

Е.Б. Дунина, А.А. Корниенко, Н.В. Кулешов

Проблема описания интенсивностных характеристик празеодима в лазерных стеклах

На протяжении длительного времени не ослабевают интерес к синтезу и исследованию спектральных свойств стекол различного состава, активированных ионами празеодима [1-3]. Объясняется это тем, что при низкой трудоемкости изготовления лазерных стекол, они имеют оптические качества и механическую прочность, близкую к кристаллам.

Стекла, активированные трехвалентным празеодимом, обладают очень богатым спектром излучения, простирающимся от ультрафиолетовой области до инфракрасной. Такие стекла одни из наиболее перспективных кандидатов для создания лазеров, работающих на длине волны 1,3 мкм и необходимых для оптоволоконных линий связи.

О выполнении достаточных условий генерации судят не только по структуре энергетических уровней, но и по времени жизни уровней и по интенсивностям переходов между ними. Обычно время жизни уровней оценивают в приближении Джадда-Офельта [4, 5], используя параметры интенсивности, определенные из абсорбционных переходов. Однако в приближении Джадда-Офельта погрешность теоретического описания абсорбционных переходов иона празеодима на порядок превышает экспериментальные погрешности. Это свидетельствует о неадекватности приближения Джадда-Офельта для стекол и малой достоверности люминесцентных характеристик, полученных на основе этого приближения.

Основным недостатком приближения Джадда-Офельта является то, что в нем не учитывается в полной мере различие в действии возбужденных конфигураций на мультиплеты, лежащие на разных краях наблюдаемой области спектра. По этой причине набор параметров интенсивности получается единым для всех переходов f^N конфигурации. На самом деле, энергетические интервалы, отделяющие разные мультиплеты от возбужденной конфигурации, могут различаться в несколько раз. Поэтому различие в действии возбужденных конфигураций на высоко- и низколежащие мультиплеты может быть существенным. При более последовательном учете межконфигурационного взаимодействия [6,7] параметры интенсивности зависят от энергии мультиплетов, что должно существенно влиять на точность описания интенсивностных характеристик поглощения и люминесценции.

Проблема применимости различных приближений для описания интенсивностных характеристик стекол исследована мало. Поэтому в данной работе выполнено описание экспериментальных данных в различных приближениях и обсуждается степень адекватности каждого из них.

Основной характеристикой интенсивности межмультиплетных переходов является сила линии

$$S_{JJ'} = \sum_{MM'} \left| \langle \gamma JM | \bar{D} | \gamma' J' M' \rangle \right|^2. \quad (1)$$

Здесь \bar{D} – электрический дипольный момент. Сила линии одинакова для переходов $J \rightarrow J'$ и $J' \rightarrow J$, не зависит от частоты и измеряется в 10^{-20} см². Частота интенсивности переходов характеризуют силой осциллятора

$$f_{JJ'} = \frac{8\pi^2 mc \sigma}{3(2J+1)he^2} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'}. \quad (2)$$

где n – показатель преломления среды, σ – энергия перехода в см⁻¹. Силы осцилляторов – безразмерные и измеряются в 10^6 .

Важными люминесцентными характеристиками возбужденного уровня J являются время жизни

$$\tau_J = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (3)$$

и коэффициенты ветвления люминесценции с этого уровня

$$\beta_{JJ'} = \tau_J A_{JJ'}, \quad (4)$$

где $A_{JJ'}$ – вероятность спонтанного излучения с уровня J , определяемая формулой

$$A_{JJ'} = \frac{8\pi^2 e^2 n^2 \sigma^2}{mc} f_{JJ'}. \quad (5)$$

Электрические дипольные переходы между состояниями конфигурации эквивалентных электронов запрещены по четности. Для ионов в кристалле запрет по четности частично снимается из-за примеси состояний возбужденных конфигураций ψ , которую можно учесть по теории возмущений

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\gamma JM} | &= \langle \gamma JM | - \sum_{\psi} \frac{\langle \gamma JM | V | \psi \rangle \langle \psi |}{E_{\psi} - E_{\gamma J}}, \\ | \Psi_{\gamma' J' M'} \rangle &= | \gamma' J' M' \rangle - \sum_{\psi} \frac{| \psi \rangle \langle \psi | V | \gamma' J' M' \rangle}{E_{\psi} - E_{\gamma' J'}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $|\gamma JM\rangle$ и $|\gamma' J' M'\rangle$ – волновые функции состояний f^N конфигурации в приближении свободного иона, $|\psi\rangle$ – волновая функция возбужденной конфигурации.

Подставляя функции (6) в (1) и выбирая условие слабого конфигурационного взаимодействия (приближение Джадда-Офельта [4, 5])

$$E_{\psi} - E_{\gamma J} = E_{\psi} - E_{\gamma' J'} = \Delta, \quad (8)$$

для силы линии получим

$$S_{JJ'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \langle \gamma J || U^k || \gamma' J' \rangle^2, \quad (9)$$

где Δ – энергия возбужденной конфигурации, Ω_k – параметры интенсивности, $\langle \gamma J || U^k || \gamma' J' \rangle$ – приведенные матричные элементы единичного тензора U^k , вычисленные на волновых функциях в приближении свободного иона.

Условие слабого конфигурационного приближения редко выполняется, так как энергетические разности $E_{\psi} - E_{\gamma J}$ и $E_{\psi} - E_{\gamma' J'}$ для мультиплетов, лежащих на разных краях наблюдаемой области спектра, существенно отличаются

друг от друга. Если при подстановке функций (6) в (1) не требовать выполнения условия (7), тогда для силы линии получается выражение в приближении сильного конфигурационного взаимодействия [7]

$$S_{JJ'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k \left[\frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma J}} + \frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma' J'}} \right]}_{\Omega_k}^2 \langle \gamma J || U^k || \gamma' J' \rangle^2, \quad (10)$$

В этом приближении параметры интенсивности $\bar{\Omega}_k$ зависят от энергии мультиплетов J и J', включенных в переход.

Для иона в кристалле могут реализоваться условия промежуточного по силе конфигурационного взаимодействия. В этом случае различие в действии возбужденных конфигураций на различные мультиплеты проявляется только начиная с третьего порядка теории возмущений. В результате достаточно громоздких преобразований для силы линии было получено выражение [6]

$$S_{JJ'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k \left[1 + 2R_k (E_J + E_{J'} - 2E_f^0) \right]}_{\tilde{\Omega}_k}^2 \langle \gamma J || U^k || \gamma' J' \rangle^2, \quad (11)$$

где E_f^0 – энергия центра тяжести $4f^N$ конфигурации. Параметры интенсивности $\tilde{\Omega}_k$ зависят от энергии мультиплетов, но по другому закону, чем $\bar{\Omega}_k$.

Обсудим проблему применения различных приближений на примере стекла ZnF_2 - CdF_2 , активированного ионом Pr^{3+} для которого в работе [2] приведены достаточно полные экспериментальные данные по силам осцилляторов абсорбционных переходов, времени жизни уровней 3P_0 , 1D_2 и коэффициентам ветвления люминесценции с уровня 3P_0 .

Число варьируемых параметров в различных приближениях разное и корректное сравнение точности описания экспериментальных данных возможно по величине среднеквадратичного отклонения

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^n \frac{[f_{\text{expt}}(i) - f_{\text{calc}}(i)]^2}{(n-p)} \right)^{1/2}, \quad (12)$$

где n – количество экспериментальных сил осцилляторов, p – количество варьируемых параметров.

Результаты расчетов приведены в таблице 1. Прежде всего следует отметить, что предсказание коэффициентов ветвления и времени жизни уровней на основе параметров, определенных только по абсорбционным переходам, ненадежно. При таком подходе ни в одном приближении не было получено разумное согласие с экспериментом. При одновременном учете абсорбционных переходов и времени жизни уровня 1D_2 для определения варьируемых параметров операторов (10-12), согласие с экспериментом в приближении промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия получается удовлетворительным.

Результаты табл. 1 показывают, что приближение слабого конфигурационного взаимодействия применительно к стеклам имеет ряд существенных недостатков:

- Параметр Ω_2 изменяется в широких пределах и даже может получать отрицательное значение, что недопустимо с точки зрения микроскопических моделей.

- Для коэффициентов ветвления люминесценции с уровня 3P_0 не удается достигнуть даже качественного согласия с экспериментом.

– Значение силы осциллятора перехода ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ в 2,5 раза меньше экспериментального.

Таблица 1

Среднеквадратичное отклонение сил осцилляторов абсорбционных переходов σ , коэффициенты ветвления люминесценции β с уровня ${}^3\text{P}_0$, время жизни τ , сила осциллятора перехода ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$, варьируемые параметры операторов (9-11)

Конфигурационное взаимодействие	σ $\times 10^6$	$\beta_{{}^3\text{H}_4/{}^3\text{P}_0}$ (%)	$\tau^{1\text{D}_2}/\tau^{3\text{P}_2}$ (мкс)	$f_{{}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2}$ $\times 10^6$	Варьируемые параметры		
					$\Omega_2/\Omega_4/\Omega_6$ (10^{-20} см^2)	$R_2/R_4/R_6$ (10^{-4} см)	Δ (см^{-1})
Определенные только по абсорбционным переходам							
Слабое (10)	3.72	81/22	850/43	4.70	-2.20/5.30/7.81		
Промежуточное (11)	0.45	27/21	202/17	11.42	2.58/4.13/16.8	-0.11/0.15/0.28	
Сильное (12)	0.32	27/20	302/26	11.42	0.67/0.33/1.28		33610
Определенные с учетом времени жизни уровня D_2							
Слабое (10)	3.88	49/14	327/28	4.53	3.16/4.84/7.58		
Промежуточное (11)	1.01	44/41	302/26	11.25	0.28/4.42/16.5	0.17/0.09/0.28	
Сильное (12)	0.66	42/31	338/25	11.40	0.16/0.36/1.31		33940
Эксперимент [2]		42/38	245/40	11.38			

Эти недостатки отсутствуют в приближении промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия. Лучшее согласие с экспериментом обусловлено зависимостью параметров интенсивности в этих приближениях от энергии мультиплетов. Благодаря этой зависимости наборы параметров интенсивности для переходов на разные мультиплеты существенно отличаются друг от друга. Так, например, в приближении сильного конфигурационного взаимодействия параметры интенсивности $\bar{\Omega}_2/\bar{\Omega}_4/\bar{\Omega}_6$ для переходов ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ и ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ соответственно равны $(0.755/1.689/6.217) \times 10^{-20}\text{ см}^2$ и $(2.525/5.653/20.804) \times 10^{-20}$. Таким образом, нельзя пренебрегать различием в действии возбужденных конфигураций на разные мультиплеты, как это сделано в приближении Джадда-Офелта.

В приближении промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия достигается приблизительно одинаковая точность описания экспериментальных данных. В этих приближениях разное количество варьируемых параметров, 6 и 4. Опыт применения этих приближений для описания сил осцилляторов абсорбционных переходов в других стеклах показывает, что более стабильные результаты получаются в приближении сильного конфигурационного взаимодействия. Поэтому можно сделать вывод, что наиболее адекватным приближением для описания интенсивностных характеристик стекол является приближение сильного конфигурационного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lakshman S.V.J. and Kumar A.S.** Evaluation of spectroscopic parameters for Pr^{3+} ion in potassium zinc sulphate glass // J. Non-Cryst. Solids., 1986. Vol.85. P. 162-169.
2. **Bunuel M.A., Cases R., Chamarro M.A., Alcalá R.** Optical properties of Pr^{3+} in $\text{ZnF}_2\text{—CdF}_2$ glasses // Physics Chem. Glasses., 1992. Vol.33. P.16–20.
3. **Qumby R.S., Miniscalco W.J.** Modified Judd-Ofelt Technique and application to optical transitions in Pr^{3+} -doped glass // J. Appl. Phys., 1994. Vol.75. P.613–615.

4. **Judd B.R.** Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions // Phys.Rev., 1962. V.127. P. 750-761.
5. **Ofelt G.S.** Intensities of crystal spectra of rare-earth ions // J.Chem.Phys., 1962. V.37. P. 511-520.
6. **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.
7. **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.

S U M M A R Y

The applicability problem of various approximations for description of the intensity characteristics of glasses activated by Pr^{3+} ions is investigated. In these glasses the strong interconfiguration interaction is carried out. Therefore the Judd-Ofelt approximation, which does not take into account such interactions and which frequently is used to the description of experimental data, is not applicable. For the accurate description of the laser glass intensity characteristics the consecutive use of the strong configuration interaction approximation is necessary. The computations for some glasses are performed.

Поступила в редакцию 15.05.2000