

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет»

УДК 548

№ ГР 20051153

Инв № \_\_\_\_\_



УТВЕРЖДАЮ

Проректор УО «ВГТУ»

по научной работе

С.М.Литовский

2005 г.

# О Т Ч Е Т

О научно-исследовательской работе

«Компьютерное моделирование оптических центров ионов  $Tm^{3+}$  в кварцевом гель-стекле системы  $SiO_2-TiO_2-Tm_2O_3$ »

2005 Г/Б - 333

(Заключительный)

Научный руководитель

Начальник НИС

Handwritten signatures of the scientific supervisor and head of the research group. The signature of S.A. Belikov includes the date "26.12.05".

А.А.Корниенко

С.А.Беликов

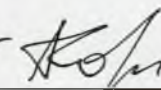
Витебск, 2005г

Библиотека ВГТУ



## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

**Научный руководитель**  
доктор физ.-мат наук,  
профессор, г.н.с

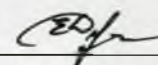
23.12.05   
дата, подпись

Корниенко Алексей  
Александрович

*Введение, заключение*

### Исполнители:

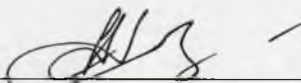
кандидат физ.-мат наук,  
доцент, с.н.с.

  
дата, подпись

Дунина Елена  
Брониславовна

*раздел 2-3*

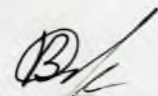
аспирант, м.н.с.

  
дата, подпись

Фомичёва Людмила  
Александровна

*раздел 1*

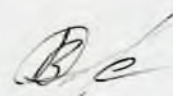
Инженер

  
дата, подпись

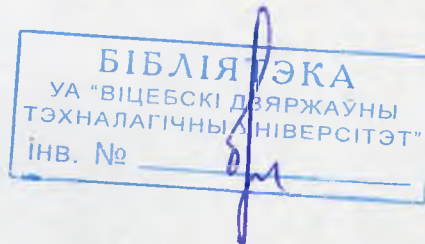
Сапежинский Валерий  
Степанович

*раздел 4*

Нормоконтролёр

  
дата, подпись

Сапежинский Валерий  
Степанович



## РЕФЕРАТ

Отчет 24с., 10 табл., 26 источников.

**ТУЛИЙ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ, ИНТЕНСИВНОСТИ МЕЖМУЛЬТИПЛЕТНЫХ ПЕРЕХОДОВ, ОПТИЧЕСКИЕ ЦЕНТРЫ.**

Объектом исследования являются лазерные кристаллы и стекла, активированные ионами  $Tm^{3+}$

Цель работы – разработать методы, алгоритмы и комплект программ для описания и предсказания спектроскопических свойств лазерных материалов, активированных ионами  $Tm^{3+}$

В процессе работы проводились только теоретические исследования и компьютерное моделирование основных оптических свойств.

В результате исследования впервые были предсказаны характеристики интенсивности поглощения люминесценции иона  $Tm^{3+}$  в кристалле  $LiYF_4$  на основе анализа тонких деталей штарковской структуры мультиплетов.

Выполнено компьютерное моделирование оптических центров с ионами  $Tm^{3+}$  в стекле и сделан вывод, что увеличить выход люминесценции на важном с точки зрения практического применения переходе  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  можно, синтезируя стекла с оптическими центрами кубической симметрии.

Степень внедрения рекомендации по синтезу стекол с оптическими центрами перспективной симметрии переданы в Институт молекулярной и атомной физики для экспериментальной проверки.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	5
Основная часть . . . . .	7
1. Вычисление волновых функций и энергии мультиплетов Eu и Tm в приближении свободного иона . . . . .	7
2. Расчет матричных элементов единичных неприводимых тензоров . . . . .	8
3. Расчет параметров кристаллического поля в модели точечных зарядов и в модели обменных зарядов . . . . .	11
3.1 Гамильтониан кристаллического поля . . . . .	11
3.2 Приближение промежуточного конфигурационного взаимодействия для электрических дипольных переходов . . . . .	12
3.3 Определение нечетных параметров кристаллического поля и параметров ковалентности . . . . .	13
3.4 Сравнение с экспериментом и обсуждение результатов моделирования . . . . .	14
4. Расчет относительной интенсивности отдельных люминесцентных полос . . . . .	17
4.1 Основные формулы теории интенсивностей . . . . .	17
4.2 Расчет коэффициентов ветвления люминесценции с уровня ${}^3\text{H}_4$ иона $\text{Tm}^{3+}$ . . . . .	20
Заключение.	12
Список использованных источников . . . . .	14
. . . . .	

## ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень развития лазерной техники, оптоэлектроники, информатики и сенсорики требует создания новых материалов с заданным комплексом свойств. Перспективными для данных целей являются обладающие высокими эксплуатационными параметрами материалы на основе силикатов и боратов, активированные ионами переходных и редкоземельных элементов. В настоящее время такие материалы используются в качестве активных сред лазеров и усилителей, оптических волноводов, люминесцентных преобразователей оптического излучения и ионизирующей радиации, биологических материалов и т. д. Существенного прогресса в синтезе новых перспективных материалов можно достичь только с помощью методов компьютерного моделирования спектроскопических свойств. При этом надо иметь в виду, что методы расчета спектроскопических свойств кристаллов более устоявшиеся, чем методы расчета свойств неупорядоченных сред.

В связи с этим методы описания и прогнозирования спектроскопических свойств сначала проверяются на кристаллах. Компьютерное моделирование базируется на предположении [1] о существовании корреляции между интенсивностями электрических дипольных переходов и тонкими деталями штарковской структуры мультиплетов. Основой такого предположения является тот факт, что для редкоземельных ионов, занимающих в кристалле нецентрально-симметричные положения, примесь одних и тех же нижайших по энергиям возбужденных конфигураций частично снимает запрет на внутриконфигурационные  $f-f$  переходы и дает заметный вклад в энергию штарковских уровней.

В работе [2] существование этой корреляции было подтверждено для иона  $Tm^{3+}$  в  $Y_3Al_5O_{12}$ , где при описании штарковской структуры мультиплетов с помощью гамильтониана кристаллического поля в приближении промежуточного по силе межконфигурационного взаимодействия [3] были определены не только параметры кристаллического поля четной симметрии, но и параметры ковалентности и нечетные параметры кристаллического поля. Затем с помощью определенных таким образом параметров ковалентности и нечетных параметров кристаллического поля были вычислены параметры интенсивности, которые находились в удовлетворительном согласии с экспериментальными значениями.

В случае подтверждения существования корреляции между тонкими деталями штарковской структуры мультиплетов и интенсивностями электрических дипольных  $f-f$  переходов для других ионов, ее можно было бы использовать для предсказания важных спектроскопических свойств редкоземельных ионов в лазерных кристаллах и стеклах или для

взаимосогласованного описания штарковской структуры и характеристик интенсивности поглощения и люминесценции. Такое взаимосогласованное описание актуально для верификации экспериментальных результатов.

С целью проверки выше упомянутой корреляции выполнено описание штарковской структуры иона  $Tm^{3+}$  в  $LiYF_4$ , а затем на основе полученных результатов выполнен расчет параметров интенсивности. Основанием для выбора кристалла  $LiYF_4:Tm^{3+}$  послужили следующие обстоятельства. 1) известны экспериментальные значения энергии штарковских уровней, 2) при кристаллическом расщеплении мультиплеты не перекрываются, следовательно, нет проблем с идентификацией уровней 3) в работах [4,5] было показано, что удовлетворительного описания штарковской структуры можно достичь только при учете влияния возбужденных конфигураций.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Корниенко А.А., Каминский А.А., Дунина Е.Б. Влияние межконфигурационного взаимодействия на кристаллическое поле  $\text{Ln}^{3+}$  - ионов // ЖЭТФ 1999. Т.116, Вып. 6, С. 2087
2. Корниенко А.А., Дунина Е.Б. Определение параметров интенсивности по тонким деталям штарковской структуры энергетического спектра иона  $\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  // Опт. и спектр. 2004. Т.97, №1, С. 75-82.
3. Корниенко А.А., Дунина Е.Б. Зависимость штарковской структуры от энергии мультиплетов // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т.59, №6, С. 385
4. Garcia D., Faucher M. An explanation of the  $^1\text{D}_2$  anomalous crystal field splitting in  $\text{PrCl}_3$  // J Chem. Phys. 1989. V.90, №10, P 5280 - 5283.
5. Garcia D., Faucher M. A full calculation of multiconfiguration interaction effects up to  $120\,000\text{ cm}^{-1}$  (15 eV) on the ground configuration state levels of  $\text{PrCl}_3$ . Zeeman effect interpretation // J. Chem. Phys. 1989 V.91, №12, P 7461 - 7466.
6. Kornienko A.A., Kaminskii A.A., Dunina E.B. Dependence of the Line Strength of f-f transitions on the Manifold Energy I. Projector on the Basis of Nonorthogonal Functions // Phys. Stat. Sol. (b). 1990 V 157, №1, P 267.
7. Дунина Е.Б., Каминский А.А., Корниенко А.А., Курбанов К., Пухов К.К. Зависимость силы линий электрических дипольных f-f переходов от энергии мультиплетов иона  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{YAlO}_3$  // ФТТ 1990 Т.32, С. 1568
8. Kaminskii A.A., Kornienko A.A., Chertanov M.I. Parameterization of Electric-Dipole Intensities in  $f^N$  Systems Due to Electron-Correlation Effects // Phys. Stat. Sol. (b). 1986. V 134, №2, P 717
9. Wyckoff R.W.G Crystal structures // Interscience publishers LTD., London. 1951
10. Kay M.J., Frazer B.C., Almodovar I. Neutron Diffraction Refinement of  $\text{CaWO}_4$  // J Chem. Phys. 1964. V.40, P. 504.
11. Janssen H.P., Linz A., Leavitt R.P., Morrison C.A., Wortman D.E. Analysis of the optical spectrum of  $\text{Tm}^{3+}$  in  $\text{LiYF}_4$  // Phys. Rev B. 1975 V 11, №1, P 92 - 101
12. Anikeenok O.A., Eremin M.V., Falin M.L., Konkin A.L., Meiklyar V.P. ENDOR and transferred spin densities of the  $4f^{11}$  ions in fluorides // J Phys. C Solid state Phys. 1984. V 17, P 2813 - 2823
13. Каминский А.А., Антипенко Б.М. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров // М., Наука. 1989 270 С.
14. Peacock R.D. The Intensities of Lanthanide f-f Transitions // Struct. and Bond. 1975 V.22, P 83
15. Басиев Т.Т., Карасик А.Я., Корниенко А.А., Папашвили А.Г., Пухов К.К. Сверхчувствительный электронный переход в примесных Nd-Nd нанокластерах кристалла  $\text{CaF}_2$  // Письма в ЖЭТФ 2003 Т 78, №5, С. 768 - 771

16. Carnall W T., Fields P.R., Rajnak K. Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  // J.Chem.Phys. 1968. V.49, №10, P 4424.
17. Корниенко А.А., Дунина Е.Б., Шадурский А.В. Алгоритм вычисления интегралов перекрывания в системе компьютерной алгебры «MAPLE» // Вестник УО «Витебский государственный технологический университет» 2005 Вып.7, С. 137-140
18. Dunina E.B., Fomicheva L.A., Kornienko A.A. Correlation between the Stark multiplet structure and absorption line intensities of  $\text{Tm}^{3+}$  in  $\text{LiYF}_4$  // Physics of electronic materials. 2<sup>nd</sup> International Conference Proceedings. Kaluga, Russia, May 24-27, 2005 P 301-304.
19. Орехова А., Дунина Е.Б. Применение метода наименьших квадратов для определения параметров интенсивности // Тезисы докладов XXXVIII научно-технической конференции преподавателей и студентов университета / УО «ВГТУ» Витебск: УО «ВГТУ» 2005. С. 101
20. Корниенко А.А., Фомичева Л.А., Дунина Е.Б. Описание штарковской структуры иона  $\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$  с учетом межконфигурационного взаимодействия // Актуальные проблемы физики твердого тела. сб. докл. Междунар. науч. конф., 26–28 окт 2005г., Минск. В 2 т Т 2 / редкол. Н.М. Олехнович и др. Мн. . Изд. центр БГУ, 2005. С. 163 - 165
21. Фомичева Л.А., Корниенко А.А., Дунина Е.Б. Определение параметров ковалентности на основе анализа штарковской структуры мультиплетов иона  $\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$  // Оптика 2005 Труды четвертой международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика-2005». Санкт-Петербург, 17-21 октября 2005 Под. ред. проф. В.Г.Беспалова, проф. С.А.Козлова. СПб. СПбГУ ИТМО. 2005 С. 291 - 292.
22. Малашкевич Г.Е., Шевченко Г.П., Бокшиц Ю.В., Корниенко А.А., Першукевич П.П. Оптические центры  $\text{Eu}^{3+}$  с высокой эффективностью перехода  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  в алюминатных гель-пленках // Оптика и спектр. 2005 Т98, С. 224.
23. Дунина Е.Б., Фомичева Л.А., Корниенко А.А. Расчет интенсивности абсорбционных переходов лазерного кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Dy}^{3+}$  в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия // Вестник УО «Витебский государственный технологический университет» Ориентировочно вып. 10
24. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гейгерова Л.С. Спектры люминесценции европия // М., Наука. 1974. 195 С.
25. Carnall W T., Fields P.R., Wybourne B G. Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Yb}^{3+}$  // J Chem. Phys. 1963 V.42, P 3797 - 3806.
26. Lakshman S.V.J., Kumar A.S. Spectral studies of  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , and  $\text{Tm}^{3+}$  ions in a sodium borophosphate glass // Phys. Chem. Glasses. 1989 V.30, P 35 - 38

Библиотека ВГТУ



24

