** Phys. Rev. B, **65**, 045113 (2002).
6. **G.G. Demirkhanyan, R.B. Kostanyan, et al.** Proc. Conf. LP-2009, Ashtarak, Armenia, 109 (2010).
7. **В.Г. Бабаджанян, Р.Б. Костянян, П.Г. Мужикян и др.** Изв. НАН РА, Физика, **46**, 85 (2011).
8. **V.G. Babajanyan, R.B. Kostanyan, P.H. Muzhikyan, et al.** Proc. SPIE, **7998**, 799806 (2011).
9. **Y. Yu, S. Zhang, Sh. Tie, M. Song.** J. Alloys and Compounds, **217**, 148 (1995).
10. **А. Абрагам, Б. Блини.** Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Москва, Мир, 1973.
11. **Д.А. Варшалович, А.Н. Москалев, В.К. Херсонский.** Квантовая теория углового момента. Ленинград, Наука, 1975.
12. **А.М. Леушин.** Таблицы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям кристаллографических точечных групп. Москва, Наука, 1968.
13. **T. Chen, Ch.-K. Duan, Sh. Xia.** J. Alloys Compounds, **439**, 363 (2007).
14. **D.E. Zelmon, D.L. Small, R. Page.** Appl. Opt., **37**, 4933 (1998).
15. **V. Pankratov, A.I. Popov, L. Shirmane, A. Kotlov, W. Strek,** 2009, http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2010/20101220.pdf
16. **S.W. Allison, G.T. Gillies, A.J. Rondinone, M.R. Cates.** J. Nanotechnology, **14**, 859 (2003).
17. **S.M. Kaczmarek, A.J. Wojtowicz, W. Drozdowski, et al.** Proc. SPIE, **3724**, 339 (1998).

DETERMINATION OF LINE STRENGTH OF $d-f$ TRANSITIONS IN YAG:Ce³⁺ CRYSTAL

D.G. ZARGARYAN

The theoretical study of the spectroscopic properties induced by $d-f$ transitions in YAG:Ce³⁺ crystal is carried out. In the framework of the mean-field approximation for crystal field the Stark states energies of $5d^1$ excited electronic configuration of Ce³⁺ ion are determined, as well as the wave functions of the corresponding Stark states are constructed. The line strengths of electric dipole $d-f$ transitions, the probabilities of spontaneous transitions and radiative lifetimes are calculated.