

УДК 535.343.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛ ЛИНИЙ МЕЖШТАРКОВСКИХ ПЕРЕХОДОВ В ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Г.Г. ДЕМИРХАНЫАН¹, В.Г. БАБАДЖАНЫАН²

¹Армянский государственный педагогический университет

²Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 16 декабря 2002 г.)

В рамках теории косвенных дипольных переходов выведена формула для сил линий электродипольных переходов между штарковскими состояниями примесного иона в диэлектрических кристаллах. Количественные расчеты, проведенные для кристалла YAG:Yb³⁺, приводят к вполне приемлемым результатам. Предлагаемый подход особенно эффективен при вычислении спектроскопических характеристик кристаллов, легированных ионами Yb³⁺ и Ce³⁺, и может служить основой для теоретических исследований оптических свойств кристаллов, активированных этими ионами.

1. Введение

Для объяснения наличия интенсивных спектральных линий в электронных спектрах поглощения и излучения кристаллов, легированных примесными трехвалентными ионами группы редких земель (РЗ³⁺), электродипольные (ЭД) переходы между уровнями которых ввиду одинаковой четности запрещены правилом Лапорта, Джалдом [1] и Офельтом [2] была развита полуфеноменологическая теория косвенных электродипольных переходов. В рамках этой теории сила линии ЭД перехода (S_{J-O}) представляется в виде

$$S_{J-O}(J_1 J_2) = \sum_t \Omega_t \left\langle J_1 \| U_t \| J_2 \right\rangle^2, \quad (1)$$

где $\langle J_1 \| U_t \| J_2 \rangle$ – приведенные матричные элементы единичного неприводимого тензорного оператора U_t , а полуфеноменологические параметры интенсивности Ω_t ($t=2,4,6$) определяются из сравнения расчетных величин интегральных коэффициентов поглощения с экспериментальными значениями. Однако, для примесей со скудными электронными спектрами, что имеет место, например, для ионов Yb³⁺ и Ce³⁺, нашедших в последние годы весьма широкое применение в качестве активаторных ионов различных сцинтилляторов и активных элементов лазеров [3-6],

такая параметризация малоприспособна, так как число параметров Ω_i , подлежащих определению, превосходит число независимых экспериментальных данных (одна спектральная линия, соответствующая переходу между основным и единственным возбужденным мультиплетом). Кроме того, в подходе Джалла-Офельта не учитывается штарковская структура энергетических уровней, необходимая для понимания механизмов их заселения, для выяснения условий получения эффективного излучения, для анализа динамики формирования генерации и т.п.

В настоящей работе, в рамках тех же теоретических построений, проведена несколько иная параметризация теории, позволяющая получить аналитические выражения для сил линий межштарковских переходов. Количественные вычисления проведены для наиболее хорошо изученного кристалла иттрий-алюминиевого граната, легированного трехвалентным иттербием.

2. Расчет силы линии межштарковского перехода

Известно, что сила линии ЭД перехода между штарковскими состояниями ν и μ определяется соотношением

$$S_{\nu\mu} = e^{-2} \sum_i \left| \langle \nu | P_i | \mu \rangle \right|^2, \quad (2)$$

где e – заряд электрона, P_i – декартовые компоненты электрического дипольного момента, которые можно представить через сферические функции Y_{lm} в виде

$$P_i = \sum_n a_{in} r Y_{ln}. \quad (3)$$

Здесь r – радиус-вектор оптического электрона примесного иона, a_{im} – численные коэффициенты, равные $a_{xm} = (4\pi/3)^{1/2}(1,0,-1)$; $a_{ym} = i(4\pi/3)^{1/2}(1,0,1)$; $a_{zm} = (2\pi/3)^{1/2}(1, \sqrt{2}, -1)$. Очевидно, что $\sum_i a_{im}^* a_{ik} = (4\pi/3)\delta_{mk}$. Волновые функции штарковских подуровней мультиплета $^{2S+1}L_J$ в представлении JM имеют вид

$$|\nu\rangle = \sum_M b_{JM}^{(\nu)} |JM\rangle, \quad (4)$$

где численные коэффициенты $b_{JM}^{(\nu)}$ удовлетворяют стандартным условиям нормировки $\sum_M b_{JM}^{(\nu)*} b_{JM}^{(\mu)} = \delta_{\nu\mu}$. Подставляя (3) и (4) в (2), получим

$$S_{\nu\mu} = \sum_i \left| \sum_{M_1 M_2 m} b_{J_1 M_1}^{(\nu)*} \cdot b_{J_2 M_2}^{(\mu)} \cdot a_{im} \langle J_1 M_1 | r Y_{lm} | J_2 M_2 \rangle \right|^2. \quad (5)$$

Далее, применяя теорему Вигнера-Эккарта [7]

$$\langle J_1 M_1 | r \cdot Y_{lm} | J_2 M_2 \rangle = (-1)^{2l} C_{J_2 M_2 l m}^{J_1 M_1} \frac{\langle J_1 \| r \cdot Y_l \| J_2 \rangle}{\sqrt{2 \cdot J_1 + 1}} \quad (6)$$

нетрудно преобразовать выражение для силы линии перехода между штарковскими состояниями ν и μ мультиплетов $^{2S+1}L_{J_1}$ и $^{2S+1}L_{J_2}$ к следующему виду:

$$S_{\nu\mu} = \frac{1}{(2J_1 + 1)} \sum_l \left| \sum_{mM_1 M_2} b_{J_1 M_1}^{*(\nu)} b_{J_2 M_2}^{(\mu)} a_{lm} C_{J_1 M_1 l m}^{J_2 M_2} \right|^2 \left| \langle J_1 \| r Y_l \| J_2 \rangle \right|^2 \quad (7)$$

С другой стороны, из (2), суммируя по штарковским состояниям и используя правило сумм для коэффициентов Клебша–Гордана $C_{J_2 M_2 l m}^{J_1 M_1}$, для силы линии межмультиплетных ЭД переходов получим:

$$S_0 = \frac{4\pi}{3} \cdot \left| \langle J_1 \| r Y_1 \| J_2 \rangle \right|^2 \quad (8)$$

Очевидно, что прямое вычисление приведенного матричного элемента в (8) между электронными состояниями основной конфигурации ($4f^n$ -конфигурация) приведет к нулевому вкладу ввиду правила отбора по четности. Поэтому, следуя Джадду и Офельту, необходимо учесть в первом порядке теории возмущений смешивание электронных состояний конфигураций противоположных четностей нечетными компонентами либо статического кристаллического поля, либо, при наличии центра инверсии в кристалле, динамического кристаллического поля. Однако мы поступим несколько иначе, считая величину S_0 параметром теории, величину которого можно определить, например, из спектров поглощения. Комбинируя (8) и (7), получим

$$S_{\nu\mu} = A_{\nu\mu}(J_1 J_2) \cdot S_0, \quad (9)$$

где введено обозначение

$$A_{\nu\mu}(J_1 J_2) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{2J_1 + 1} \sum_l \left| \sum_{mM_1 M_2} b_{J_1 M_1}^{*(\nu)} b_{J_2 M_2}^{(\mu)} a_{lm} C_{J_1 M_1 l m}^{J_2 M_2} \right|^2 \quad (10)$$

Полученные выражения (9) и (10), являясь по существу неким аналогом теоремы Вигнера–Эккарта, позволяют при известных волновых функциях штарковских подуровней вычислить основные спектроскопические характеристики исследуемых материалов. Примечательно, что при этом коэффициенты ветвления межштарковских переходов не зависят от параметра S_0 .

Отметим, что в определенных случаях необходим учет так называемых J - J смешиваний. При этом “хорошими” квантовыми числами являются орбитальный и спиновый моменты и их проекции (LS -представление). Переход от LM -представления к LS -представлению осуществляется по известной формуле [7]

$$\langle J_1 \| Y_i \| J_2 \rangle = (-1)^{J_1+S+J_2+i} \sqrt{(2J_1+1)(2J_2+1)} \cdot \begin{Bmatrix} J_1 & J_2 & 1 \\ L_2 & L_1 & S \end{Bmatrix} \cdot \langle L_1 \| Y_i \| L_2 \rangle, \quad (11)$$

где $\{\dots\}$ – $6j$ -символы, численные значения которых табулированы [8]. С учетом J - J смешивания волновые функции штарковских состояний можно записать в виде

$$|v\rangle = \sum_{M_1} b_{J_1 M_1}^{(v)} |J_1 M_1\rangle + \sum_{M_2} d_{J_2 M_2}^{(\mu)} |J_2 M_2\rangle. \quad (12)$$

Отсюда нетрудно получить аналогичное выражение, где коэффициенты $A_{v\mu}$ имеют вид

$$\begin{aligned} A_{v\mu} = \sum_i \left[\sum_{M_1 M_2 m} a_{im} \cdot \left[(-1)^{J_1+J_2} \cdot \sqrt{2J_1+1} \begin{Bmatrix} J_1 & J_1 & 1 \\ L_1 & L_1 & S \end{Bmatrix} \cdot C_{J_1 M_1 1 m}^{J_2 M_2} b_{J_1 M_1}^{*(v)} \cdot b_{J_1 M_2}^{(\mu)} + \right. \right. \\ \left. \left. + (-1)^{J_1+J_2} \cdot \sqrt{2J_2+1} \begin{Bmatrix} J_1 & J_2 & 1 \\ L_2 & L_1 & S \end{Bmatrix} \cdot C_{J_2 M_2 1 m}^{J_1 M_1} b_{J_1 M_1}^{*(v)} \cdot d_{J_2 M_2}^{(\mu)} + \right. \right. \\ \left. \left. + (-1)^{J_2+J_2} \cdot \sqrt{2J_1+1} \begin{Bmatrix} J_1 & J_2 & 1 \\ L_2 & L_1 & S \end{Bmatrix} \cdot C_{J_1 M_1 1 m}^{J_2 M_2} d_{J_2 M_2}^{*(v)} \cdot b_{J_1 M_1}^{(\mu)} + \right. \right. \\ \left. \left. + (-1)^{J_2+J_2} \cdot \sqrt{2J_2+1} \begin{Bmatrix} J_2 & J_2 & 1 \\ L_2 & L_2 & S \end{Bmatrix} \cdot C_{J_2 M_2 1 m}^{J_2 M_2} d_{J_2 M_2}^{*(v)} \cdot d_{J_2 M_1}^{(\mu)} \right] \right]^2. \quad (13) \end{aligned}$$

Нетрудно проверить, что при отсутствии J - J смешиваний (т.е. при $d_{J_2 M_2}^{(\mu)} = b_{J_1 M_1}^{(\mu)} = 0$) выражение (13) перейдет в (10), если вернуться снова к JM -представлению.

3. Расчет сил линий межштарковских переходов в кристаллах YAG:Yb^{3+}

Известно, что свободный ион Yb^{3+} (электронная конфигурация $4f^{13}$) имеет всего два мультиплета (основной ${}^2F_{7/2}$ вырожден восьмикратно, а возбужденный ${}^2F_{5/2}$ – шестикратно), разделенных друг от друга энергетической щелью порядка 10000 см^{-1} [5]. В кристаллическом поле матрицы эти мультиплеты расщепляются на близкорасположенные штарковские подуровни. Для расчета сил линий переходов с подуровней мультиплета $J_1 = {}^2F_{5/2}$ на подуровни мультиплета $J_2 = {}^2F_{7/2}$ подставим в (10) $J_1 = J_2 - 1$ и значения соответствующих коэффициентов Клебша–Гордана [8]. После суммирования по $i = x, y, z$ получим

$$A_{v\mu}(J_1 \rightarrow J_2) = \frac{1}{2(J_1+1)(2J_1+3)(2J_1+1)} \cdot \left[\sum_{M_1} b_{J_1 M_1}^{*(v)} b_{J_2 M_1-1}^{(\mu)} \cdot \sqrt{(J_1 - M_1 + 1)(J_1 - M_1 + 2)} \right]^2 +$$

$$+ \left| \sum_{M_1} b_{J_1 M_1}^{*(v)} b_{J_2 M_1+1}^{(\mu)} \sqrt{(J_1+M_1+2)(J_1+M_1+1)} + 2 \left| \sum_{M_1} b_{J_1 M_1}^{*(v)} b_{J_2 M_1}^{(\mu)} \sqrt{(J_1-M_1+2)(J_1-M_1+1)(J_1+M_1+1)} \right| \right|^2 \quad (14)$$

Выражение (14) является основной расчетной формулой для определения сил линий переходов со штарковских состояний возбужденного мультиплетта. Очевидно, из (10) можно получить аналогичное выражение для сил линий переходов со штарковских подуровней основного мультиплетта.

В кристаллической решетке YAG примесный ион Yb^{3+} занимает положения с локальной симметрией группы D_2 , которая приводит к максимально возможному снятию вырождений как основного, так и возбужденного мультиплетов [7]. Определению схемы энергетических уровней и волновых функций иона Yb^{3+} в YAG посвящено много работ с большим разбросом результатов (см., например, [9-11]). Это обусловлено специфической особенностью ионов Yb^{3+} проявлять сильное электрон-фононное взаимодействие, приводя к определенным трудностям при интерпретации регистрируемых спектров. Для проведения численных расчетов по формулам (9), (10) и (14) мы использовали волновые функции, найденные в [9]*. В табл.1 приведены результаты расчета сил линий переходов $\mu_1 \rightarrow \nu_1, \nu_2, \nu_3$, соответствующих поглощению с нижнего подуровня основного мультиплетта ($J_1 = 7/2 \rightarrow J_2 = 5/2$), и $\nu_1 \rightarrow \mu_4, \mu_3, \mu_2, \mu_1$, соответствующих люминесценции с нижнего подуровня возбужденного мультиплетта ($J_1 = 5/2 \rightarrow J_2 = 7/2$). Представлены также значения вероятностей электродипольных спонтанных переходов с уровня μ_1 , коэффициентов ветвления люминесценции и поглощения, рассчитанные по формулам

$$W(v \rightarrow \mu) = \frac{64 \cdot \pi^4 \cdot e^2}{3h\lambda^3} \cdot \frac{n(n^2+2)^2}{9} \cdot \frac{1}{g_v} \cdot A_{v\mu}(J_1 \rightarrow J_2) \cdot S_0, \quad (15)$$

$$\beta(v_1 \rightarrow \mu_4) = \frac{W(v_1 \rightarrow \mu_4)}{\sum_i W(v_1 \rightarrow \mu_i)}, \quad (16)$$

$$\frac{1}{N_0} \int k(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi^3 e^2 \lambda}{3 \cdot c \cdot h} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{9n} \cdot \frac{1}{g_\mu} \cdot S_{\mu\nu}. \quad (17)$$

Здесь N_0 – концентрация примеси, h – постоянная Планка, n – показатель преломления на длине волны перехода, λ – длина волны перехода, g_v –

* В [9] волновые функции определены в LS -представлении с учетом J - J смешиваний. Однако здесь для проведения оценок мы пренебрегли этими смешиваниями в волновых функциях и от LS -представления перешли к JM -представлению.

степень вырождения состояния n . Как видно из табл.1, суммарная вероятность ЭД переходов с уровня n_1 равна $643.2 \cdot 10^{20} \cdot S_0 \text{ сек}^{-1}$. Если для S_0 принять характерное значение $\sim 10^{-20} \text{ см}^2$ [12], то для вероятности спонтанных ЭД переходов получим 643.3 сек^{-1} , что для времени жизни возбужденного состояния дает 1.554 мс. Измеренное в работе [11] время жизни этого уровня при 300 К равно 1.25 мс. Очевидно, учет магнитно-дипольных и электрических квадрупольных переходов несколько уменьшит расчетное значение времени жизни уровня n_1 , приближая его к измеренному значению.

Табл.1.

Переход	Длина волны, А	Сила линии $S_{\mu\nu}$, $S_0 \text{ см}^2$	Вероятность ЭД переходов, $S_0 \cdot 10^{20} \text{ сек}^{-1}$	Коефф. ветвления, %	Коефф. поглощения, $S_0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3$
$\nu_1 \rightarrow \mu_1$	9683	0.1236	270.1	42	—
$\nu_1 \rightarrow \mu_2$	10244	0.0529	96.2	15	—
$\nu_1 \rightarrow \mu_3$	10293	0.1021	185.7	28.9	—
$\nu_1 \rightarrow \mu_4$	10480	0.0530	91.3	14.1	—
$\mu_1 \rightarrow \nu_1$	9683	0.1236	—	—	9.72
$\mu_1 \rightarrow \nu_2$	9413	0.0415	—	—	3.17
$\mu_1 \rightarrow \nu_3$	9173	0.0833	—	—	6.21

Таким образом, предлагаемый метод расчета спектроскопических характеристик легированных кристаллов, включающий всего один, легко определяемый из спектров поглощения параметр, приводит к вполне приемлемым результатам и, на наш взгляд, может служить хорошей основой для теоретических исследований оптических свойств кристаллов, активированных ионами иттербия и церия.

Работа финансирована частично грантами №1496 и №1307 Министерства образования и науки РА.

ЛИТЕРАТУРА

1. B.R.Judd. Phys. Rev., 127, 750 (1962).
2. G.S.Ofelt. J. Chem. Phys., 37, 511 (1962).
3. Proceedings of the 5th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications. V.V.Mikhailin (ed.), Moscow, 2000.
4. A.Lempichki, C.Brecher, D.Wisniewski, E.Zych. In Proc. Intern. Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT95), Delft University Press, 1995, p.340.
5. W.F.Krupke. IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics, 6, 1287 (2000).
6. A.Brenier. J. Luminescence, 92, 199 (2001).
7. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Квантовая механика. М., Наука, 1974.
8. Д.А.Варшолович, А.Н.Москалев, В.К.Херсонский. Квантовая теория углового момента. Л., Наука, 1975.

9. R.A.Buchanan, K.A.Wickersheim, J.J.Pearson, G.F.Herrmann. Phys. Rev., **159**, 245 (1967).
10. M.T.Hutchings, W.P.Wolf. J. Chem. Phys., **41**, 617 (1964).
11. Г.А.Богомолова, Д.Н.Вылегжанин, А.А.Каминский. ЖЭТФ, **69**, 860 (1975).
12. T.Kushida. J. Phys. Soc. Japan, **34**, 1318 (1973).

ՄԻՋՇՏԱՐԿՅԱՆ ԱՆՑՈՒՄՆԵՐԻ ԳԾԵՐԻ ՈՒՅԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ԼԵԳԻՐՎԱԾ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Գ.Գ.ԴԵՄԻՐԻՆԱՆՅԱՆ, Վ.Գ.ԲԱԲԱՅԱՆՅԱՆ

Անուղղակի դիպոլային անցումների տեսության շրջանակներում արտածված է խառնուրդային իոնի շտարկյան վիճակների միջև էլեկտրա-դիպոլային անցումների գծի ուժի հաշվման բանաձև: Քանակական հաշվումները, որոնք կատարվել են YAG:Yb³⁺ բյուրեղի համար, հանգեցնում են բավարար արդյունքի: Առաջարկվող մոտեցումը առավել արդյունավետ է Yb³⁺ և Ce³⁺ իոններով ակտիվացված բյուրեղների սպեկտրադիտական բնութագրերի հաշվարկի համար և կարող է այդ իոններով լեգիրված բյուրեղների օպտիկական հատկությունների տեսական ուսումնասիրությունների հիմք հանդիսանալ:

DETERMINATION OF LINE STRENGTHS
OF INTER-STARK TRANSITIONS IN DOPED CRYSTALS

G.G. DEMIRKHANYAN, V.G. BABAJANYAN

In the framework of the indirect dipole transitions theory a formula for line strengths of electro-dipole transitions between the Stark sublevels of rare-earth impurities in doped crystals is derived. Quantitative calculations performed for the YAG:Yb³⁺ crystal lead to quite tolerant results. The proposed approach is especially effective in calculations of spectroscopic characteristics of Yb³⁺- or Ce³⁺-doped crystals and can serve as a basis for theoretical studies of optical properties of crystals doped with these impurities.