

INSTITUTUL CENTRAL DE FIZICĂ
INSTITUTUL DE FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

- teză de doctorat -

PROPRIETĂȚILE SPECTROSCOPICE ALE UNOR NOI MEDII ACTIVE LASER
DE TIP GRENAT CU ERBIU

GEORGESCU V. ȘERBAN

Conducător științific

C.P. II Dr. Voicu Lupei

BUCUREȘTI

1985

CUPRINS

Cap. I. INTRODUCERE

Cap. II. INTERACȚII SPECIFICE IONULUI Er^{3+} ÎN CRISTALE

II-1. *Interacții de ion liber*

II-1-1. *Aproximația câmpului central*

II-1-2. *Interacția electrostatică*

II-1-3. *Interacția spin-orbită*

II-1-4. *Interacția de configurație*

II-1-5. *Alte interacții de ion liber*

II-2. *Interacția cu câmpul cristalin*

Cap. III. TRANZIȚII OPTICE

III-1. *Rezultatele teoriei semiclassicală a radiației. Probabilitatea de tranziție indusă*

III-2. *Definiții*

III-3. *Corecții de câmp cristalin*

III-4. *Modelul Judd-Ofelt*

III-5. *Tranziții de dipol magnetic*

III-6. *Tranziții de cuadrupol electric*

Cap. IV. METODE EXPERIMENTALE ȘI DE CALCUL UTILIZATE ÎN STUDIUL IONULUI Er^{3+} ÎN GRENAȚI

IV-A. Metode experimentale

IV-A-1. *Obținerea cristalelor de grenafi dopați cu Er^{3+}*

IV-A-2. *Determinarea perfecțiunii cristalelor*

IV-A-3. *Determinarea parametrilor spectroscopici*

IV-A-3-1. Etalonarea monocromatoarelor

IV-A-3-2. Măsurarea spectrelor de absorbție

IV-A-3-3. Măsurarea spectrelor de fluorescență utilizând lampa de Xenon

IV-A-3-4. Măsurarea spectrelor de fluorescență, a spectrelor de excitație și a timpilor de viață în cazul excitării cu laser

IV-A-3-5. Măsurarea timpului de viață al nivelului $^4I_{13/2}$ cu pompaj cu laserul cu Argon

- IV-B. Metode de calcul
- IV-B-1. *Calculul funcțiilor proprii de ion liber*
- IV-B-2. *Calculul funcțiilor proprii de câmp cristalin*
- IV-B-3. *Calculul elementelor de matrice reduse în cuplaj intermediar $|\langle ||U^{(\lambda)}|| \rangle|^2$*
- IV-B-4. *Rezolvarea ecuațiilor de rată pentru cinetica nivelelor metastabile și stimularea emisiei laser*

Cap. V. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETAREA LOR

- V-1. Spectrele de absorbție și fluorescență ale Er^{3+} în YAG. Obținerea schemei de nivele
 - V-1-1. *Nivelele $^4\text{I}_{15/2}$ și $^4\text{S}_{3/2}$*
 - V-1-2. *Nivelul $^4\text{I}_{13/2}$*
 - V-1-3. *Nivelul $^4\text{I}_{11/2}$*
 - V-1-4. *Nivelul $^4\text{I}_{9/2}$*
 - V-1-5. *Nivelul $^4\text{F}_{9/2}$*
 - V-1-6. *Nivelul $^2\text{H}_{11/2}$*
 - V-1-7. *Nivelul $^4\text{F}_{7/2}$*
 - V-1-8. *Nivelul $^4\text{F}_{5/2}$*
 - V-1-9. *Nivelul $^4\text{F}_{3/2}$*
 - V-1-10. *Nivelul $(^4\text{F}, ^2\text{G}1)_{9/2}$*
 - V-1-11. *Nivelul $^4\text{G}_{11/2}$*
 - V-1-12. *Nivelul $^2\text{P}_{3/2}$*
 - V-1-13. *Nivelul $^4\text{G}_{7/2}$*
 - V-1-14. *Nivelul $^2\text{D}_{5/2}$*
 - V-1-15. *Nivelul $(^2\text{H}2, ^2\text{G}1)_{9/2}$*
 - V-1-16. *Nivelul $^4\text{D}_{5/2}$*
- V-2. Calculul probabilităților de tranziție de dipol magnetic între nivelele Er^{3+} în YAG
- V-3. Calculul probabilităților de tranziție de dipol electric. Modificarea analizei Judd-Ofelt în cazul ionului Er^{3+} în YAG.
- V-4. Cinetica nivelelor metastabile ale ionului Er^{3+} în YAG
 - V-4-1. *Timpul de viață al fluorescenței nivelului $^2\text{P}_{3/2}$*
 - V-4-2. *Timpul de viață al fluorescenței nivelului $^4\text{S}_{3/2}$*
 - V-4-3. *Timpul de viață al fluorescenței nivelului $^4\text{F}_{9/2}$*

- V-4-4. *Timpul de viață al fluorescenței nivelului $^4I_{13/2}$*
- V-4-5. *Timpul de viață al fluorescenței nivelului $^4I_{11/2}$*
- V-4-6. *Fenomene cooperative în cristalele YAG:Er*
- V-5. *Luminescența anti-Stokes a nivelelor $^2P_{3/2}$ și $(^4F, ^2G1)_{9/2}$*
- V-6. *Procese de generare pentru laserul YAG:Er*
- V-6-1. *Influența proceselor de relaxare încrucișată asupra emisiei laserului YAG:Er; regimul cuasistaționar*
- V-6-2. *Caracteristicile de funcționare ale mediului activ YAG:Er în regim de impulsuri*
- V-6-3. *Simularea pe calculator a emisiei mediului activ YAG:Er în cazul pompării cu impuls δ*
- V-6-4. *Compararea rezultatelor modelului de funcționare a mediului activ YAG:Er cu datele experimentale*
- V-6-5. *Benzile de pompaj ale YAG:Er la concentrații mari de activatori*

Cap. VI. CONCLUZII

BIBLIOGRAFIE

ANEXE

Anexa I. Programul de calcul al funcțiilor proprii de ion liber

Anexa II. Programul de calcul al funcțiilor proprii de câmp cristalin

Anexa III. Programul de calcul al elementelor de matrice reduse în cuplaj intermediar

$$|\langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle|^2$$

Anexa IV. Program pentru rezolvarea ecuațiilor de rată pentru cinetica nivelelor metastabile și simularea emisiei laser

Mulțumesc pe această cale tovarășului academician Ioan Ursu pentru sprijinul deosebit în asigurarea condițiilor tehnico-materiale care ne-au permis efectuarea experimentelor pentru această teză, pentru îndrumarea utilă și constructivă, pentru sprijinul moral în abordarea unui subiect nou.

Pentru realizarea acestei lucrări, mulțumesc în mod deosebit tovarășului dr. Voicu Lupei care, în dubla sa calitate de conducător științific și șef de laborator, m-a îndrumat și încurajat permanent.

Mulțumesc, de asemenea, tovarășei dr. Aurelia Lupei pentru discuții deosebit de utile în redactarea acestei teze, precum și a altor lucrări științifice.

În efectuarea măsurărilor, achiziționarea datelor și prelucrarea pe calculator, un ajutor prețios mi-a fost dat de Cristian Ionescu.

Colegului Ion Voicu și grupului de creșteri de cristale le mulțumesc pentru solitudinea cu care mi-au pregătit cristalele necesare experiențelor, iar colegului Dorel Toma și grupului de prelucrări pentru pregătirea probelor.

Colegii din atelierul mecanic m-au ajutat cu dispozitivele necesare montării experiențelor de fluorescență și cinetică.

Un ajutor deosebit de prețios am avut din partea cercetătorilor de la Institutul de Fizică Generală al Academiei de Științe din Moscova condus de academicianul A.M. Prokhorov. Mulțumesc pe această cale prof. T.M. Murina și dr. V.I. Zhekov pentru măsurătorile și lucrările realizate în comun, pentru schimbul fructuos de idei.

Mulțumesc tuturor colegilor din laboratorul MALIRM care, într-un fel sau altul, m-au ajutat în încheierea acestei lucrări.

Mulțumesc de asemenea familiei pentru înțelegere și sprijin în redactarea acestei teze.

CAPITOLUL I

INTRODUCERE

În ultimul timp, s-au efectuat multe cercetări în vederea lărgirii domeniului de emisie al laserilor cu solid dopați cu pământuri rare. Astfel, s-a obținut emisie stimulată de la $\lambda = 0,107 \mu\text{m}$ (tranziția $5d \rightarrow 4f$) pentru $\text{LaF}_3:\text{Nd}$ [1] până la $5,15 \mu\text{m}$ pentru Nd^{3+} în fluoruri, tranziția ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ [2]. Un sumar al noilor realizări în domeniul laserilor cu solid cristalin este dat în [3, 4].

În domeniul din jurul valorii $\lambda = 3 \mu\text{m}$, s-au impus ionii Er^{3+} (tranziția ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, 300K), Ho^{3+} (tranziția ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_7$, 300K) și Dy^{3+} (tranziția ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, 77K).

Pentru prima dată s-a obținut emisia pentru tranziția ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ a Er^{3+} în sistemul $\text{CaF}_2:\text{ErF}_3:\text{TmF}_3$ în 1967 [5]. Emisia ionului Er^{3+} în YAG a fost obținută pentru prima dată de Zharikov, Zhekov și colaboratorii în 1974 [7]. Se știe că cristalul de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) posedă o îmbinare fericită de proprietăți mecanice, termice, optice și de stabilitate chimică, ceea ce face ca acest cristal să fie pe larg investigat pentru emisia ionului Er^{3+} . Lungimea de undă raportată în [6], de $2,936 \mu\text{m}$, corespunde tranziției $\text{A}_2 \rightarrow \text{Y}_7$, unde A_2 este al doilea (de jos în sus) subnivel Stark al nivelului laser inial ${}^4\text{I}_{11/2}$ iar Y_7 este subnivelul Stark cel mai înalt al nivelului ${}^4\text{I}_{13/2}$. Ulterior, emisia a fost obținută și pentru alte lungimi de undă, corespunzător altor subnivele Stark ale nivelelor ${}^4\text{I}_{11/2}$ și ${}^4\text{I}_{13/2}$ ($\text{A}_{5,6} \rightarrow \text{Y}_7$), $\lambda = 2,831 \mu\text{m}$, ($\text{A}_1 \rightarrow \text{Y}_1$), $\lambda = 2,698 \mu\text{m}$ [7], funcție de concentrația de ioni activi și de domeniul de pompaj.

S-a obținut emisie laser pentru concentrația de activatori 100% (substituirea completă a Y^{3+} de către Er^{3+} [8].

Ionul Er^{3+} substituie în cea mai mare proporție Y^{3+} în cristalele de YAG. Grupul spațial al cristalelor de YAG este $\text{Ia}3\text{d}$ (O_h^{10}) [9]. În celula elementară, cubică, intră 8 formule de tipul $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, adică 160 atomi. În această structură cationii ocupă 16 poziții (a) cu coordinație octaedrică, 24 poziții (c) cu coordinație dodecaedrică și 24 poziții (d) cu coordinație tetraedrică. Anionii (O^{2-}) ocupă 96 poziții (h) (Fig. I-1) [10]. În cristalele de YAG ionul Y^{3+} ocupă pozițiile dodecaedrice (c) iar ionul Al^{3+} poziții octaedrice (a) și tetraedrice (d). Constanta de rețea pentru YAG este 12 \AA [11]. Poliedrele anionice formează două aranjamente repetitive în formă de lanțuri: (1) tetraedrele și dodecaedrele alternând în lungul direcției $[0 1 0]$ și (2) octaedrele în lungul direcției $[1 1 1]$ [11], (Fig. 1.2). Șirurile de octaedre fiind în lungul axei $[1 1 1]$, sunt situate în planele $(1 1 1)$ și $(1 1 2)$, care formează fațetele cristaline predominante.

Atât tetraedrele cât și octaedrele sunt distorsionate [12], distorsiunea depinzând de mărimea cationilor. Octaedrul este distorsionat în lungul unei axe de ordinul III, ce coincide

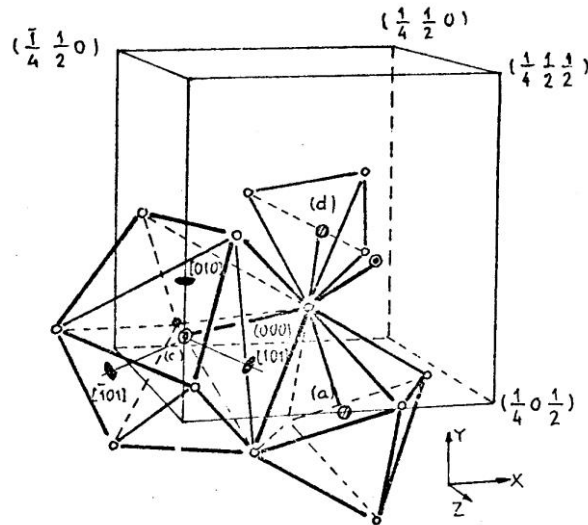


Fig. I-1. Așezarea pozițiilor (a) \emptyset , (d) \bullet , Al^{3+} , (c) \circ , Y^{3+} într-un octant de celulă elementară de grenat; ionii O^{2-} ocupă poziția (h) o.

cu direcția $[1\ 1\ 1]$ din cristal, simetria în poziția (a) fiind C_{3h} . Poziția (d) are simetria S_4 , din cauza alungirii tetraedrelor. Poziția dodecaedrică (c) prezintă simetria punctuală D_2 , dar axele de ordinul II ale poziției (c) nu coincid toate cu muchiile cubului unitate [12].

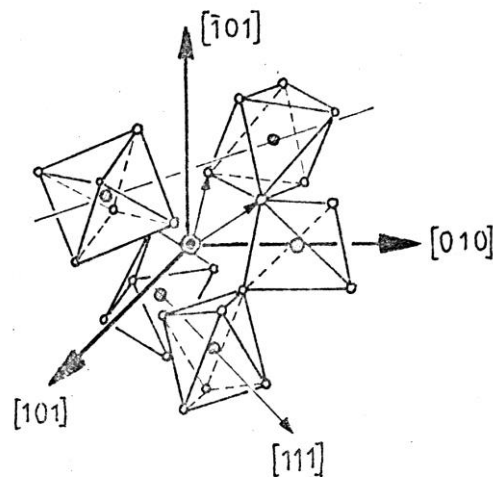


Fig. I-2. Fragment dintr-o rețea de grenat arătând cele două lanțisoare: tetraedrice și dodecaedrice în lungul direcției $[0\ 1\ 0]$ și octaedrice în lungul direcției $[1\ 1\ 1]$.

În general ionii Y^{3+} sunt substituiți în YAG de ionii de pământuri rare trivalenți și ne mai fiind necesară o compensare de sarcină, vecinătatea ar trebui să se păstreze. Totuși se petrec în principal două lucruri care perturbă simetria: (1) prin substituție simetria locală

diferă puțin de D_2 [13], dar calculele de câmp cristalin sunt satisfăcătoare presupunând simetria D_2 ; (2) cristalele de grenafi crescute la temperaturi înalte ($\sim 1960^\circ\text{C}$), spre deosebire de cele crescute la temperaturi mai scăzute ($1000 - 1200^\circ\text{C}$) conțin o cantitate definită de microregiuni cu o structură puțin diferită de majoritatea cristalului [14].

Primele studii spectroscopice ale ionului Er^{3+} în YAG au fost făcute de Geusic și Köningstein [15]. În analiza lor de câmp cristalin, au propus o simetrie tetragonală. Hellwege și colaboratorii [16] au măsurat spectrul de absorbție al grenatului de Erbiu (ErAlG) între $4,2$ și 300K , obținând pozițiile subnivelelor Stark până la 26000 cm^{-1} . În analiza câmpului cristalin ei au utilizat simetria D_2 .

Luminescența ionului Er^{3+} în YAG de pe diferite nivele metastabile a arătat o extincție cu concentrația. Astfel, Van Uitert și Johnson [17] au studiat extincția cu concentrația a luminescenței nivelului $^4\text{S}_{3/2}$ iar Bakaradze și colaboratorii [18], luminescența nivelelor $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ și $^4\text{I}_{13/2}$. Zverev și colaboratorii [19] au studiat rolul tranzițiilor neradiative în dezexcitarea nivelelor ionilor de pământuri rare în YAG și, în aproximația modelului unifrecvență, rolul hotărâtor în extincția luminescenței îl joacă fononii optici cu energia $\sim 700\text{ cm}^{-1}$.

Eficiența cuantică a nivelelor metastabile $^4\text{S}_{3/2}$ și $^4\text{I}_{11/2}$ este mică pentru Er^{3+} în YAG, iar pentru $^4\text{I}_{13/2}$ este apropiată de unitate [20]. Astfel, din compararea coeficienților Einstein obținuți din coeficienții de absorbție integrali corespunzători și timpilor de viață măsurați experimental, eficiența cuantică a nivelului $^4\text{I}_{11/2}$ nu depășește $0,05$. Dar autorii Ref. [20] conchid că concentrații mari de activatori ar putea face tranziția $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ destul de eficientă.

În [8] Prokhorov și colaboratorii studiază dependența de concentrație a generării mediilor active YAG:Er^{3+} și LuAG:Er^{3+} până la $100\% \text{Er}^{3+}$. Pragul cel mai scăzut de generare, atât pentru YAG:Er^{3+} cât și pentru LuAG:Er^{3+} , se obține pentru $33\% \text{Er}^{3+}$. Timpii de viață ai nivelului $^4\text{I}_{11/2}$ din [8] sunt ceva mai scurți decât în [20], dar destul de apropiați. Vom vedea ceva mai târziu din ce motive se pot obține ușor valori mai mici decât cele reale pentru acest timp de viață. De asemenea, vom vedea cum se poate explica valoarea redusă de prag pentru o concentrație de $33\% \text{Er}^{3+}$ și dependența de concentrație a pragului generării. Ceea ce este demn de remarcat în [8] este că, pentru prima dată, se obține excitația generării la 300K cu ajutorul unei lămpi pentru un cristal cu 100% activatori.

Secțiunea de generare pentru tranziția $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ($A_2 \rightarrow Y_7$) a fost determinată prin metode spectroscopice [21]. Pentru această tranziție, în [21] este obținută valoarea $\sigma_p =$

$2,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ și aceasta practic nu depinde de concentrație. Valoarea acestei secțiuni de generare este cu peste un ordin de mărime mai mică decât pentru Nd^{3+} în YAG, dar posibilitatea utilizării unei concentrații mari de activatori poate compensa acest lucru.

Au fost efectuate studii comparative asupra pierderilor neradiative în tranziția ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ale ionului Er^{3+} în cristalele $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, CaF_2 [22] în scopul găsirii unei rețele pentru care eficiența cuantică a tranziției ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ să fie mai ridicată. Prin substituirea ionilor Al^{3+} cu ioni mai grei ca Sc^{3+} sau Ga^{3+} , crește lungimea de undă a fononilor ce participă la relaxarea nivelului ${}^4\text{I}_{11/2}$ și, prin urmare, scade probabilitatea de tranziție multifonică. Rămâne de văzut în ce măsură schema de nivele de câmp cristalin diferită a Er^{3+} în aceste cristale nu reduce în mod nefavorabil rolul fenomenelor de relaxare încrucișată care, după cum vom vedea, joacă un rol esențial în eficiența ridicată a mediului activ YAG:Er.

Rolul proceselor de relaxare încrucișată în formarea inversiei de populație în YAG:Er $^{3+}$ începe să fie discutat în 1980 [23]. Se discută rolul central al mecanismelor de relaxare încrucișată pentru dezexcitarea nivelului metastabil ${}^4\text{S}_{3/2}$. În condiții normale de excitare cu lampă de Xenon, principalele benzi de absorbție ale Er^{3+} sunt deasupra nivelului ${}^4\text{S}_{3/2}$ de pe care relaxează rapid pe acesta. Funcție de raportul între mecanismele de dezexcitare ale nivelului ${}^4\text{S}_{3/2}$ (multifonic ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$) sau de relaxare încrucișată ${}^4\text{S}_{3/2}$ (împreună cu ${}^2\text{H}_{11/2}$) $\rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ [17], inversia de populație se poate realiza diferit, ceea ce duce la comutarea lungimii de undă de generare. După părerea noastră, acesta este un moment foarte important în înțelegerea mecanismului de generare al mediului activ YAG:Er, subliniindu-se rolul esențial al unui proces de relaxare încrucișată. După această dată, începe să fie studiat în literatură rolul proceselor de relaxare încrucișată în funcționarea mediului activ YAG:Er $^{3+}$ [24 ÷ 27]. În lucrările [24 ÷ 26] este studiat în exclusivitate rolul relaxării încrucișate de nivelul ${}^4\text{I}_{13/2}$ (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ urmat de relaxarea multifonică rapidă ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$). Această relaxare încrucișată golește nivelul ${}^4\text{I}_{13/2}$ și realimentează nivelul ${}^4\text{I}_{11/2}$. Această relaxare încrucișată este considerată a fi cauza instalării regimului cuazistaționar de generare a laserului YAG:Er.

În paralel cu laserul YAG:Er, a fost studiat în literatură laserul cu LuAG:Er, obținându-se aproximativ aceleași performanțe [28, 8, 29, 30]. Autorii lucrărilor [29, 30] presupun că rolul esențial în instalarea regimului de generare cuazistaționar îl joacă absorbția din starea excitată ${}^4\text{I}_{13/2}$.

Din cele spuse mai sus, se poate vedea că mediul activ YAG:Er³⁺ s-a bucurat de atenție în literatura de specialitate datorită perspectivelor ce le oferă pentru generarea în domeniul de 3 μm. Totuși, abia în ultimii doi-trei ani a început să se înțeleagă că acest mediu funcționează cu totul altfel decât cunoscutul mediu YAG:Nd³⁺. (În paranteză fie spus, ultimile lucrări asupra generării și spectroscopiei YAG:Nd³⁺ arată că și aici lucrurile nu sunt nici pe departe foarte clare [31, 32]). Schema de nivele din literatură a Er³⁺ nu este completă, fiind determinate numai pozițiile nivelelor din apropierea tranziției laser, deși, după cum vom vedea, un rol îl joacă și nivelele situate în UV ca ²P_{3/2}. Schema de nivele a Er³⁺ în YAG oferă multe „rezonanțe”, ceea ce duce la rolul major al proceselor de relaxare încrucișată. Teoria Judd-Ofelt [33-35] aplicată cu mult succes în literatură pentru studiul intensității tranzițiilor ionilor de pământuri rare trivalenți în cristale, dă pentru Er³⁺ în YAG rezultate ce nu sunt într-o bună concordanță cu experiența, în ceea ce privește determinarea timpului de viață radiativ al nivelului ⁴I_{13/2}. Mai sunt încă dubii în ceea ce privește rolul negativ al relaxării încrucișate de pe nivelul ⁴I_{11/2} (responsabilă pentru luminescența anti-Stokes a nivelului ⁴S_{3/2}).

În lucrarea de față se urmărește elaborarea unei metode de studiu mai completă a proprietăților noului mediu activ YAG:Er în scopul înțelegerii mai adânci a rolului mecanismelor ce apar la concentrații mari de activatori și la concentrații mari de ioni în stare excitată.

La concentrații mici de activatori, când rolul interacției ion-ion este nesemnificativ, am urmărit completarea schemei de nivele a ionului Er³⁺ în YAG, utilizând spectroscopia clasică. Au fost astfel găsite pozițiile nivelelor Er³⁺ superioare, aflate în UV dintre care ²P_{3/2} și (²H₂, ²G₁)_{9/2} sunt implicate în procese de relaxare încrucișată.

Un alt aspect al lucrării este perfecționarea metodei Judd-Ofelt în scopul adaptării ei la situația particulară a subnivelelor Stark ale nivelului fundamental (⁴I_{15/2}) al Er³⁺ în YAG. Adaptarea metodei Judd-Ofelt la Er³⁺ în YAG permite o mai bună concordanță între calcul și experiment și deci un grad mai ridicat de încredere.

În fine, cel mai important aspect al lucrării de față este utilizarea spectroscopiei laser în studiul fenomenelor cooperative ce au loc între ionii Er³⁺ în YAG. În acest scop, în lucrare este elaborată metoda experimentală și de analiză a curbelor de extincție a luminescenței după excitarea cu puls laser. Din analiza neexponențialității curbelor de extincție se obțin parametrii pentru două procese de relaxare încrucișată (de pe ⁴I_{13/2} și de pe ⁴I_{11/2}). Pentru prima dată sunt obținute date cantitative cu privire la relaxarea de pe ⁴I_{11/2} și explicarea cantitativă a luminescenței anti-Stokes a nivelului ⁴S_{3/2}. De asemenea, a fost obținută pentru prima dată luminescența anti-Stokes a nivelelor (⁴F, ²G₁)_{9/2} și ²P_{3/2} (tranzițiile (⁴F, ²G₁)_{9/2} →

${}^4I_{15/2}$ și ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$). Pentru explicarea luminescenței anti-Stokes a nivelelor $({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$ și ${}^2P_{3/2}$ pentru pompaj în roșu (tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$) și în verde (tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$) au fost propuse două noi mecanisme de relaxare încrucișată ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow ({}^2H2, {}^2G1)_{9/2}$ (urmată de relaxări rapide pe ${}^2P_{3/2}$) și ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow ({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$. Din dependența de concentrație a parametrilor de relaxare încrucișată se obțin prime informații asupra proceselor microscopice de interacție între ionii Er^{3+} în stare excitată.

Cu ajutorul modelului obținut pentru funcționarea laserului YAG:Er³⁺, model ce cuprinde trei procese de relaxare încrucișată (${}^4S_{3/2} ({}^2H_{11/2}) \rightarrow {}^4I_{9/2}$; ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} (\rightarrow {}^4I_{11/2})$ și ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} (\rightarrow {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4S_{3/2})$) și celelalte date de cinetica nivelelor metastabile implicate, se simulează funcționarea laser a mediului YAG:Er, obținând o serie de date noi cu privire la rolul diferitelor mecanisme. Astfel, primul proces de relaxare încrucișată enumerat aici duce la alimentarea practic egală a nivelelor ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$ înainte de a începe emisia laser, ducând la tranziția laser $A_2 \rightarrow Y_7$. Al II-lea proces, de pe ${}^4I_{13/2}$, este esențial pentru funcționarea în regim cuasistaționar al laserului YAG:Er, deși $\tau({}^4I_{13/2}) > \tau({}^4I_{13/2})$. În fine, al III-lea proces de pe ${}^4I_{11/2}$, deși la prima vedere pare negativ, depopulând nivelul inițial, nu schimbă esențial tabloul emisiei dat de relaxarea de pe ${}^4I_{13/2}$. Rolul său negativ este atenuat de prima relaxare, de pe ${}^4S_{3/2}$.

Un alt lucru nou, obținut prin simularea pe calculator a funcționării laserului YAG:Er, este posibilitatea utilizării pompajului δ (impulsuri foarte scurte în timp). Energia se acumulează pe nivelul de viață lungă ${}^4I_{13/2}$ de pe care, prin relaxare încrucișată se realimentează nivelul laser inițial.

Compararea rezultatelor calculelor bazate pe modelul elaborat cu datele experimentale din literatură dă în general concordanță.

Ceea ce trebuie notat este că noul mediu activ YAG:Er, având multe nivele metastabile și multe rezonanțe energetice, se comportă foarte diferit de YAG:Nd. Lucrarea de față încearcă o înțelegere mai adâncă a comportării acestui nou mediu în vederea găsirii regimului optim de exploatare.

CAPITOLUL II

INTERACTII SPECIFICE IONULUI Er^{3+} ÎN CRISTALE

În acest capitol, vom revedea datele din literatură privind interacțiile ionilor de pământuri rare în cristale. Se va pune accent pe scrierea acestor interacții sub formă tensorială, singura formă ce permite calculul efectiv al acestor interacții.

Ionii de pământuri rare sunt sisteme dinamice de mare complexitate. Pentru aceste sisteme cu număr mare de electroni, chiar dacă se consideră numai interacțiile cele mai puternice, cum sunt interacția electronilor cu nucleul, energia lor cinetică, interacția coulombiană între electroni și interacția spin-orbită, ecuația Schrödinger nu poate fi rezolvată nici direct, nici analitic, nici numeric. De aceea, teoria matematică a spectrelor atomilor și ionilor multielectronici se bazează pe metode aproximative. Simplificările matematice care trebuie făcute vor fi însă ghidate de considerente fizice. După ce au fost făcute ipotezele și aproximațiile, implicațiile ce rezultă sunt tratate riguros. Condon și Shortley [37] în cartea lor „The theory of atomic spectra” descriu metodele convenționale pentru realizarea acestor pași. Deși, în principiu, metodele dezvoltate de Condon și Shortley permit calcularea interacțiilor pentru orice atomi (ioni), practic, pentru sisteme relativ simple (ca Nd^{3+} , configurația $4f^3$) calculele sunt insurmontabile. Problema calculului interacțiilor a putut fi rezolvată până la capăt numai după introducerea de către Racah [38-41] a metodei operatorilor tensoriali ireductibili, a coeficienților genealogici și a grupurilor continue. Aceste noi și puternice metode au fost dezvoltate și sistematizate ulterior în cărțile lui Judd [42], Wybourne [43], Sviridov și Smirnov [44] ș. a.

O barieră care a trebuit depășită pentru aplicarea largă a acestor metode a fost calcularea și tabelarea coeficienților de cuplaj (simboluri $n-j$) și a elementelor de matrice dublu reduse pentru diferite configurații. În prezent, există mai multe cărți în care sunt tabelate simbolurile $n-j$ (cum ar fi, de exemplu, cartea lui Rotemberg și colaboratorii [45], care dă simbolurile $n-j$, sub formă de puteri ale numerelor prime) iar pentru elementele de matrice dublu reduse pentru configurațiile p^n , d^n și f^n există cartea lui Nielson și Koster [46].

Dezvoltarea laserilor cu solid a cerut investigarea aprofundată a proprietăților spectroscopice ale ionilor de pământuri rare în cristale. Au fost investigați toți ionii de pământuri rare în foarte multe cristale gazdă. Au fost evaluate diferite interacții, punându-se în bună concordanță datele teoretice cu cele experimentale.

Datorită ecranării electronilor 4f (vezi, de exemplu, lucrarea lui Freeman și Watson [47]), interacția cu câmpul cristalin este slabă, câmpul cristalin putând fi tratat ca o perturbație a stărilor de ion liber.

II-1. Interacții de ion liber

II-1-1. Aproximația câmpului central

Vom considera pentru început atomul (ionul) ca un nucleu de masă infinită și sarcină Ze înconjurat de N electroni de masă m și sarcină $-e$. Hamiltonianul nerelativist al unui astfel de sistem este:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II-1})$$

Ultima sumă împiedică separarea variabilelor în ecuația Schrödinger și este totuși prea mare pentru a putea fi tratată ca o perturbație. Ieșirea din acest impas se face presupunând că potențialul $\sum_{i>j=1}^N \frac{e}{r_{ij}}$ poate fi separat în două părți, o parte predominantă, cu simetrie sferică, care împreună cu potențialul $\sum_{i=1}^N \left(-\frac{Ze}{r_i} \right)$ se scrie sub forma $-U(r_i)/e$ și o parte mai slabă, fără simetrie sferică. În acest fel, Hamiltonianul H dat de (II-1) se poate descompune în doi termeni, termenul principal cu simetrie sferică

$$E = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right] \quad (\text{II-2})$$

de ordinul de mărime $\sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ fiind considerat ca Hamiltonian de ordin zero, iar Hamiltonianul $H-E$, fără simetrie sferică, de ordin de mărime $10^4 \div 10^5 \text{ cm}^{-1}$ se tratează ca o perturbație asupra stărilor proprii ale Hamiltonianului (II-2). Ecuația Schrödinger poate fi acum separată în ecuații unielectronice, funcția de undă totală fiind un produs de funcții unielectronice și energia totală fiind suma de energii unielectronice. Spinul poate fi introdus prin înmulțirea funcțiilor unielectronice cu funcțiile α sau β ce corespund celor două orientări ale spinului. Consecințele acestei metode, precum utilizarea și proprietățile funcțiilor tip determinant (cerute de principiul lui Pauli), sunt tratate detaliat de Condon și Shortley [37]. Vom nota numai că, pentru a calcula nivelele energetice ale ionului Nd^{3+} ($4f^3$), se ajunge la matrici 364×364 . Să mai notăm că valorile proprii pentru ecuația Schrödinger multielectronică obținută în urma aproximației (II-2) sunt degenerate după m_l și m_s (proiecțiile momentului orbital unielectronic și, respectiv, momentului de spin) și deci numerele cuantice relevante sunt cuprinse în lista

$$(n_1 l_1) (n_2 l_2) \dots (n_N l_N)$$

Acest șir specifică configurația electronică.

Principiul de excluziune al lui Pauli cere ca funcția de undă totală (cuprinzând atât partea orbitală cât și cea de spin) să fie total antisimetrică în raport cu permutarea a doi electroni identici. Pentru configurații cu doi electroni identici (de acum înainte ne vom referi numai la configurații cu electroni identici) problema este foarte simplă: dacă $S = 1$, funcția de spin este simetrică fiind $\alpha_1\alpha_2, \alpha_1\beta_2+\alpha_2\beta_1, \beta_1\beta_2$, după cum $M_S = 1, 0$, sau -1 . În acest caz, partea orbitală este antisimetrică. Dacă $S = 0$, funcția de spin este antisimetrică, de forma $\alpha_1\beta_2-\alpha_2\beta_1$ iar partea orbitală este simetrică.

Problema însă se complică atunci când $N > 2$, deoarece funcția de undă totală nu mai poate fi factorizată într-o parte orbitală și una de spin, dar se poate exprima printr-o combinație liniară de funcții orbitale și de spin ce posedă proprietăți de simetrie speciale în raport cu interschimbarea a doi electroni, funcția totală rămânând antisimetrică. Acest lucru poate fi realizat utilizând partițiile și tabourile Young [42]. Astfel, pentru o configurație cu N electroni echivalenți, o partiție $[\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r]$ este un șir de întregi pozitivi μ_i , astfel încât

$$\mu_1 \geq \mu_2 \geq \dots \geq \mu_r \geq 0$$

$$\sum_i \mu_i = N$$

O partiție poate fi vizualizată ca un aranjament de N celule în r linii, fiecare rând începând de la linia verticală. Reprezentarea unei partiții se numește formă. Introducând numerele $1, \dots, N$ în celule, forma devine tablou. Dacă numerele sunt ordonate în ordine crescătoare, atât pe linii cât și pe coloane, tabloul este standard. Corespunzător oricărui tablou, putem simetriza funcția multielectronică în raport cu numerele din fiecare linie și apoi antisimetriza în raport cu numerele din fiecare coloană. Simetrizarea părții de spin se face în raport cu tablourile Young adjuncte (adică tablourile în care liniile au devenit coloane și reciproc). Existența a numai două funcții de spin face imposibil să se antisimetrizeze în raport cu mai mult de doi electroni. În consecință, tablourile pentru funcțiile de spin sunt limitate la cel mult două linii. Pentru configurația f^3 , de exemplu, partițiile $[3]$ și $[2 \ 1]$ corespund la $S = 3/2$ și $S = 1/2$, respectiv. Simetriile funcțiilor orbitale asociate sunt definite prin tablourile adjuncte. Astfel $[1 \ 1 \ 1]$ pentru partea orbitală corespunde la $S = 3/2$ și $[2 \ 1]$ la $S = 1/2$. În general, partiția orbitală $[\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r]$ unde

$$\mu_1 = \dots = \mu_a = 2$$

$$\mu_{a+1} = \dots = \mu_b = 1$$

dă naștere la funcții orbitale ce trebuie combinate cu funcții de spin pentru care $S = 1/2$.

Se poate arăta (vezi, de exemplu, [42]) că există o legătură strânsă între reprezentările grupului liniar unimodular U_{2l+1} și spinul total S de același tip ca legătura între partiția $[\mu_1, \mu_2,$

..., μ_r] și spinul S. Rezultă că partițiile pot fi utilizate ca reprezentări ireductibile ale U_{2l+1} . De aici, rezultă că clasificarea stărilor configurației f^N după reprezentările grupului U_7 este complet echivalentă cu clasificarea obișnuită prin specificarea spinului total S al stării.

Trecând de la subgrupul lui U_7 și anume R_3 , grupul rotațiilor în trei dimensiuni, reprezentările lui U_7 (partițiile lui N) se sparg în reprezentările D_L ale lui R_3 . Dar reprezentările D_L sunt date de L. Prin urmare, clasificarea obținută cu ajutorul reprezentărilor ireductibile ale grupurilor U_7 și R_3 revine la enumerarea obișnuită a stărilor Russel-Saunders, SL. Dar, pentru configurația cu mai mult de doi electroni echivalenți, un termen SL poate apare de mai multe ori în configurație și deci specificarea nu este suficientă.

Între grupurile U_7 și R_3 există încă două grupuri continue: R_7 , grupul rotațiilor în 7 dimensiuni și grupul G_2 . După cum arată Judd [42], ca generatori ai grupului R_7 sunt operatorii de rang impar $V_q^{(1)}$, $V_q^{(3)}$ și $V_q^{(5)}$. Pentru electronii f ($l = 3$) apare o situație specială: relațiile de comutare ale acestor operatori sunt astfel încât $V_q^{(1)}$ și $V_q^{(5)}$ dau naștere la un nou grup, grupul G_2 . Avem deci, pentru electronii f, următoarea succesiune:

$$R_3 \subset G_2 \subset R_7 \subset U_7$$

Conform teoriei grupurilor semi-simple, o reprezentare ireductibilă este complet specificată de ponderea sa maximă (vezi, de exemplu, cartea lui Racah [48]) și deci poate fi utilizată pentru notarea acestei reprezentări. (De exemplu, pentru R_3 , ponderea unei reprezentări este M iar valoarea maximă a lui M este L, cu care se notează reprezentarea D_L). Reprezentările grupului U_{2l+1} , pentru care servesc ca funcții de bază stări de tip determinant, au forma $[\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{2l+1}]$ cu $\lambda_i \leq 2$ din cauza amintită mai sus: nu pot exista decât două stări de spin. Reprezentările lui R_7 sunt date prin trei numere W_1, W_2, W_3 , astfel încât $2 \geq W_1 \geq W_2 \geq W_3 \geq 0$. Clasificarea termenilor unei configurații f^N se face prin reducățiile:

$$U_7 \rightarrow R_7, R_7 \rightarrow G_2, G_2 \rightarrow R_3$$

Să aplicăm această schemă pentru configurația f^3 [43] (complementară cu f^{l1} – configurația Er^{3+}). Reprezentările lui U_7 sunt formele:

$$[1\ 1\ 1] \text{ și } [2\ 1]$$

Reducția $U_7 \rightarrow R_7$

$$[111\ 0000] \rightarrow (111)$$

$$[21\ 00000] \rightarrow (100) + (210)$$

Reducția $R_7 \rightarrow G_2$

$$(111) \rightarrow (00) + (10) + (20)$$

$$(100) \rightarrow (10)$$

$$(210) \rightarrow (11) + (20) + (21)$$

În fine, reducția $G_2 \rightarrow R_3$

$$(00) \rightarrow S$$

$$(10) \rightarrow F$$

$$(11) \rightarrow P + H$$

$$(20) \rightarrow D + G + I$$

$$(21) \rightarrow D + F + G + H + K + L$$

Având această clasificare, stările unei configurații f^N pot fi notate astfel:

$$|f^N(W_1, W_2, W_3)(u_1, u_2)\tau S M_S M_L\rangle$$

unde τ este necesar pentru a separa stările din descompunerea reprezentărilor (31) și (40); pentru configurația f^3 acest număr cuantic nu este necesar. Utilizând notațiile $W = (W_1 W_2 W_3)$ și $U = (u_1 u_2)$, vom nota stările configurației f^3 prin

$$|f^3 W U S M_S L M_L\rangle \quad (\text{II-3})$$

II-1-2. Interacția electrostatică

Hamiltonianul (I-2) este puternic degenerat. Degenerarea este ridicată parțial de potențialul de perturbație

$$H - E = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{ze^2}{r_i} - U(r_i) \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II-4})$$

Efectul primei sumări este deplasarea configurației ca întreg și ne va interesa numai

$$H_1 = \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II-5})$$

Această perturbație trebuie pusă sub formă tensorială. Elementele de matrice ale interacției electrostatice în cadrul configurației f^N au fost calculate utilizând metodele lui Racah [41]. Elementele de matrice sunt scrise ca combinații liniare de integrale radiale Slater.

$$E = \sum_{k=0}^6 f_k F^k(nf, nf) = \sum_{k=0}^6 f^k F_k(nf, nf) \quad (\text{II-6})$$

unde k este par iar f_k sunt coeficienții acestor combinații liniare și reprezintă partea unghiulară a interacției. Relația dintre F_K și F^K este dată în [37]. Deși scalari în raport cu R_3 , operatorii f_k nu au proprietăți simple de transformare în raport cu R_7 și G_2 . Luând însă combinații liniare convenabile de acești operatori, Racah [41] a construit noi operatori ce satisfac aceste cerințe. Elementele de matrice sunt atunci scrise în forma

$$E = \sum_{k=0}^3 e_k E^k \quad (\text{II-7})$$

unde e_k sunt partea unghiulară a noilor operatori. Elementele de matrice ale interacției electrostatice scrisă sub forma (II-7) sunt tabelate în [46]. Este important de notat că elementele de matrice pentru configurația f^{4-N} sunt aceleași ca pentru f^N .

II-1-3. Interacția spin-orbită

În ordinea importanței, pentru pământurile rare, după interacția electrostatică urmează interacțiile magnetice. Acestea sunt: spin-orbită, spin-spin și spin-alte orbite. Dintre acestea, cea mai importantă este interacția spin-orbită. Aceasta este descrisă de

$$H_2 = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) \quad (\text{II-8})$$

r_i fiind coordonata radială, \vec{s}_i spinul iar \vec{l}_i momentul orbital al electronului i iar

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{dU}{dr_i} \quad (\text{II-9})$$

H_2 comută cu J^2 și M_J^2 dar nu comută cu S^2 și L^2 . Interacția nefiind diagonală în L și S , cuplează stările cu L și S diferite.

Elementele de matrice ale interacției spin-orbită pot fi exprimate [12, 13] cu ajutorul operatorului dublu-tensorial $V^{(11)}$:

$$\langle l^N \tau SL | \sum_{i=1}^N (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) | l^N \tau' S' L' \rangle = [l(l+1)(2l+1)]^{1/2} \langle l^N \tau SL | V^{(11)} | l^N \tau' S' L' \rangle \quad (\text{II-10})$$

Elementele de matrice ale operatorului dublu-tensorial $V^{(11)}$ au fost tabelate de Nielson și Koster [46]. Elementele de matrice pentru configurația $l^{2(2l+1)-N}$ (configurația complementară) au aceeași mărime dar semn schimbat în raport cu configurația l^N .

O interacție spin-orbită puternică duce la violarea cuplajului Russel-Saunders și introducerea cuplajului intermediar.

O funcție proprie a operatorului $H_1 + H_2$ este o combinație liniară de stări LS:

$$|[\tau SL]JM\rangle = \sum_{\tau' S' L'} a(\tau' S' L') |[\tau' S' L']JM\rangle \quad (\text{II-11})$$

unde $[\tau SL]$ este termenul majoritar în combinația liniară (II-11).

II-1-4. Interacția de configurație

Diagonalizând matricile pentru interacția electrostatică și spin-orbită pentru o anumită energie, se obțin nivele de energie care deviază prin câteva sute de cm^{-1} de cele experimentale. Această deviație este datorată în primul rând neglijării interacției între configurațiile de aceeași paritate.

Să ne amintim că calculul interacției electrostatice a fost făcut luând numai elementele de matrice ale lui H_1 în cadrul aceleiași configurații, deci termenii diagonali în n și l , adică în ordinul întâi al teoriei perturbațiilor. Acest lucru este justificat dacă ținem seama că

diferențele energetice între termenii aceleiași configurații sunt mici în raport cu diferențele între configurații. Considerarea termenilor nediagonali revine la considerarea interacției de configurație. Aceasta este introdusă prin termenii de ordinul II în perturbația H_1 . Această cale a fost considerată de Rajnak și Wybourne [49], care au dat o tratare detaliată a acestei probleme pentru configurațiile de tip l^N . În rezumat, ei au adăugat la fiecare element al matricii electrostatice de tipul $\langle l^N \psi | G | l^N \psi' \rangle$ (G – operator biparticulă pentru repulsia electrostatică) un factor de corecție de tipul

$$C(\psi, \psi') = - \sum_{m_\tau} \frac{\langle l^N \psi | G | m_\tau \rangle \langle m_\tau | G | l^N \psi' \rangle}{E}$$

E fiind energia de excitare a electronilor în configurația perturbată. Rajnak și Wybourne aduc corecția sub forma tensorială

$$C(\psi, \psi') = \sum_k P^k \left\langle l^N \psi \left| \sum_{i>j} \left(U_i^{(k)} \cdot U_j^{(k)} \right) \right| l^N \psi' \right\rangle \quad (\text{II-12})$$

Cantitățile P^k conțin factori radiali și energii de excitare. Pentru k par, partea radială din (II-12) are aceeași formă ca și coeficienții integralelor Slater F^k . Prin urmare, această parte este inclusă automat în F^k atunci când aceste integrale sunt tratate ca parametri ajustabili. Utilizând proprietățile operatorilor Casimir, Rajnak și Wybourne [49] au reușit să înlocuiască acești termeni prin expresia

$$\delta(\psi, \psi') [\alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7)] \quad (\text{II-13})$$

unde $G(G_2)$ și $G(R_7)$ sunt valorile proprii ale operatorilor Casimir pentru grupurile G_2 și R_7 . Parametrii nou introduși de interacția de configurație, α , β , γ , reprezintă deci combinații liniare de P^k cu k impar. Valorile proprii pentru $G(G_2)$ și $G(R_7)$ pot fi găsite, de exemplu, în cartea lui Wybourne [43].

Rajnak și Wybourne [49] au examinat și efectul interacției de configurație asupra elementelor de matrice ale interacției spin-orbită pentru configurația l^N . Rezultatele lor indică o „ecranare” a interacției spin-orbită și la apariția interacției spin-alte orbite.

II-1-5. Alte interacții de ion liber

Deși principalele interacții de ion liber sunt interacții electrostatice, interacția spin-orbită și interacția de configurație, au fost introduse și alte interacții care duc la o mai bună concordanță între teorie și experiență. Introducând însă mai multe interacții, se introduc mai mulți parametri ajustabili, ceea ce necesită luarea în calcul a cât mai multe nivele experimentale. Aceste interacții sunt: interacția spin-spin, interacția orbită-orbită și spin-alte orbite. Așa cum arată o analiză detaliată a acestor interacții [50], interacția orbită-orbită și spin-spin, având aceeași dependență unghiulară ca interacția de configurație și spin-orbită,

respectiv, duc la renormarea parametrilor acestor interacții. Interacția spin-alte orbite introduce trei parametri suplimentari M^0 , M^2 și M^4 , unde M^k sunt integralele Marvin [51] tratate ca parametri ajustabili.

Prin urmare, interacția de ion liber poate fi caracterizată prin următorii parametri: E^1 , E^2 , E^3 , ξ , α , β , γ , M^0 , M^2 , M^4 (10 parametri).

Toate interacțiile de mai sus sunt uni și biparticulă. În cazul sistemelor cu mai mulți electroni, trebuie în principiu ținut seama și de interacțiile de trei particule. Așa cum se arată în [50], interacțiile de trei particule introduc încă 14 parametri ce caracterizează efectele interacției de configurație, deși numai 6 dintre ei influențează poziția termenilor în configurația f^N . Evident, pentru determinarea a 16 parametri este nevoie de un număr foarte mare de nivele de energie cunoscute.

II-2. Interacția cu câmpul cristalin

Liniile spectrale ale ionilor de pământuri rare introduși în cristale sunt extrem de înguste la temperaturi scăzute. O explicație calitativă a acestui fapt este dată de faptul că pătura deschisă $4f^N$ este ecranată parțial de influența vecinilor de către păturile exterioare închise $5s^2p^6$. Prin urmare, se poate extrage informația cu privire la vecinătatea ionului de pământ rar.

La început, s-a considerat, ca sursă a câmpului cristalin, câmpul electrostatic produs de ionii vecini ai cristalului. Această imagine „clasică” a câmpului cristalin pentru ionii de pământuri rare s-a dovedit aproape în întregime falsă. Procese electronice ca suprapunere, covalență, interacție de configurație, determină parametrii de câmp cristalin observați. Deși mai complicată decât modelul electrostatic, această imagine este mai completă, dând informații utile asupra mecanismelor electronice implicate în interacția ion-cristal.

Înainte de a trece la parametrizarea câmpului cristalin bazată pe argumente de teoria grupurilor și care nu depinde în niciun fel de modelul convențional electrostatic al sarcinilor punctiforme, vom aminti modelul de superpoziție introdus de Bradbury și Newman [53]. Principiul acestui model constă în aceea că câmpul cristalin total poate fi construit din contribuții separate de la fiecare din ionii cristalului. Acest model este util pentru a produce seturi de parametri de pornire pentru fitări de câmp cristalin, pentru a testa validitatea unor fitări prin metoda celor mai mici pătrate, în fine pentru a vedea importanța relativă a contribuțiilor de două și trei corpuri.

În cele ce urmează, vom face o parametrizare a câmpului cristalin bazată pe argumente de simetrie spațială și de inversie temporală și vom introduce parametrii fenomenologici de

câmp cristalin, B_q^k . Acești parametri, care se obțin din compararea cu experiența, permit obținerea funcțiilor de undă de câmp cristalin.

Ionul liber posedă simetrie sferică descrisă de grupul rotațiilor R_3 . Introducerea ionului în cristal reduce simetria R_3 la o simetrie mai joasă. Întrucât ionul de pământ rar substituie un cation, interacția cea mai puternică o are cu anionii din prima sferă de coordinație. Totuși, la interacție participă și cationii din sfera de coordinație următoare. La această interacție pot participa și impurități, defecte de rețea, compensatori de sarcină etc.

Datorită unor diferențe de rază ionică, precum și datorită unor interacții mai puternice cu unii vecini, ionul de pământ rar nu se așază în mod obligatoriu exact în poziția cationului pe care îl substituie. Prin urmare, simetria locală a câmpului cristalin poate să nu coincidă cu simetria punctuală a cationului substituit.

Datorită scăderii simetriei de la R_3 la simetria punctuală „văzută” de ionul de pământ rar, rezultă o despicare a nivelelor de ion liber în nivele Stark. În aproximația câmpului cristalin slab, aproximație adecvată pentru ionii de pământuri rare, primul lucru realizat la introducerea ionului în rețeaua cristalină este despicarea nivelelor J , funcțiile de undă ce descriu stările de câmp cristalin obținându-se ca combinații liniare de stări $|MJ\rangle$.

Hamiltonianul H_{cr} de câmp cristalin trebuie să posede simetria locală. Metoda operatorilor tensoriali ireductibili permite determinarea părții unghiulare a interacției de câmp cristalin din motive de simetrie, partea radială fiind calculată dintr-un model sau tratată ca parametri ajustabili, numărul acestor parametri fiind determinat de simetria locală [54]. În general, cu cât simetria este mai scăzută, numărul de parametri este mai mare iar degenerarea este ridicată într-o măsură mai mare.

În afară de simetria spațială, intervine încă o simetrie: simetria la inversia temporală. Teorema lui Kramers arată că, pentru un sistem cu un număr impar de electroni (cum este Er^{3+} ($4f^{11}$)), rămâne o dublă degenerare a nivelelor energetice ce nu poate fi ridicată de o perturbație pară la inversia temporală (cum este câmpul electric).

În cazul unei simetrii mai scăzute decât cea cubică, pentru ioni cu un număr impar de electroni, o stare $|fN[\tau SL]J\rangle$ a ionului liber este despicată în $J+1/2$ dubleți Kramers [55].

Deoarece funcțiile proprii ale ionului liber au simetrie sferică, este natural să dezvoltăm H_{cr} după operatori ce se transformă ca armonicile sferice cum sunt operatorii tensoriali ireductibili $C_q^{(k)}$ definiți prin:

$$C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}$$

Astfel

$$H_{cr} = \sum_{k,q,i} B_q^k \left(C_q^{(k)} \right)_i \quad (\text{II-14})$$

Suma după i făcându-se după electronii ionului. Numărul parametrilor B_q^k este limitat de o serie de considerente, ca: neanularea unui simbol 3-j (după cum se va vedea mai departe) și simetria locală. Prather [54] a tabelat ce parametri B_q^k intervin pentru fiecare tip de simetrie.

Elementele de matrice ale câmpului cristalin între stări $|l^N \tau \text{SLJM}\rangle$ sunt date de Wybourne [43]:

$$\begin{aligned} \langle l^N \tau \text{SLJM} | H_{cr} | l^N \tau' \text{SL}' \text{J}' \text{M}' \rangle &= \sum_{kq} B_q^k \left\langle l^N \tau \text{SLJM} \left| \sum_i^N H_{cr} \left(C_q^{(k)} \right)_i \right| l^N \tau' \text{SL}' \text{J}' \text{M}' \right\rangle \\ &= \sum_{kq} B_q^k \left\langle l^N \tau \text{SLJM} \left| U_q^{(k)} \right| l^N \tau' \text{SL}' \text{J}' \text{M}' \right\rangle \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle \end{aligned} \quad (\text{II-15})$$

unde $U_q^{(k)} = \sum_{i=1}^N \left(u_q^{(k)} \right)_i$, $u_q^{(k)}$ fiind operatorul unitar introdus de Racah, definit prin

$$\langle nl \| u^{(k)} \| nl \rangle = \delta(n, n') \delta(l, l')$$

iar în cadrul aceleiași configurații l^N elementele de matrice ale operatorilor $\sum_i (C^{(k)})_i$ și $U^{(k)}$ sunt proporționale. Mai departe, făcând apel la teorema Wigner-Eckart,

$$\langle l^N \tau \text{SLJM} | U_q^{(k)} | l^N \tau' \text{SL}' \text{J}' \text{M}' \rangle = (-1)^{J-M} \langle l^N \tau \text{SLJ} \| U^{(k)} \| l^N \tau' \text{SL}' \text{J}' \rangle \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \quad (\text{II-16})$$

La rândul său, elementul de matrice redus (II-16) poate fi decuplat (Vezi Judd [42]):

$$\langle l^N \tau \text{SLJ} \| U^{(k)} \| l^N \tau' \text{SL}' \text{J}' \rangle = (-1)^{S+L'+J+k} \left\{ \begin{matrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{matrix} \right\} \langle l^N \tau \text{SL} \| U^{(k)} \| l^N \tau' \text{SL}' \rangle \quad (\text{II-17})$$

deoarece $\langle l \| C^{(k)} \| l \rangle = (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$, $k \leq 2l$ și $k = \text{par}$.

Relațiile (II-15), (II-16) și (II-17) permit scrierea elementelor de matrice de câmp cristalin între stări LS, utilizând simboluri 3-j, 6-j, precum și cartea lui Nielson și Koster [46] pentru elementele de matrice dublu reduse ale operatorilor tensoriali $U^{(k)}$. Parametrii B_q^k sunt determinați prin compararea valorilor proprii ale matricilor de câmp cristalin cu experiența. Calculul acestor elemente de matrice este mai complicat în realitate întrucât stările de ion liber sunt în cuplaj intermediar. Este util de aceea să se separe partea de ion liber de partea de câmp cristalin, făcând notația:

$$\begin{aligned} \beta_k([\tau \text{SLJ}]) &= \sum_{\tau \text{SL} \tau' \text{SL}'} \text{Co}(\tau \text{SL}) \text{Co}(\tau' \text{SL}') (-1)^{S+L'+J+k} (2J+1) \left\{ \begin{matrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{matrix} \right\} \times \\ &\langle \tau \text{SL} \| U^{(k)} \| \tau' \text{SL}' \rangle \langle f \| C^{(k)} \| f \rangle \end{aligned} \quad (\text{II-18})$$

unde $Co(\tau SL)$ sunt coeficienții dezvoltării stării $|[SL]J\rangle$ în cuplaj intermediar. În acest fel, elementele de matrice ale câmpului cristalin devin:

$$\langle I^N[\tau SL]JM || H_{cr} || I^N[\tau SL]JM' \rangle = \sum_{kq} B_q^k (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \beta_k([\tau SL] J) \quad (II-19)$$

În calculele prezentate mai sus am presupus că interacția de câmp cristalin este mică în raport cu interacția de ion liber și deci am neglijat amestecul J-urilor (J-mixing) de către câmpul cristalin.

Pentru simetria D_2 (simetria la locul ionului Er^{3+} în YAG), eliminând termenul sferic ($k = 0$), H_{cr} are expresia:

$$H_{cr} = B_0^2 C_0^{(2)} + B_2^2 (C_2^{(2)} + C_{-2}^{(2)}) + B_0^4 C_0^{(4)} + B_2^4 (C_2^{(4)} + C_{-2}^{(4)}) + B_4^4 (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) + B_0^6 C_0^{(6)} + B_2^6 (C_2^{(6)} + C_{-2}^{(6)}) + B_4^6 (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)}) + B_6^6 (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)}) \quad (II-20)$$

Deci, pentru această simetrie sunt 9 parametri ajustabili B_q^k . Un set de parametri B_q^k pentru Er^{3+} în YAG este dat în Ref. [56].

Condiția de neanulare a simbolului 3-j din (II-16) cere $q = M - M'$. Helwege [57] a introdus un set de numere cuantice μ , astfel încât

$$M = \mu \pmod{q} \quad (II-21)$$

În cazul simetriei D_2 , pentru un număr impar de electroni $\mu = \pm \frac{1}{2}$. Cele două reprezentări sunt legate prin inversie temporală. Acest lucru reduce la jumătate dimensiunile matricilor de câmp cristalin.

Datorită interacției de câmp cristalin, din cauza distrugerii simetriei sferice, J nu mai este număr cuantic bun, în locul lui fiind μ . Aceasta înseamnă că, într-o oarecare măsură, nivelele J sunt amestecate de către câmpul cristalin. Centrul de greutate al nivelelor Stark corespunde nivelelor de ion liber numai în măsura în care efectul de amestec al J-urilor se poate neglija (în această ipoteză este scrisă ecuația (II-19)).

Funcțiile proprii de câmp cristalin în baza $|JM\rangle$ se pot scrie astfel:

$$|J\mu\alpha\rangle = |JM\rangle \langle JM | J\mu\alpha\rangle \quad (II-22)$$

suma după M fiind presupusă.

Interacția de configurație datorită interacției coulumbiene a fost discutată anterior. Aceasta amestecă configurațiile de aceeași paritate. Câmpul cristalin, însă, prin termenii săi impari poate amesteca configurații de paritate opusă configurației f^N . În cazul ionilor de pământuri rare, unde câmpul cristalin e slab, acest amestec este puțin important în determinarea poziției nivelelor. Totuși, acest amestec este esențial pentru explicarea

tranzițiilor de dipol electric. Acest lucru va fi discutat mai pe larg în capitolul consacrat intensității tranzițiilor (secțiunea III-4, modelul Judd-Ofelt).

CAPITOLUL III

TRANZIȚII OPTICE

În acest capitol se revăd probabilitățile de tranziție între stările ionilor de pământuri rare și se definesc mărimile de interes pentru caracterizarea tranzițiilor: probabilitatea de emisie spontană, secțiunea de absorbție, coeficientul de absorbție, tăria oscilatorului și tăria liniei și se arată cum pot fi calculate aceste mărimi din spectrele de absorbție. Relațiile obținute din teoria semiclassicală pentru cazul atomului izolat sunt apoi corectate pentru prezența cristalului.

Tăria liniei de dipol electric este apoi calculată în cadrul modelului fenomenologic Judd-Ofelt, care face apel la termenii impari ai câmpului cristalin și la modurile impare de vibrație ale rețelei, pentru relaxarea interzicerii tranzițiilor de dipol electric $f - f$.

Sunt date, de asemenea, expresiile probabilităților de tranziție de dipol magnetic.

III-1. Rezultatele teoriei semiclassicală a radiației. Probabilitatea de tranziție indusă

Expresiile coeficienților Einstein pentru tranzițiile induse pot fi găsite fie din teoria clasică a radiației, utilizând principiul de corespondență al lui Bohr, fie din teoria semiclassicală a radiației, fie din electrodinamica cuantică. Teoria semiclassicală a radiației nu prevede emisia spontană, dar formula coeficientului Einstein pentru emisia spontană poate fi găsită dacă se cunoaște expresia coeficientului Einstein pentru emisia indusă, făcând apel la principiul echilibrului detaliat.

În teoria semiclassicală a radiației câmpul este considerat clasic iar atomii sunt tratați cuantic. Vom considera cazul cel mai simplu al unui atom cu două nivele nedegenerate.

Calculul probabilității de tranziție se face utilizând teoria perturbațiilor dependente de timp, Hamiltonianul de perturbație fiind

$$H' = \frac{ie\hbar}{mc} \vec{A} \cdot \nabla \quad (\text{III-1})$$

\vec{A} fiind potențialul vector al câmpului electromagnetic.

Probabilitatea de tranziție este stabilă (adică independentă de timp), dacă radiația este monocromatică și tranziția apare către o stare dintr-un grup de stări foarte apropiate ca energie sau dintr-un continuu. Probabilitatea de tranziție este stabilă și în cazul în care nivelele sunt discrete dar radiația acoperă un domeniu de frecvențe. Vom presupune că această radiație

poate fi caracterizată printr-o intensitate $I(\omega)$ practic constantă în vecinătatea lui $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$ unde E_m și E_n sunt două nivele energetice ale atomului și $E_m > E_n$.

Dacă intensitatea într-un interval de frecvențe $\Delta\omega$ este $I(\omega)\Delta\hbar\omega$, există relația:

$$|\vec{A}_0|^2 = \frac{2\pi c}{\omega^2} I(\omega)\Delta\hbar\omega \quad (\text{III-2})$$

unde \vec{A}_0 este amplitudinea potențialului vector și probabilitatea de tranziție în unitatea de timp, în ordinul întâi al teoriei perturbațiilor, are expresia:

$$\frac{1}{t} |a_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar}{m^2 c \omega_{mn}^2} I(\omega_{mn}) \left| \int u_m^* \exp(i\vec{k}\vec{r}) \nabla u_n d^3r \right|^2 \quad (\text{III-3})$$

unde u_m și u_n sunt funcțiile de undă ale sistemului neperturbat în stările m și n , $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Se poate arăta că probabilitățile pentru tranzițiile inverse produse de același câmp de radiații sunt egale.

În aproximația dipolară, justificată de faptul că lungimea de undă a luminii în domeniul tranzițiilor studiate este mult mai mare decât dimensiunile sistemului atomic, $\exp(i\vec{k}\vec{r}) \approx 1$ și probabilitatea de tranziție în unitatea de timp (III-3) devine:

$$W_{mn} = \frac{4\pi^2}{3\hbar c} I(\omega_{mn}) |\langle m | \vec{D} | n \rangle|^2 \quad (\text{III-4})$$

unde

$$\vec{D} = -e \sum_i \vec{r}_i \quad (\text{III-5})$$

este momentul de dipol electric al atomului cu mai mulți electroni. Factorul 3 de la numitorul expresiei (III-4) apare din medierea pe toate direcțiile a momentului de dipol.

Tranzițiile date de (III-4) sunt numite tranziții de dipol electric. Probabilitatea lor este dată de produsul dintre intensitatea câmpului electromagnetic și pătratul elementului de matrice al dipolului electric. Aceste tranziții sunt pe departe cele mai intense în raport cu cele de dipol magnetic și de cuadrupol electric.

Relația între coeficientul Einstein B (produsul între coeficientul B și densitatea câmpului de radiații reprezintă probabilitatea de tranziție indusă) și probabilitatea W_{mn} da pentru coeficientul Einstein B :

$$B_{mn} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} |\langle m | \vec{D} | n \rangle|^2 \quad (\text{III-6})$$

iar relația dintre coeficientul B și coeficientul Einstein A (probabilitatea de emisie spontană) da:

$$A_{mn} = \frac{4\omega_{mn}^3}{3\hbar c^3} |\langle m | \vec{D} | n \rangle|^2 \quad (\text{III-7})$$

Ca funcție de energie, probabilitatea de emisie spontană poate fi scrisă în forma

$$a_{mn} = \frac{4\omega_{mn}^3}{3\hbar c^3} |\langle m|\vec{D}|n\rangle|^2 S_{mn}(E)$$

unde

$$\int S_{mn}(E)dE = 1 \quad (\text{III-8})$$

$S_{mn}(E)$ se numește funcție de formă. Evident, $A_{mn} = \int a_{mn}(E)dE$ iar ω_{mn} și $|\langle m|\vec{D}|n\rangle|^2$ din (III-7) reprezintă medii pe linia de emisie.

III-2. Definiții

O mărime importantă în spectroscopie este secțiunea de absorbție integrală Σ_{mn} . Ea este definită ca probabilitatea de tranziție \times energia absorbită într-o tranziție supra fluxul de energie corespunzător unui foton în unitatea de volum

$$\Sigma_{mn} = \frac{4\pi^2}{3c} \omega_{mn} |\langle m|\vec{D}|n\rangle|^2 \quad (\text{III-9})$$

Secțiunea la energia E este

$$\sigma_{mn}(E) = \frac{4\pi^2}{3c} \omega_{mn} |\langle m|\vec{D}|n\rangle|^2 S_{mn}(E)$$

Coeficientul de absorbție μ , pentru un sistem cu N atomi în unitatea de volum, este definit

$$dJ = -\mu J dx$$

J fiind intensitatea radiației iar dJ fracțiunea din ea îndepărtată din fascicul pe grosimea dx . Deci μ este energia îndepărtată în unitatea de timp pe unitatea de volum dintr-un fascicul de densitate unitate și deci egal cu $N\sigma$. Deci,

$$\mu_{mn}(E) = \frac{4\pi^2}{3c} N \omega_{mn} |\langle m|\vec{D}|n\rangle|^2 S(E) \quad (\text{III-10})$$

O mărime foarte frecvent utilizată pentru compararea tăriei tranzițiilor este mărimea adimensională tăria oscilatorului. Denumirea provine dintr-o analogie cu fizica clasică unde reprezintă numărul de oscilatori de frecvență dată ce contribuie la polarizabilitatea unui atom. Definiția cuantică este:

$$f_{mn} = \frac{2m}{3\hbar e^2} \omega_{mn} |\langle m|\vec{D}|n\rangle|^2 \quad (\text{III-11})$$

Formulele obținute până acum în această secțiune se referă la cazul idealizat al unui atom cu două nivele nedegenerate. În cazul unui atom real, există mai multe nivele degenerate de $2J+1$ ori în absența câmpurilor externe. Numim linie radiația asociată cu o tranziție între cele două nivele. Radiația rezultată dintr-o tranziție între o pereche de stări se numește componenta liniei.

Intensitatea luminoasă a unei componente este:

$$I(m, n) = N(m) \hbar \omega A(m, n)$$

$N(m)$ fiind numărul de atomi în starea m . Intensitatea totală a liniei între nivelele M și N se obține prin însumarea intensității componentelor:

$$I(M, N) = \sum_{m,n} \hbar \omega A(m, n) = N(m) \hbar \omega_{mn} \frac{4\omega_{mn}^3}{3\hbar c^3} \sum_{m,n} |\langle m | \vec{D} | n \rangle|^2$$

Suma elementelor de matrice la pătrat definește tăria liniei:

$$S(M, N) = \sum_{m,n} |\langle m | \vec{D} | n \rangle|^2 \quad (\text{III-12})$$

Dar $N(M) = (2J_M + 1)N(m)$ și deci

$$A(M, N) = \frac{1}{2J_M + 1} \frac{4\omega_{mn}^3}{3\hbar c^3} S(M, N) \quad (\text{III-13})$$

Expresia probabilității de tranziție din starea N în starea M (absorbție) devine:

$$W_{NM} = \frac{4\pi^2}{3\hbar c(2J_N + 1)} I(\omega_{mn}) S(M, N) \quad (\text{III-14})$$

La fel și formulele ce descriu tăria oscilatorului, secțiunea integrală etc. sunt refăcute ținând seama de degenerarea nivelelor. Vom arăta acest lucru până după introducerea corecțiilor datorate cristalului când vom da formulele finale, utilizabile în calcule.

III-3. Corecții de câmp cristalin [59, 60]

În general, datorită cuplării între sistemul electronic și cel al nucleelor, stările electronice implicate în absorbție și emisie nu mai sunt aceleași. Prin urmare, elementele de matrice pentru emisie și absorbție sunt diferite. Totuși, în cazul ionilor de pământuri rare, la tranziții participă electroni interiori ecranati și relaxarea rețelei este mică. În cele ce urmează, vom considera că elementele de matrice sunt aceleași pentru emisie și pentru absorbție.

Apar corecții datorită schimbării vitezei luminii în cristal (prin indicii de refracție n) și datorită câmpului electric „văzut” de ionul de pământ rar. Astfel, în formula intensității radiației în loc de c apare c/n iar intensitatea este în loc de $E_0^2 c / 4\pi$, $nE_0^2 v / 4\pi$. Prin urmare, secțiunea de absorbție trebuie împărțită prin n . Pentru emisie, probabilitatea de tranziție se împarte prin densitatea de energie, deci prin n^2 . Dar probabilitatea de emisie este proporțională cu densitatea de stări fotonice, deci cu cubul impulsului, adică înmulțită cu n^3 . Rezultă un factor net de n .

Corecția de câmp local duce la schimbarea elementului de matrice. În deducerea probabilității de tranziție, \vec{A}_0 ce multiplică pe \vec{r} (în aproximația dipolară) era \vec{A}_0 local, la centrul unde are loc tranziția. Acest \vec{A}_0 a fost apoi utilizat în definirea fluxului de radiații, deci mediu pe cristal. Acest lucru se corectează scriind ($A_0^2 \sim E_0^2$):

$$E_0^2 |\langle m|\vec{r}|n\rangle|^2 \rightarrow E_{ef}^2 |\langle m|\vec{r}|n\rangle|^2$$

sau

$$|\langle m|\vec{r}|n\rangle|^2 \rightarrow \left(\frac{E_{ef}}{E_0}\right) |\langle m|\vec{r}|n\rangle|^2$$

Pentru un centru strâns legat într-un cristal cu simetrie cubică, corecția de câmp local Lorentz este:

$$\frac{E_{ef}}{E_0} = 1 + \frac{n^2-1}{3} + \dots \approx \frac{n^2+2}{3} \quad (\text{III-15})$$

Sumarizând, în prezența cristalului ionic, pentru un centru localizat, implicând un ion de pământ rar, relațiile stabilite mai sus devin:

$$A(M, N) = \frac{1}{2J_M+1} \frac{4\omega_{mn}^3}{3hc^3} n \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 S \quad (\text{III-16})$$

$$\Sigma_{NM} = \frac{4\pi^2}{3c(2J_N+1)} \omega_{mn} \frac{1}{n} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 S \quad (\text{III-17})$$

$$f_{NM} = \frac{2m}{3he^2} \omega_{mn} \frac{S(M, N)}{2J_N+1} \quad (\text{III-18})$$

O relație utilă este cea între aria liniei de absorbție și tăria liniei:

$$\int_{linie} \mu(\lambda) d\lambda = N \frac{8\pi^3 \bar{\lambda}}{3ch(2J_N+1)} \frac{1}{n} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 S \quad (\text{III-19})$$

La fel

$$\int_{linie} \mu(\lambda) d\lambda = N \frac{\bar{\lambda}^4}{8\pi cn^2} \frac{2J_M+1}{2J_N+1} A(M, N) \quad (\text{III-20})$$

unde $\bar{\lambda}$ este o valoare medie pe linia de absorbție iar corecția de câmp cristalin a fost presupusă aceeași atât pentru starea inițială cât și pentru starea finală. Relațiile (III-19) și (III-20) sunt deosebit de utile, întrucât permit calculul tăriei liniei și al probabilității de emisie spontană direct din spectrul de absorbție. Relațiile (III-19) și (III-20) concordă cu cele utilizate de Krupke [61].

III-4. Modelul Judd-Ofelt [33, 34]

Primul care a discutat intensitățile liniilor din spectrele ionilor de pământuri rare în cristale a fost Van Vleck în 1937 [62]. El a arătat că aceste tranziții au loc în cadrul configurației $4f^N$ și pot fi de dipol electric „forțate”, de dipol magnetic sau de cuadrupol electric (tranzițiile de dipol electric în cadrul aceleiași configurații sunt interzise de regula parității). Mai târziu (1945), Broer, Görter și Hoogschagen [63], prin măsurători precise, au arătat că intensitățile observate sunt prea mari pentru a fi explicate prin tranziții de cuadrupol electric iar cele de dipol magnetic pot fi observate numai când nu pot avea loc tranziții de dipol electric forțate.

Calculul intensității tranzițiilor de dipol electric „forțate” a fost făcut independent în 1962 de Judd [33] și Ofelt [34]. Ei au reușit să ducă până la capăt calculele utilizând operatori tensoriali ireductibili și făcând o serie de ipoteze simplificatoare. O revedere a modelului Judd-Ofelt și a succesului său este făcută de Peacock [35].

Posibilitatea realizării unei tranziții „forțate” de dipol electric se bazează pe amestecul stărilor configurației $4f^N$ cu stări din configurații superioare, de paritate opusă, de către termenii impari ai câmpului cristalin sau de către modurile impare de oscilație ale rețelei cristaline. Ipotezele făcute în cadrul modelului Judd-Ofelt sunt:

a) Configurațiile superioare sunt degenerate în raport cu toate numerele cuantice.

b) Diferențele energetice între fiecare din nivelele din cadrul configurației $4f^N$ între care au loc tranziții și configurațiile excitate sunt practic egale.

c) Componentele de câmp cristalin ale nivelului fundamental sunt egal populate.

În timp ce ipotezele a) și b) sunt destul de bine verificate pentru multe pământuri rare trivalente, ipoteza c) presupune o despicare relativ mică a nivelului fundamental în câmp cristalin și se verifică mai bine la temperatura camerei (la temperaturi mai joase, $kT \ll$ despicarea de câmp cristalin și populațiile subnivelelor de câmp cristalin sunt foarte diferite).

În cazul ionului Er^{3+} în YAG, despicarea nivelului fundamental $^4I_{15/2}$ la temperatura camerei face ca ipoteza c) să fie prost verificată. Cele 8 subnivele ale nivelului $^4I_{15/2}$ sunt grupate în două grupuri relativ strânse: 0, 15, 57, 46 cm^{-1} și, respectiv, 411, 424, 523 și 568 cm^{-1} . Prin urmare, este mai potrivit să se utilizeze o idealizare a nivelului $^4I_{15/2}$ cu două nivele, decât idealizarea obișnuită, cu un singur subnivel (adică, neglijarea despicării în câmp cristalin). În capitolul „REZULTATE” vom prezenta pe larg consecințele asupra teoriei Judd-Ofelt a idealizării nivelului $^4I_{15/2}$ cu două subnivele.

Aplicarea ipotezelor a) și b) duce la o expresie pentru tăria unei componente de dipol electric de forma (vezi, de exemplu, [35])

$$S_{MM',q}^{ed} \approx \left| \sum_{p,t,\lambda par} (-1)^{p+q} A_{tp} \Xi(t,\lambda) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \langle f^N \psi JM | U_{-p-q}^\lambda | f^N \psi' J' M' \rangle \right|^2 \quad (III-21)$$

pentru o tranziție între stările $|f^N \psi JM\rangle$ fundamentală și $|f^N \psi' J' M'\rangle$ - excitată. În (III-21) A_{tp} sunt termenii impari ai câmpului cristalin, $\lambda = 2, 4, 6$ iar q reprezintă starea de polarizare.

Pentru $\Xi(t,\lambda)$ avem expresia:

$$\Xi(t,\lambda) = 2 \sum (-1)^{t+l} [f] [l] \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ f & l & f \end{Bmatrix} \times \\ \langle f || C^{(1)} || l \rangle \langle l || C^{(t)} || f \rangle \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r^t | 4f \rangle (\Delta E(\psi''))^{-1} \quad (III-22)$$

în care suma se face după numerele cuantice n și l ale tuturor configurațiilor ce se amestecă în configurația $4f^N$. $\Delta E(\psi'')$ este diferența energetică amintită în ipoteza b).

Sumarea expresiei (III-21) după numerele cuantice M , M' și apoi după q (presupunând mediul izotrop) duce la o simplificare substanțială a expresiei (III-21), obținându-se bine-cunoscuta relație Judd-Ofelt:

$$S^{ed}(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle \psi J || U^{(\lambda)} || \psi' J' \rangle|^2 \quad (\text{III-23})$$

unde $S^{ed}(J, J') = \sum_{M, M', q} S_{M, M', q}^{ed}$ iar $|\langle \psi J || U^{(\lambda)} || \psi' J' \rangle|^2$ sunt pătratele elementelor de matrice reduse în cuplaj intermediar ale operatorilor tensoriali $U^{(\lambda)}$ iar în parametrii Ω_{λ} intră parametrii impari ai câmpului cristalin A_{tp} , $\Delta E(\psi'')$ și mediile lui r și r' . În literatură există mai multe seturi de elemente de matrice $|\langle \psi J || U^{(\lambda)} || \psi' J' \rangle|^2$ [64, 65].

Întrucât sumarea după M și M' este foarte utilă, trebuie văzut cum poate fi evaluată din experiență tăria liniei S^{ed} . În cazul populării egale a nivelelor M , ea poate fi evaluată direct din aria liniei de absorbție prin relația [60]:

$$\int k(\lambda) d\lambda = N \frac{8\pi^3 c^2 \bar{\lambda}}{3h(2J+1)n} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9} \right] S^{ed}$$

$k(\lambda)$ fiind coeficientul de absorbție la lungime de undă λ iar J fiind pentru starea fundamentală.

Judd arată că luarea în considerație a modurilor de vibrație impare duce la o ecuație de aceeași formă cu (III-23). Prin urmare, parametrii Ω_{λ} determinați experimental conțin contribuții atât de la termenii impari ai câmpului cristalin (contribuția statică), cât și de la modurile de vibrație impare (contribuția dinamică).

Modelul Judd-Ofelt dă o serie de reguli de selecție [35]: $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 6$, iar dacă J sau J' sunt zero, atunci $|\Delta J| = \text{par}$ iar tranziția $J = 0 \rightarrow J' = 0$ este interzisă. Întrucât stările de ion sunt în cuplaj intermediar, regulile de selecție după S și L sunt relaxate. Este mai tare regula $\Delta J \leq 6$. Astfel, pentru ionul Er^{3+} (starea fundamentală $^4I_{5/2}$) în absorbție nu poate fi obținut nivelul $^2P_{1/2}$ pentru că în acest caz $\Delta J = \frac{15}{2} - \frac{1}{2} = 7 > 6$.

Modelul Judd-Ofelt, datorită simplității sale, s-a bucurat de mult succes, făcându-se multe determinări ale parametreilor Ω_{λ} pentru ionii de pământuri rare trivalenți în cristale. Odată determinați parametrii Ω_{λ} , se pot calcula mărimi de interes spectroscopic și laser [61], ca:

- probabilitatea emisiei spontane de pe starea inițială $|[S'L']J'\rangle$ pe stări finale $|[\bar{S}\bar{L}]\bar{J}\rangle$:

$$A([S'L']J'; [\bar{S}\bar{L}]\bar{J}) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\bar{\lambda}^3} n \left[\frac{(n^2+2)^2}{9} \right] \sum_{t=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle [S'L']J' || U^{(t)} || [\bar{S}\bar{L}]\bar{J} \rangle|^2 \quad (\text{III-24})$$

- rapoartele de ramificare ale fluorescenței pentru tranziții de pe nivelul $|[S'L']J'\rangle$:

$$\beta([S'L']J'; [\bar{S}\bar{L}]\bar{J}) = \frac{A([S'L']J'; [\bar{S}\bar{L}]\bar{J})}{\sum_{\bar{S}\bar{L}\bar{J}} A([S'L']J'; [\bar{S}\bar{L}]\bar{J})} \quad (\text{III-25})$$

- timpul de viață radiativ al nivelului $|[S'L']J'\rangle$:

$$\tau_{rad} = \left(\sum_{\bar{S}\bar{L}\bar{J}} A([S'L']J'; [\bar{S}\bar{L}]\bar{J}) \right)^{-1} \quad (\text{III-26})$$

Mai departe, dacă se cunoaște timpul de viață al fluorescenței pentru nivelul inițial, τ_{fl} , se poate calcula eficiența cuantică a tranziției:

$$\eta = \tau_{fl} / \tau_{rad} \quad (\text{III-27})$$

Parametrii Judd-Ofelt Ω_λ sunt determinați din spectrul de absorbție la temperatura camerei. Astfel, din relația (III-19) se determină tăriile S ale liniilor. Ecuațiile (III-21) formează un sistem liniar cu trei necunoscute ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) și atâtea ecuații câte linii de absorbție avem la dispoziție. Pentru astfel de sisteme, metoda celor mai mici pătrate duce la ecuația matricială

$$\Omega = [(A^T A)^{-1} A^T] S \quad (\text{III-28})$$

unde Ω este un vector coloană 3×1 cu componentele Ω_t , A este matricea $3 \times n$ a sistemului (III-21) iar S ($n \times 1$) este vectorul cu tăriile liniilor măsurate experimental. Corectitudinea rezultatelor este verificată prin eroarea pătratică medie

$$r. m. s. = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i^{exp} - S_i^{calc})^2}{n-3}} \quad (\text{III-29})$$

unde S_i^{calc} se obțin din (III-21) după introducerea parametrilor Ω_t , determinați din (III-26).

Parametrii Ω_t , permit evaluarea în prealabil a potențialității laser a unei combinații pământ rar - cristal.

III-5. Tranziții de dipol magnetic

Pentru tranzițiile de dipol magnetic între nivelele de energie ale configurației $4f^N$ regulile de selecție sunt [65, 66]

$$\Delta L = \Delta S = 0, |\Delta J| \leq 1$$

Pentru aceste tranziții probabilitatea emisiei spontane se scrie sub forma:

$$A^{md}([\alpha SL]J; [\alpha' S' L']J') = \frac{64\pi^4 n^3}{3h(2J+1)\lambda^3} \times \left| \sum_{\alpha, S, L, \alpha', S', L'} Co(\alpha SL) Co(\alpha' S' L' J') \langle [\alpha SL]J || \vec{M} || [\alpha' S' L']J' \rangle \right|^2 \quad (\text{III-30})$$

unde $Co(\alpha SL)$ sunt coeficienții din dezvoltarea unei stări de ion liber în cuplaj intermediar iar \vec{M} este operatorul de dipol magnetic:

$$\vec{M} = -\frac{e}{2mc} \sum_i (\vec{l}_i + g\vec{s}_i) = -\frac{e}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S})$$

Elementele de matrice ale operatorului \vec{M} între stări SLJ pentru $J = J'$ sunt:

$$\langle f^N \alpha SLJ \| \vec{M} \| f^N \alpha' S' L' J \rangle = \delta(\alpha, \alpha') \delta(S, S') \delta(L, L') \beta [(2J + 1)/4J(J + 1)]^{1/2} \times [S(S + 1) - L(L + 1) + 3J(J + 1)] \quad (\text{III-31})$$

Pentru $J' = J - 1$

$$\langle f^N \alpha SLJ \| \vec{M} \| f^N \alpha' S' L' J - 1 \rangle = \delta(\alpha, \alpha') \delta(S, S') \delta(L, L') \beta \times \left(\frac{[(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (L-S)^2]}{4J} \right)^{1/2} \quad (\text{III-32})$$

iar pentru $J' = J + 1$

$$\langle f^N \alpha SLJ \| \vec{M} \| f^N \alpha' S' L' J + 1 \rangle = \delta(\alpha, \alpha') \delta(S, S') \delta(L, L') \beta \times \left(\frac{[(S+L+1)^2 - (J+1)^2][(J+1)^2 - (L-S)^2]}{4(J+1)} \right)^{1/2} \quad (\text{III-32})$$

unde $\beta = \frac{eh}{2mc}$.

Pentru calculul probabilităților de tranziție de dipol magnetic între componentele de câmp cristalin ale nivelelor $[\alpha SL]J$ și $[\alpha' S' L']J'$, respectiv, se utilizează relația:

$$A^{md}(J\mu\alpha, J'\mu'\alpha') = 3 \left| \sum_{M, M'} \langle J\mu\alpha | JM \rangle \langle J'M' | J'\mu'\alpha' \rangle (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \right|^2 \times A^{md}([\alpha SL]J; [\alpha' S' L']J') \quad (\text{III-32})$$

unde funcțiile proprii de câmp cristalin sunt scrise în baza $|JM\rangle$

$$|J\mu\alpha\rangle = |JM\rangle \langle JM | J\mu\alpha \rangle \quad (\text{III-33})$$

III-6. Tranziții de cuadrupol electric

Studiile experimentale au arătat că contribuția tranzițiilor cuadrupolare la probabilitatea tranzițiilor spontane este substanțial mai mică decât contribuția tranzițiilor de dipol electric și de dipol magnetic [67].

Pentru majoritatea nivelelor Er^{3+} nu este îndeplinită în absorbție condiția $|\Delta J| \leq 1$, necesară pentru o tranziție de dipol magnetic. Pentru tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, totuși, există o contribuție importantă a dipolului magnetic. Pentru a putea aplica teoria Judd-Ofelt este necesar să se extragă din probabilitatea totală de tranziție probabilitatea de dipol magnetic

$$A^{ed} = A - A^{md} \quad (\text{III-34})$$

unde probabilitatea totală A este determinată din aria liniei de absorbiție pentru tranziția în cauză prin relația (III-20), probabilitatea de dipol magnetic fiind calculată cu relația (III-30).

Pentru relația (III-20) – relația Fuchtbauer-Ladenburg – să fie valabilă, în afară de necesitatea ca corecțiile de câmp cristalin să fie aceleași pentru starea inițială și finală, mai trebuie îndeplinită una din condițiile:

- 1) subnivelele Stark ale stării fundamentale sunt egal populate, ori
- 2) probabilitățile tranzițiilor ce leagă componentele Stark ale nivelului fundamental și excitat să fie egale între ele.

Prima condiție, de regulă, nu se realizează la temperatura camerei, despicările putând ajunge până la 850 cm^{-1} .

A doua condiție se poate realiza dacă ionul de pământ rar se află într-un loc cu simetrie scăzută. În acest caz apare o amestecare puternică a funcțiilor de undă a componentelor Stark după stările $|M\rangle$. De exemplu, măsurătorile coeficientului de absorbție integrală în tranziția ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ pentru Nd^{3+} în sticle silicaticice [68] arată că valoarea lui rămâne practic constantă în intervalul de temperatură 4,3 - 300K, interval în care populația relativă a subnivelelor variază foarte mult.

În [69] este propusă o metodă pentru determinarea probabilității de emisie spontană $A({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2})$ pentru Nd^{3+} pe baza măsurării spectrelor de absorbție la temperatura heliului lichid. În [70] se analizează erorile ce pot apare în determinarea lui $A({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2})$ și de aici a secțiunii emisie induse, dacă se consideră automat îndeplinirea ipotezelor 1) și 2). Utilizând măsurătorile la 4,2K se determină aceste erori pentru o serie de sticle laser.

CAPITOLUL IV

METODE EXPERIMENTALE ȘI DE CALCUL ÎN STUDIUL IONULUI Er^{3+} ÎN GRENĂȚI

IV-A. Metode experimentale

În acest capitol sunt prezentate metodele de creștere și testare a cristalelor, precum și metodele de măsurare a parametrilor spectroscopici, punându-se accent pe acestea din urmă.

IV-A-1. Obținerea cristalelor de grenăți dopați cu Er^{3+}

Cristalele de grenat studiate au fost crescute exclusiv prin metoda Czochralski în creuzet de iridiu, în atmosferă de azot. Pentru creștere au fost utilizate instalațiile ADL MP și MRSX2.

Cristalele au fost crescute după direcția $\langle 111 \rangle$ în scopul minimalizării ariei inimii. Viteza de tragere a variat între 1 și 4 mm/h iar viteza de rotație $25 \div 30$ rot/min.

Ca materiale de pornire s-au folosit:

Al_2O_3	puritate 99,99%
Y_2O_3	puritate 99,999%
Gd_2O_3	puritate 99,999%
Er_2O_3	puritate 99,9%

Au fost crescute următoarele cristale:

- în sistemul $(\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ cu $x = 0,5\%, 1,5\%, 3\%, 10\%, 15\%, 33\%, 37\%, 50\%$ și 100% ;
- în sistemul $\text{Gd}_{0,3}\text{Y}_{2,7}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ cu concentrații de Er de $0,3\%$ și 1% ;
- în sistemul $\text{Gd}_{0,6}\text{Y}_{2,4}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ cu concentrații de Er de $0,3\%$ și 1% .

Concentrațiile de Er^{3+} prezentate mai sus sunt concentrațiile din topitură. Așa cum rezultă din literatură [70], coeficientul de segregare al Er^{3+} în YAG este foarte apropiat de unitate. Pentru proba YAG:Er(1,5%), probă utilizată pentru măsurătorile Judd-Ofelt, concentrația a fost verificată la IOFAN-Moscova prin metoda susceptibilității magnetice.

IV-A-2. Determinarea perfecțiunii cristalelor

Perfecțiunea optică a cristalelor a fost determinată prin metoda „shadow” și fotoelastică, pe probe tăiate perpendicular pe axa de creștere. Montajul utilizat cuprinde un laser HeNe filtrat spațial (ca sursă de lumină), o cuvă cu diiodometan ca lichid de imersie cu indice de refracție apropiat de cel al cristalelor de YAG și un ecran. Probele de cristal polizate au fost introduse în cuvă pentru minimalizarea efectelor de suprafață. Distanța între probă și ecran putea fi variată pentru obținerea celei mai bune poziții din punct de vedere al imaginii. În cazul metodei fotoelastice, între probă și ecran a fost introdus un analizor (radiația laserului HeNe fiind polarizată liniar cu direcția de polarizare verticală).

Prin metoda „shadow” au fost puse în evidență fațetele iar prin metoda fotoelastică, tensiunile. Aceste metode permit selectarea porțiunilor din cristal omogene optic din care s-au confecționat probele.

IV-A-3. Determinarea parametrilor spectroscopici

În această secțiune sunt descrise metodele de determinare a spectrelor de absorbție, a spectrelor de excitație și a spectrelor de fluorescență, precum și a timpilor de viață pentru nivelele metastabile.

Pentru obținerea unor valori precise pentru nivelele energetice, a fost necesară etalonarea spectrofotometrului Cary 17 și a monocromatoarelor GDM-1000 și Jarrell-Ash.

IV-A-3-1. Etalonarea monocromatoarelor

Pentru etalonare au fost folosite următoarele lămpi spectrale:

- lampa Hg tip Narva Hg E/2-13,
- lampa cu Na (gaz de umplere Neon) cu catod scobit produsă de firma Varian și care intră în compoziția spectrofotometrului de absorbție atomică AA-5,
- lampa cu Lu (gaz de umplere Argon) cu catod scobit produsă de firma Varian (tot pentru spectrofotometrul AA-5).

Aceste trei lămpi acoperă foarte bine domeniul UV, vizibil și infraroșul apropiat, au linii foarte bine rezolvate și aceste linii sunt catalogate. După găsirea corespondenței între lungimile de undă (energiile) măsurate experimental și valorile etalon, a fost trasată curba de etalonare.

IV-A-3-2. Măsurarea spectrelor de absorbție

Spectrele de absorbție au fost măsurate în două moduri:

a) cu spectrofotometrul Cary 17; b) cu un montaj incluzând monocromatorul GDM-1000.

a) Spectrofotometrul Cary 17, fiind un spectrofotometru cu două fascicule, are avantajul măsurării absolute a absorbției (transmisiei), funcție de lungimea de undă. De asemenea, având domeniu larg de lungimi de undă (190 ÷ 2650 nm) acoperă practic tot domeniul de interes pentru Er^{3+} . Rezoluția acestui instrument este 1 Å în UV-VIS și 3 Å în I.R. Pentru domeniul UV-VIS se folosește ca detector un fotomultiplicator cu răspuns S-20 iar pentru I.R. o celulă cu PbS.

Temperaturile scăzute (până la 4,2K) au fost obținute cu sistemul criogenic de la firma Oxford Instruments. Acest sistem se compune din criostatul cu flux continuu CF 104 și controlorul de temperatură CF 5165.

Folosind ca agent de răcire azotul lichid, se obține o temperatură între 77K și 300K iar cu agent de răcire heliu lichid – orice temperatură între 4,2 și 300K. Precizia de citire și menținere a temperaturii este $\pm 0,1\text{K}$.

La temperaturi sub 77K și mai ales spre 4,2K, au fost luate măsuri speciale de reducere a iradierii probei de către ecranele din jur. Dacă proba este iradiată de ecranele din jur iar masca de fixare nu asigură un transport eficient al căldurii, temperatura probei va fi mai mare

decât cea afișată de controlorul de temperatură. Acest efect a fost redus folosind măști masive din cupru iar proba a fost montată în interiorul „cold-finger”-ului. Proba a fost fixată de mască și măștile au fost fixate de „cold-finger” cu pastă de argint. Comparând spectrele obținute în acest fel, când controlorul de temperatură arăta 4,2K cu spectrele obținute pe aceleași probe la IOFAN-Moscova unde s-a folosit un dewar cu imersie în heliu lichid, nu s-au obținut diferențe semnificative.

b) Liniile ionului Er^{3+} sunt foarte înguste la temperaturi scăzute (de exemplu, componentele Stark pentru tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ la 4,2K, măsurate cu spectrofotometrul Fourier, au semilărgime până la $0,28 \text{ cm}^{-1}$ [72]) și, prin urmare, rezoluția spectrofotometrului Cary 17 nu este suficientă. De altfel, pentru anumite linii această rezoluție nu este suficientă nici la temperatura camerei. Astfel, pentru $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ rezoluția spectrofotometrului Cary 17 de 1 \AA corespunde la 4 cm^{-1} . Monocromatorul GDM-1000, având o rezoluție de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ în ordinul I, reprezintă un salt de aproape un ordin de mărime. În plus, se pot trasa simultan cu spectrul de absorbție și liniile lămpilor de calibrare, ceea ce permite o determinare precisă a pozițiilor liniilor. Sistemul de măsură este prezentat schematic în Fig. IV-1.

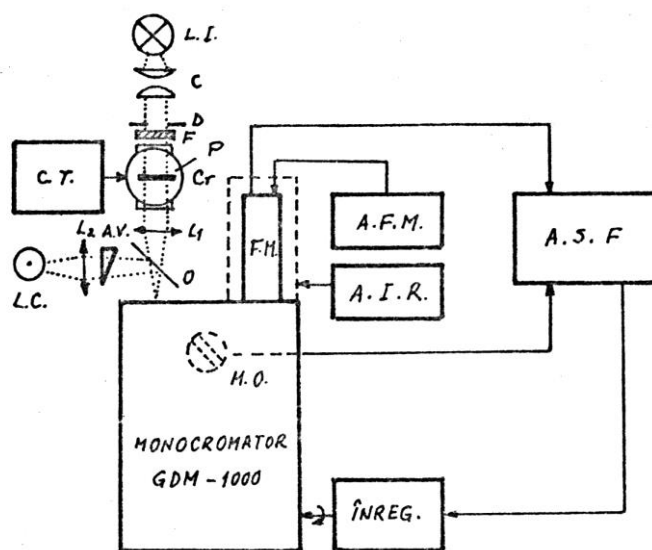


Fig. IV-1. Montajul experimental pentru obținerea spectrelor de absorbție (transmisie) bazat pe monocromatorul GDM-1000.

Lumina „albă” produsă de o lampă cu incandescență L.I. alimentată stabilizat este adunată cu condensorul C, trecută prin diafragma D, filtrul F, proba P, fiind apoi focalizată cu lentila L_1 pe fanta de intrare a monocromatorului GDM-1000. Rolul filtrului F este de a alege domeniul de lungimi de undă în care se află spectrul tranziției studiate și de a împiedica lumina cu energie mai mare, care ar putea produce fluorescență, să cadă pe probă. Se

utilizează filtre „trece jos” (ca energie). Simultan cu lumina trecută prin probă, cu ajutorul unei oglinzi semitransparente O, se proiectează pe fantă, cu lentila L_2 , lumina produsă de o lampă de calibrare (Hg, Ne, Ar). Intensitatea luminii acestei lămpi se poate regla cu ajutorul unui atenuator variabil A.V. compus din doi polarizori ce se pot roti unul față de altul.

Monocromatorul GDM-1000 este un monocromator dublu care are în dreptul fantei intermediare un modulator optic (M.O) cu frecvență fixă (25 Hz).

Ca detectori se folosesc fotomultiplicatori (F.M.) cu răspuns spectral S-1 (EMI 9648B) pentru I.R. sau cu răspuns spectral S-20 (EMI 9659QB) pentru UV-VIS. Semnalul de la fotomultiplicator și semnalul de referință de la modulatorul optic sunt aplicate amplificatorului sensibil la fază (A.S.F). Semnalul rezultat este aplicat înregistratorului cuplat mecanic cu monocromatorul.

Pe înregistrator se obține spectrul sub forma transmisiei $T = T(E)$, E fiind energia în cm^{-1} .

Alte notații utilizate în Fig. IV-1:

C.T. – controlor de temperatură;

Cr – criostat;

I.R. – incintă răcită; se folosește pentru reducerea zgomotului în cazul utilizării fotomultiplicatorului cu răspuns S-1;

A.I.R. – alimentare incintă răcită;

A.F.M. – alimentare fotomultiplicator.

S-a utilizat sistemul criogenic prezentat în paragraful precedent.

IV-A-3-3. Măsurarea spectrelor de fluorescență utilizând excitarea cu lampa cu Xenon

Spectrele de fluorescență au fost măsurate utilizând ca sursă de pompaj o lampă cu Xenon (monajul „clasic”) sau laser (armonica a II-a sau a IV-a a laserului YAG:Nd sau laserul cu colorant acordabil).

Măsurarea spectrelor de fluorescență cu montajul „clasic” are schema de principiu în Fig. IV-2. Lumina produsă de lampa cu Xenon (Xe) este adunată cu condensorul C și filtrată prin filtrul F_1 . Acest filtru constă dintr-o cuvă cu apă distilată pentru reținerea radiației I.R. și un filtru care permite trecerea radiației UV cu lungimea de undă de ~ 380 nm. Acest filtraj se utilizează în cazul înregistrării fluorescenței în verde (tranziția $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). În cazul înregistrării tranzițiilor $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (I.R.) și $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (roșu), ca filtru se folosește o cuvă cu CuSO_4 . După filtrare, lumina este modulată cu modulatorul optic (M.O.) PAR-192 și

focalizată cu ajutorul lentilei L_1 pe proba situată în criostatul Cr. Lumina fluorescentă este culeasă de lentila L_2 și focalizată pe fanta de intrare a monocromatorului Jarrell-Ash (1m,

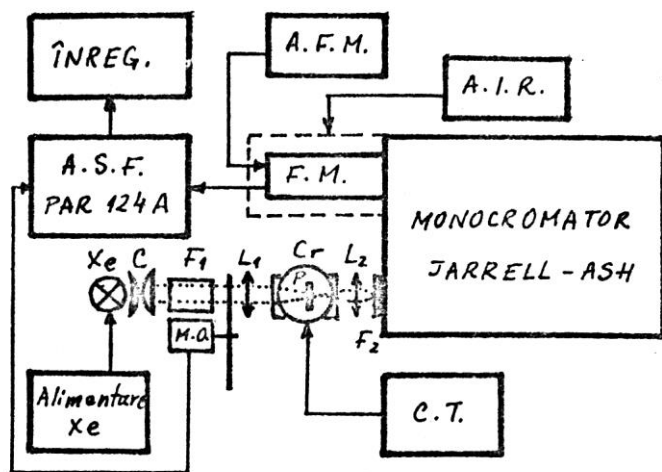


Fig. IV-2. Montajul „clasic” pentru măsurarea spectrelor de fluorescență utilizând ca sursă de excitație lampa cu Xenon.

tip Czerny Turner). În fața fantei de intrare a monocromatorului este plasat filtrul F_2 care împiedică lumina de excitație să pătrundă în monocromator. La ieșirea din monocromator este plasat un fotomultiplicator (F.M.) S-1 sau S-20. În cazul fotomultiplicatorului S-1, pentru reducerea zgomotului, se folosește incinta răcită (I.R.).

Semnalul de la fotomultiplicator este introdus în amplificatorul sensibil la fază PAR-124. Spectrele se obțin pe înregistrator.

Semnificația celorlalte simboluri a fost prezentată în secțiunea precedentă.

În cazul utilizării monocromatorului Jarrell-Ash, se obține spectrul în funcție de lungimea de undă. Rezoluția este de $8 \text{ \AA} / 1 \text{ mm}$ fantă.

Monajul „clasic” poate fi modificat utilizând monocromatorul GDM-1000 și amplificatorul sensibil la fază livrat o dată cu el.

Sistemul criogenic a fost descris anterior.

IV-A-3-4. Măsurarea spectrelor de fluorescență, a spectrelor de excitație și a timpilor de viață în cazul excitării cu laser.

Pentru obținerea spectrelor de fluorescență și a timpilor de viață, au fost folosite ca surse de excitație laser: armonica a II a și a IV-a laserului YAG:Nd și laserul cu colorant acordabil; pentru obținerea spectrelor de excitație s-a folosit laserul cu colorant acordabil.

Cu ajutorul sistemului prezentat în Fig. IV-3 au fost măsurate spectrele de fluorescență, de excitație și timpii de viață pentru o serie de nivele metastabile. În Fig. IV-3 este prezentat sistemul în cazul utilizării laserului cu colorant acordabil Quantel TDL IV. Din punct de

vedere al parametrilor ce pot fi variați, acesta este un sistem „tridimensional”. Acești parametri sunt:

- lungimea de undă (energia) fluorescenței cu ajutorul monocromatorului GDM-1000;
- lungimea de undă a laserului colorant;
- poziția porții Boxcar-ului în raport cu semnalul laser.

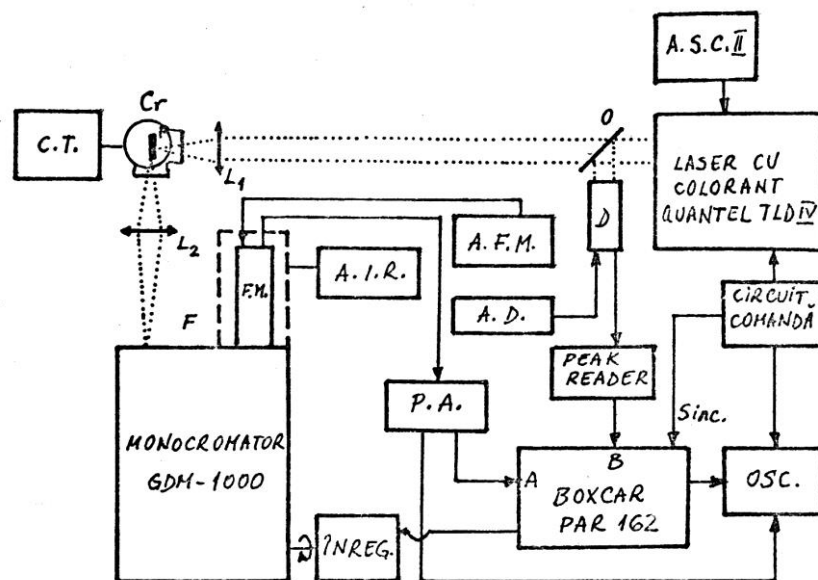


Fig. IV-3. Montajul utilizat pentru determinarea spectrelor de fluorescență, excitație și a timpilor de viață în cazul excitației cu laser.

Astfel, dacă variem lungimea de undă (energia) fluorescenței, obținem spectrul de fluorescență; dacă variem lungimea de undă a laserului cu colorant, obținem spectrul de excitație; variind numai poziția porții Boxcar-ului față de semnalul laser, obținem forma curbei de dezexcitare a fluorescenței.

În montajul din Fig. IV-3 lentila L_1 focalizează lumina laserului pe proba P iar lentila L_2 focalizează lumina de fluorescență pe fanta de intrare a monocromatorului. Filtrul F blochează pătrunderea luminii de excitație în monocromator.

Pe osciloscop (OSC.) se vizualizează simultan semnalul de „decay” al fluorescenței și semnalul de poartă de la Boxcar (lățimea și poziția porții). Circuitul de comandă sincronizează laserul de pompaj, Boxcar-ul și osciloscopul. Semnalul de la fotomultiplicator (F.M.) este preamplificat de preamplificatorul P.A. și aplicat canalului A al Boxcar-ului. Pentru reducerea zgomotului datorat fluctuațiilor de putere ale laserului cu colorant este folosit „peak reader”-ul care are funcția de a păstra semnalul de referință proporțional cu semnalul laser, cules cu o oglindă semitransparentă, de detectorul D. Acest semnal de

referință este aplicat canalului B al Boxcar-ului. Lucrând cu Boxcar-ul în modul A/B sau log(A/B), se reduce zgomotul datorat fluctuațiilor laserului de pompaj.

Modulul A.S.C II comandă lungimea de undă a laserului cu colorant acordabil Quantel TDL IV.

În cazul utilizării laserului cu colorant acordabil Quantel TDL IV, frecvența de repetiție este de 10 Hz iar lungimea pulsului 10 ns. Armonica a IV-a a laserului YAG:Nd (266 nm) s-a obținut de la laserul cu YAG:Nd care pompează laserul Quantel TDL IV.

Armonica a II-a a laserului YAG:Nd (532 nm) s-a obținut de la laserul Quanta Ray, model DVR-2. Pentru acesta, frecvența de repetiție este 20 Hz iar lungimea impulsului ~10 ns.

Ca Boxcar s-a utilizat PARC-162 echipat cu modulele PARC-165 (canalul A) și PARC-164 (canalul B).

Montajul permite trasarea spectrelor de fluorescență la diferite intervale de timp după pulsul laser.

Rezoluția temporală a montajului prezentat este de 10 ns.

În cazul studierii curbelor de dezexcitare a fluorescenței, montajul poate funcționa on-line cu calculatorul HP 98365A prin intermediul Multiprogramer-ului HP 6940B. Curbele de dezexcitare a fluorescenței sunt analizate pe calculator.

IV-A-3-5. Determinarea timpului de viață al nivelului ${}^4I_{13/2}$ cu pompaj cu laserul cu Argon

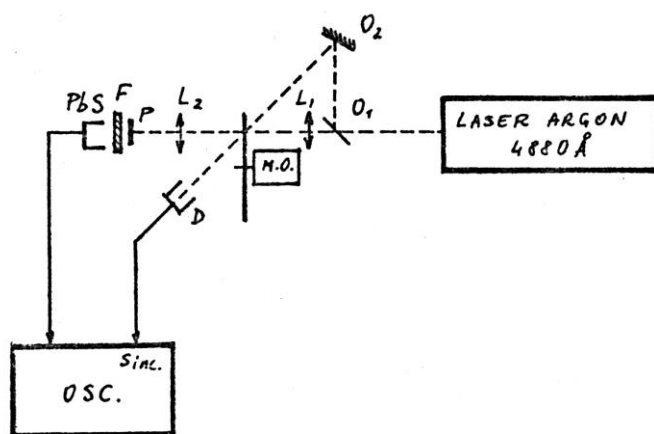


Fig. IV-4. Montajul pentru determinarea timpului de viață al nivelului ${}^4I_{13/2}$ utilizând laserul cu argon.

Timpul de viață al nivelului ${}^4I_{13/2}$ a fost determinat, în timpul stagiului de lucru al autorului în cadrul laboratorului de Oscilații din IOFAN-Moscova, cu ajutorul montajului prezentat în Fig. IV-4.

Radiația produsă de laserul cu argon (putere $0,5 \div 1$ W) cu lungimea de undă 4880 Å este modulată cu ajutorul unui modulator optic M.O. și cade pe proba P. Lumina de fluorescență trece prin filtrul F (o placă de siliciu) și cade pe fotodetectorul cu PbS. Semnalul de la acest detector este aplicat unui osciloscop pe care se vizualizează semnalul de „decay”. O parte din fasciculul laser este deviat cu oglinda semitransparentă O_1 (o plăcuță de sticlă), reflectat de oglinda O_2 , trecut prin modulatorul M.O. și aplicat unei fotodiode D. Acest semnal folosește drept semnal de sincronizare pentru osciloscop. Lentila L_1 focalizează fasciculul laser în planul modulatorului optic, îmbunătățind în acest fel frontul semnalului de excitare (deci rezoluția temporală). Lentila L_2 , identică cu L_1 , reface paralel fasciculul laser. Rezoluția acestui sistem este de circa 100 μ s, suficientă pentru măsurarea timpului de viață al nivelului ${}^4I_{13/2}$.

IV-B. Metode de calcul

Pentru interpretarea rezultatelor obținute au fost elaborate o serie de programe de calcul în limbaj BASIC pentru calculatorul HP 9835A.

IV-B-1. Calculul funcțiilor proprii de ion liber

În Hamiltonianul de ion liber au fost incluse: interacția electrostatică scrisă cu operatori tensoriali (Racah [41]), relația (II-7), interacția spin-orbită – relația (II-10) și interacția de configurație – relația (II-13). Au fost astfel introduși șapte parametri: E^1 , E^2 , E^3 , ξ , α , β , γ . Programul este prezentat în Anexa I.

IV-B-2. Calculul funcțiilor proprii de câmp cristalin

Elementele de matrice ale operatorului de câmp cristalin H_{cr} între stări $|f^{11}[\tau SL]J\rangle$ au fost calculate cu relația (II-19). Pentru aceasta, în prealabil au fost calculați coeficienții $\beta_k([\tau SL]J)$ care conțin dependența de ion liber prin funcțiile proprii de ion liber în cuplaj intermediar, conform relației (II-18). În aceste calcule, s-a presupus că interacția de câmp cristalin este mică în raport cu interacția de ion liber, neglijând efectul de amestec al nivelelor J de către câmpul cristalin, deplin justificat pentru ionul Er^{3+} . Programul are următoarele părți:

- generarea funcțiilor proprii de ion liber (prezentată în secțiunea IV-B-1),
- calculul coeficienților $\beta_k([\tau SL]J)$ și afișarea lor,

- calculul funcțiilor proprii și a valorilor proprii de câmp cristalin și afișarea lor.

Programul apelează la subrutine pentru diagonalizarea matricilor și calculul simbolurilor 3-j și 6-j.

În Anexa II prezentăm numai partea de calcul de câmp cristalin propriuzisă.

IV-B-3. Calculul elementelor de matrice reduse în cuplaj intermediar $|\langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle|^2$

Aceste elemente de matrice sunt utilizate în cadrul metodei Judd-Ofelt pentru calculul probabilităților de tranziție. Elementele de matrice sunt calculate cu relația [74]:

$$\begin{aligned} \langle [\tau SL]J \| U^{(\lambda)} \| [\tau' S' L'] J' \rangle &= \sum_{S,L,S',L'} \delta_{SS'} (-1)^{J+L'+S+L} \text{Co}(\tau SLJ) \text{Co}(\tau' S' L' J') \\ &\times \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \left\{ \begin{matrix} J & J' & \lambda \\ L' & L & S \end{matrix} \right\} \langle \tau SL \| U^{(\lambda)} \| \tau' S' L' \rangle \end{aligned} \quad (\text{IV-B-1})$$

unde $\lambda = 2, 4, 6$, $\text{Co}(\tau SLJ)$ sunt coeficienții componentelor LS pentru funcțiile proprii de ion liber în cuplaj intermediar iar elementele de matrice dublu reduse ale operatorilor tensoriali $U^{(\lambda)}$ sunt luate din cartea lui Nielson și Koster [46]. Acest program folosește coeficienții $\text{Co}(\tau SLJ)$ generați conform secțiunii IV-B-1. Programul calculează $|\langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle|^2$ pentru $\lambda = 2, 4, 6$ pentru tranziții între stările notate prin Nr. 1 și Nr. 2, indicele stării inițiale și, respectiv, finale. Numerotarea stărilor este conform Tabelului V-24.

Programul cuprinde următoarele părți:

- generarea funcțiilor proprii de ion liber (cf. IV-B-1),
- identificarea funcțiilor proprii de ion liber (adică a componentelor $\text{Co}(i)$ funcție de Nr. 1 și Nr. 2),
- subrutina 6-j,
- partea de calcul propriuzisă,
- afișarea rezultatelor.

Elementele de matrice dublu reduse $\langle \tau SL \| U^{(\lambda)} \| \tau' S' L' \rangle$ sunt introduse în program folosind o notație matricială cu șase indici pretabilă pentru calcule.

Programul este prezentat în Anexa III.

IV-B-4. Rezolvarea ecuațiilor de rată pentru cinetica nivelelor metastabile și simularea emisiei laser

Datorită relaxărilor încrucișate prezente în cazul concentrației mari de Er^{3+} în YAG și a nivelelor mari de pompaj, ecuațiile de rată ce descriu cinetica nivelelor metastabile sunt ecuații diferențiale de ordinul I nelinare. Rezolvarea lor a fost efectuată numeric cu metoda

Runge-Kutta de ordinul IV. Rezultatele se obțin numeric sau grafic. Se obține astfel graficul populațiilor nivelelor implicate și al densității fluxului de fotoni din cavitate (în cazul emisiei laser) funcție de timp. Programul conține o parte de calcul în timpul căreia sunt calculate și acumulate soluțiile ecuațiilor sub forma $N_i(t_j)$ – populațiile nivelelor la diferite momente de timp și o parte de afișare (numerică sau grafică). Programul conține subrutine pentru reprezentarea grafică pe un înregistrator X-Y prin intermediul interfeței analog-digitale HP 6940B.

Programul este prezentat în Anexa IV.

CAPITOLUL V

REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETAREA LOR

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute utilizând metodele experimentale și de calcul prezentate în capitolul anterior. Rezultatele obținute pot fi împărțite în trei părți:

Partea I conține rezultatele obținute în studiul ionilor Er^{3+} în YAG pentru concentrații relativ mici de activatori excitați, când se poate neglija interacția între ionii Er^{3+} . Aceste rezultate se referă deci la ionul Er^{3+} izolat.

Partea a II-a conține rezultatele privind cinetica nivelelor metastabile ale Er^{3+} în YAG la concentrații mari de activatori în stare excitată, când devin importante fenomenele cooperative $Er^{3+} - Er^{3+}$. În această situație, nivelele metastabile nu mai pot fi tratate individual, având loc transfer de excitație între ele. Din analiza curbelor de extincție a luminescenței se obțin constantele a trei procese de relaxare încrucișată. Este pusă în evidență luminescența anti-Stokes a unor nivele situate în violet și sunt discutate posibilitățile de excitare a lor.

În final, în partea a III-a, informațiile despre cinetica nivelelor Er^{3+} în YAG sunt utilizate pentru precizarea funcționării în regim laser și determinarea regimului optim de exploatare.

Partea I. Spectre de absorbție și fluorescență

V-1. Spectrele de absorbție și fluorescență ale Er^{3+} în YAG. Obținerea schemei de nivele.

V-2. Calculul probabilităților de tranziție de dipol magnetic între nivelele Er^{3+} în YAG

V-3. Calculul probabilităților de tranziție de dipol electric. Modificarea analizei Judd-

Ofelt în cazul ionului Er^{3+} în YAG

Partea a II-a. Procese dinamice

V-4. Cinetica nivelelor metastabile ale ionului Er^{3+} în YAG

V-5. Luminescența anti-Stokes a nivelelor ${}^2\text{P}_{3/2}$ și $({}^4\text{F}, {}^2\text{G1})_{9/2}$

Partea a III-a. Procese laser

V-6. Procese de generare pentru laserul YAG:Er

V-1. Spectrele de absorbție și fluorescență ale Er^{3+} în YAG. Obținerea schemei de nivele

Deși proprietățile spectroscopice ale ionului Er^{3+} în YAG au fost investigate de mult timp [15, 16], rezultatele sunt incomplete și, în anumite privințe, contradictorii. În cadrul acestei secțiuni sunt prezentate nivelele energetice obținute pentru ionul Er^{3+} în YAG (concentrație 3%). Nivelele energetice ale ionului Er^{3+} au fost publicate de autor [75]. În cadrul acestei secțiuni, sunt prezentate măsurători mai precise asupra unora dintre nivele.

Spectrele de absorbție ale ionului Er^{3+} în YAG au fost trasate la 300K și la 77K. Se remarcă faptul că la 77K, întrucât sunt populate primele patru subnivele Stark ale nivelului fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$, fiecare linie apare de patru ori în spectrele de absorbție.

Au fost trasate spectrele de fluorescență pentru următoarele tranziții: ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (verde), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (IR), ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (roșu), ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (IR), și ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (IR). Dintre acestea, cele referitoare la tranziția ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ au fost publicate în lucrarea [75] iar restul sunt comunicate pentru prima dată în cadrul acestei teze.

Spectrele de fluorescență nu a fost corectate pentru responsivitatea spectrală.

Opt nivele (${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^2\text{P}_{3/2}$ și $({}^4\text{F}, {}^2\text{G1})_{9/2}$) au fost observate atât în absorbție cât și în fluorescență. Diferențele între pozițiile nivelelor determinate prin absorbție și prin fluorescență sunt sub 2 cm^{-1} .

În continuare, prezentăm spectrele de absorbție și fluorescență pentru diferitele tranziții observate, precum și schemele de nivele corespunzătoare pentru fiecare din aceste tranziții pentru ionul Er^{3+} în YAG (3%).

V-1-1. Nivelele ${}^4\text{I}_{15/2}$ și ${}^4\text{S}_{3/2}$

În Fig. V-1 prezentăm spectrul de absorbție la 77K corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$. Spectrul a fost trasat cu ajutorul spectrofotometrului Cary 17. Am ales această tranziție pentru că fixează poziția celor două componente (subnivelele Stark) ale nivelului ${}^4S_{3/2}$. Cunoașterea acestora permite determinarea subnivelelor Stark ale nivelului fundamental ${}^4I_{15/2}$ care, apoi, servesc la determinarea pozițiilor celorlalte linii. În Tabelul V-1 sunt prezentate liniile de absorbție observate împreună cu tranzițiile corespunzătoare între subnivelele Stark ale nivelelor ${}^4S_{3/2}$ și ${}^4I_{15/2}$.

Tabelul V-1. Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea liniilor
5415,9	<u>18464</u>	$Z_1 \rightarrow E_2$
5422,7	18441	$Z_2 \rightarrow E_2$
5435,2	<u>18399</u>	$Z_1 \rightarrow E_1$
5439,3	18385	$Z_4 \rightarrow E_2$
5441,5	18377	$Z_2 \rightarrow E_1$
5452,8	18339	$Z_3 \rightarrow E_1$
5458,5	18320	$Z_4 \rightarrow E_1$

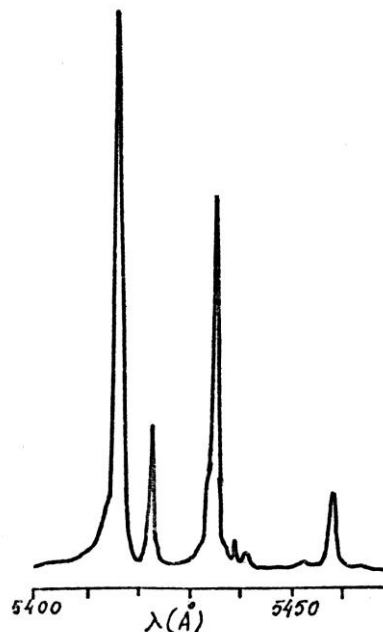


Fig. V-1. Spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ la 77K.

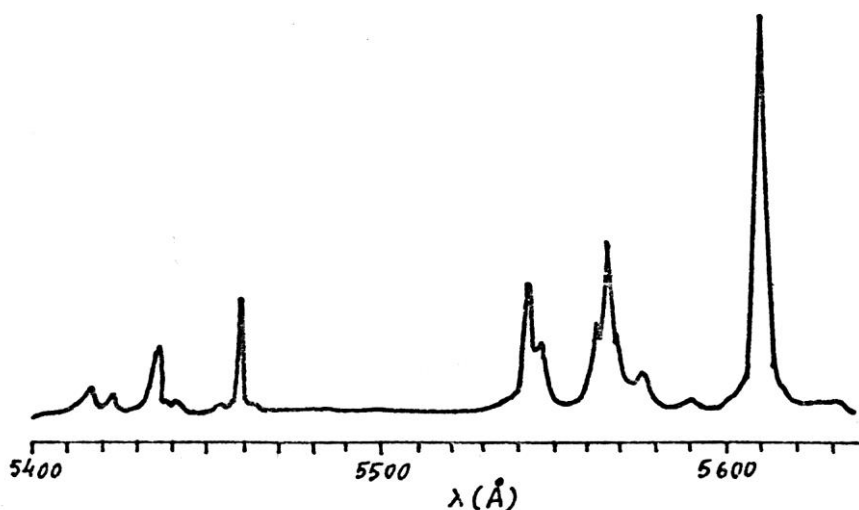


Fig. V-2. Spectrul de fluorescență corespunzător tranziției ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ la 77K (YAG:Er 3%).

În Fig. V-2 este prezentat spectrul de fluorescență, trasat la 77K, pentru tranziția ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Tabelul V-2 cuprinde liniile observate în fluorescență. Spectrul de fluorescență a fost

trasat cu montajul „clasic” din Fig. IV-2.

Din aceste spectre au fost fixate pozițiile subnivelelor Stark ale multipletului fundamental ${}^4I_{15/2}$ și ale nivelului ${}^4S_{3/2}$. În Tabele, pozițiile subnivelelor Stark sunt subliniate.

Tabelul V-2. Tranziția ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (77K)

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea liniilor
5415,7	<u>18465</u>	E ₂ → Z ₁
5422,4	18442	E ₂ → Z ₂
5433,0	18406	E ₂ → Z ₃
5435,1	<u>18399</u>	E ₁ → Z ₁
5441,6	18377	E ₁ → Z ₂
5435,2	18338	E ₁ → Z ₃
5458,2	18321	E ₁ → Z ₄
5540,8	18048	E ₂ → Z ₅
5544,5	18036	E ₂ → Z ₆
5560,8	17983	E ₁ → Z ₅
5565,8	17967	E ₁ → Z ₆
5574,4	17939	E ₂ → Z ₇
5589,4	17891	E ₂ → Z ₈
5609,8	17826	E ₁ → Z ₈

V-1-2. Nivelul ${}^4I_{13/2}$

Pozițiile subnivelelor Stark ale nivelului ${}^4I_{13/2}$ pot fi determinate atât din spectrul de absorbție ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, cât și din spectrul de fluorescență ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

În Fig. V-3 prezentăm spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (trasat cu Cary 17) iar în Tabelul V-3 sunt trecute liniile observate.

Fig. V-4 cuprinde spectrul de fluorescență ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (trasat cu montajul din Fig. III-2) iar Tabelul V-4 cuprinde liniile observate și tranzițiile identificate.

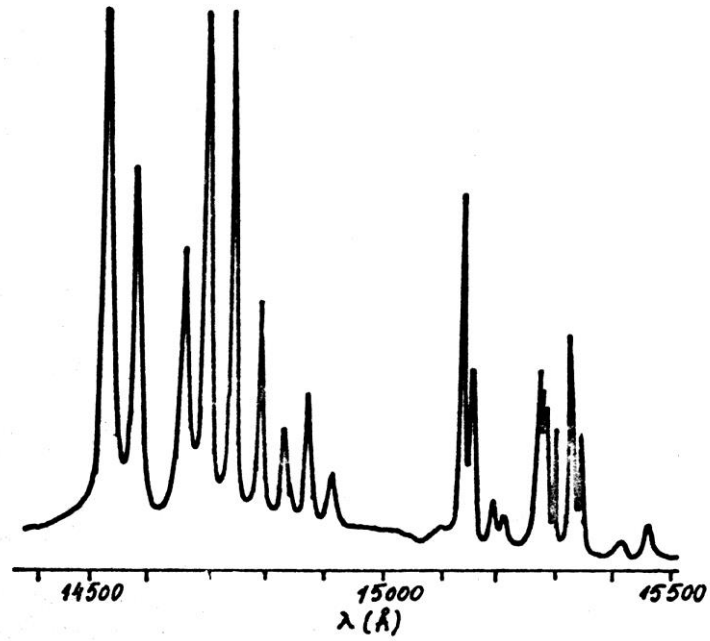


Fig. V-3. Spectrul de absorbție pentru tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, 77K (YAG:Er 3%)

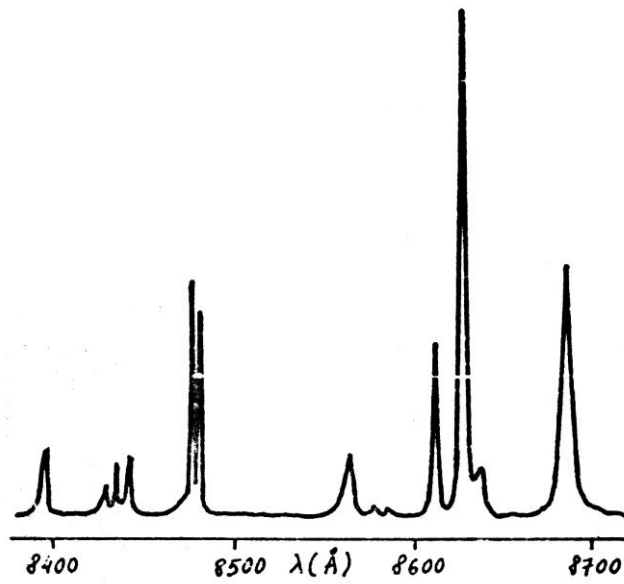


Fig. V-4. Spectrul de fluorescență al tranziției ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, 77K (YAG:Er 3%)

Tabelul V-3.

Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea liniilor
14525,7	<u>6884</u>	Z ₁ → Y ₇
14572,7	6862	Z ₂ → Y ₇
14655,6	<u>6823</u>	Z ₁ → Y ₆ ; Z ₃ → Y ₇
14695,7	<u>6805</u>	Z ₁ → Y ₅ ; Z ₄ → Y ₇
14742,8	<u>6783</u>	Z ₁ → Y ₄ ; Z ₂ → Y ₆
14786,7	6763	Z ₂ → Y ₄ ; Z ₃ → Y ₆
14827,7	6744	Z ₃ → Y ₅ ; Z ₄ → Y ₆
1469,6	6725	Z ₃ → Y ₄ ; Z ₄ → Y ₅
14911,7	6706	Z ₄ → Y ₄
15104,2	6621	-
15139,7	<u>6605</u>	Z ₁ → Y ₃
15155,2	<u>6598</u>	Z ₁ → Y ₂
15190,7	6583	Z ₂ → Y ₃
15214,2	6573	Z ₂ → Y ₂
15230,2	6566	-
15269,2	<u>6549</u>	Z ₁ → Y ₁ ; Z ₃ → Y ₃
15296,2	6538	Z ₃ → Y ₂
15322,2	6527	Z ₄ → Y ₃ ; Z ₂ → Y ₁
15339,2	6519	Z ₄ → Y ₂
15413,2	6488	Z ₃ → Y ₁
15456,2	6470	Z ₄ → Y ₁

Tabelul V-4

Tranziția ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea liniilor
8392,1	<u>11916</u>	E ₁ → Y ₁
8427,4	11866	E ₁ → Y ₂
8432,4	11859	E ₁ → Y ₃
8438,8	<u>11850</u>	E ₂ → Y ₁
8473,9	11801	E ₂ → Y ₂
8478,9	11794	E ₂ → Y ₃
8562,4	11679	E ₁ → Y ₄
8577,8	11658	E ₁ → Y ₅
8585,9	11647	E ₁ → Y ₆
8611,0	11613	E ₂ → Y ₄
8624,4	11595	E ₂ → Y ₅
8635,6	11580	E ₁ → Y ₇
8683,6	11516	E ₂ → Y ₇

V-1-3. Nivelul ${}^4I_{11/2}$

Nivelul ${}^4I_{11/2}$ cuprinde șase subnivele Stark. Fig. V-5 prezintă spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Liniile observate sunt prezentate în Tabelul V-5. Spectrul a fost trasat cu spectrofotometrul Cary 17. Sunt identificate toate cele șase subnivele Stark.

Spectrul de fluorescență corespunzător tranziției ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ a fost trasat cu montajul din Fig. IV-4 și este prezentat în Fig. V-6. Tabelul V-6 cuprinde tranzițiile identificate în spectru.

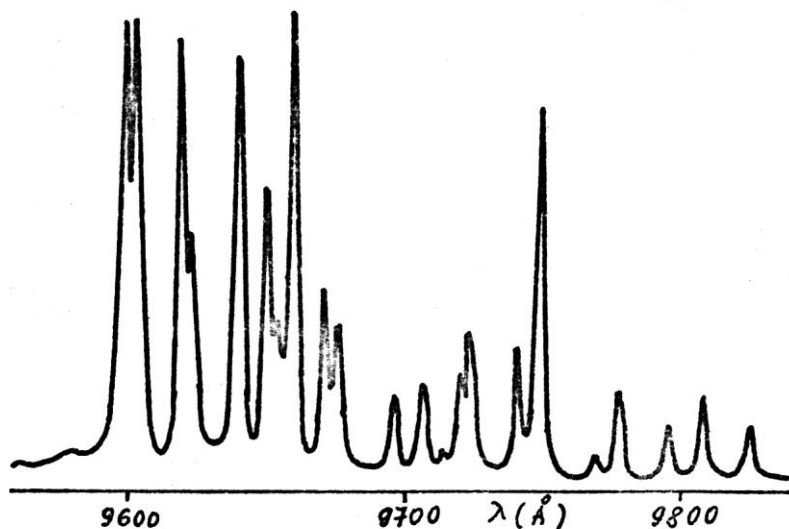


Fig. V-5. Spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, 77K (YAG:Er 3%)

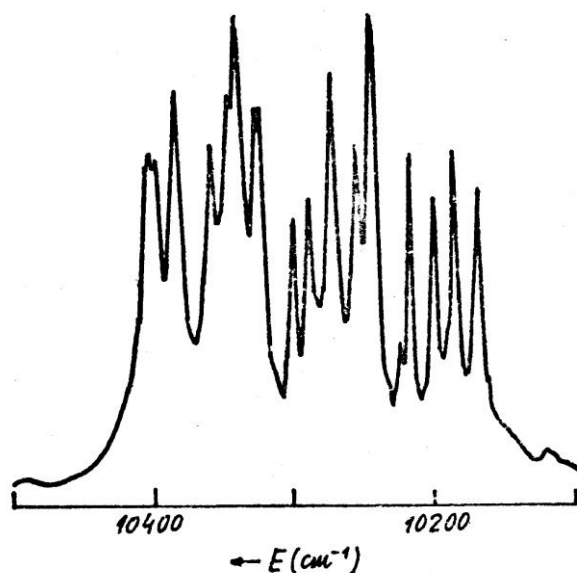


Fig. V-6. Spectrul de fluorescență corespunzător tranziției ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, 77K (YAG:Er 3%)

V-1-4. Nivelul ${}^4I_{9/2}$

Fig. V-7a prezintă spectrul tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ trasat cu spectrofotometrul Cary 17 la 77K. Liniile sunt suprapuse în jurul lungimii de undă 7880 cm^{-1} , deoarece rezoluția spectrofotometrului Cary 17 este de $\sim 3 \text{ Å}$ în acest domeniu. Din acest motiv, în Fig. V-7b prezentăm spectrul de transmisie corespunzător acestei tranziții, trasat cu montajul din Fig. IV-1. Tabelul V-7 cuprinde liniile identificate pentru tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

Tabelul V-5

Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea liniilor
9598,5	<u>10418</u>	Z ₁ → A ₆
9603,0	<u>10413</u>	Z ₁ → A ₅
9618,5	10397	Z ₂ → A ₆
9623,0	10392	Z ₂ → A ₅
9630,5	10384	-
9640,0	<u>10373</u>	Z ₁ → A ₄
9650,0	<u>10363</u>	Z ₁ → A ₃
9654,0	10358	Z ₃ → A ₆
9660,0	10352	Z ₃ → A ₅ ; Z ₂ → A ₄
9670,5	10341	Z ₄ → A ₆ ; Z ₂ → A ₃
9675,5	10335	Z ₄ → A ₅
9697,0	10313	Z ₃ → A ₄
9707,0	10302	Z ₃ → A ₃
9713,5	10295	Z ₄ → A ₄
9721,0	<u>10287</u>	Z ₁ → A ₂
9724,0	10284	Z ₄ → A ₃
9741,5	10265	Z ₃ → A ₂
9749,0	<u>10258</u>	Z ₁ → A ₁
9770,0	10235	Z ₂ → A ₁
9778,0	10229	Z ₃ → A ₂
9796,0	10208	Z ₄ → A ₂
9808,0	10196	Z ₃ → A ₁
9825,5	10178	Z ₄ → A ₁

Tabelul V-6

Tranziția ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea liniilor
9650	<u>10363</u>	A ₃ → Z ₁
9670	10341	A ₃ → Z ₂
9706	10303	A ₃ → Z ₃
9721	<u>10287</u>	A ₂ → Z ₁
9724	10284	A ₃ → Z ₄
9742	10265	A ₂ → Z ₂
9748,5	<u>10258</u>	A ₁ → Z ₁
6769,5	10236	A ₁ → Z ₂
9778	10227	A ₂ → Z ₃
9796	10208	A ₂ → Z ₄
9806	10298	A ₁ → Z ₃
9824	10179	A ₁ → Z ₄
10053	9947	A ₃ → Z ₅
10067,5	9933	A ₃ → Z ₆
10131	9871	A ₂ → Z ₅
10145	9857	A ₂ → Z ₆
10160,5	9842	A ₁ → Z ₅
10166	9837	A ₃ → Z ₇
10175	9820	A ₁ → Z ₆
10214,5	9790	A ₃ → Z ₈
10245	9761	A ₂ → Z ₇
10275,5	9732	A ₁ → Z ₇
10294,5	9714	A ₂ → Z ₈
10325	9685	A ₃ → Z ₈

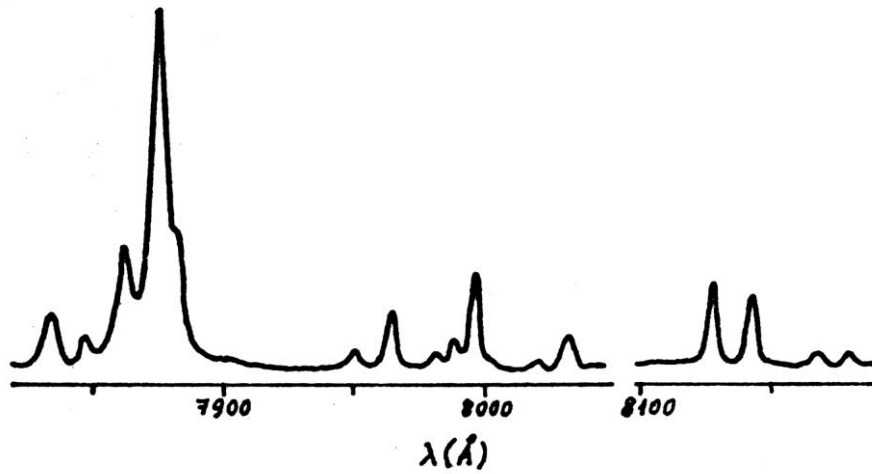


Fig. V-7a. Spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, 77K (YAG:Er 3%) trasat cu spectrofotometrul Cary 17.

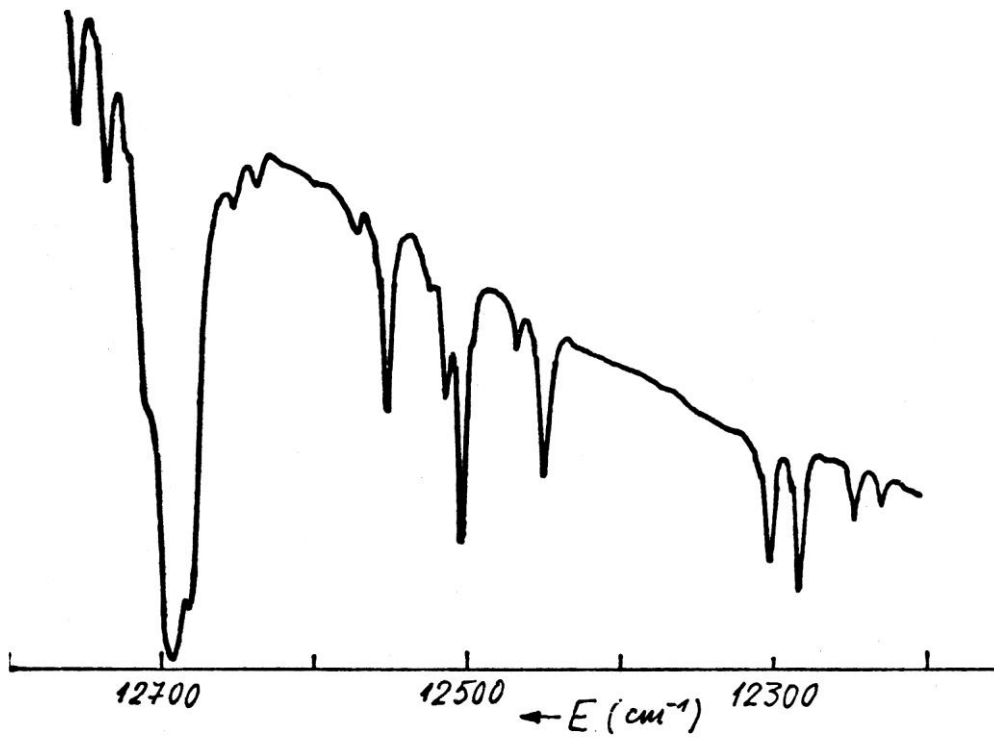


Fig. V-7b. Spectrul de transmisie corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, 300K (YAG:Er 3%) trasat cu montajul din Fig. IV-1.

Tabelul V-7

Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea liniilor
7834,8	<u>12764</u>	Z ₁ → B ₅
7847,8	12742	Z ₂ → B ₅
7862,3	<u>12719</u>	Z ₁ → B ₄
7876,3	12969	Z ₂ → B ₄
7883,8	12684	Z ₄ → B ₅
7900,8	12657	Z ₃ → B ₄
7950,8	<u>12577</u>	Z ₁ → B ₃
7964,3	12556	Z ₂ → B ₃
7982,3	<u>12528</u>	Z ₁ → B ₂
7989,8	12516	Z ₃ → B ₃
7996,8	12505	Z ₂ → B ₂
8020,8	12468	Z ₃ → B ₂
8032,8	12449	Z ₄ → B ₂
8084,8	12369	-
8127,3	<u>12304</u>	Z ₁ → B ₁
8141,8	12282	Z ₂ → B ₁
8167,8	12243	Z ₃ → B ₁
8179,8	12225	Z ₄ → B ₁

În Fig. 7c prezentăm spectrul de fluorescență al tranziției ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ trasat la 300K pentru o probă de YAG:Er (10 %). Spectrul a fost obținut cu montajul din Fig. IV-3. $\lambda_{exc} = 6475$ Å (Rh 640). Identificarea tranzițiilor este prezentată în Fig. V-7c. Liniile notate + aparțin tranziției ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

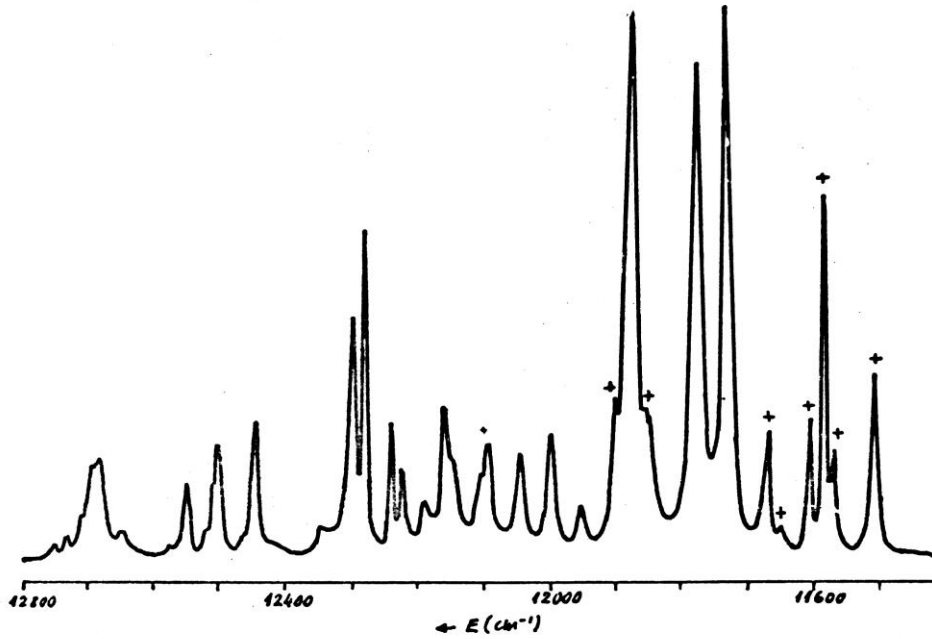


Fig. V-7c. Spectrul de fluorescență corespunzător tranziției ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, 300K. Liniile notate + aparțin tranziției ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

V-1-5. Nivelul ${}^4F_{9/2}$

Acest nivel a fost observat atât în absorbție (Fig. V-8) cât și în fluorescență (Fig. V-9). Tabelele V-8 și V-9 cuprind, respectiv, liniile observate în cele două spectre și tranzițiile identificate. Sunt observate toate cele cinci componente ale nivelului ${}^4F_{9/2}$. Spectrul de fluorescență a fost trasat cu montajul din Fig. IV-2.

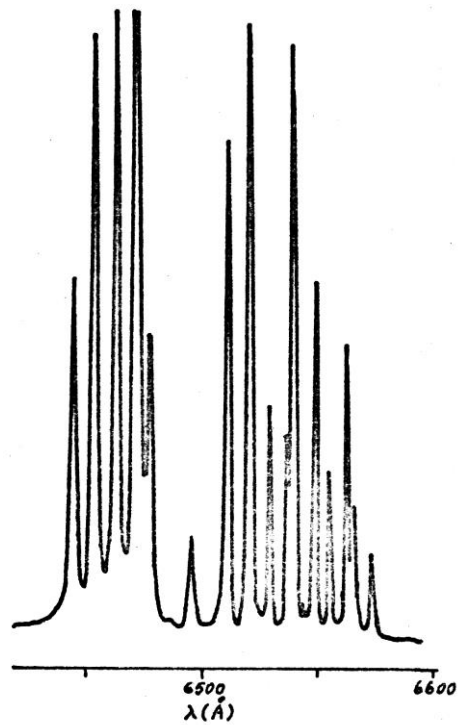


Fig. V-8. Spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, 77K (YAG:Er 3%)

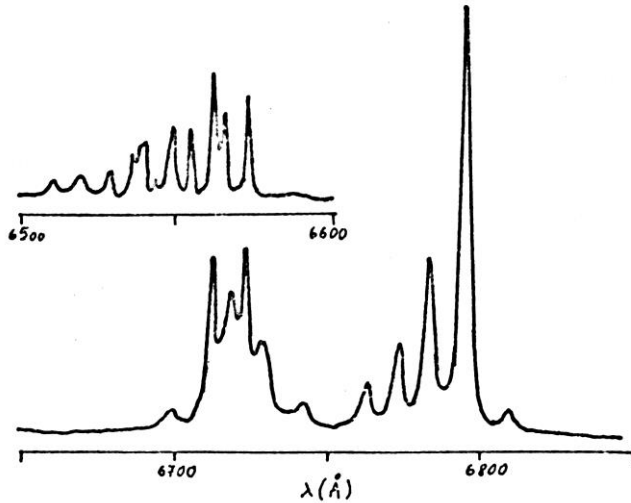


Fig. V-9. Spectrul de fluorescență al tranziției ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, 77K (YAG:Er 3%)

Tabelul V-8. Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$.

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea tranziției
6443,0	<u>15521</u>	$Z_1 \rightarrow D_5$
6452,0	15499	$Z_2 \rightarrow D_5$
6461,7	<u>15476</u>	$Z_1 \rightarrow D_4$
6471,0	15454	$Z_2 \rightarrow D_4$
6475,7	15442	$Z_4 \rightarrow D_5$
6486,5	15417	$Z_3 \rightarrow D_4$
6494,5	15398	$Z_4 \rightarrow D_4$
6510,2	<u>15361</u>	$Z_1 \rightarrow D_3$
6519,5	15339	$Z_2 \rightarrow D_3$
6524,0	15328	-
6528,7	<u>15317</u>	$Z_1 \rightarrow D_2$
6536,2	15292	$Z_3 \rightarrow D_3$
6539,2	<u>15292</u>	$Z_1 \rightarrow D_1; Z_2 \rightarrow D_2$
6543,8	15282	$Z_4 \rightarrow D_3$
6549,0	15270	$Z_2 \rightarrow D_1$
6555,0	15270	$Z_3 \rightarrow D_2$
6562,8	15237	$Z_4 \rightarrow D_2$
6565,6	15231	$Z_3 \rightarrow D_1$
6573,5	15213	$Z_4 \rightarrow D_1$

Tabelul V-9

Tranziția ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea tranziției
6509,6	<u>15362</u>	D ₃ → Z ₁
6519,8	15338	D ₃ → Z ₂
6528,7	<u>15317</u>	D ₂ → Z ₁
6535,9	15300	D ₃ → Z ₃
6539,4	<u>15292</u>	D ₁ → Z ₁ ; D ₂ → Z ₂
6549,2	15269	D ₁ → Z ₂
6554,4	15257	D ₂ → Z ₃
6562,5	15238	D ₂ → Z ₄
6565,6	15231	D ₁ → Z ₃
6573,3	15213	D ₁ → Z ₄
6698,4	14929	D ₃ → Z ₆
6711,9	14899	D ₂ → Z ₅
6718,2	14885	D ₂ → Z ₆
6723,1	14874	D ₁ → Z ₅
6728,6	14862	D ₁ → Z ₆
6741,3	14834	D ₃ → Z ₇
6762,2	17788	D ₂ → Z ₇
6772,8	14765	D ₁ → Z ₇
6782,9	14743	D ₂ → Z ₈
6794,4	14718	D ₁ → Z ₈

V-1-6. Nivelul ${}^2H_{11/2}$

În Fig. V-10 este prezentat spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ iar în Tabelul V-10 sunt prezentate și identificate liniile observate. Sunt puse în evidență toate componentele Stark.

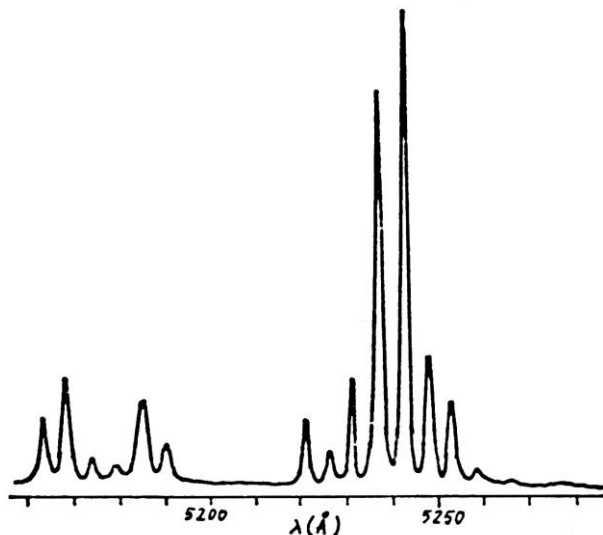


Fig. V-10. Spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, 77K (YAG:Er 3%)

Tabelul V-10. Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea tranziției
5163,7	<u>19366</u>	Z ₁ → F ₆
5168,5	<u>19348</u>	Z ₁ → F ₅
5169,6	19344	Z ₂ → F ₆
5174,4	19326	Z ₂ → F ₅
5178,9	<u>19309</u>	Z ₃ → F ₆ , Z ₁ → F ₄
5184,8	19287	Z ₄ → F ₆ , Z ₂ → F ₄ , Z ₃ → F ₅
5189,7	19269	Z ₄ → F ₅
5195,1	19249	Z ₃ → F ₄
5200,2	19230	Z ₄ → F ₄
5221,7	<u>19151</u>	Z ₁ → F ₃
5227,7	19129	Z ₂ → F ₃
5231,5	<u>19115</u>	Z ₁ → F ₂
5237,8	<u>19092</u>	Z ₁ → F ₁ , Z ₃ → F ₃ , Z ₂ → F ₂
5243,6	19071	Z ₂ → F ₁ , Z ₄ → F ₃
5248,0	19055	Z ₃ → F ₂
5253,2	19036	Z ₄ → F ₂
5254,5	19032	Z ₃ → F ₁
5259,6	19013	Z ₄ → F ₁

V-1-7. Nivelul ${}^4F_{7/2}$

Spectrul de absorbție (trasat cu Cary 17) corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ este prezentat în Fig. V-11. Tabelul V-11 cuprinde informațiile referitoare la identificarea liniilor. Sunt identificate toate cele patru subnivele Stark.

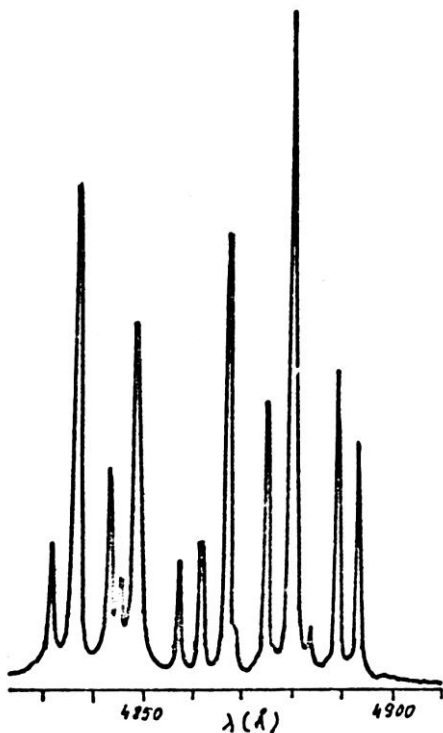


Fig. V-11. Spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, 77K. (YAG:Er 3%)

Tabelul V-11. Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea tranziției
4831,5	<u>20698</u>	$Z_1 \rightarrow G_4$
4836,6	20676	$Z_2 \rightarrow G_4$
4843,3	<u>20647</u>	$Z_1 \rightarrow G_3$
4845,5	20638	$Z_3 \rightarrow G_4$
4848,8	20624	$Z_2 \rightarrow G_3$
4849,8	20619	$Z_4 \rightarrow G_4$
4857,7	20586	$Z_3 \rightarrow G_3$
4861,8	<u>20569</u>	$Z_1 \rightarrow G_2; Z_4 \rightarrow G_3$
4868,8	20539	-
4875,1	<u>20512</u>	$Z_1 \rightarrow G_1$
4877,0	20504	$Z_3 \rightarrow G_2$

4880,3	20491	$Z_4 \rightarrow G_2; Z_2 \rightarrow G_1$
4883,8	20476	-
4889,4	20452	$Z_3 \rightarrow G_1$
4893,6	20435	$Z_4 \rightarrow G_1$

V-1-8. Nivelul ${}^4F_{5/2}$

Sunt observate toate cele trei subnivele Stark (Fig. V-12, Tabelul V-12). S-a folosit spectrofotometrul Cary 17.

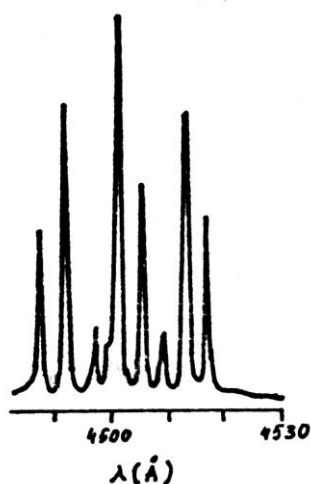


Fig. V-12. Spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$, 77K (YAG:Er 3%)

Tabelul V-12.

Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea tranziției
4487,4	<u>22285</u>	$Z_1 \rightarrow H_3$
4492,0	22262	$Z_2 \rightarrow H_3$
4497,0	<u>22237</u>	$Z_1 \rightarrow H_2$
4499,4	22225	$Z_3 \rightarrow H_3$
4501,0	<u>22217</u>	$Z_1 \rightarrow H_1; Z_2 \rightarrow H_2$
4503,1	22207	$Z_4 \rightarrow H_3$
4505,3	22196	$Z_2 \rightarrow H_1$
4509,1	22177	$Z_3 \rightarrow H_2$
4513,1	22158	$Z_3 \rightarrow H_1$
4516,9	22139	$Z_4 \rightarrow H_1$

V-1-9. Nivelul ${}^4F_{3/2}$

Liniile din spectrul tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ sunt foarte largi (Fig. V-12) din cauza apropierii nivelului ${}^4F_{5/2}$. Din această cauză au fost măsurate numai lungimile de undă corespunzătoare maximumurilor cele mai pronunțate. Aceste linii au fost atribuite tranzițiilor de pe componenta cea mai joasă a nivelului ${}^4I_{15/2}$. Energiile celor două subnivele Stark sunt trecute în Tabelul V-13.

Tabelul V-13

Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea tranziției
4418	<u>22659</u>	$Z_1 \rightarrow I_2$
4427	<u>22588</u>	$Z_1 \rightarrow I_1$

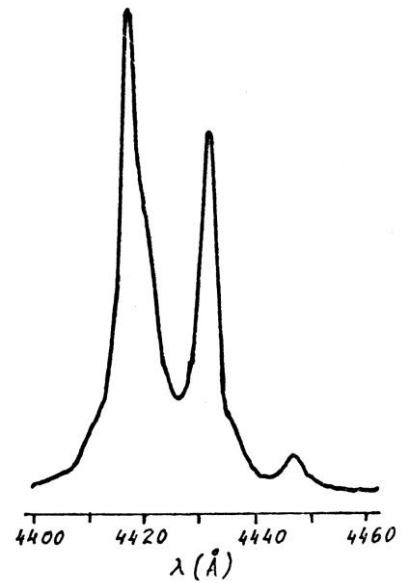


Fig. V-13. Spectrul de absorbție al tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, 77K (YAG:Er 3%)

V-1-10. Nivelul $({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$

Sunt identificate toate cele cinci subnivele Stark ale nivelului $({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$. Spectrul tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow ({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$ (trasat cu Cary 17) este prezentat în Fig. V-14, liniile observate și identificarea lor fiind date în Tabelul V-14.

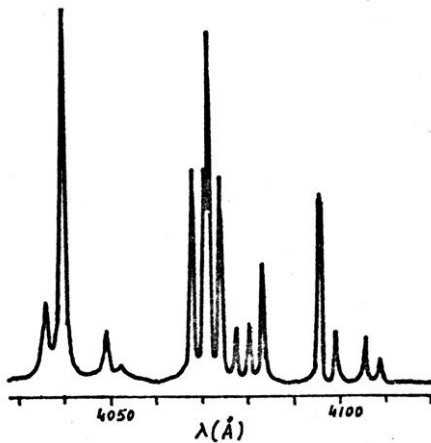


Fig. V-14. Spectrul de absorbție al tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow ({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$, 77K (YAG:Er 3%).

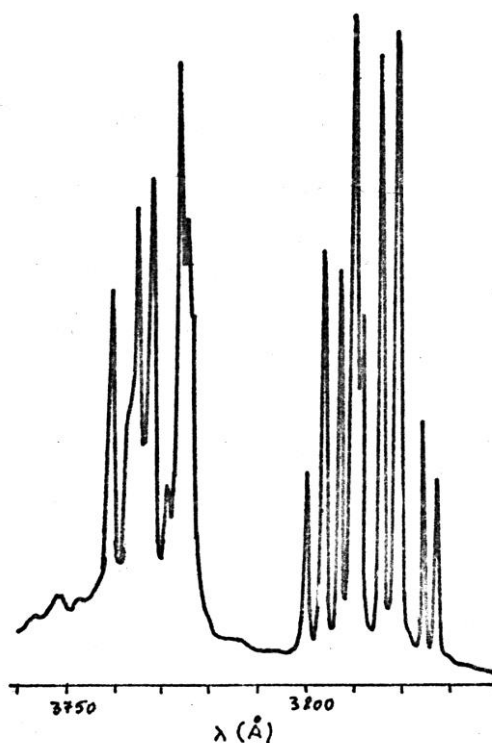
Tabelul V-14. Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow ({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea tranziției
4036,0	<u>24777</u>	Z ₁ → E ₅
4039,9	24753	Z ₂ → E ₂
4045,5	<u>24719</u>	Z ₁ → E ₄ ; Z ₃ → E ₅
4049,2	24696	Z ₂ → E ₂
4068,0	<u>24582</u>	Z ₁ → E ₃
4070,3	<u>24568</u>	Z ₁ → E ₂
4071,5	24561	Z ₂ → E ₃
4074,0	24546	Z ₂ → E ₂
4077,6	24524	Z ₃ → E ₃
4080,5	24507	Z ₃ → E ₂ ; Z ₄ → E ₃
4083,3	24490	Z ₄ → E ₂
4095,8	<u>24415</u>	Z ₁ → E ₁
4099,2	24395	Z ₂ → E ₁
4105,9	24355	Z ₃ → E ₁
4109,0	24337	Z ₄ → E ₁

V-1-11. Nivelul ${}^4G_{11/2}$

Poziția unuia din cele șase subnivele Stark e mai puțin sigură. Pentru identificarea acestuia am comparat cu poziția centrului de greutate al nivelului ${}^4G_{11/2}$ în YAlO₃ [76]. Centrele de greutate pentru nivelele ionului Er³⁺ în YAG și YAlO₃ sunt destul de apropiate astfel că putem considera, în primă aproximație, acolo unde sunt neclare pozițiile subnivelelor Stark în YAG, poziția centrului de greutate în YAlO₃, ca un criteriu. Spectrul de absorbție al tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ este prezentat în Fig. V-15. Liniile observate și identificarea lor sunt prezentate în Tabelul V-15.

Fig. V-15. Spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$. 77K (YAG:Er 3%)



V-1-12. Nivelul ${}^2P_{3/2}$

Sunt identificate ambele componente (Fig. V-16, Tabelul V-16)



Fig. V-16. Spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$, 77K (YAG:Er 3%)

Tabelul V-15

Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea tranziției
3758,9	<u>26604</u>	Z ₁ → L ₆
3762,3	26580	Z ₂ → L ₆
3763,3	<u>26572</u>	Z ₁ → L ₅
3764,3	<u>26565</u>	Z ₁ → L ₄
3766,3	26551	Z ₂ → L ₅

3767,6	26542	$Z_2 \rightarrow L_4; Z_3 \rightarrow L_6$
3770,8	26520	$Z_4 \rightarrow L_6$
3773,3	26502	$Z_3 \rightarrow L_4$
3775,0	26490	$Z_4 \rightarrow L_4$
3776,7	<u>26478</u>	$Z_1 \rightarrow L_3$
3779,3	26460	$Z_2 \rightarrow L_3$
3800,1	26315	$Z_1 \rightarrow L_2; Z_3 \rightarrow L_3$
3803,3	26293	$Z_2 \rightarrow L_2; Z_4 \rightarrow L_3$
3809,9	26247	$Z_3 \rightarrow L_3$
3811,5	26236	$Z_4 \rightarrow L_2$
3815,4	<u>26210</u>	$Z_1 \rightarrow L_1$
3818,9	26186	$Z_2 \rightarrow L_1$
3824,5	26147	$Z_3 \rightarrow L_1$
3827,3	26128	$Z_4 \rightarrow L_1$

Tabelul V-16

Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea tranziției
3165,2	<u>31594</u>	$Z_1 \rightarrow P_2$
3167,3	31573	$Z_2 \rightarrow P_2$
3171,3	31533	$Z_3 \rightarrow P_2$
3173,1	31515	$Z_4 \rightarrow P_4$
3177,4	<u>31472</u>	$Z_1 \rightarrow P_1$
3179,5	31452	$Z_2 \rightarrow P_1$
3185,3	31394	$Z_4 \rightarrow P_1$

V-1-13. Nivelul ${}^4G_{7/2}$

Sunt identificate toate cele patru componente (Fig. V-17), Tabelul V-17.

Tabelul V-17

Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea tranziției
2927,7	<u>34157</u>	Z ₁ → T ₄
2929,6	34134	Z ₂ → T ₄
2932,6	<u>34099</u>	Z ₂ → T ₄ ; Z ₁ → T ₃
2934,2	34081	Z ₄ → T ₄ ; Z ₂ → T ₃
2935,6	34065	-
2939,8	<u>34016</u>	Z ₁ → T ₂
2941,3	<u>33999</u>	Z ₁ → T ₁ ; Z ₂ → T ₂
2943,0	33979	Z ₂ → T ₁
2945,0	33956	Z ₃ → T ₂
2946,4	33940	Z ₃ → T ₁ ; Z ₄ → T ₂
2948,0	33921	Z ₄ → T ₄

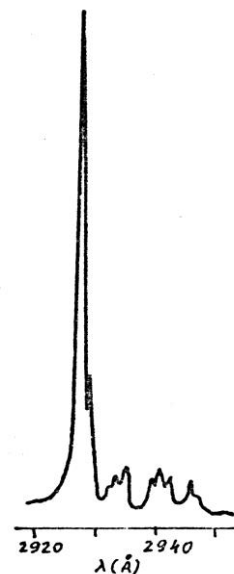


Fig. V-17. Spectrul de absorbție al tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$, 77k, (YAG:Er 3%)

V-1-14. Nivelul ${}^2D_{5/2}$

Sunt identificate toate cele trei componente (Fig. V-18, Tabelul V-18).

V-1-15. Nivelul (${}^2H_{2}, {}^2G_{1}$)_{9/2}

Sunt identificate clar patru componente (Fig. V-19, Tabelul V-19).

V-1-16. Nivelul ${}^4D_{5/2}$

Sunt identificate două componente (Fig. V-20, Tabelul V-20)

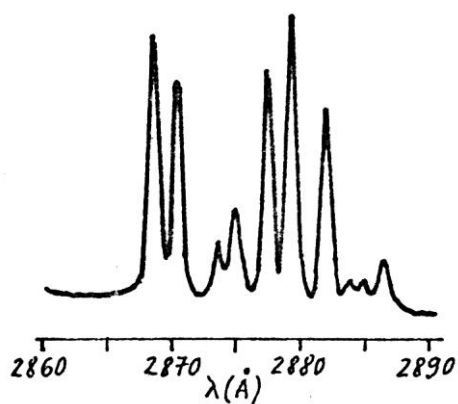


Fig. V-18. Spectrul tranziției de absorbție ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$, 77K (YAG:Er 3%)

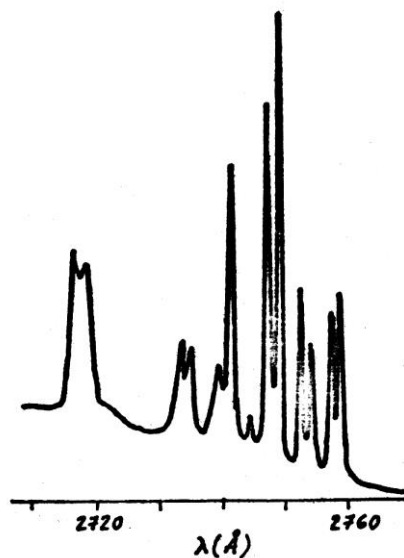


Fig. V-19. Spectrul tranziției de absorbție ${}^4I_{15/2} \rightarrow ({}^2H_2, {}^2G_1)_{9/2}$, 77K (YAG:Er 3%)

Tabelul V-18

Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea tranziției
2867,2	<u>34877</u>	Z ₁ → U ₃
2869,0	34855	Z ₂ → U ₃
2872,1	34818	ZE → U ₃
2873,7	34798	Z ₄ → U ₃
2876,1	<u>34769</u>	Z ₁ → U ₂
2877,9	34748	Z ₂ → U ₂
2878,6	<u>34739</u>	Z ₁ → U ₁
2880,5	34716	Z ₂ → U ₁
2882,6	34691	Z ₄ → U ₂
2883,6	34679	Z ₃ → U ₁
2885,1	34661	Z ₄ → U ₁

Tabelul V-19

Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow ({}^2H, {}^2G1)_{9/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea tranziției
2717,4	<u>36800</u>	Z ₁ → V ₅
2718,7	36782	-
2733,9	<u>36578</u>	Z ₁ → V ₄ ; Z ₂ → V ₅
2735,5	36556	Z ₂ → V ₄
2738,5	36516	Z ₃ → V ₄ ; Z ₄ → V ₅
2740,0	<u>36496</u>	Z ₁ → V ₃
2741,8	36472	Z ₂ → V ₃
2747,7	36394	-
2749,5	36270	-
2752,8	<u>36327</u>	Z ₁ → V ₁
2754,5	36304	Z ₂ → V ₁
2757,5	36265	Z ₃ → V ₁
2759,0	36245	Z ₄ → V ₁

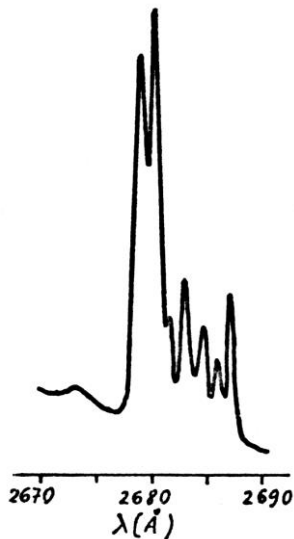


Fig. V-20. Spectrul de absorbție al tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4D_{5/2}$, 77K, (YAG:Er 3%)

Tabelul V-20.

Tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4D_{5/2}$

λ (Å)	E (cm ⁻¹)	Identificarea tranziției
2677,4	34350	-
2678,6	<u>37333</u>	Z ₁ → W ₃
2680,1	<u>37313</u>	Z ₁ → W ₂ ; Z ₂ → W ₃
2681,3	<u>37295</u>	Z ₁ → W ₁
2683,1	37270	Z ₂ → W ₁ ; Z ₃ → W ₃
2684,2	37255	Z ₄ → W ₃ ; Z ₃ → W ₂
2685,6	37236	Z ₃ → W ₁ ; Z ₄ → W ₂

Nivelele Stark obținute experimental sunt sumarizate în Tabelul V-21. Sunt calculate centrele de greutate experimentale iar nivelele sunt prezentate cu trei denumiri: denumirea spectroscopică, ținând seama de cuplajul intermediar (acolo unde nu predomină un termen, sunt utilizați doi termeni majoritari), denumirea empirică și numărul stării (cf. Tabelului V-22).

Schema de nivele prezentată aici concordă cu datele din literatură [6, 21, 77], fiind însă mai completă.

Tabelul V-21.

Nivelele energetice ale YAG:Er 3% la 77K

$[\tau SL]J$	Notația empirică	Numărul stării	Subnivelele Stark observate (cm^{-1})	Centrul de greutate
$^4I_{15/2}$	Z	40	0, 22, 60, 79, 416, 430, 526, 573	263,0
$^4I_{13/2}$	Y	37	6549, 6598, 6605, 6783, 6805, 6823, 6884	6721,0
$^4I_{11/2}$	A	34	10258, 10287, 10363, 10373, 10413, 10418	10352,0
$^4I_{9/2}$	B	29	12304, 12528, 12577, 12719, 12764	12578,4
$^4F_{9/2}$	D	28	15292, 15317, 15361, 15476, 15521	15393,4
$^4S_{3/2}$	E	8	18399, 18464	18431,5
$^2H_{11/2}$	F	33	19092, 19115, 19151, 19309, 19348, 19366	19230,2
$^4F_{7/2}$	G	22	20512, 20569, 20647, 20698	20606,5
$^4F_{5/2}$	H	15	22217, 22237, 22285	22246,3
$^4F_{3/2}$	I	7	22588, 22659	22623,5
$(^4F, ^2G1)_{9/2}$	K	27	24415, 24568, 24582, 24719, 24777	24612,2
$^4G_{11/2}$	L	32	26210, 26315, 26478, 26565, 26572, 26604	26457,3
$^2P_{3/2}$	P	6	31472, 31594	31533,0
$^4G_{7/2}$	T	20	33999, 34016, 34099, 34157	34067,8
$^2D_{5/2}$	U	13	34739, 34769, 34877	34795,0
$(^2H2, ^2G1)_{9/2}$	V	25	36327, 36496, 36578, 36800, ...	-
$^4D_{5/2}$	W	12	37295, 37313, 37333	37313,3

V-2. Calculul probabilităților de tranziție de dipol magnetic între nivelele Er³⁺ în YAG

Probabilitatea de tranziție de dipol magnetic între două nivele de ion liber se calculează cu relația (III-30). Regulele de selecție sunt: $\Delta L = \Delta S = 0$, $|\Delta J| \leq 1$. În relația (III-30) intră coeficienții $Co(\tau SLJ)$ pentru dezvoltarea unei stări de ion liber în cuplaj intermediar.

Compararea centrelor de greutate ale nivelelor ionului Er³⁺ în YAG, obținute experimental, cu centrele de greutate ale nivelelor ionului Er³⁺ în diferite cristale [64] a arătat că setul cel mai bun de parametri de ion liber este cel pentru Er³⁺ în YAlO₃ [76]. Din această cauză, funcțiile proprii de ion liber au fost obținute utilizând programul de calcul prezentat în secțiunea IV-B-1, folosind următorii parametri:

$$E^1 = 6786,3 \text{ cm}^{-1}, E^2 = 32,415 \text{ cm}^{-1}, E^3 = 643,27 \text{ cm}^{-1}, \xi = 2380,7 \text{ cm}^{-1}, \alpha = 21,721 \text{ cm}^{-1}, \beta = -683,27 \text{ cm}^{-1}, \gamma = 389,03 \text{ cm}^{-1}$$

Funcțiile de ion liber, împreună cu energiile de liber, sunt prezentate în Tabelul V-22. Numerotarea funcțiilor va fi păstrată neschimbată în cele ce urmează și servește pentru identificarea funcțiilor proprii. Se observă că, în general, pentru nivelele de energie joase, aproximația cuplajului Russell-Sounders este încă bună, pe când stările superioare sunt puternic amestecate.

Tabelul V-22. Funcțiile proprii și energiile de ion liber pentru Er³⁺ în YAG (termenii majoritari subliniați)

Nr.	SL	Co	Energia (cm ⁻¹)
J = 1/2			
1	⁴ D	<u>0,956872</u>	46639,2
	² P	0,290511	
2	⁴ D	-0,290511	33097,9
	² P	<u>0,956872</u>	
J = 3/2			
3	⁴ S	0,027004	54770,5
	⁴ D	0,459186	
	⁴ F	-0,119518	
	² P	0,154694	
	² D1	-0,255053	
	² D2	<u>0,827739</u>	

4	⁴ S	0,169018	42536,8
	⁴ D	0,394080	
	⁴ F	-0,111485	
	² P	<u>0,613655</u>	
	² D1	-0,434007	
	² D2	<u>-0,488642</u>	
5	⁴ S	-0,068221	41885,7
	⁴ D	<u>0,773657</u>	
	⁴ F	0,233297	
	² P	-0,240073	
	² D1	0,049654	
	² D2	-0,195405	
6	⁴ S	0,345757	31347,1
	⁴ D	-0,182617	
	⁴ F	0,497411	
	² P	<u>0,591883</u>	
	² D1	0,460502	
	² D2	0,193128	
7	⁴ S	-0,419376	22222,9
	⁴ D	-0,001729	
	⁴ F	<u>0,784113</u>	
	² P	-0,061741	
	² D1	-0,453294	
	² D2	-0,000277	
8	⁴ S	<u>0,818917</u>	18279,1
	⁴ D	0,044191	
	⁴ F	0,237926	
	² P	-0,433273	
	² D1	-0,287215	
	² D2	-0,024404	

Nr.	SL	Co	Energia (cm ⁻¹)
J = 5/2			
9	⁴ D	-0,042110	93455,2
	⁴ F	-0,009750	
	⁴ G	0,046782	
	² D1	-0,025583	
	² D2	-0,018722	
	² F1	<u>0,881014</u>	
	² F2	-0,467710	
10	⁴ D	-0,152314	62856,5
	⁴ F	-0,056368	
	⁴ G	0,184525	
	² D1	-0,062517	
	² D2	-0,345515	
	² F1	0,402542	
	² F2	<u>0,808854</u>	
11	⁴ D	<u>0,624875</u>	48592,2
	⁴ F	-0,064446	
	⁴ G	0,147888	
	² D1	0,067534	
	² D2	<u>0,681222</u>	
	² F1	0,187601	
	² F2	0,282292	
12	⁴ D	<u>0,663312</u>	38113,5
	⁴ F	-0,100521	
	⁴ G	-0,142694	
	² D1	<u>-0,529731</u>	
	² D2	-0,490744	
	² F1	-0,032267	
	² F2	-0,084059	
13	⁴ D	0,376874	34469,7
	⁴ F	0,373323	
	⁴ G	0,035547	

	² D1	0,752832	
	² D2	-0,386576	
	² F1	0,019230	
	² F2	-0,027640	
14	⁴ D	0,017851	33101,1
	⁴ F	0,029167	
	⁴ G	0,958538	
	² D1	-0,118307	
	² D2	-0,091082	
	² F1	-0,153321	
	² F2	-0,185027	
15	⁴ D	0,047143	21885,6
	⁴ F	<u>0,917741</u>	
	⁴ G	-0,038337	
	² D1	-0,359872	
	² D2	0,132813	
	² F1	0,040773	
	² F2	0,072451	
J = 7/2			
16	⁴ D	-0,067040	97097,0
	⁴ F	-0,000977	
	⁴ G	0,013466	
	² F1	<u>0,782853</u>	
	² F2	-0,603828	
	² G1	-0,082992	
	² G2	-0,104734	
17	⁴ D	-0,006251	64912,0
	⁴ F	-0,006939	
	⁴ G	0,039691	
	² F1	0,032175	
	² F2	-0,174246	
	² G1	0,629347	
	² G2	<u>0,755555</u>	

18	⁴ D	-0,186369	54930,2
	⁴ F	-0,099308	
	⁴ G	0,164068	
	² F1	0,581800	
	² F2	<u>0,755741</u>	
	² G1	0,134782	
	² G2	0,026172	
19	⁴ D	<u>0,977599</u>	38787,8
	⁴ F	-0,036061	
	⁴ G	0,099686	
	² F1	0,154078	
	² F2	0,090794	
	² G1	0,031483	
	² G2	-0,009326	
20	⁴ D	-0,038817	33706,4
	⁴ F	0,162159	
	⁴ G	<u>0,742091</u>	
	² F1	-0,045982	
	² F2	-0,035039	
	² G1	-0,517792	
	² G2	0,387361	
21	⁴ D	-0,058269	27653,8
	⁴ F	-0,205614	
	⁴ G	<u>0,640012</u>	
	² F1	-0,140583	
	² F2	-0,146519	
	² G1	<u>0,512528</u>	
	² G2	-0,49710	
22	⁴ D	0,011415	20248,0
	⁴ F	<u>0,959279</u>	
	⁴ G	0,032770	
	² F1	0,044692	
	² F2	0,054293	

	² G1	0,216990	
	² G2	-0,162943	
J = 9/2			
23	⁴ F	-0,026769	69087,1
	⁴ G	0,053608	
	⁴ I	0,003505	
	² G1	0,637127	
	² G2	<u>0,747828</u>	
	² H1	-0,158064	
	² H2	-0,078969	
24	⁴ F	-0,001110	47498,7
	⁴ G	-0,087013	
	⁴ I	-0,032114	
	² G1	0,087330	
	² G2	0,163103	
	² H1	<u>0,876817</u>	
	² H2	0,434003	
25	⁴ F	-0,189384	36241,8
	⁴ G	-0,357626	
	⁴ I	-0,197574	
	² G1	<u>0,482958</u>	
	² G2	-0,394854	
	² H1	-0,297433	
	² H2	<u>0,565311</u>	
26	⁴ F	-0,016637	27190,8
	⁴ G	<u>0,887669</u>	
	⁴ I	-0,228418	
	² G1	0,006055	
	² G2	-0,049283	
	² H1	-0,101408	
	² H2	0,383202	
27	⁴ F	<u>-0,497965</u>	24232,6
	⁴ G	0,254918	

	⁴ I	0,354793	
	² G1	0,433175	
	² G2	-0,392906	
	² H1	0,260224	
	² H2	-0,389150	
28	⁴ F	<u>0,751781</u>	15073,8
	⁴ G	0,092026	
	⁴ I	0,540697	
	² G1	0,279000	
	² G2	-0,211072	
	² H1	-0,011660	
	² H2	0,107123	
29	⁴ F	0,387292	12180,8
	⁴ G	0,015839	
	⁴ I	<u>-0,699654</u>	
	² G1	0,296100	
	² G2	-0,238508	
	² H1	0,199009	
	² H2	-0,419610	
J = 11/2			
30	⁴ G	-0,120599	50701,1
	⁴ I	0,010794	
	² H1	<u>0,744206</u>	
	² H2	0,317183	
	² I	-0,575233	
31	⁴ G	-0,113948	40712,7
	⁴ I	-0,032818	
	² H1	0,553248	
	² H2	0,134905	
	² I	<u>0,813423</u>	
32	⁴ G	<u>0,777522</u>	26199,0
	⁴ I	0,162567	
	² H1	0,325710	

	² H2	-0,512348	
	² I	-0,021081	
33	⁴ G	0,594844	18971,8
	⁴ I	-0,396742	
	² H1	-0,146555	
	² H2	<u>0,681442</u>	
	² I	0,053985	
34	⁴ G	0,118706	10074,1
	⁴ I	<u>0,902759</u>	
	² H1	-0,111847	
	² H2	0,392852	
	² I	0,063969	
J=13/2			
35	⁴ I	-0,058294	43425,0
	² I	<u>0,949401</u>	
	² K	-0,308608	
36	⁴ I	0,075580	32785,4
	² I	0,312444	
	² K	<u>0,946925</u>	
37	⁴ I	<u>0,995434</u>	6504,7
	² I	0,031896	
	² K	-0,089970	
J = 15/2			
38	⁴ I	-0,024290	47645,9
	² K	-0,238839	
	² L	<u>0,970755</u>	
39	⁴ I	0,170592	27506,2
	² K	<u>0,955809</u>	
	² L	0,239430	
40	⁴ I	<u>0,985042</u>	0
	² K	-0,171419	
	² L	-0,017527	

Tabelul V-23

Probabilitățile de tranziție de dipol magnetic, $A^{md}(J,J')$, pentru câteva tranziții (în s^{-1})

Referința →	[79]	[65]	[78]
Tranziția ↓			
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	4,25	2,6	-
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	10,13	5,9	10
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	11,84	8,4	13
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	58,86	37,6	65

Tabelul V-24

Parametrii B_q^k în cm^{-1} [56]

B_0^2	B_2^2	B_0^4	B_2^4	B_4^4	B_0^6	B_2^6	B_4^6	B_6^6
-312	219	2251	280	744	505	-212	927	-187

Tabelul V-25

Coeficienții $\beta_k([\tau SL]J)$ pentru Er^{3+} în YAG

Nivelul $[\tau SL]J$	β_2	β_4	β_6
${}^4I_{15/2}$	0,67958	0,69624	1,74019
${}^4I_{13/2}$	0,56768	0,46940	0,61183
${}^4I_{11/2}$	0,38999	0,17722	0,19505
${}^4I_{9/2}$	0,12972	0,27035	1,11755
${}^4F_{9/2}$	-0,41488	0,32661	-0,26183
${}^4S_{3/2}$	-0,27200	0	0
${}^2H_{11/2}$	0,10181	-0,35473	0,39573
${}^4F_{7/2}$	0,50433	-0,10727	0,40646
${}^4F_{5/2}$	-0,18046	0,09209	0
${}^4F_{3/2}$	-0,35473	0	0
$({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$	0,01957	0,24189	0,92640
${}^4G_{11/2}$	0,04112	-0,67688	0,28422
$({}^2H, {}^2G1)_{9/2}$	0,05223	-0,16193	-0,10132

Funcțiile de undă din Tabelul V-22 au fost utilizate pentru a calcula cu relația (III-20) probabilitățile de tranziție de dipol magnetic. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul V-23, comparativ cu datele din literatură. Vom vedea mai departe că este necesar să se calculeze probabilitățile de tranziție de dipol magnetic între componentele Stark ale nivelelor ${}^4I_{15/2}$ și ${}^4I_{13/2}$. Pentru aceasta, este necesar să se calculeze funcțiile proprii de câmp cristalin pentru aceste subnivele.

Simetria locală a ionului Er^{3+} fiind D_2 , sunt necesari 9 parametri B_q^k pentru scrierea interacției de câmp cristalin (relația (II-14)).

Metoda de calcul a elementelor de matrice de câmp cristalin a fost prezentată anterior (secțiunea IV-B-2). Pentru parametrii B_q^k s-au folosit datele din literatură [56] prezentate în Tabelul V-24.

Tabelul V-25 cuprinde mărimile $\beta_k([\tau SL]J)$ care conțin dependența de ion liber în elementele de matrice de câmp cristalin (relația (II-18)).

Probabilitățile de tranziție de dipol magnetic între diferitele subnivele de câmp cristalin ale nivelelor ${}^4I_{13/2}$ și ${}^4I_{15/2}$ au fost calculate cu ajutorul relației (III-32). $|J\mu\alpha\rangle$ și $|J\mu'\alpha'\rangle$ sunt stările de câmp cristalin din nivelele J și J' , respectiv. Aceste funcții sunt tabelate în Tabelele V-26 și V-27. Probabilitățile de tranziție de dipol magnetic între componentele de câmp cristalin ale nivelelor ${}^4I_{13/2}$ și ${}^4I_{15/2}$ sunt tabelate (Tabelul V-28).

Tabelul V-26

Funcțiile proprii de câmp cristalin ale nivelului ${}^4I_{15/2}$ (în ordinea descrescătoare a energiei).

	M_J							
	15/2	11/2	7/2	3/2	-1/2	-5/2	-9/2	-13/2
1	0,1451	0,4089	0,4877	0,3129	-0,1073	-0,4383	-0,4451	-0,2724
2	0,2057	0,3461	0,5601	0,0861	0,0499	0,2912	0,6024	0,2580
3	-0,2471	0,6574	-0,4457	0,3196	-0,1103	0,3062	-0,1760	0,2628
4	0,1749	-0,2220	0,3170	-0,1568	-0,1525	0,4840	-0,6040	0,4156
5	-0,0371	-0,4173	-0,0097	0,6829	-0,2342	-0,2745	0,1177	0,4626
6	0,0443	-0,0511	0,0061	0,2588	0,9414	0,0296	-0,1689	0,1125
7	-0,3470	0,1851	0,1062	-0,4682	0,0960	-0,5155	-0,0279	0,5823
8	0,8493	0,1434	-0,3713	-0,1240	-0,0145	-0,2304	0,0059	0,2272

Tabelul V-27

Funcțiile proprii de câmp cristalin ale nivelului ${}^4I_{13/2}$ (în ordinea descrescătoare a energiei).

	M_J						
	13/2	9/2	5/2	1/2	-3/2	-7/2	-11/2
1	0,1238	0,7319	0,4127	0,1605	-0,2080	-0,3986	-0,2256
2	0,0386	0,4724	0,1054	0,1792	0,2203	0,7630	0,3192
3	0,2192	-0,2278	0,6245	-0,1307	0,3867	-0,2562	0,5270
4	0,2104	-0,3550	0,5659	-0,0178	-0,3191	0,4271	-0,4742
5	-0,0164	-0,0350	0,0103	0,2852	0,7849	-0,0437	-0,5470
6	-0,0943	-0,2491	0,0411	0,9126	-0,2020	-0,0917	0,2129
7	0,9390	-0,0088	-0,3269	0,1026	-0,0070	-0,0246	0,0116

Tabelul V-27

Probabilitățile de tranziție de dipol magnetic între componentele de câmp cristalin ale nivelelor ${}^4I_{15/2}$ și ${}^4I_{13/2}$ (s^{-1}) [79, 80]. (subnivelele în ordinea descrescătoare a energiei)

${}^4I_{15/2} \rightarrow$ ${}^4I_{13/2} \downarrow$	Subnivelele de câmp cristalin							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	6,89	0,58	0,00	0,52	0,17	0,01	0,22	0,04
2	0,74	6,50	0,23	0,06	0,02	0,30	0,01	0,83
3	0,02	0,15	6,01	0,74	0,00	0,00	1,73	0,01
4	0,38	0,08	0,67	6,07	0,52	0,00	0,08	0,73
5	0,03	0,09	0,00	0,07	4,23	2,84	2,03	0,24
6	0,04	0,09	0,00	0,03	2,54	8,10	0,29	0,02
7	0,00	0,01	0,01	0,01	0,85	0,23	2,33	0,41

V-3. Calculul probabilităților de tranziție de dipol electric. Modificarea analizei Judd-Ofelt în cazul ionului Er^{3+} în YAG [79, 80, 81]

Spre deosebire de tranzițiile de dipol magnetic, tranzițiile de dipol electric sunt interzise, în cadrul aceleiași configurații, de regula parității. Ele devin totuși permise (forțate) prin

amestecarea funcțiilor de undă ale configurației fundamentale ($4f^N$) cu funcții de undă din configurații superioare, de paritate opusă. Amestecul este produs de termenii impari ai câmpului cristalin și de modurile impare de oscilație a rețelei.

În secțiunea III-3 am arătat că ipoteza c) a analizei Judd-Ofelt (populații egale pentru subnivelele de câmp cristalin al nivelului fundamental) nu mai este îndeplinită în cazul despicării mari a acestuia. Pentru Er^{3+} în YAG această despicare este 568 cm^{-1} la temperatura camerei, ceea ce duce la o neuniformitate mare a populării subnivelelor de câmp cristalin. Cele opt subnivele ale nivelului ${}^4I_{15/2}$ sunt însă grupate în două grupuri relativ strânse: 0, 19, 57, 76 și, respectiv, 411, 424, 523 și 568 cm^{-1} . Prin urmare, este mult mai potrivit să se considere că subnivelele din cadrul fiecărui grup sunt egal populate.

Am văzut, de asemenea, că însumarea după M, M' și q a relației (III-21) și utilizarea proprietăților simbolurilor 3-j duc la o expresie foarte simplă pentru tăria liniei (relația III-23)). Ceea ce este însă foarte important este modul în care mărimea $S^{ed}(J, J') = \sum_{M, M', q} S_{M, M', q}^{ed}$ poate fi evaluată din experiență. Evident, în cazul populării egale a subnivelelor de câmp cristalin, relația (III-19) este aplicabilă și se obține bine-cunoscuta expresie Judd-Ofelt:

$$S^{ed}(J, J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \psi_J || U^{(t)} || \psi'_{J'} \rangle|^2 \quad (\text{V-1})$$

unde $|\langle \psi_J || U^{(t)} || \psi'_{J'} \rangle|^2$ sunt pătratele elementelor de matrice reduse ale operatorilor tensoriali $U^{(t)}$ iar Ω_t sunt parametrii Judd-Ofelt.

Deoarece suma pe M și M' simplifică expresia tăriei liniei, trebuie să examinăm posibilitatea de a evalua S^{ed} din experiment, în cazul populării inegale a componentelor de câmp cristalin.

Pentru ioni în cristale J și M nu mai sunt numere cuantice bune. Totuși, în cazul neglijării amestecului nivelelor de către câmpul cristalin, putem scrie:

$$|J\mu\alpha\rangle = |JM\rangle \langle JM|\mu\alpha\rangle \quad (\text{V-2})$$

μ fiind reprezentarea de câmp cristalin iar α o linie a ei. În (V-2) se presupune suma după numărul cuantic M. Reprezentarea μ, α este mai potrivită, tranzițiile având loc între stările de câmp cristalin. Astfel, în loc de a calcula $S_{M, M', q}^{ed}$, vom considera tăria unei componente de linie între două stări de câmp cristalin $S_{\mu\alpha, \mu'\alpha', q}^{ed}$ (μ, α pentru nivelul fundamental). Făcând uz de relația de închidere, putem scrie:

$$\sum_{\mu\alpha, \mu'\alpha'} S_{\mu\alpha, \mu'\alpha', q}^{ed} = \sum_{M, M'} S_{M, M', q}^{ed} \quad (\text{V-3})$$

Pentru a putea aplica relația (III-19), populațiile componentelor de câmp cristalin trebuie să fie aproape egale. Erorile ce apar când o relație ca (III-19) este aplicată necritic sunt discutate în [69]. Dacă spectrul de absorbție pentru o tranziție $J \rightarrow J'$ ar putea fi separat în arii corespunzătoare diferitelor tranziții între componentele de câmp cristalin, relația (III-19) ar deveni:

$$\frac{\int_1 k(\lambda)d\lambda}{\bar{N}_1 \lambda_1 \frac{(n_1^2+2)^2}{g_1}} + \frac{\int_2 k(\lambda)d\lambda}{\bar{N}_2 \lambda_2 \frac{(n_2^2+2)^2}{g_2}} + \dots = \frac{8\pi^3 e^2}{3ch} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \psi J || U^{(t)} || \psi' J' \rangle|^2 \quad (V-4)$$

unde g_i și \bar{N}_i sunt, respectiv, degenerările și populațiile componentelor de câmp cristalin ale nivelului fundamental.

Așa cum am spus, pentru Er^{3+} în YAG, cele opt componente ale nivelului fundamental sunt separate în două grupuri de câte patru. Contribuția fiecărui grup în spectrul de absorbție poate fi separată pentru multe tranziții. Prin urmare, putem scrie:

$$\frac{\int_{1,2} k(\lambda)d\lambda}{\bar{N}_{1,2}} = \frac{8\pi^3 \lambda_{1,2} e^2}{3ch \frac{1}{2}(2J+1)} \frac{(n_{1,2}^2+2)^2}{g_{n_{1,2}}} S_{1,2}^{ed} \quad (V-5)$$

unde \bar{N}_1 și \bar{N}_2 , populațiile medii ale celor două grupuri, sunt:

$$\bar{N}_1 = \{1 - [\exp(\Delta E/kT) + 1]^{-1}\} N_0 \quad (V-6)$$

$$\bar{N}_2 = [\exp(\Delta E/kT) + 1]^{-1} N_0 \quad (V-6')$$

În aceste condiții, ecuația (V-1) poate fi folosită luând $S^{ed} = S_1^{ed} + S_2^{ed}$.

Probabilitatea totală de emisie spontană se obține din spectrul de absorbție [20]

$$A_{1,2} = 8\pi c n_{1,2}^2 \frac{1}{2} \frac{2J+1}{2J'+1} \frac{\int_{1,2} k(\lambda)d\lambda}{\bar{N}_{1,2} \lambda_{1,2}^4} \quad (V-7)$$

Pentru tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ există o contribuție semnificativă a dipolului magnetic care trebuie scăzută din probabilitatea totală de emisie. Probabilitatea de tranziție de dipol magnetic între două nivele J, J' este dată de expresiile (III-30), (III-31), (III-31'), (III-31''). Probabilitatea de tranziție de dipol magnetic între componentele de câmp cristalin este dată de (III-32). Pentru simplitate, în expresia (III-32), am luat $q = 0$. (Expresia are aceeași valoare pentru $q = 1, 0$ sau -1 – mediu izotrop).

Sumând (III-32) după $\mu'\alpha'$ ale stării excitate ${}^4I_{13/2}$ și după cele două grupuri ale nivelului fundamental, obținem A_1^{md} și A_2^{md} . Astfel,

$$A_{1,2}^{ed} = A_{1,2} - A_{1,2}^{md} \quad (V-8)$$

Tăriile liniilor de dipol electric pentru tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ sunt date de:

$$A_{1,2}^{ed} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h \lambda_{1,2}^3 (2J'+1)} \frac{(n_{1,2}^2+2)^2}{9} n_{1,2} S_{1,2}^{ed} \quad (V-9)$$

Rezultatele analizei Judd-Ofelt

Spectrele de absorbție au fost trasate la temperatura camerei cu ajutorul spectrofotometrului Cary 17. Concentrația erbiului în probă era $2,08 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (1,5 at. %).

Elementele de matrice în cuplaj intermediar $|\langle \|U^{(t)}\| \rangle|^2$ au fost calculate conform secțiunii IV-B-3, folosind funcțiile de undă din Tabelul V-22. Elementele de matrice pentru absorbție $|\langle {}^4I_{15/2} \|U^{(t)}\| \tau SLJ \rangle|^2$ sunt prezentate în tabelul V-29 iar pentru fluorescență în Tabelul V-30.

Tabelul V-29 Elementele de matrice reduse ale operatorului tensorial $U^{(t)}$, în cuplaj intermediar, pentru absorbție

${}^4I_{15/2} \rightarrow [\tau SL]J$	$ \langle \ U^{(2)}\ \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(4)}\ \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(6)}\ \rangle ^2$
${}^4I_{13/2}$	0,01950	0,11732	1,43102
${}^4I_{11/2}$	0,03008	0,00046	0,39360
${}^4I_{9/2}$	0	0,18049	0,01114
${}^4F_{9/2}$	0	0,52743	0,45662
${}^4S_{3/2}$	0	0	0,21588
${}^2H_{11/2}$	0,70836	0,41081	0,09488
${}^4F_{7/2}$	0	0,14701	0,62364
${}^4F_{5/2}$	0	0	0,22290
${}^4F_{3/2}$	0	0	0,13201
$({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$	0	0,01999	0,22962
${}^4G_{11/2}$	0,92059	0,52702	0,11708
${}^4G_{9/2}$	0	0,24096	0,12320
${}^2K_{15/2}$	0,02228	0,00415	0,07679
${}^4G_{7/2}$	0	0,01659	0,11926
${}^2P_{3/2}$	0	0	0,01754
${}^2K_{13/2}$	0,00321	0,00299	0,01540
${}^4G_{5/2}$	0	0	0,00250
${}^4G_{7/2}$	0	0,03408	0,00290

Tabelul V-30

Elementele de matrice reduse ale operatorului tensorial $U^{(t)}$, în cuplaj intermediar, pentru fluorescență [79, 80]

Tranziția	$ \langle \ U^{(2)}\ \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(4)}\ \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(6)}\ \rangle ^2$
${}^2P_{3/2} \rightarrow ({}^4G, {}^2G1)_{7/2}$	0,01234	0,00037	0
$\rightarrow {}^2K_{15/2}$	0	0	0,02609
$\rightarrow {}^4G_{9/2}$	0	0,01284	0,00516
$\rightarrow {}^4G_{11/2}$	0	0,02579	0,01157
$\rightarrow ({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$	0	0,20469	0,25970
$\rightarrow {}^4F_{3/2}$	0,00794	0	0
$\rightarrow {}^4F_{5/2}$	0,02044	0,03473	0
$\rightarrow {}^4F_{7/2}$	0,02214	0,00751	0
$\rightarrow {}^2H_{11/2}$	0	0,02022	0,02610
$\rightarrow {}^4S_{3/2}$	0,07672	0	0
$\rightarrow {}^4F_{9/2}$	0	0,04590	0,00634
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	0	0,04802	0,00411
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	0	0,09041	0,04163
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	0	0	0,15128
$\rightarrow {}^4I_{15/2}$	0	0	0,017535
$({}^4F, {}^2G1)_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	0	0,02101	0,00851
$\rightarrow {}^4F_{5/2}$	0,01271	0,02646	0,00643
$\rightarrow {}^4F_{7/2}$	0,11656	0,04737	0,02862
$\rightarrow {}^2H_{11/2}$	0,03433	0,17522	0,06892
$\rightarrow {}^4S_{3/2}$	0	0,002058	0,00259
$\rightarrow {}^4F_{9/2}$	0,02157	0,02501	0,04424
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,00087	0,01105	0,00510
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	0,04156	0,08879	0,11890
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	0,07901	0,12170	0,36222
$\rightarrow {}^4I_{15/2}$	0	0,01999	0,22962
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	0	0,00046	0,02756

$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	0	0,08376	0,25443
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	0	0,00433	0,06939
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	0	0	0,34563
$\rightarrow {}^4I_{15/2}$	0	0	0,21588
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,10645	0,00318	0,02741
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	0,07290	0,01176	1,29086
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	0,01051	0,15054	0,06413
$\rightarrow {}^4I_{15/2}$	0	0,52743	0,45662
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	0,00369	0,05881	0,10610
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	0,00048	0,01142	0,71395
$\rightarrow {}^4I_{15/2}$	0	0,18049	0,01114
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	0,03331	0,17162	1,07897
$\rightarrow {}^4I_{15/2}$	0,03008	0,00046	0,39360
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	0,01950	0,11732	1,43102

Folosind funcțiile proprii de câmp cristalin din Tabelele V-26 și V-27, au fost calculate probabilitățile de tranziție de dipol magnetic între subnivelele Stark ale celor două nivele (Tabelul V-28). Sumând după numerele cuantice μ', α' ale stării excitate și după cele două grupuri ale nivelului fundamental, se obține:

$$A_1^{md} = 28,85 \text{ s}^{-1} \text{ și } A_2^{md} = 30,01 \text{ s}^{-1} \quad (\text{V-10})$$

Aceste valori au fost corectate pentru schimbarea lungimii de undă λ_0 corespunzătoare diferenței între centrele de greutate ale nivelelor ${}^4I_{13/2}$ și ${}^4I_{15/2}$ la λ_1 și λ_2 , respectiv, care corespund diferenței energetice între centrul de greutate al nivelului ${}^4I_{13/2}$ și centrele celor două grupuri ale nivelului ${}^4I_{15/2}$. Aceste corecții dau:

$$A_1^{md} = 28,85 \times (\lambda_0/\lambda_1)^3 = 31,79 \text{ s}^{-1} \text{ și } A_2^{md} = 30,01 \times (\lambda_0/\lambda_2)^3 = 27,16 \text{ s}^{-1} \quad (\text{V-11})$$

Pentru tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ probabilitățile totale obținute din experiență sunt (utilizând relația (V-7)): $A_1 = 109,1 \text{ s}^{-1}$ și $A_2 = 54,6 \text{ s}^{-1}$. Probabilitățile de dipol electric obținute cu relația (V-8) sunt $A_1^{ed} = 77,3 \text{ s}^{-1}$ și $A_2^{ed} = 27,5 \text{ s}^{-1}$.

Parametrii Judd-Ofelt Ω_t sunt calculați din relația (V-1) cu $S^{ed} = S_1^{ed} + S_2^{ed}$. Metoda celor mai mici pătrate pentru a rezolva sistemul de ecuații liniare (V-1) duce la bine-cunoscuta ecuație matricială

$$\Omega = (A^T A)^{-1} A^T S \quad (\text{V-12})$$

unde Ω este o matrice 3×1 , A este o matrice $n \times 3$ pentru elementele $|\langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle|^2$, n fiind numărul de linii de absorbție folosite, A^T este matricea transpusă iar S este o matrice $n \times 1$ cu tăriile liniilor experimentale.

Tabelul V-31 prezintă calculele Judd-Ofelt pentru 9 tranziții în absorbție. Pentru tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ există o mică suprapunere între liniile de absorbție datorate celor două grupuri ale lui ${}^4I_{15/2}$. Pentru tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2,5/2}$ suprapunerea este mare, așa că aceste tranziții sunt eliminate. Elementele din coloanele cinci și șase sunt absorbțiile integrale împărțite la populațiile celor două grupuri ale nivelului fundamental \bar{N}_1 și \bar{N}_2 , respectiv. Ultimile două coloane cuprind datele teoriei Judd-Ofelt obișnuite.

Este interesant de notat rapoartele între A_1^{ed} și A_2^{ed} pentru diferite tranziții. Sunt întâlnite toate cele trei posibilități:

- 1) $A_1^{ed} > A_2^{ed}$ pentru tranzițiile ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{11/2}, {}^4I_{9/2}, {}^4S_{3/2}, {}^2H_{11/2}, ({}^4F, {}^2G)_{9/2}, {}^4G_{11/2}$;
- 2) $A_1^{ed} \cong A_2^{ed}$ pentru tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$;
- 3) $A_1^{ed} < A_2^{ed}$ pentru tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$.

Astfel, când este utilizată analiza Judd-Ofelt obișnuită, în cazul 1) probabilitatea de tranziție este supraestimată, în timp ce în cazul 3) este subestimată (vezi [70]).

Parametrii Judd-Ofelt (J-O) obținuți în [79, 81] prin metoda Judd-Ofelt modificată și prin cea uzuală sunt prezentați în Tabelul V-32.

Rezultatele noastre obținute prin metoda Judd-Ofelt uzuală nu sunt departe de rezultatele lui Antipenko [82] sau Kaminskii [36]. Valoarea scăzută pentru Ω_2 ($0,28 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) obținută de noi cu metoda Judd-Ofelt modificată este comparabilă cu valoarea de $0,24 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ comunicată de Zhekov [78]. Principala diferență între rezultatele analizei Judd-Ofelt modificată obținute de noi și [78] este în valoarea parametrului Ω_4 .

Probabilitatea de tranziție de dipol electric (emisie spontană) este dată de relația (III-24), rapoartele de ramificare ale fluorescenței sunt date de relația (III-25) iar timpul de viață radiativ al unui nivel metastabil este dat de relația (III-26). În Tabelele V-33 și V-34 sunt dați coeficienții Einstein pentru emisia spontană, rapoartele de ramificare ale fluorescenței și timpii de viață radiativi pentru câteva nivele metastabile ale Er^{3+} în YAG, utilizând analiza Judd-Ofelt modificată și cea obișnuită, respectiv. Cu analiza modificată timpul de viață al nivelului ${}^4I_{13/2}$ este estimat la 6,11 ms care este apropiat de valoarea experimentală de 6,2 ms determinată pentru concentrații scăzute [20]. Analiza Judd-Ofelt uzuală dă 5,45 ms, deoarece, în acest caz, probabilitatea este supraestimată.

Tabelul V-31

Rezultatele analizei Judd-Ofelt asupra Er^{3+} în YAG

Tranziția	λ_0 (μm)	λ_1 (μm)	λ_2 (μm)	$\int_1 k(\lambda) d\lambda$ (10^{-28} cm^3)	$\int_2 k(\lambda) d\lambda$ (10^{-26} cm^3)	A_{1-1}^{ed} (s^{-1})	A_{2-1}^{ed} (s^{-1})	$S_{\text{exp}}^{\text{ed}}$ (10^{-20} cm^2)	$S_{\text{calc}}^{\text{ed}}$ (10^{-20} cm^2)	$S_{\text{exp}}^{*\text{ed}}$ (10^{-20} cm^2)	$S_{\text{calc}}^{*\text{ed}}$ (10^{-20} cm^2)
$^4I_{15/2} \rightarrow [^4\text{SL}]J$											
$^4I_{13/2}$	1,54	1,49	1,59	378,1	249,3	77,3	27,5	1,26	1,26	1,57	1,48
$^4I_{11/2}$	0,99	0,97	1,02	43,6	22,4	81,0	34,9	0,32	0,32	0,38	0,39
$^4I_9/2$	0,82	0,81	0,84	15,0	7,2	71,3	29,5	0,13	0,23	0,18	0,19
$^4F_9/2$	0,66	0,65	0,67	69,1	74,2	765,3	727,9	1,04	1,01	1,01	0,97
$^4S_3/2$	0,55	0,54	0,55	7,3	4,0	438,6	216,3	0,10	0,17	0,13	0,20
$^2H_{11/2}$	0,53	0,52	0,53	50,5	10,1	1164,6	212,8	0,55	0,78	0,83	0,99
$^4F_7/2$	0,49	0,49	0,50	26,3	46,4	1177,1	1898,7	0,70	0,67	0,55	0,74
$(^4F, ^2G1)_{9/2}$	0,41	0,41	0,42	8,7	2,3	649,2	158,2	0,13	0,20	0,18	0,24
$^4G_{11/2}$	0,38	0,38	0,39	54,6	41,5	4661,1	3315,8	1,17	1,00	1,39	1,27

*) Date obținute prin analiza Judd-Ofelt uzuală

Tabelul V-32

Parametrii Judd-Ofelt pentru Er^{3+} în YAG

$\Omega_t (10^{-20} \text{ cm}^2)$			$\frac{\Omega_2}{\Omega_6}$	$\frac{\Omega_4}{\Omega_6}$	Sursa $ \langle \ U^{(2)}\ \rangle ^2$	Referința
t = 2	t = 4	t = 6				
0,28	1,23	0,78	0,36	1,58	[79]	[79] J-O modificat
0,68	1,02	0,94	0,72	1,09	[79]	[79] J-O uzual
0,45	0,98	0,62	0,73	1,58	[64]	[36]
0,47	0,96	0,61	0,77	1,57	[65]	[36]
$0,66 \pm 0,13$	$0,81 \pm 0,14$	$0,7 \pm 0,05$	0,93	1,14	[64, 65]	[82]
0,24	2,05	0,56	0,43	3,66	-	[78]

Tabelul V-33

Coeficienții Einstein, rapoartele de ramificare și timpii de viață radiativi pentru Er^{3+} în YAG (analiză Judd-Ofelt modificată)

Tranziția	$\lambda (\mu\text{m})$	A (s^{-1})	β	A($[\tau\text{SLJ}]$) (s^{-1})	$\tau_{\text{rad}} (\mu\text{s})$
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	3,12	0,7	0,001	1211,7	825
$\rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1,64	68,5	0,057		
$\rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1,22	33,3	0,028		
$\rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	0,85	454,3	0,375		
$\rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	0,55	654,9	0,540		
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	3,46	4,7	0,003	1620,7	617
$\rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	2,00	61,6	0,038		
$\rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1,17	61,1	0,038		
$\rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	0,66	1493,2	0,921		
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	2,80	27,2	0,190	143,1	6987
$\rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	0,99	115,9	0,810		
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1,54	163,7	1,000	163,7	6110

Tabelul V-34

Coeficienții Einstein, rapoartele de ramificare și timpii de viață radiativi pentru Er^{3+} în YAG (analiză Judd-Ofelt uzuală)

Tranziția	λ (μm)	A (s^{-1})	β	A([τSLJ]) (s^{-1})	τ_{rad} (μs)
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	3,12	0,8	0,001	1474,4	677
$\rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1,64	73,8	0,050		
$\rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1,22	39,1	0,026		
$\rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	0,85	548,4	0,371		
$\rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	0,55	814,3	0,552		
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	3,46	5,2	0,003	1584,5	631
$\rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	2,00	73,3	0,046		
$\rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1,17	56,6	0,036		
$\rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	0,66	1449,5	0,915		
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	2,80	29,4	0,182	161,1	6209
$\rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	0,99	131,7	0,818		
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1,54	183,4	1,000	183,4	5452

V-4. Cinetica nivelelor metastabile ale ionului Er^{3+} în YAG

În această secțiune vom prezenta rezultatele măsurătorilor timpilor de viață ai fluorescenței pentru o serie de nivele metastabile în funcție de concentrație. Măsurarea timpului de viață al acestor nivele este deosebit de importantă, întrucât, așa cum vom vedea, din cauza fenomenelor cooperative, aceste nivele sunt implicate în transferul excitației, care, în final, duce la emisia laser.

V-4-1. Timpul de viață al fluorescenței pentru nivelul ${}^2\text{P}_{3/2}$

Nivelul ${}^2\text{P}_{3/2}$ este situat la 31530 cm^{-1} . Distanța între cele două componente este 130 cm^{-1} . Spectrul de absorbție (77K) pentru o probă de YAG:Er este prezentat în Fig. V-16. Spectrul de fluorescență (tranziția ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$), trasat la temperatura camerei cu montajul prezentat în Fig. IV-3, utilizând ca sursă de pompaj armonica a IV-a a laserului YAG:Nd ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$), este prezentat în Fig. V-21. Sunt identificate 10 componente din 14.

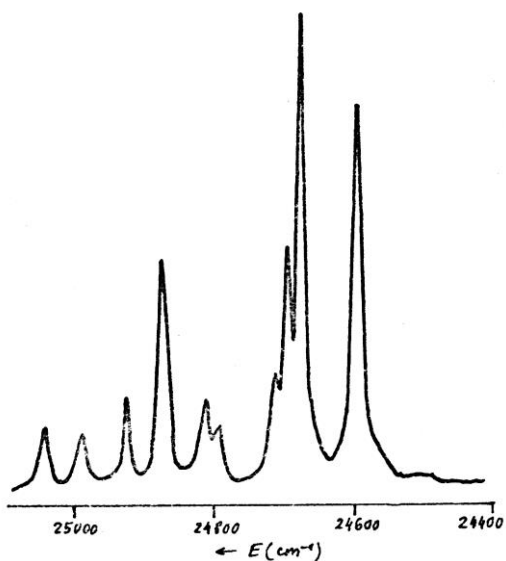


Fig. V-21. Spectrul de fluorescență al tranziției ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, 300K (0,5%).

Timpii de viață măsurați tot cu montajul din Fig. IV-3 sunt dați în Tabelul V-35. Pentru o concentrație de 0,5% Er curba de extincție a luminescenței este exponențială.

Pentru 3% Er caracterul exponențial este ușor perturbat, în timp ce pentru 10% Er caracterul este neexponențial. Cele trei cazuri sunt prezentate în Fig. V-22, în scală semilogaritmică. Vom mai reveni asupra luminescenței ${}^2P_{3/2}$ când vom discuta luminescența anti-Stokes a nivelelor ${}^2P_{3/2}$ și $({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$.

Tabelul V-35

Timpul de viață al fluorescenței pentru nivelul ${}^2P_{3/2}$

Concentrația Er^{3+} (at. %)	0,5	3	10
τ (μs)	47	29	complex

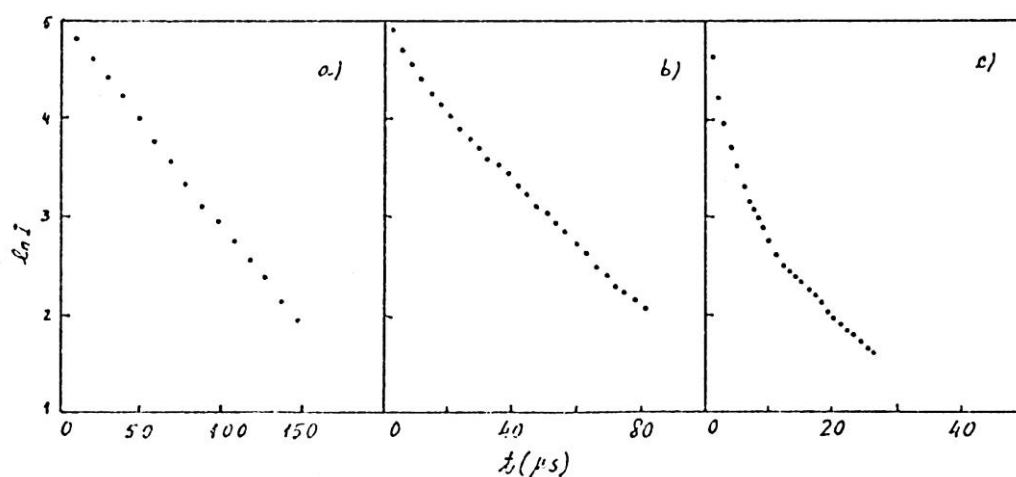


Fig. V-22. Cinetica nivelului ${}^2P_{3/2}$ (300K) în reprezentare semilogaritmică pentru trei concentrații de Er: a) 0,5%, b) 3% și c) 10%.

V-4-2. Timpul de viață al fluorescenței pentru nivelul ${}^4S_{3/2}$

Luminescența nivelului ${}^4S_{3/2}$ a fost excitată utilizând armonica a II-a a laserului YAG:Nd, folosind montajul prezentat în Fig. IV-3. Lungimea de undă de excitare ($\lambda_{\text{ex}} = 532$ nm) nu coincide cu niciuna din liniile de absorbție pentru tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$. Pompajul are loc într-o coadă fononică. De altfel, după cum vom vedea în cazul funcționării în regim laser, cozile fononice (interacția electron-fonon) joacă un rol important în pompaj [91, 92]. În Tabelul V-36 prezentăm timpii de viață ai nivelului ${}^4S_{3/2}$ pentru diferite concentrații de Er^{3+} în YAG [83, 84].

Tabelul V-36

Timpul de viață al fluorescenței pentru nivelul ${}^4S_{3/2}$ la 300K și 77K

Er^{3+} at. %	0,5	3	10	15	33	37	100
τ (μs), 300K	15	10,5	2	1	0,5	0,34	0,05
τ (μs), 77K	15	15	12,3	10,8	-	6,7	1

După cum se vede în Tabelul V-36, timpul de viață al fluorescenței depinde puternic de concentrație la 300K. Probabilitatea de tranziție de pe nivelul ${}^4S_{3/2}$ are trei componente:

- probabilitatea de tranziție radiativă, $\tau_{\text{rad}} \approx 800 \mu\text{s}$ (Tabelul V-33),
- probabilitatea de tranziție multifononică,
- probabilitatea de tranziție datorită relaxării încrucișate (${}^4S_{3/2}, {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}; {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ [17]).

Considerând limita concentrațiilor mici, în care relaxarea încrucișată are o contribuție neglijabilă, $\tau = 15 \mu\text{s}$, ceea ce înseamnă că tranzițiile radiative joacă un rol neglijabil. Pe măsură ce concentrația crește, rolul relaxărilor încrucișate devine dominant.

Analiza curbelor de dezexcitare a fluorescenței arată că ele sunt aproape exponențiale pe tot domeniul de concentrații. Într-adevăr, scriind ecuația scăderii populației nivelului ${}^4S_{3/2}$, avem:

$$\frac{dN_4}{dt} = -\frac{N_4}{\tau_{40}} - W_4 N_0 N_4 \quad (\text{V-13})$$

unde N_4 este populația nivelului ${}^4S_{3/2}$, τ_{40} este timpul de viață pentru concentrații foarte mici, N_0 – populația nivelului fundamental (${}^4I_{15/2}$), W_4 – constanta de proporționalitate pentru procesul de relaxare încrucișată. Presupunând populația N_0 a nivelului fundamental practic constantă, ecuația (V-13) devine:

$$\frac{dN_4}{dt} = -\left(\frac{N_4}{\tau_{40}} - W_4 N_0\right) N_4 \quad (\text{V-14})$$

și notând $1/\tau_4 = 1/\tau_{40} + W_4 N_0$, rezultă o dependență exponențială pentru N_4 .

În Fig. V-23 este prezentată dependența $\sqrt{\frac{1}{\tau_4} - \frac{1}{\tau_{40}}}$ funcție de concentrație, Această dependență este aproape liniară. Deci, $1/\tau_4 - 1/\tau_{40} \propto N_0^2$ și $W_4 \propto N_0$. Exprimând concentrația în procente (notată C_0), avem:

$$W_4 N_0 \approx W_{40} C_0^2 \quad (\text{V-15})$$

Din Fig. V-23 rezultă $W_{40} = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \mu\text{s}^{-1} \text{ procent}^{-1}$.

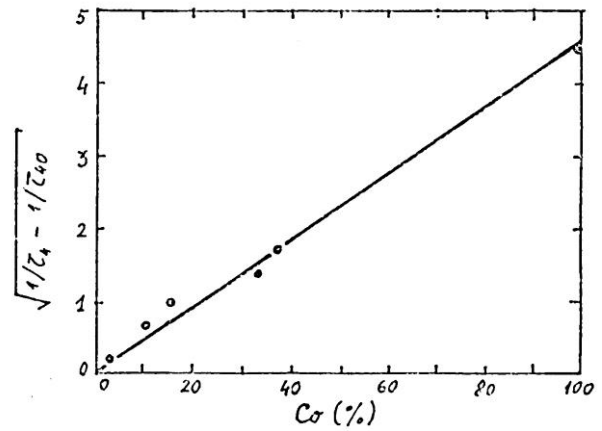


Fig. V-23. Dependența de concentrație a expresiei $\sqrt{1/\tau_4 - 1/\tau_{40}}$ (300K).

La 77K, dependența de concentrație a timpului de viață τ_4 este mult mai slabă (Tabelul V-36). Acest lucru poate fi explicat prin aceea că populația subnivelului Stark al nivelului $^4I_{15/2}$ de pe care are loc tranziția $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (componentă a relaxării încrucișate) scade cu scăderea temperaturii.

V-4-3. Timpul de viață al fluorescenței pentru nivelul $^4F_{9/2}$

Fluorescența nivelului $^4F_{9/2}$ a fost excitată cu laserul cu colorant acordabil Quantel TDL-IV, având colorant Rhodamina 640. Excitarea s-a făcut prin tranziția $Z_1 \rightarrow D_5$ ($\lambda_{\text{ex}} = 6446 \text{ \AA}$) iar fluorescența a fost înregistrată prin tranziția $D_1 \rightarrow Z_4$ ($\lambda_{\text{fl}} = 6574 \text{ \AA}$). Montajul utilizat este prezentat în Fig. IV-3. Valorile timpului de viață al nivelului $^4F_{9/2}$, pentru diferite concentrații sunt date în tabelul V-37 [83].

Tabelul V-37

Timpul de viață al fluorescenței pentru nivelul $^4F_{9/2}$ în YAG (300K)

Er ³⁺ at. %	0,5	3	10	15	33	37	100
τ (μs), 300K	1,2	1,2	1,2	1,2	1,15	1,15	1,1

Practic, timpul de viață al nivelului ${}^4F_{9/2}$ nu depinde de concentrație, fiind determinat de tranzițiile multifonice către nivelul ${}^4I_{9/2}$ de care este despărțit prin $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$. Timpul de viață radiativ al acestui nivel este $\sim 600 \mu\text{s}$ (Tabelul V-33).

V-4-4. Timpul de viață al fluorescenței pentru nivelul ${}^4I_{13/2}$

Pentru nivele mici de excitație, curba de extincție a luminescenței nivelului ${}^4I_{13/2}$ este exponențială. Timpul de viață pentru concentrații mici este $\sim 6,2 \text{ ms}$, crescând până la 9 ms pentru concentrații de 15% și scăzând apoi până la 2 ms , pentru concentrații mai mari de 30% . Cu creșterea nivelului de excitație, curba de extincție a luminescenței se îndepărtează de exponențială, observându-se o scurtare efectivă. Acest lucru, care se explică prin relaxarea încrucișată ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, va fi reluat la secțiunea V-4-6, unde se discută ecuațiile de rată.

V-4-5. Timpul de viață al fluorescenței pentru nivelul ${}^4I_{11/2}$

Și pentru nivelul ${}^4I_{11/2}$, la nivele scăzute de excitație, cinetica este exponențială, timpul de viață al fluorescenței variind slab cu concentrația. În Tabelul V-38 este prezentată variația cu concentrația a timpului de viață al fluorescenței pentru nivelul ${}^4I_{11/2}$ [83]. Pentru comparație, $\tau_{\text{rad}} \approx 7 \text{ ms}$ (Tabelul V-33). Asupra dificultății măsurării corecte a acestui timp de viață vom discuta în secțiunea următoare, unde vom lămurii și noțiunea de „nivel scăzut de excitație”.

Tabelul V-38

Timpul de viață al fluorescenței pentru nivelul ${}^4I_{11/2}$

Er ³⁺ at. %	0,5	3	10	15	33	37	100
τ (μs), 300K	110	110	102	100	95	95	95

La focalizarea fascicului laser de excitație ($\lambda_{\text{ex}} = 6475 \text{ \AA}$), apare luminescența verde de pe nivelul ${}^4S_{3/2}$ iar curbele de extincție a luminescenței se îndepărtează de exponențială. În Fig. V-24 a,b este prezentată cinetica luminescenței nivelelor ${}^4I_{11/2}$ și ${}^4S_{3/2}$ în aceleași condiții de excitație. Densitatea de excitație în starea inițială a fost evaluată la $N_0({}^4F_{9/2}) = 9,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ prin metoda arderii hârtiei [85]. Pe scurt, această metodă constă din măsurarea diametrului petei de ardere a unei hârtii fotografice, funcție de energia pulsului laser și reconstruirea, pe baza acestor diametre și energii, distribuției energiei în fascicului laser. După cum se vede în

Fig. V-24a, în primul stadiu viteza de scădere luminescenței este mai mare decât $\exp(-t/T_2)$ (linia dreaptă din Fig. V-24a) unde T_2 este dat în Tabelul V-38 iar în al II-lea stadiu această viteză este mai mică. Stadiile inițial și final ale extincției luminescenței nivelului $^4S_{3/2}$ sunt

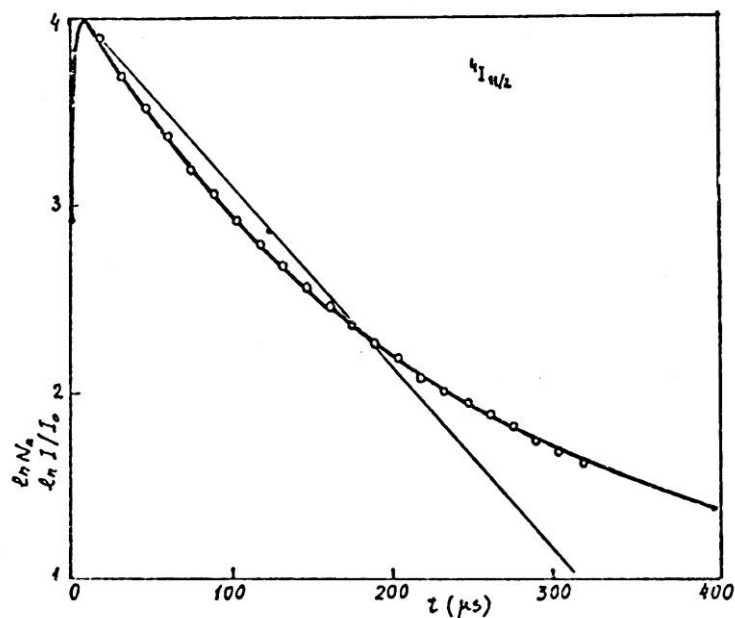


Fig. V-24a. Cinetica nivelului $^4I_{11/2}$ pentru $N_0(^4F_{9/2}) = 9,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\lambda_{\text{ex}} = 6475 \text{ \AA}$ (YAG:Er 10%, 300K). Linie continuă – curba teoretică, cerculețe – puncte experimentale. Linia dreaptă: $\exp(-t/T_2)$, T_2 din Tabelul V-38.

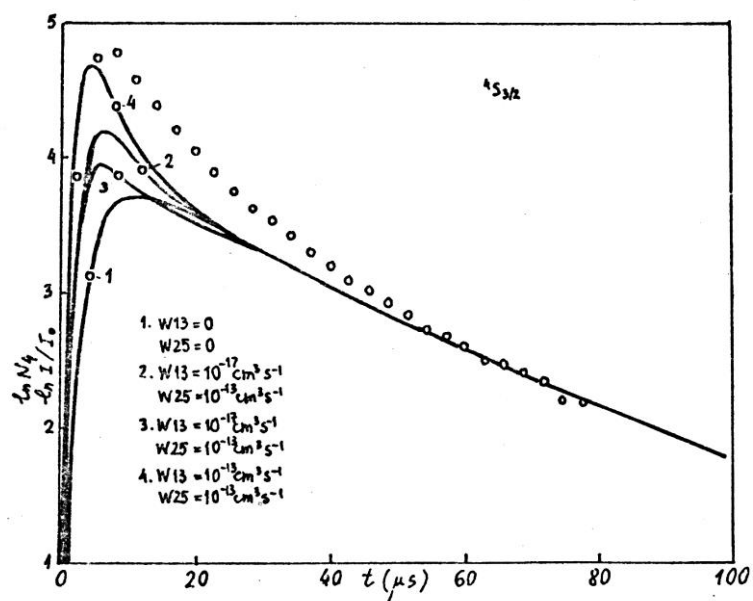


Fig. V-24b. Cinetica nivelului $^4S_{3/2}$ pentru $N_0(^4F_{9/2}) = 9,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\lambda_{\text{ex}} = 6475 \text{ \AA}$ (YAG:Er 10%, 300K). o – puncte experimentale, 1 - 4 – curbe teoretice.

mai lungi decât $\exp(-t/T_4)$, T_4 fiind dat în Tabelul V-36.

Să considerăm acum mecanismele care duc la modificarea curbelor de extincție a luminescenței anti-Stokes de pe ${}^4S_{3/2}$. Vom încerca, într-o primă etapă, să utilizăm numai ecuațiile de rată ce descriu cinetica nivelelor ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ și ${}^4I_{13/2}$. În această etapă, pentru nivelele ${}^4I_{9/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4F_{7/2}$ etc. se consideră timpii de viață foarte scurți, așa că excitația trece prin acestea practic fără modificări.

Întrucât timpii de viață radiativi ai nivelelor considerate (cu excepția nivelului ${}^4I_{13/2}$) sunt mult mai lungi decât cei observați experimental (vezi Tabelele V-33, V-36, V-37, V-38), vom considera că tranzițiile sunt în principal multifononice și conectează nivelele cele mai apropiate. Pe lângă tranzițiile multifononice, vor fi considerate procesele de relaxare încrucișată. În Fig. V-25 sunt prezentate numai câteva astfel de rezonanțe. În modelul de cinetică utilizat în această primă etapă vom considera numai două procese de relaxare încrucișată.

(1) Procesul ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (urmat de dezexcitarea rapidă ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$). Acest proces a fost presupus [24-27] pentru explicarea instalării regimului laser cvasistaționar pentru laserul YAG:Er. Constanta de rată a acestui proces va fi notată W_1 .

(2) Procesul ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ (urmat de ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$). Acest proces a fost pus în evidență simultan la laboratorul MALIRM-IFTAR și la IOFAN-Moscova pentru explicarea luminescenței anti-Stokes a nivelului ${}^4S_{3/2}$ (constanta de rată W_2).

În aceste condiții, ecuațiile de rată utilizate pentru descrierea cineticii nivelelor metastabile ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ și ${}^4I_{13/2}$ sunt:

$$\begin{aligned} \frac{dN_4}{dt} &= -\frac{N_4}{T_4} - W_4 N_0 N_4 + W_2 N_2^2 & ({}^4S_{3/2}) \\ \frac{dN_3}{dt} &= -\frac{N_3}{T_3} + \frac{N_4}{T_4} & ({}^4F_{9/2}) \\ \frac{dN_2}{dt} &= -\frac{N_2}{T_2} - 2W_2 N_2^2 + \frac{N_3}{T_3} + W_4 N_0 N_4 + W_1 N_1^2 & ({}^4I_{11/2}) \\ \frac{dN_1}{dt} &= -\frac{N_1}{T_1} + \frac{N_2}{T_2} - 2W_1 N_1^2 + W_4 N_0 N_4 & ({}^4I_{13/2}) \end{aligned} \quad (V-13)$$

unde T_1 , T_2 , T_3 și T_4 sunt timpii de viață ai fluorescenței nivelelor ${}^4I_{13}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{9/2}$ și ${}^4S_{3/2}$, respectiv. Acești timpi de viață au fost prezentați în Tabelele V-35, V-36, V-37 și V-38.

Rolul proceselor de relaxare încrucișată asupra cineticii nivelului ${}^4I_{11/2}$ este opus: procesul (1) lungește luminescența nivelului pe seama realimentării acestuia din nivelul ${}^4I_{13/2}$ de viață lungă; procesul (2) grăbește dezactivarea nivelului ${}^4I_{11/2}$ și alimentează ${}^4S_{3/2}$. Acesta, la rândul său, prin procesul de relaxare încrucișată de constantă W_4 alimentează simultan

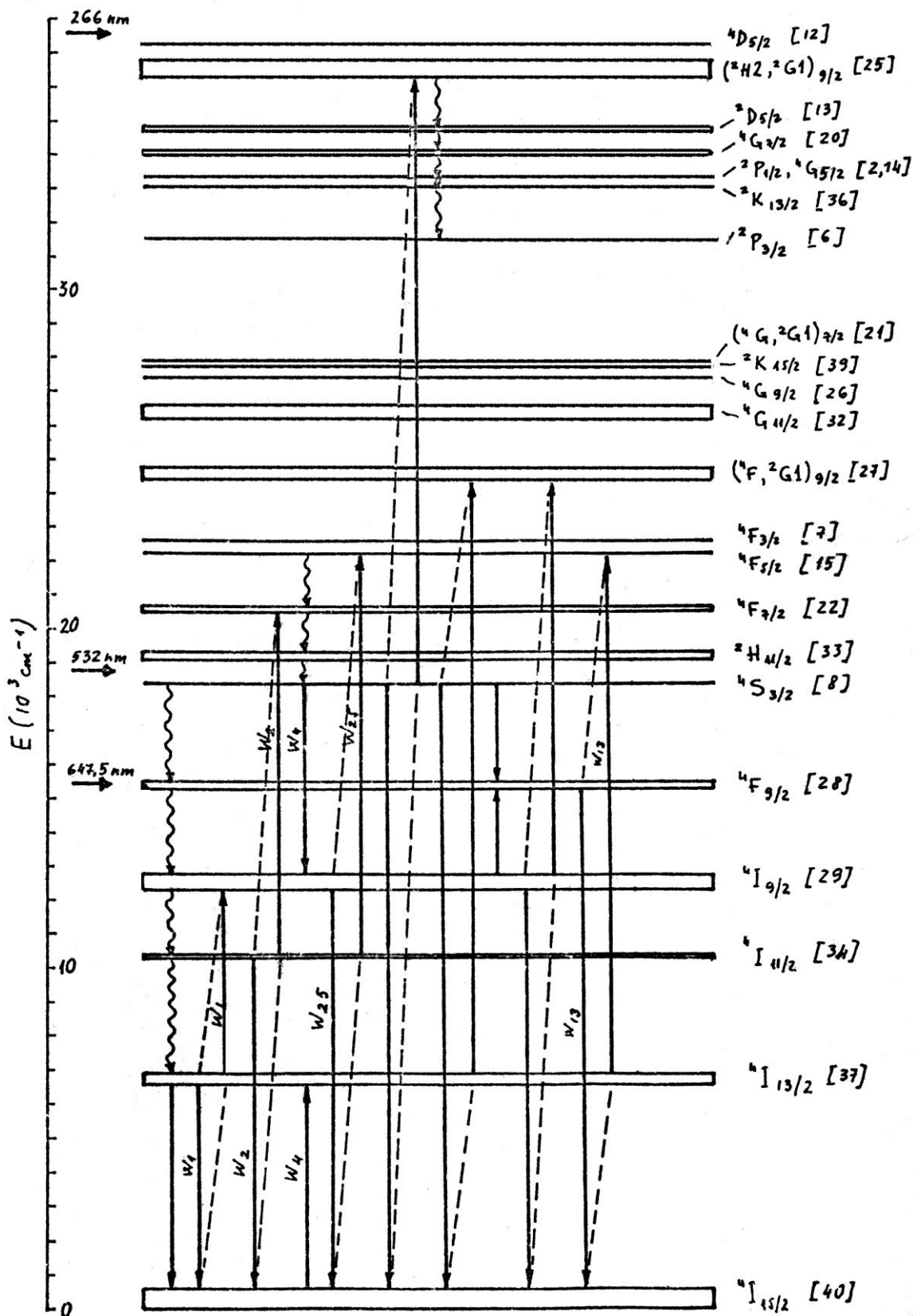


Fig. V-25. Schema de nivele a ionului Er^{3+} în YAG. Sunt arătate principalele procese de relaxare încrucișată.

nivelele ${}^4I_{11/2}$ și ${}^4I_{13/2}$. Sistemul de ecuații diferențiale (V-13) a fost rezolvat numeric prin metoda Runge-Kutta de ordinul IV cu condițiile inițiale $N_1(0) = N_2(0) = N_4(0) = 0$, $N_3(0) \neq 0$. Soluțiile au fost obținute în formă grafică, ca dependența $N_i = f(t)$. Din compararea curbei experimentale (Fig. V-24a) cu cea teoretică au fost determinați parametrii W_1 , W_2 pentru care concordanța dintre teorie și experiment e cea mai bună. Astfel, pentru o concentrație 10% Er, s-au obținut următoarele valori [83, 84]:

$$W_1 = 1,8 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}, W_2 = 5,1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$$

Este important de văzut cum descriu ecuațiile (V-13) cinetica nivelului ${}^4S_{3/2}$. În Fig. V-24b este prezentată curba teoretică (curba Nr. 1) pentru cinetica nivelului ${}^4S_{3/2}$ comparativ cu datele experimentale. Se observă că ecuațiile (V-13) descriu numai partea finală a datelor experimentale. În partea inițială există încă o contribuție la fluorescența nivelului ${}^4S_{3/2}$. Desigur, există o mulțime de mecanisme care pot excita nivelele superioare lui ${}^4S_{3/2}$. Dintre acestea, pentru ilustrare, am reținut două mecanisme posibile: ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ (de constantă de rată W_{25}) și ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ (de constantă de rată W_{13}). De la început, trebuie să presupunem că cel de al II-lea proces, implicând nivelul ${}^4F_{9/2}$, nu poate fi foarte intens întrucât timpul de viață observat al nivelului ${}^4F_{9/2}$ depinde slab de concentrație. Pentru nivelul ${}^4I_{9/2}$, implicat în primul proces, am presupus $T_5 = T({}^4I_{9/2}) = 10 \text{ ns}$ (din literatură se știe că $T_5 < 100 \text{ ns}$ [86] iar rezoluția temporală a aparaturii utilizate de noi era de cca. 20 ns). În acest caz, ecuațiile (V-13) devin:

$$\begin{aligned} \frac{dN_4}{dt} &= -\frac{N_4}{T_4} - W_4 N_0 N_4 + W_2 N_2^2 + W_{13} N_1 N_3 + W_{25} N_2 N_5 \\ \frac{dN_3}{dt} &= -\frac{N_3}{T_3} + \frac{N_4}{T_4} - W_{13} N_1 N_3 \\ \frac{dN_5}{dt} &= -\frac{N_5}{T_5} + \frac{N_3}{T_3} + W_4 N_0 N_4 + W_1 N_1^2 - W_{25} N_2 N_5 \\ \frac{dN_2}{dt} &= -\frac{N_2}{T_2} + \frac{N_5}{T_5} - 2W_2 N_2^2 - W_{25} N_2 N_5 \\ \frac{dN_1}{dt} &= -\frac{N_1}{T_1} + \frac{N_2}{T_2} - 2W_1 N_1^2 + W_4 N_0 N_4 - W_{13} N_1 N_3 \end{aligned} \quad (\text{V-14})$$

unde mărimile notate cu 5 se referă la nivelul ${}^4I_{9/2}$. În Fig. V-24b curba Nr. 1 reprezintă situația $W_{13} = W_{25} = 0$. Curbele 2-4 arată că includerea celorlalte relaxări încrucișate duce la o mai bună concordanță între teorie și experiență.

În Fig. V-25a și V-25b prezentăm cinetica nivelelor ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/3}$, ${}^4F_{9/2}$ și ${}^4S_{3/2}$ pentru pompaj în ${}^4F_{9/2}$ și ${}^4S_{3/2}$, respectiv.

Este interesant de studiat influența mărimilor W_1 și W_2 asupra curbelor de dezexcitare ale nivelului ${}^4I_{11/2}$ (ecuațiile V-13). Astfel, în Fig. V-26 este prezentată o familie de curbe

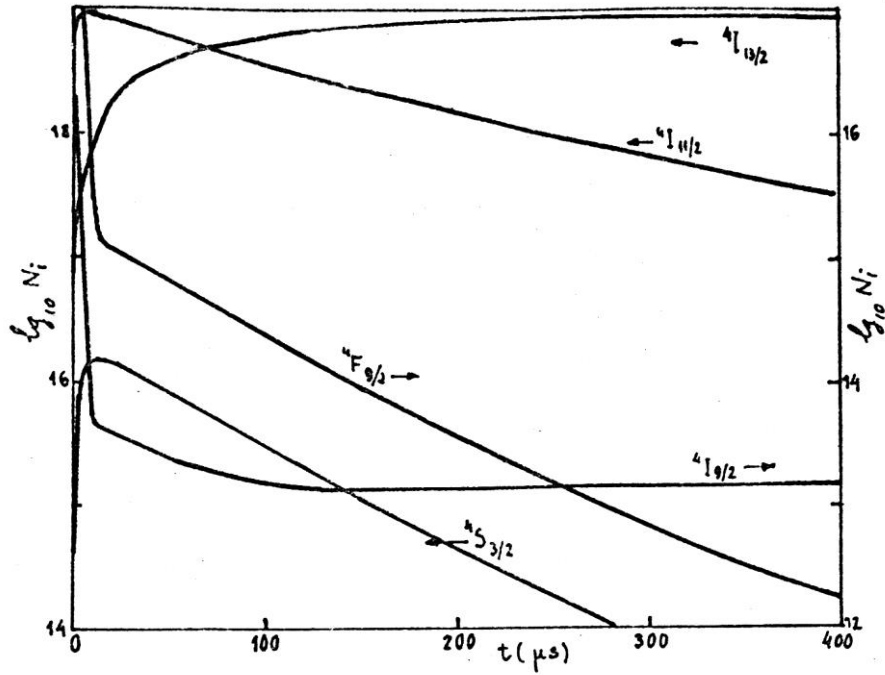


Fig. V-25a. Cinetica nivelelor $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4F_{9/2}$ și $^4S_{3/2}$ pentru pompaj în nivelul $^4F_{9/2}$.

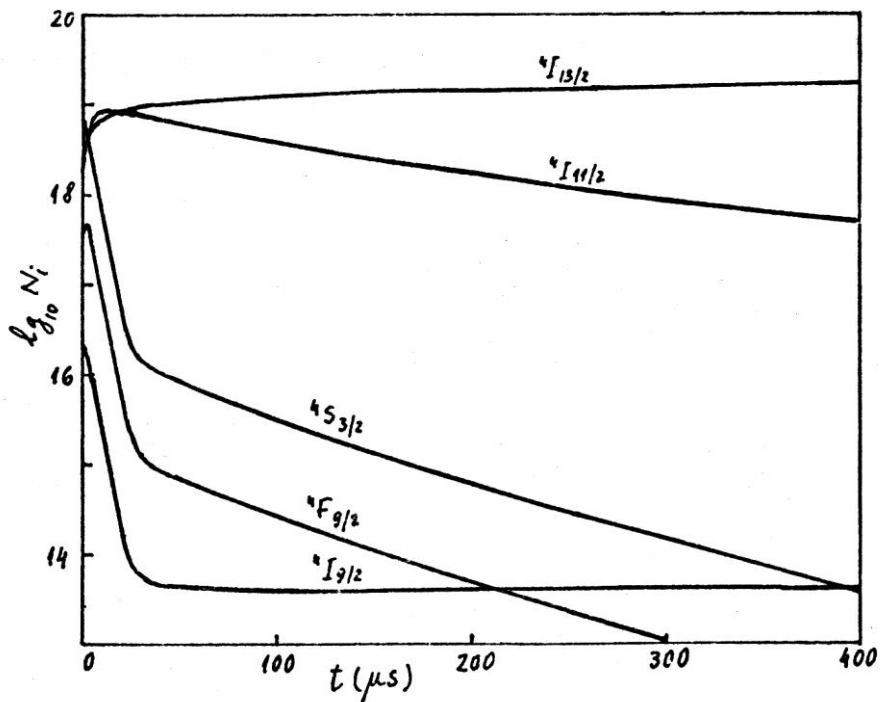


Fig. V-25b. Cinetica nivelelor $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4F_{9/2}$ și $^4S_{3/2}$ pentru pompaj în nivelul $^4S_{3/2}$.

pentru care variază W_1 iar în Fig. V-27, o familie de curbe în care variază W_2 . Trebuie notat că aceste familii depind de fapt de produsele $N_3(0)W_1$ și $N_3(0)W_2$ și deci este foarte importantă

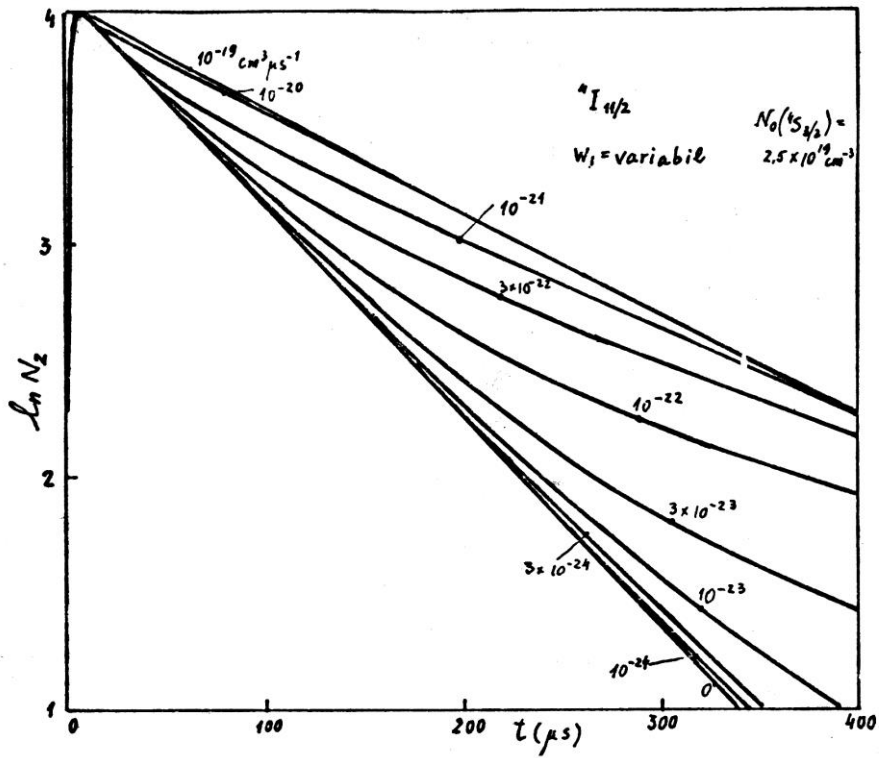


Fig. V-26. Familia de curbe $N_2 = f(t)$ pentru W_1 variabil.

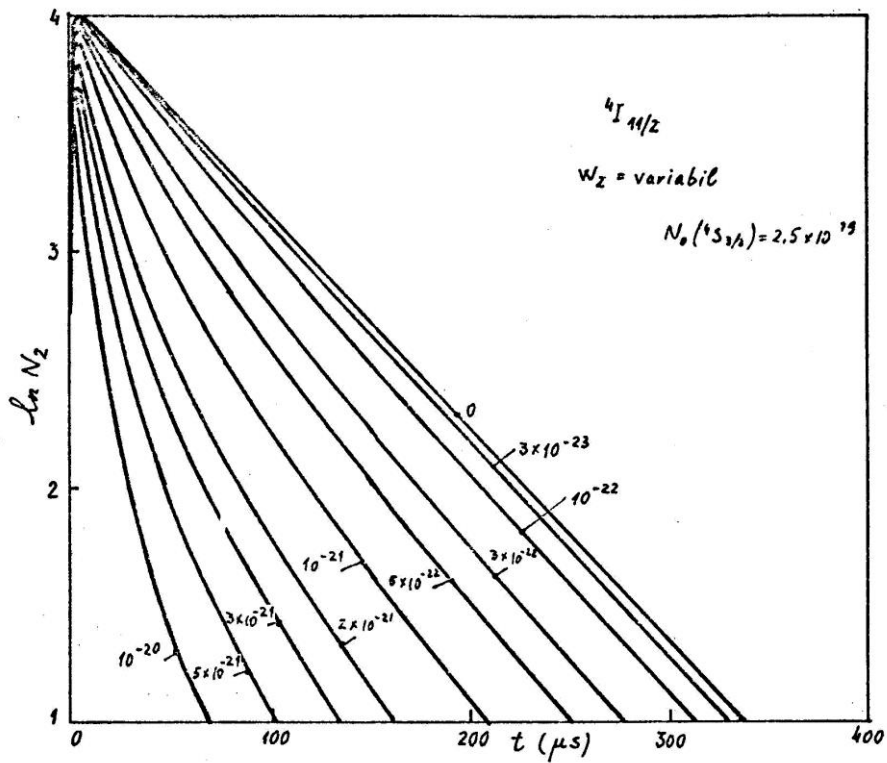


Fig. V-27. Familia de curbe $N_2 = f(t)$ pentru W_2 variabil.

precizia de măsurare a densității inițiale $N_3(0)$. Din Fig. V-27 se observă că, pentru valori relativ mici ale produsului $N_3(0)W_2$, abaterea de la forma exponențială este puțin vizibilă, fiind foarte ușor să se subaprecieze valoarea timpului de viață al nivelului ${}^4I_{11/2}$. Pentru a vedea mai ușor în ce condiții influența procesului ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ este neimportantă în determinarea timpului de viață al nivelului ${}^4I_{11/2}$, vom rezolva analitic și aproximativ, în situații limită, sistemul (V-13). Astfel, ecuația pentru cinetica nivelului ${}^4I_{11/2}$

$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{T_2} - 2W_2N_2^2 + \frac{N_3}{T_3} + W_4N_0N_4 + W_1N_1^2$ pentru $t \ll T_1$ devine:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{T_2} - 2W_2N_2^2 \quad (V-15)$$

presupunând pompajul în nivelul ${}^4I_{11/2}$. Acest lucru poate fi desigur confirmat de analiza ordinelor de mărime obținute prin rezolvarea exactă a sistemului (V-13). Ecuația (V-15) se poate rezolva exact, având soluția

$$N_2 = \frac{N_{20}}{(1+2W_2T_2N_{20})e^{t/T_2}-2W_2T_2N_{20}} \quad (V-16)$$

Considerând momentele de timp pentru care $t \ll T_2$, avem $e^{t/T_2} \approx 1 + t/T_2$ și

$$N_2 \approx N_{20} \exp \left[-t \left(\frac{1}{T_2} + 2W_2N_{20} \right) \right] \quad (V-17)$$

Putem defini în aproximațiile făcute un timp de viață efectiv T_{2ef}

$$T_{2ef} = \frac{T_2}{1+2W_2N_{20}T_2} \approx T_2(1 - 2W_2N_{20}T_2) \quad (V-18)$$

pentru $2W_2N_{20}T_2 \ll 1$.

Deci, în primă aproximație, în primele stadii ale dezexcitării nivelului ${}^4I_{11/2}$, prezența relaxării încrucișate de pe ${}^4I_{11/2}$ duce la reducerea timpului de viață efectiv, cu atât mai mult cu cât este mai mare produsul W_2N_{20} . Din această cauză, este foarte greu să se determine corect T_2 . Deoarece $N_{20} \propto E_p$, (energia de pompaj), avem:

$$1/T_{2ef} = 1/T_2 + 2W_2kE_p \quad (V-19)$$

și valoarea corectă $1/T_2$ se obține pentru valori ale energiei de pompaj care tind la zero. Presupunând $W_2 \sim 10^{-22} \text{ cm}^3/\mu\text{s}$, o precizie de 1% se poate obține pentru $2W_2N_{20}T_2 < 10^{-2}$, de unde $N_{20} \leq 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Să urmărim ce devine ecuația care descrie cinetica nivelului ${}^4S_{3/2}$:

$$\frac{dN_4}{dt} = -N_4 \left(\frac{1}{T_4} + W_{40} \right) + W_2N_{20}^2 e^{-2t/T_{2ef}} \quad (V-20)$$

Notând $T_{4ef} = \frac{1}{\frac{1}{T_4} + W_{40}}$, soluția ecuației (V-20) cu condiția inițială $N_4(0) = 0$, pentru $T_{4ef} \ll t$

$\ll T_2$, are forma:

$$N_4(t) = \frac{W_2 N_{20}^2}{\frac{1}{T_{4ef}} - \frac{2}{T_{ef}}} e^{-2t/T_{2ef}} \quad (V-21)$$

Prin urmare, datorită relaxării încrucișate de pe nivelul ${}^4I_{11/2}$, luminescența nivelului ${}^4S_{3/2}$ este caracterizată, într-o primă aproximație, de un timp de viață aparent $T_{4ap} = T_{ef}/2$ iar intensitatea ei este proporțională cu N_{20}^2 .

V-5. Luminescența anti-Stokes a nivelelor ${}^2P_{3/2}$ și $({}^4F, {}^2G)_{9/2}$

În secțiunea precedentă, am prezentat luminescența anti-Stokes a nivelului ${}^4S_{3/2}$ pentru pompaj în nivelul ${}^4F_{9/2}$. Analiza datelor de luminescență a nivelelor ${}^4S_{3/2}$ și ${}^4I_{11/2}$ efectuată cu ajutorul ecuațiilor de rată a arătat că principala contribuție la luminescența anti-Stokes a nivelului ${}^4S_{3/2}$ o are procesul de relaxare încrucișată ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ (urmat de ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$). Desigur, și alte procese pot contribui și am analizat două: ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ și ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$.

În această secțiune prezentăm emisia de pe nivelele ${}^2P_{3/2}$ (tranziția ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) și de pe $({}^4F, {}^2G)_{9/2}$ (tranziția $({}^4F, {}^2G)_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) la 300K, pentru probe de YAG cu diferite concentrații de Er^{3+} .

Luminescența anti-Stokes a acestor nivele poate fi excitată în roșu (tranziția de pompaj ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$) sau în verde (tranziția de pompaj ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$). În primul caz, s-a utilizat laserul cu colorant acordabil Quantel TDL IV, $\lambda_{ex} = 6475 \text{ \AA}$, în al doilea caz, armonica a doua la laserului YAG:Nd ($\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$). Montajul de măsură utilizat a fost prezentat în Fig. IV-3.

În Fig. V-28 prezentăm spectrele de luminescență pentru tranzițiile ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (liniile notate cu P) și $({}^4F, {}^2G)_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (liniile notate cu K) pentru pompaj în verde, pentru trei concentrații de Er^{3+} în YAG: a) 3%, b) 10% și c) 37%. După cum se vede, la concentrații mici de Er^{3+} (Fig. V-28a) se observă numai luminescența nivelului ${}^2P_{3/2}$ pe când, cu creșterea concentrației, devine dominantă luminescența nivelului $({}^4F, {}^2G)_{9/2}$. În cazul pompajului în roșu (Fig. V-29), dependența de concentrație (cel puțin, în domeniul de concentrații în care s-a lucrat) este opusă: pentru concentrații mici (Fig. V-29a) predomină luminescența nivelului $({}^4F, {}^2G)_{9/2}$ iar pentru concentrații mari (Fig. V-29b) devine mai importantă luminescența nivelului ${}^2P_{3/2}$.

Dependența de timp a luminescenței observată de noi nu poate fi explicată prin absorbția de două cuante sau prin absorbție din stări excitate. Numărul foarte mare de coincidențe accidentale în intervalele energetice între diferitele nivele ale Er^{3+} în YAG ne conduc către modele bazate pe procese de relaxare încrucișată.

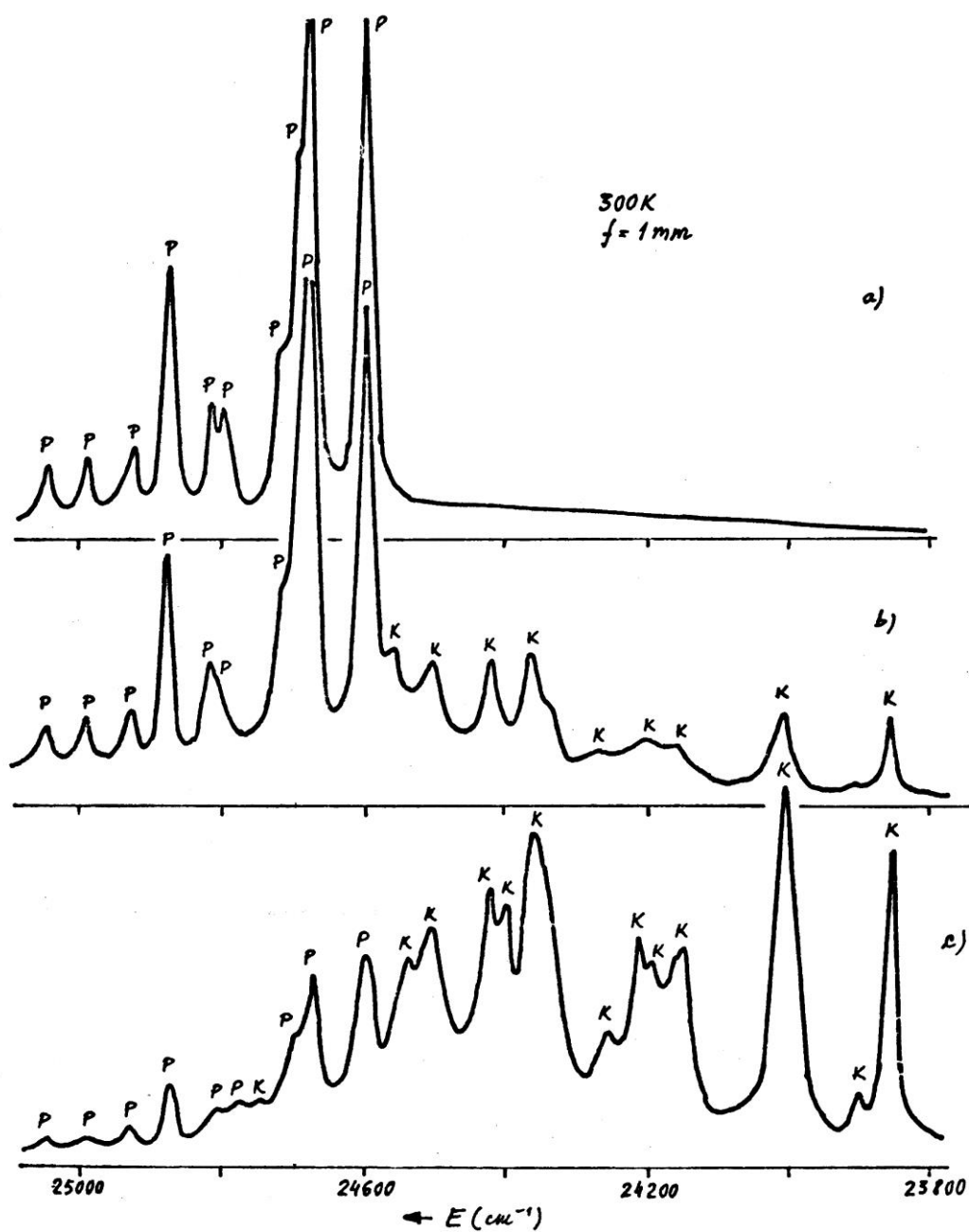


Fig. V-28. Luminescența anti-Stokes a nivelelor ${}^2P_{3/2}$ (linii notate cu P) și $({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$ (linii notate cu K), tranziția de pompaj ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$, pentru trei concentrații de erbiu: a) 3%, b) 10% și c) 37%.

În Figurile V-30a și V-30b prezentăm curbele de dezexcitare a luminescenței nivelelor ${}^2P_{3/2}$ și $({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$, respectiv, pentru o probă de YAG:Er 10%, pentru pompaj în nivelul ${}^4F_{9/2}$. În Figurile V-31a și V-31b prezentăm aceleași curbe, dar pentru pompaj în ${}^4S_{3/2}$. În ambele cazuri, fluorescența de pe nivelul ${}^2P_{3/2}$ prezintă un timp de ridicare (rise-time) mai pronunțat.

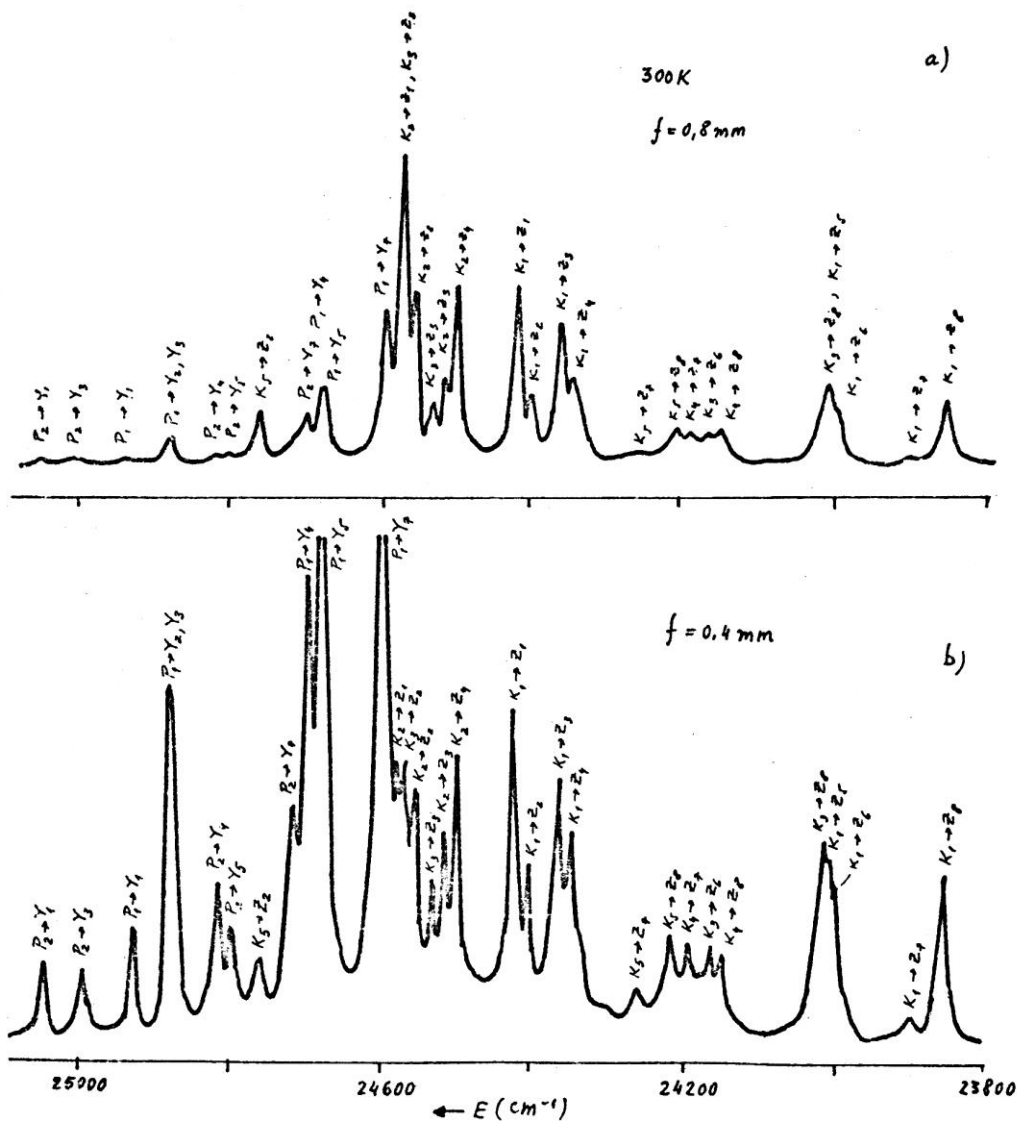


Fig. V-29. Luminescența anti-Stokes a nivelelor ${}^2\text{P}_{3/2}$ ($\text{P}_i \rightarrow \text{Y}_k$) și $({}^4\text{F}, {}^2\text{G}1)_{9/2}$ ($\text{K}_i \rightarrow \text{Z}_m$) pentru pompaj în ${}^4\text{F}_{9/2}$, pentru două concentrații: a) 3%, b) 10%.

În timp ce pentru fluorescența anti-Stokes a nivelului $({}^4\text{F}, {}^2\text{G}1)_{9/2}$ mecanismul de relaxare încrucișată ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$; ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ({}^4\text{F}, {}^2\text{G}1)_{9/2}$ pare a fi important și împreună cu $({}^4\text{S}_{3/2}, {}^2\text{H}_{11/2}) \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$; ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ explică comportarea cu concentrația pentru pompajul în nivelul ${}^4\text{S}_{3/2}$ (Fig. 28 a,b,c), mecanismele responsabile pentru fluorescența anti-Stokes a nivelului ${}^2\text{P}_{3/2}$ sunt mai complicate. De fapt, pentru oricare din cazuri (fluorescența nivelelor ${}^2\text{P}_{3/2}$ și $({}^4\text{F}, {}^2\text{G}1)_{9/2}$, pompaj în ${}^4\text{F}_{9/2}$ și ${}^4\text{S}_{3/2}$), poate contribui un întreg lanț de procese implicând relaxări încrucișate, relaxări multifononice, transfer de energie asistat de fononi etc.

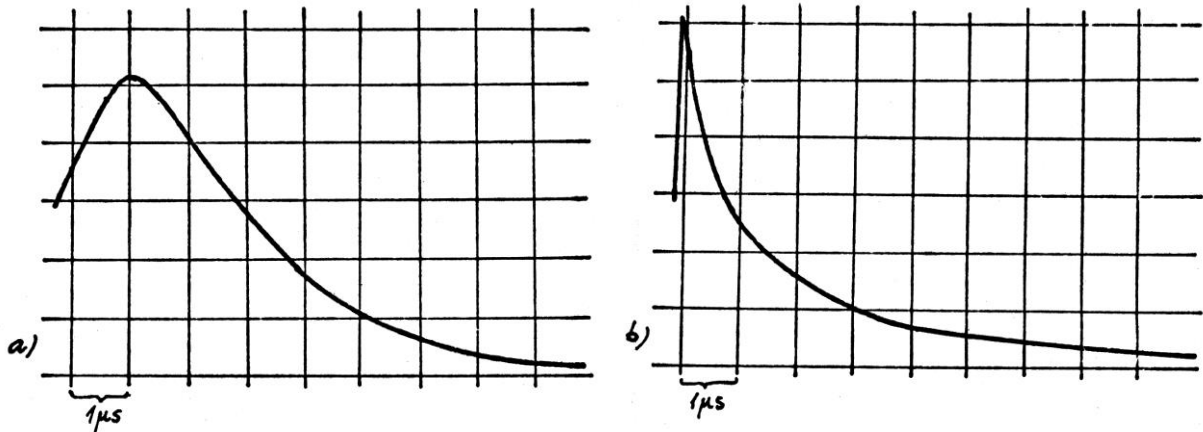


Fig. V-30. Curbele de dezexcitare ale nivelelor a) ${}^2P_{3/2}$ și b) $({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$ pentru pompaj în ${}^4F_{9/2}$. (YAG:Er 10%, 300K)

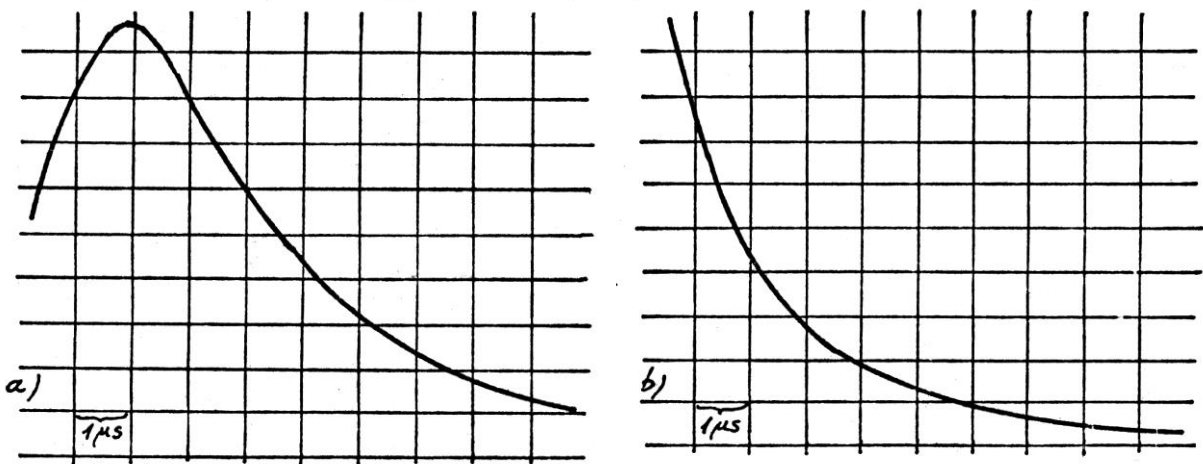


Fig. V-31. Curbele de dezexcitare ale nivelelor a) ${}^2P_{3/2}$ și b) $({}^4F, {}^2G1)_{9/2}$ pentru pompaj în ${}^4S_{3/2}$. (YAG:Er 10%, 300K)

V-6. Procese de generare pentru laserul YAG:Er

V-6-1. Influența proceselor de relaxare încrucișată asupra emisie laserului YAG:Er; regimul cvasistaționar

În această secțiune vom examina rolul proceselor de relaxare încrucișată în emisia laserului YAG:Er (tranziția ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$), elaborând un model bazat pe măsurători de cinetica nivelelor metastabile ale Er^{3+} în YAG [88], model care permite explicarea principalelor caracteristici ale acestui laser.

Ceea ce este caracteristic funcționării mediului activ YAG:Er, lucrând pe tranziția ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, este faptul că nivelul laser terminal are un timp de viață mai lung ($2 \div 6$ ms, depinzând de concentrația de Er^{3+}) decât cel inițial ($95 \div 110$ μs [83]). Cu toate acestea, a fost

obținut regimul laser cuasistationar [24]. Pentru a explica acest lucru, în literatură au fost propuse două mecanisme:

a) Relaxarea încrucișată ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (urmată de relaxarea multifonică rapidă ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) [24]. Acest proces depopulează nivelul laser inferior și alimentează nivelul laser superior [26].

b) Absorbția din stări excitate, în cazul mediului activ LuAG:Er [29, 30]. În această situație, se presupune că absorbția din starea excitată ${}^4I_{13/2}$ contribuie la depopularea acestui nivel.

Datele cantitative obținute în secțiunile precedente asupra constantelor proceselor de relaxare încrucișată ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (W_1), ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ (W_2) și (${}^4S_{3/2}$, ${}^2H_{11/2}$) $\rightarrow {}^4I_{9/2}$; ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (W_4) ne-au permis evaluarea cantitativă a efectului acestor procese asupra regimului laser. În cele ce urmează, prezentăm un model de funcționare a laserului YAG:Er, utilizând ecuațiile de rată. Ecuațiile de rată utilizate pentru cinetica nivelelor ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ și ${}^4I_{13/2}$, incluzând trei procese de relaxare încrucișată [83] sunt completate cu termenii laser:

$$\frac{dN_4}{dt} = -\frac{N_4}{T_4} - W_4 N_0 N_4 + W_2 N_2^2 + R_p \quad ({}^4S_{3/2})$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -\frac{N_3}{T_3} + \frac{N_4}{T_4} \quad ({}^4F_{9/2})$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{T_2} - 2W_2 N_2^2 + \frac{N_3}{T_3} + W_4 N_0 N_4 + W_1 N_1^2 - \sigma \phi (\alpha N_2 - \beta N_1) \quad ({}^4I_{11/2}) \quad (V-22)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{N_1}{T_1} + \frac{N_2}{T_2} - 2W_1 N_1^2 + W_4 N_0 N_4 + \sigma \phi (\alpha N_2 - \beta N_1) \quad ({}^4I_{13/2})$$

$$\frac{d\phi}{dt} = \phi v [\sigma (\alpha N_2 - \beta N_1) - \rho]$$

unde R_p este rata de pompaj, σ – secțiunea de emisie, ϕ - densitatea de fotoni în cavitatea laser, ρ – pierderile totale în cavitate, v – viteza de propagare a luminii în mediu, iar α și β sunt coeficienții Boltzmann pentru subnivelele Stark între care are loc tranziția laser, N_1 , N_2 , N_3 , N_4 sunt populațiile nivelelor ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{9/2}$ și ${}^4S_{3/2}$ cu timpii de viață T_1 , T_2 , T_3 și T_4 , respectiv. W_1 , W_2 și W_4 au semnificația arătată în secțiunile anterioare. În aceste ecuații de rată nu am inclus nivelul ${}^4I_{9/2}$ din cauza timpului său de viață foarte scurt. De pe acest nivel excitația relaxează rapid pe ${}^4I_{11/2}$.

Soluțiile au fost obținute numeric, utilizând următoarele valori (pentru 50% concentrația de Er): $\sigma = 3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\alpha = 0,2$, $\beta = 0,04$, $\rho = 0,02 \text{ cm}^{-1}$ [26], $T_1 = 2 \text{ ms}$, $T_2 = 100 \text{ } \mu\text{s}$, $T_3 = 1,2 \text{ } \mu\text{s}$ și $T_4 = 15 \text{ } \mu\text{s}$ [83]. Analiza datelor din literatură relativ la dependența de concentrație a constantei de relaxare W_1 [26], date prezentate în Tabelul V-39, împreună cu singura dată

disponibilă depre W_2 , sugerează $W_1 \sim Co^2$, unde Co este concentrația de Er^{3+} (în at. %) în YAG. Singura dată privitoare la W_2 este în referințele [83, 84]: $W_2 = 5,1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pentru 10% Er. Presupunând același tip de dependență de concentrație $W_2 \sim Co^2$, se obține pentru $Co = 50$ (at. %) o valoare $W_2 = 7 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Pentru 50% Er obținem $W_4 N_0 = 5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Am presupus pompajul în nivelul $^4S_{3/2}$ pentru că, în condițiile excitării cu lampa flash, principalele benzi de absorbție se află deasupra nivelului $^4S_{3/2}$, de unde relaxează rapid pe acesta.

Tabelul V-39

Constantele de relaxare încrucișată W_1 și W_2 pentru diferite concentrații de Er^{3+}

Concentrația Er^{3+} (at. %)	10	15	50
W_1 ($10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)	1,8	2,5	25
W_2 ($10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)	5,1	-	-
Referința	[83, 84]	[26]	[26]

Analiza timpilor de viață radiativi ai nivelelor implicate în ecuațiile de rată (V-22), obținuți cu analiza Judd-Ofelt modificată [79], arată că pentru aceste nivele (cu excepția

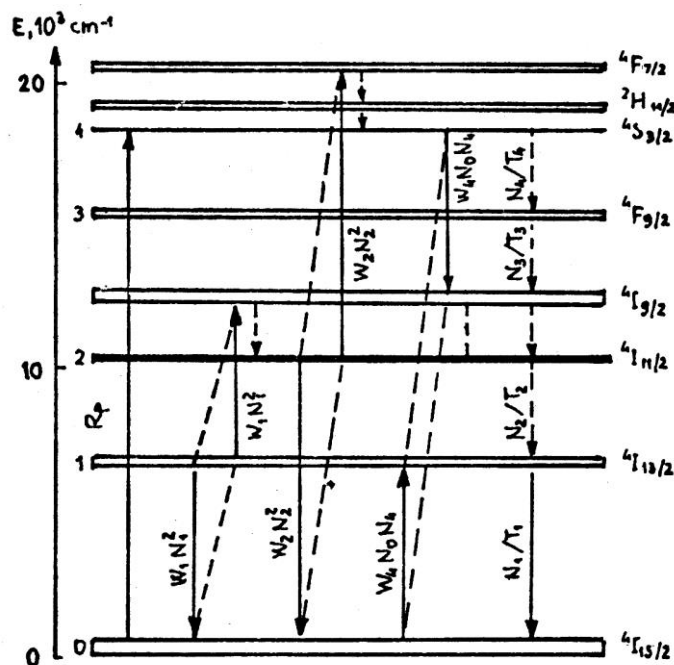


Fig. V-32. Schema de nivele a Er^{3+} în YAG și câteva mecanisme de relaxare a excitației. R_p – rata de pompaj. Linii verticale întrerupte – relaxări multifononice.

nivelului ${}^4I_{13/2}$) predomină căile neradiative multifononice sau de relaxare încrucișată. În Fig. V-32, tranzițiile multifononice sunt notate cu linii verticale întrerupte.

Rolul procesului de relaxare încrucișată descris de W_4 asupra realizării inversiei de populație a fost discutat în [7]. Pentru concentrații mari de Er^{3+} acest proces predomină asupra căilor de dezactivare radiativă și multifononică a nivelului ${}^4S_{3/2}$. Calculele noastre arată că, imediat după pornirea pompajului, populațiile nivelelor ${}^4I_{11/2}$ (prin tranzițiile ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) și ${}^4I_{13/2}$ (via ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) sunt egale. Totuși, are loc inversia de populație între al doilea subnivel Stark al nivelului ${}^4I_{11/2}$ și al șaptelea subnivel Stark al nivelului ${}^4I_{13/2}$. În calculele ce urmează, valoarea expresiei N_0N_4 este menținută constantă ($5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$).

Pentru a pune în evidență rolul proceselor de relaxare încrucișată W_1 și W_2 , discutăm mai jos soluțiile sistemului de ecuații (V-22) în trei cazuri. În toate cele trei cazuri, vom folosi aceleași condiții de pompaj: pompajul pornit la $t = 0$ cu valoarea $R_p = 10^{23} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ și menținut constant.

a) $W_1 = W_2 = 0$. În acest caz, se obțin numai câteva spike-uri (Fig. V-33). Pentru a explica aceasta, în Fig. V-34 prezentăm dependența de timp a câștigului $\sigma(\alpha N_2 - \beta N_1)$.

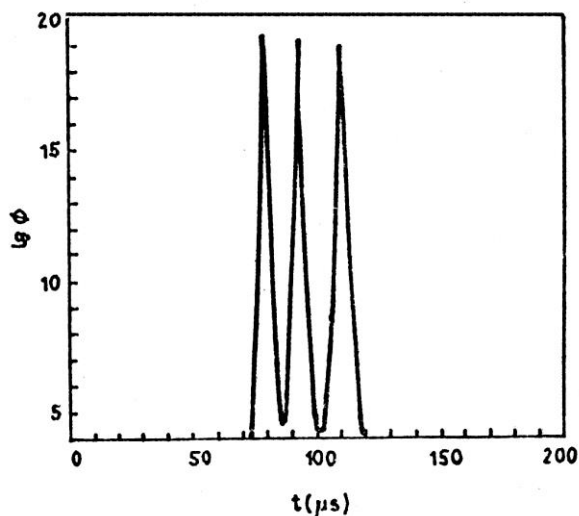


Fig. V-33. Densitatea de flux de fotoni în cavitatea laser în funcție de timp, când $W_1 = W_2 = 0$. (cazul a)).

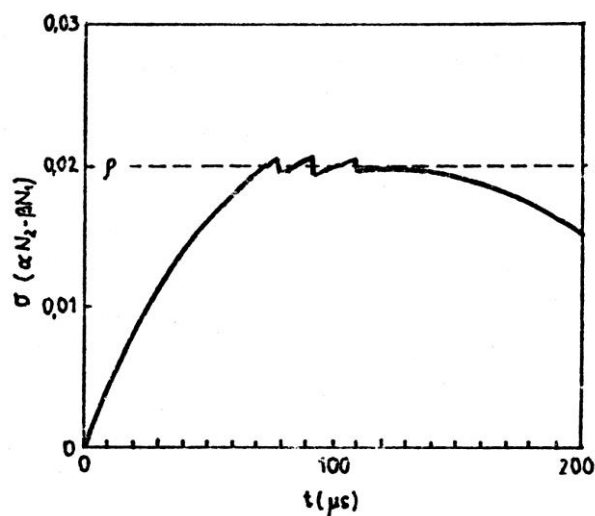


Fig. 34. Câștigul $\sigma(\alpha N_2 - \beta N_1)$ funcție de timp, când $W_1 = W_2 = 0$. (cazul a))

După aproximativ 110 μs , câștigul scade sub pierderi, deoarece $T_2 < T_1$ (regim de autosaturare).

b) $W_1 \neq 0$, $W_2 = 0$ (în exemplul nostru, $W_1 = 2,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Situația se schimbă substanțial și se obține regimul staționar (Fig. V-35). În Fig. V-36 prezentăm, în scală semilogaritmică, dependența de timp a populațiilor nivelelor ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ și ${}^4I_{13/2}$.

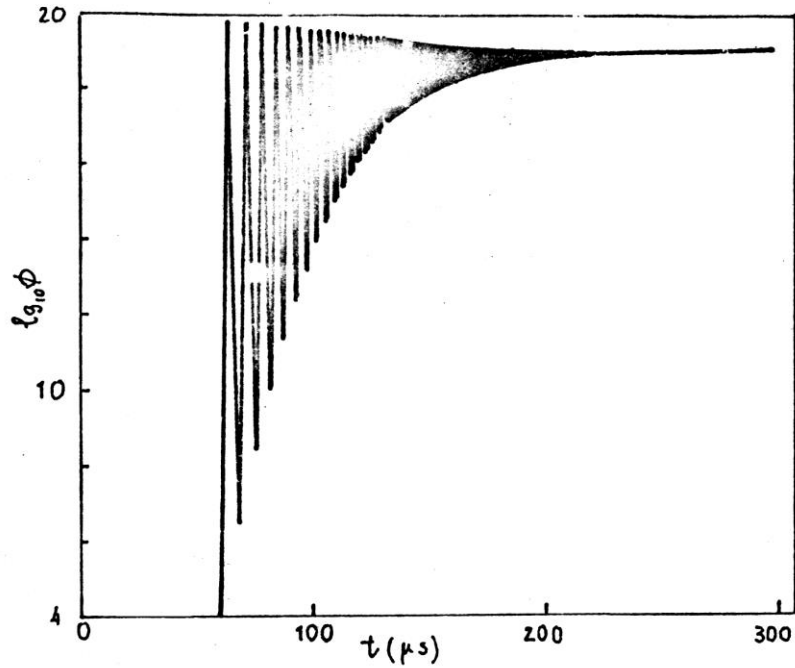


Fig. V-35. Densitatea de flux de fotoni în cavitatea laser funcție de timp, pentru $W_1 = 2,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $W_2 = 0$. (cazul b))

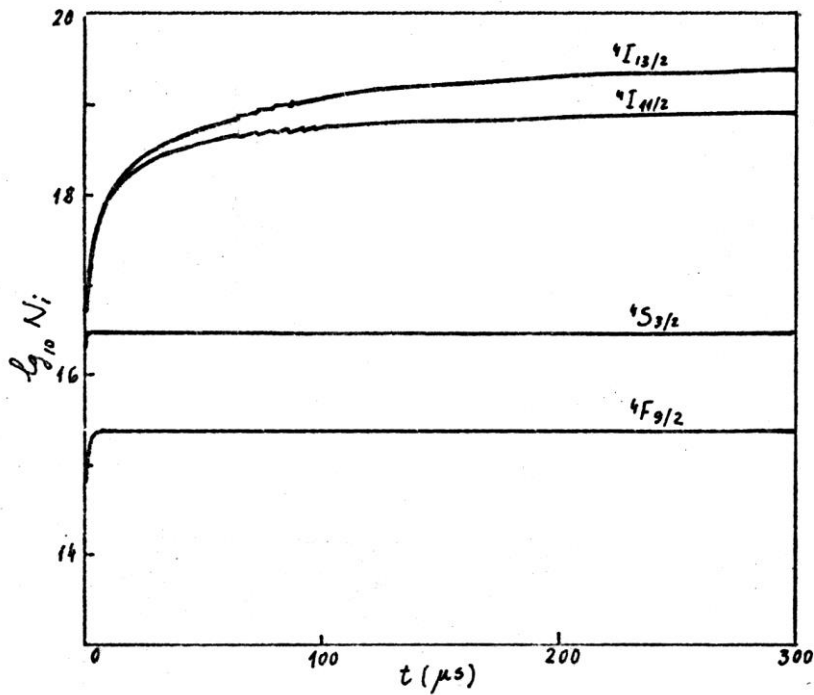


Fig. V-36. Dependența de timp a populațiilor nivelelor $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ și $^4I_{13/2}$ în cazul b).

c) $W_1 \neq 0$, $W_2 \neq 0$ (am luat $W_1 = 2,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ și $W_2 = 7 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). În acest caz, situația nu se schimbă dramatic față de cazul b) (Densitatea de flux prezentată în Fig. V-37).

În Fig V-38 este prezentat câștigul $\sigma(\alpha N_2 - \beta N_1)$ în funcție de timp pentru acest caz.

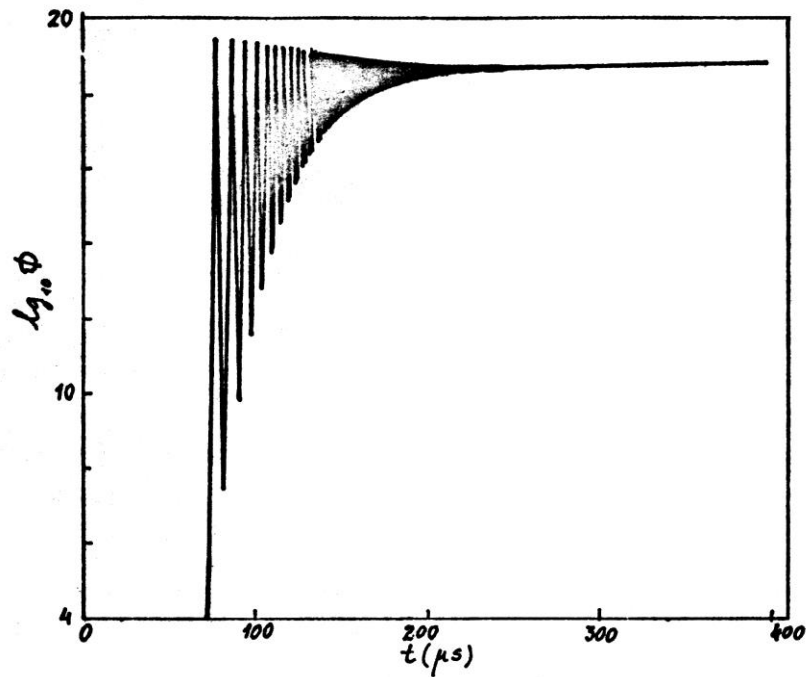


Fig. V-37. Densitatea de flux de fotoni în cavitatea laser funcție de timp pentru $W_1 = 2,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ și $W_2 = 7 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (cazul c)

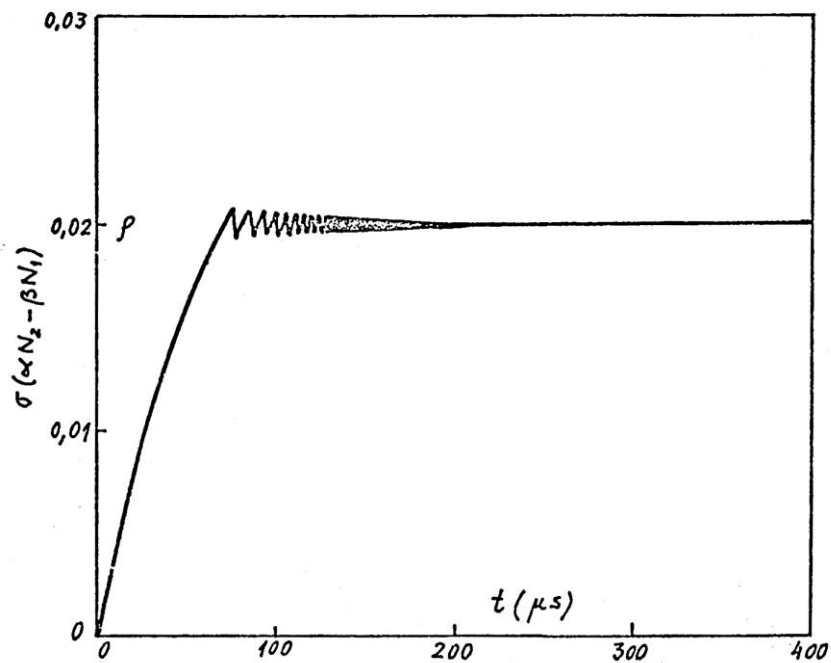


Fig. V-38. Câștigul $\sigma(\alpha N_2 - \beta N_1)$ funcție de timp, în cazul c).

La instalarea regimului staționar câștigul devine egal cu pierderile.

Prin urmare, primul mecanism de relaxare încrucișată ($W_1 \neq 0$) duce la apariția regimului staționar iar cel de al II-lea ($W_2 \neq 0$) are un efect minor: începutul emisieii laser este întârziat ($73 \mu\text{s}$ în loc de $60 \mu\text{s}$) iar eficiența este redusă într-o oarecare măsură.

Pentru YAG:Er au fost raportate pulsuri cu durata mai mare de 1 ms [25]. Deoarece după $\sim 300 \mu\text{s}$ regimul staționar este stabilizat (Fig. V-35, Fig. V-37), este interesant de analizat cazul staționar, adică $dN_i/dt = 0$, $d\phi/dt = 0$. Atunci, sistemul (V-22) devine:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{N_4}{T_4} - W_4 N_0 N_4 + W_2 N_2^2 + R_p = 0 \\
 & \frac{N_3}{T_3} = \frac{N_4}{T_4} \\
 & -\frac{N_2}{T_2} - 2W_2 N_2^2 + \frac{N_3}{T_3} + W_4 N_0 N_4 + W_1 N_1^2 - \rho\phi = 0 \\
 & -\frac{N_1}{T_1} + \frac{N_2}{T_2} - 2W_1 N_1^2 + W_4 N_0 N_4 + \rho\phi = 0 \\
 & \sigma(\alpha N_2 - \beta N_1) = \rho
 \end{aligned} \tag{V-23}$$

Acest sistem a fost rezolvat numeric prin metoda lui Newton. Primul rezultat interesant este prezentat în Fig. V-39. Această figură prezintă densitatea de flux de fotoni ϕ în cavitatea laser în regim staționar funcție de rata de pompaj R_p pentru diferite valori ale W_2 . Nu se

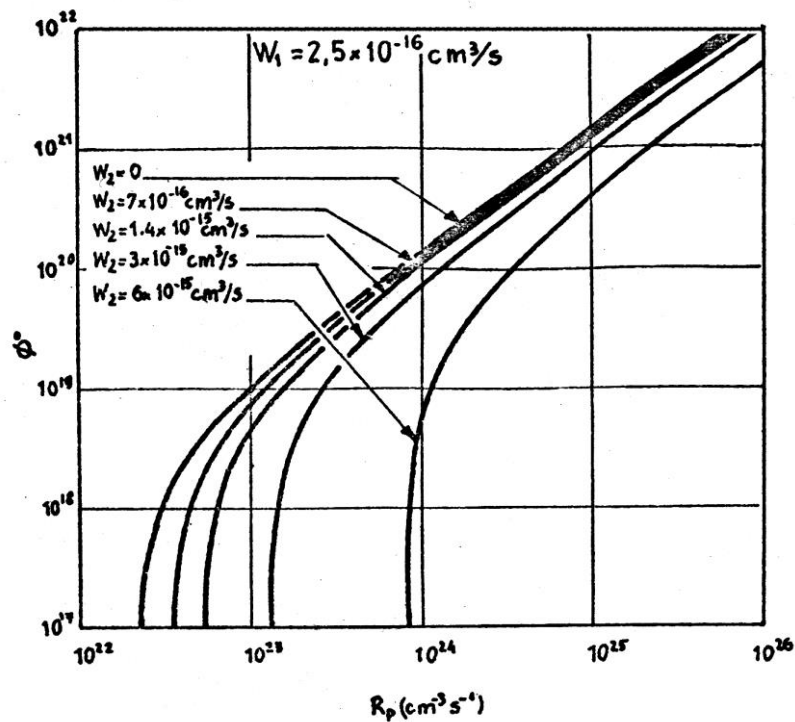


Fig. V-39. Densitatea de flux de fotoni ϕ în cavitatea laser, funcție de rata de pompaj R_p în regim staționar.

observă nicio limitare a densității de flux ϕ^0 , dependența tinzând la o linie dreaptă (Atâta timp

cât $N_0 \cong N_t \sim 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Fig. V-40 arată rata de dezactivare a nivelului $^4I_{11/2}$ prin canalul laser în unități de rate de pompaj, $\rho\phi/R_p$ funcție de R_p . Mărimea $\rho\phi/R_p$ poate fi interpretată ca numărul de cuante laser generate în cavitate de o cantă de pompaj. Pentru $W_2 = 0$ acest

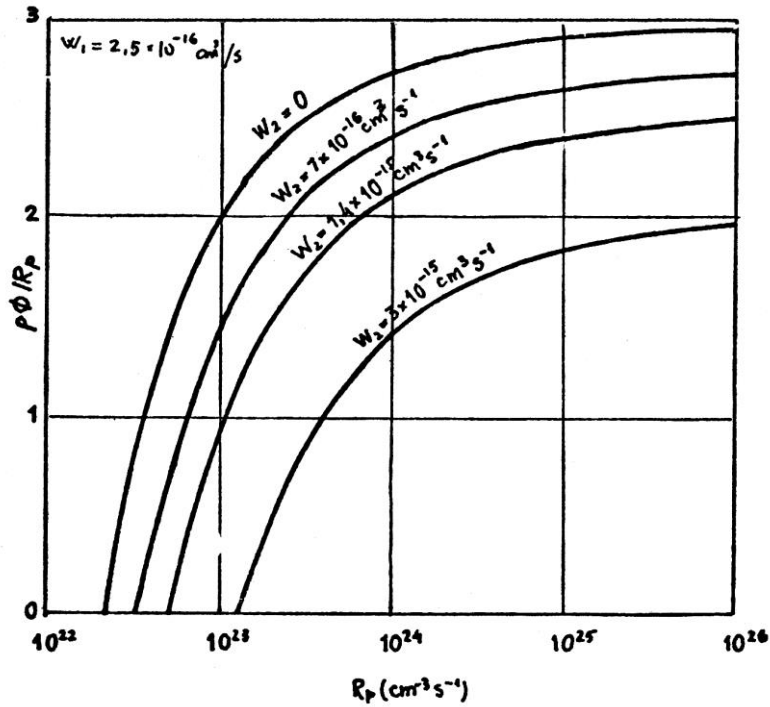


Fig. V-40. Eficiența generării de cuante laser, $\rho\phi/R_p$, pentru diferite valori ale lui W_2 , în funcție de rata de pompaj R_p .

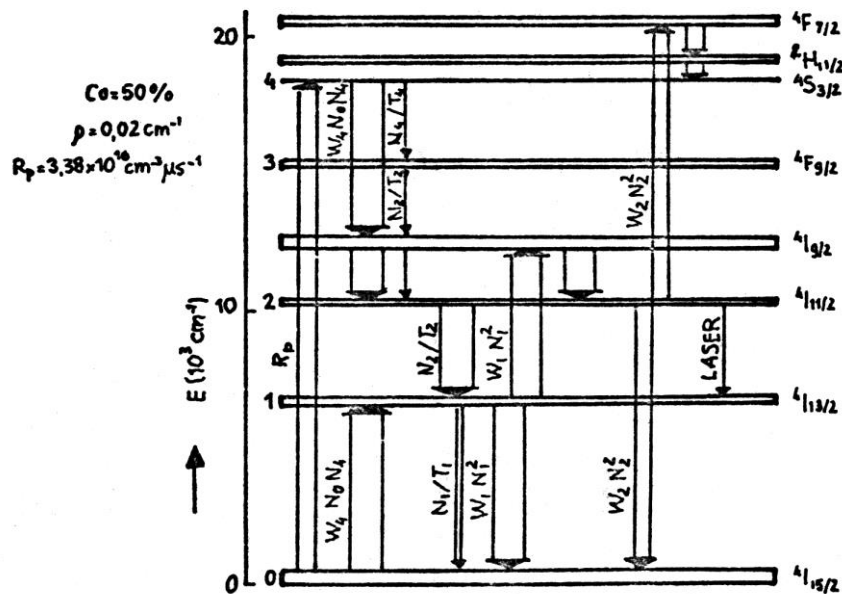


Fig. V-41. Ratele diferitelor tranziții (în unități de rate de pompaj R_p) care au loc în generarea laser, aproape de prag, în regim staționar. Lărgimile săgeților sunt proporționale cu ratele.

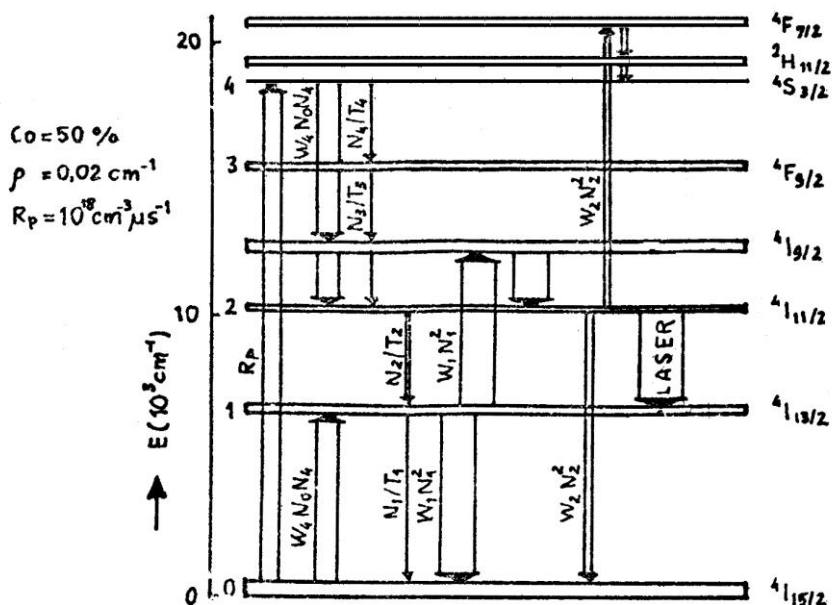


Fig. V-42. Ratele diferitelor tranziții (în unități de rate de pompaj R_p) care au loc în generarea laser, departe de prag, în regim staționar. Lărgimile săgeților sunt proporționale cu ratele.

număr tinde la 3, așa cum se așteaptă în Ref. [27]. Când $W_2 \neq 0$, eficiența este redusă, dar chiar pentru valori foarte mari ale lui W_2 (de exemplu, $3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), $\rho\phi/R_p > 1$.

Pentru a înțelege mai bine ponderea diferitelor mecanisme de dezactivare a nivelurilor în procesul de generare laser, în Figurile V-41 și V-42 prezentăm două situații: în prima, sistemul se află la pragul de generare (Fig. V-41). În Fig. V-42 sistemul se află departe de prag (în ambele situații, ratele diferitelor procese sunt exprimate în unități de rate de pompaj R_p).

Din compararea figurilor V-41 și V-42, rezultă că importanța procesului de relaxare încrucișată ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, proces „negativ” pentru că depopulează nivelul laser inițial, scade pe măsură ce ne îndepărtăm de prag.

Este interesant să examinăm consecințele ecuațiilor (V-23) în scopul schimbării concentrației mediului activ. Pentru aceasta, am făcut o serie de ipoteze cu privire la dependența de concentrație a diferitelor mărimi implicate în (V-23):

- am neglijat dependența slabă de concentrație a timpului de viață al nivelului ${}^4I_{11/2}$ (Tabelul V-38), luând $T_2 = 100 \mu\text{s}$;

- pentru $T_1({}^4I_{3/2})$ am folosit dependența liniară $T_1 = (6000 - 40 \times Co) (\mu\text{s})$, unde Co este concentrația de Er^{3+} în procente atomice. Această dependență reflectă aproximativ dependența experimentală;

- pentru W_4N_0 am utilizat relația $W_4 = W_{40} \times Co^2$ cu $W_{40} = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \mu\text{s}^{-1} \text{procent}^{-2}$;
- presupunând pentru W_2 aceeași dependență, am luat $W_{20} = 2,8 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 \mu\text{s}^{-1} \text{procent}^{-2}$;
- timpul de viață $T_4 = 15 \mu\text{s}$, dependența de concentrație fiind cuprinsă în W_4N_0 ;
- timpul de viață al nivelului ${}^4F_{9/2}$ este practic constant, $T_3 = 1,2 \mu\text{s}$;
- secțiunea de emisie laser nu depinde de concentrație [21]. Vom lua $\sigma = 3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

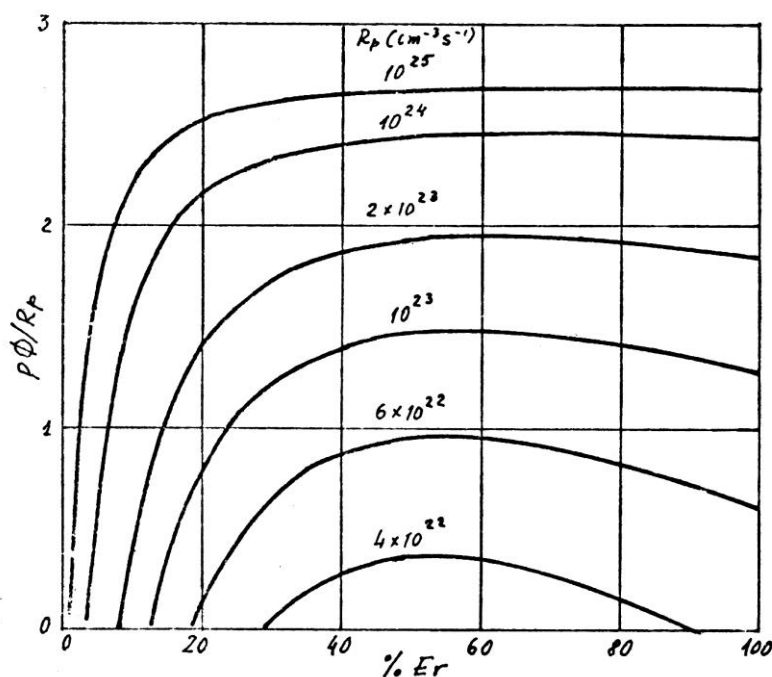


Fig. V-43. Dependența de concentrație a randamentului de transformare a radiației de pompaj în radiație laser pentru pierderi $\rho = 0,02 \text{ cm}^{-1}$.

Dependența de concentrație a randamentului de transformare a cuantelor de pompaj în cuante laser, $\rho\phi/R_p$, este prezentată pentru pierderi totale $\rho = 0,02 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. V-43) și $\rho = 0,0025 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. V-44).

Din Fig. V-43 rezultă că pentru $\rho = 0,02 \text{ cm}^{-1}$ și rate de pompaj mici ($4 \div 6 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3} \mu\text{s}^{-1}$) sunt avantajoase concentrațiile 30 ÷ 60% iar pentru pierderi foarte mici sunt avantajoase concentrațiile mari (Fig. V-44). Pentru rate de pompaj mai mari, dependența de concentrație devine mai slabă. Evident, pentru pierderi totale, ρ , mai mari, apar avantajoase concentrațiile mai scăzute.

V-6-2. Caracteristicile de funcționare ale mediului activ YAG:Er în regim de impulsuri

Într-o primă etapă, au fost efectuate simulări de emisie laser utilizând impulsuri dreptunghiulare de pompaj de diferite înălțimi și lărgimi. În Fig. 45 prezentăm, în scală semi-

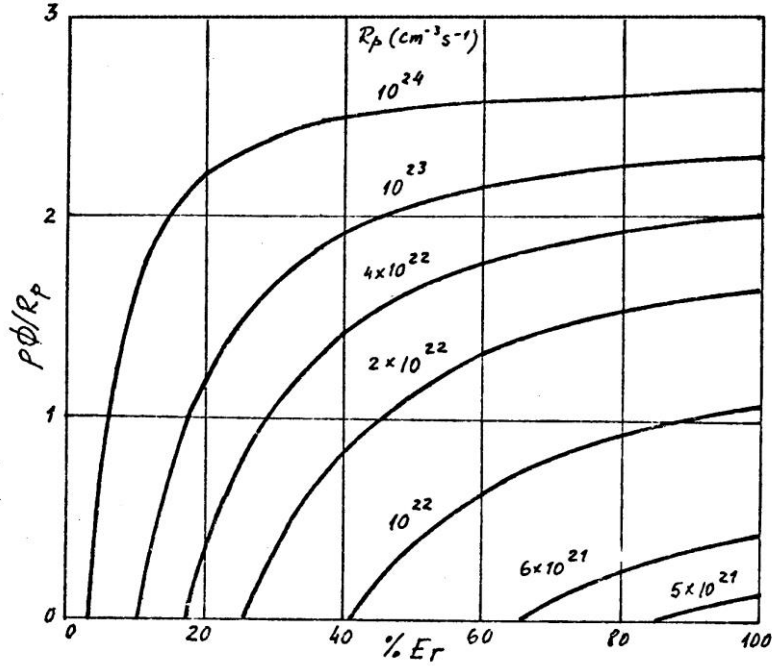


Fig. V-44. Dependența de concentrație a randamentului de transformare a radiației de pompaj în radiație laser pentru pierderi $\rho = 0,0025 \text{ cm}^{-1}$.

logaritmică, dependența de timp a fluxului de fotoni în cavitate, ϕ , pentru un impuls de pompaj dreptunghiular de $100 \mu\text{s}$, în apropierea pragului ($R_p = 10^{17} \text{ cm}^{-3} \mu\text{s}^{-1}$). După câteva spike-uri, emisia încetează. Pentru $R_p = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \mu\text{s}^{-1}$ apare tendința instalării regimului staționar dar din cauza încetării bruște a pompajului la $t = 100 \mu\text{s}$, după câteva oscilații emisia încetează (Fig. V-46). Faptul că emisia mai durează încă cca. $70 \mu\text{s}$ după încetarea pompajului se datorește acumulării care a avut loc pe nivelul ${}^4I_{13/2}$ și care, prin procesul de relaxarea încrucișată ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, alimentează nivelul laser superior ${}^4I_{11/2}$. În Fig. V-47 prezentăm cinetica nivelelor ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ și ${}^4I_{13/2}$ în acest caz ($\Delta t = 100 \mu\text{s}$, $R_p = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \mu\text{s}^{-1}$). La $t = 100 \mu\text{s}$, când încetează pompajul, populația nivelului ${}^4S_{3/2}$ scade brusc cu aproape un ordin de mărime, dar continuă să existe pe seama nivelului ${}^4I_{11/2}$, prin procesul de relaxare încrucișată ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, populația nivelului ${}^4I_{11/2}$ fiind întreținută de procesul de relaxare încrucișată de pe ${}^4I_{13/2}$.

În a doua etapă, impulsul de pompaj a fost adus la o formă mai apropiată de cea reală, utilizând expresia (Fig. V-48):

$$R_p = R_{pmax} \times 2,46 \sin^2 \left(\frac{\pi t}{1,744 D_{imp}} \right) \exp \left(- \frac{2t}{1,744 D_{imp}} \right) \quad (\text{V-24})$$

unde semnificația mărimilor este clară în Fig. V-48. Factorul 2,46 asigură că maximumul expresiei care se înmulțește cu R_{pmax} să fie 1 iar factorul 1,744 ca lărgimea impulsului de

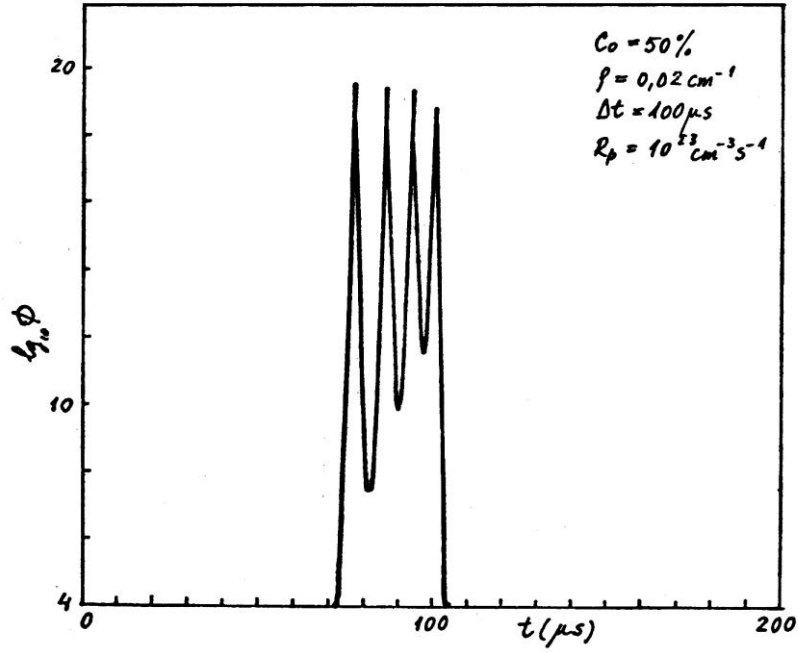


Fig. V-45. Dependența de timp a densității de flux de fotoni, ϕ , în apropierea pragului de oscilație ($R_p = 10^{17} \text{ cm}^{-3} \mu\text{s}^{-1}$).

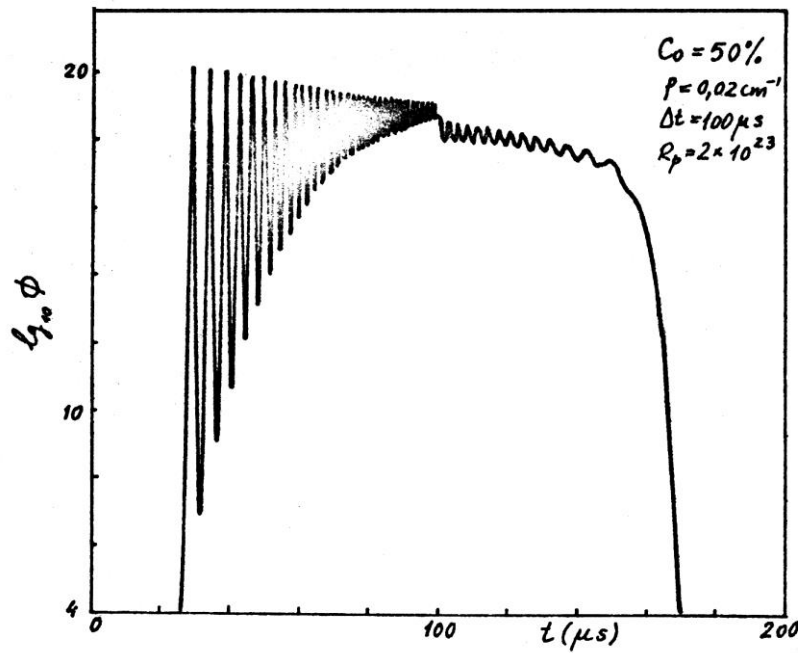


Fig. V-46. Dependența de timp a densității de flux de fotoni, ϕ , pentru $R_p = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \mu\text{s}^{-1}$, $\Delta t = 100 \mu\text{s}$

pompaj la 0,35 din înălțime să fie D_{imp} . Această formă de impuls reproduce destul de bine forma reală a unui impuls luminos de pompaj în cazul regimului aperiodic critic [89].

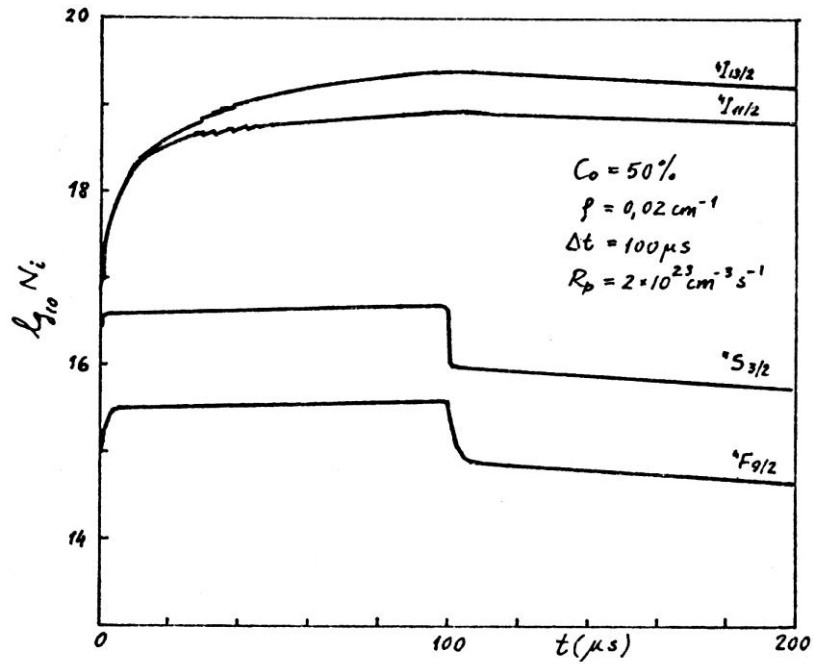


Fig. V-47. Cinetica nivelelor $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ și $^4I_{13/2}$ în cazul $\Delta t = 100 \mu s$, $R_p = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \mu s^{-1}$.

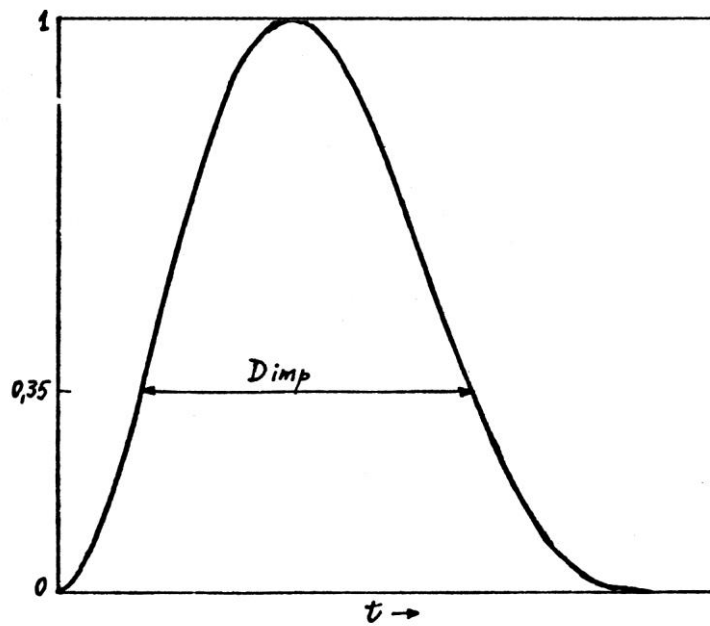


Fig. V-48. Forma impulsului de pompaj „real” dată de ecuația (V-24).

Aria acestui impuls este:

$$Ar = 0,8421 \times R_{pmax} \times D_{imp} \quad (V-25)$$

Prin urmare, luând ca parametri ai impulsului de pompaj aria și lungimea la 0,35 din înălțime, putem scrie dependența de timp a ratei de pompaj în forma:

$$R_p = \frac{Ar}{0,8421 \times D_{imp}} \times \sin^2 \left(\frac{\pi t}{1,744 D_{imp}} \right) \exp \left(-\frac{2t}{1,744 D_{imp}} \right) \quad (V-26)$$

Utilizarea unui impuls de forma V-48 duce la o dependență a densității fluxului de fotoni din cavitate de forma prezentată în Fig. V-49. Comparând cu Fig. V-46, unde s-a utilizat un impuls dreptunghiular de aceeași arie ($2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) și aceeași lungime ($100 \mu\text{s}$), se observă că condiția de prag se realizează mai târziu iar încetarea emisiei se face mai lent. Fig. V-50

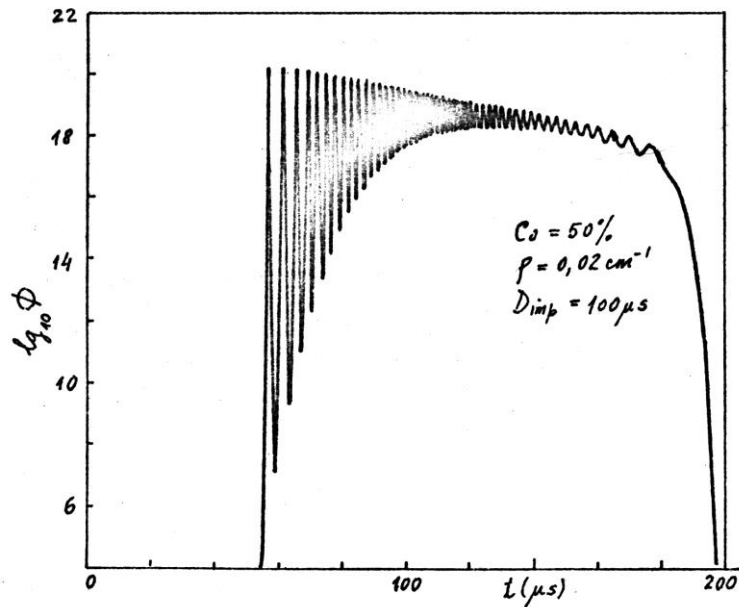


Fig. V-49. Densitatea fluxului de fotoni în cavitate, ϕ , funcție de timp, pentru un impuls de pompaj de forma (V-48), aria impulsului fiind $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

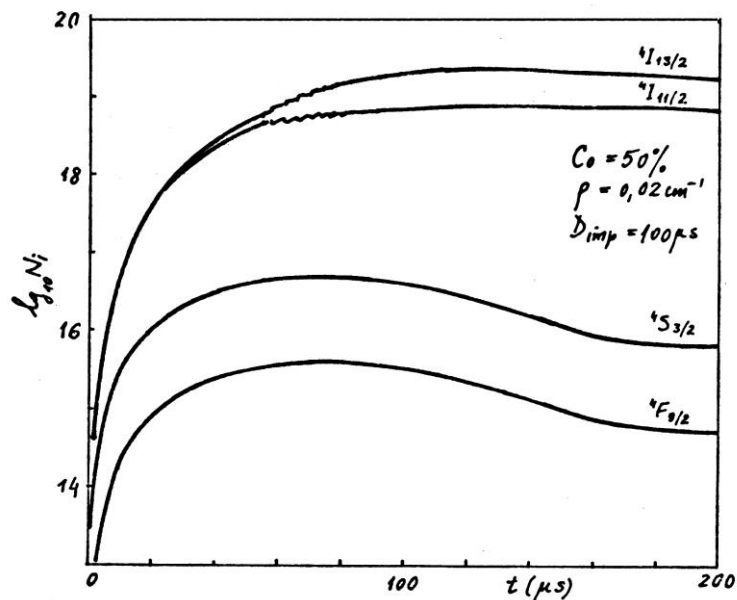


Fig. V-50. Evoluția populațiilor nivelelor ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ și ${}^4I_{13/2}$ în cazul impulsului de pompaj de forma (V-48), aria impulsului fiind $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

prezintă evoluția populațiilor nivelelor implicate în acest caz.

În continuare, vom studia dependența de pompaj a integralei fluxului de fotoni din cavitate $I_{nt} = \int \phi(t)dt$ (proporțională cu energia emisă de laser) în două situații: 1) impuls de pompaj de lungime constantă și arie variabilă; 2) impuls de energie (arie) constantă și lungime variabilă.

1) în Fig. V-51 prezentăm dependența integralei I_{nt} de mărimea ratei de pompaj pentru un impuls dreptunghiular de lungime $\Delta t = 100 \mu s$. Se observă tendința către o dependență liniară. Dependența timpului de amorsare, T_i , al emisiei laser de aria impulsului, pentru câteva D_{imp} , în cazul formei impulsului V-48, este prezentată în Fig. V-52.

2) în Fig. V-53 prezentăm dependența integralei fluxului de fotoni în cavitate, I_{nt} de lungimea pulsului, D_{imp} , pentru un impuls de pompaj de aria constantă $Ar = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, de forma V-48, pentru câteva pierderi totale (ρ). Se observă o scădere a I_{nt} cu lungimea impulsului, mai accentuată pentru pierderi mici. Din Fig. V-53 rezultă că este mai avantajos să se lucreze cu impulsuri scurte, evident, în cazul idealizat descris de ecuațiile (V-22). Vom reveni mai târziu asupra corectitudinii modelului descris de aceste ecuații, când vom face o comparație cu datele experimentale din literatură.

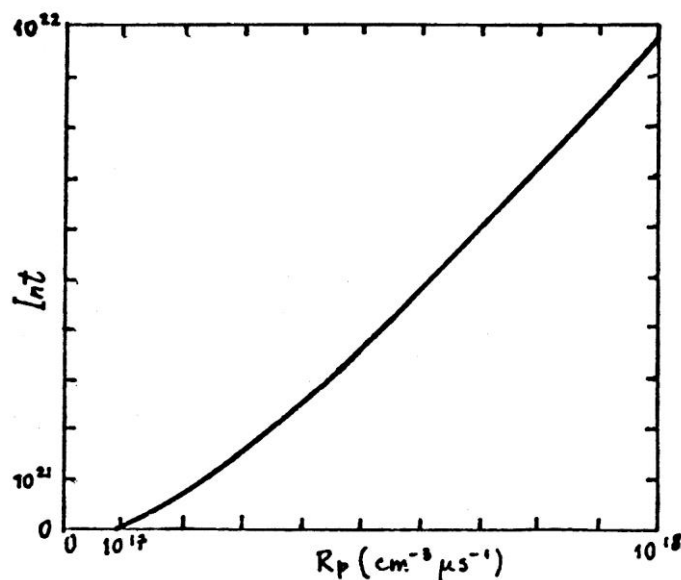


Fig. V-51. Dependența integralei fluxului de fotoni, I_{nt} , de mărimea ratei de pompaj R_p , pentru un impuls dreptunghiular de lungime $\Delta t = 100 \mu s$.

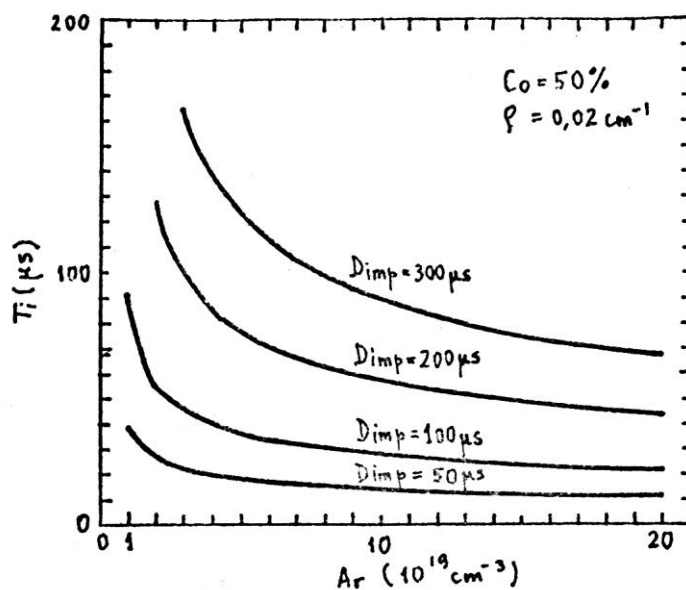


Fig. V-52. Dependența timpului de amorsare al emisieii laser, T_i , de aria impulsului, Ar , forma impulsului fiind dată de V-48, pentru câteva D_{imp} .

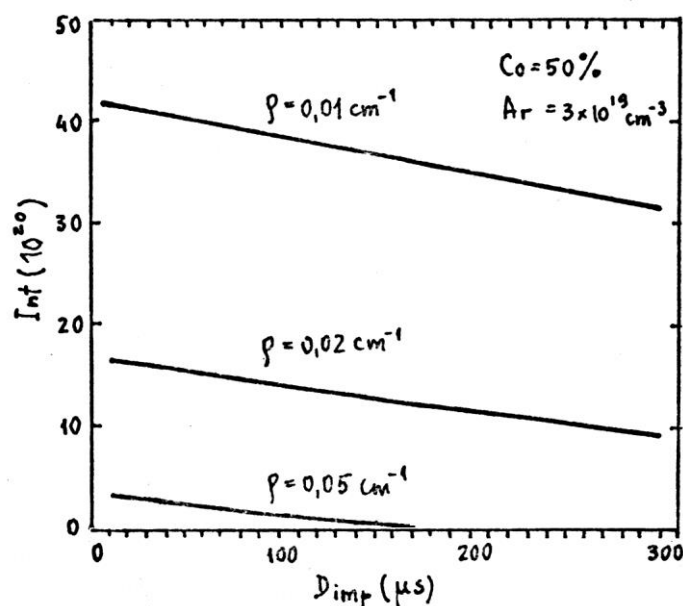


Fig. V-53. Dependența integralei fluxului de fotoni, I_{int} , de lungimea impulsului de pompaj, D_{imp} , pentru aria impulsului de pompaj constantă ($Ar = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

V-6-3. Simularea pe calculator a emisieii mediului activ YAG:Er în cazul pompării cu impuls δ .

Comportarea mediului activ YAG:Er, așa cum este descrisă de ecuațiile (V-22), a fost simulată pentru un impuls de pompaj foarte scurt în raport cu timpii de viață ai nivelelor implicate. În acest caz, pompajul este reprezentat de condițiile inițiale: $N_1(0)=N_2(0)=N_3(0)=0$,

$N_4(0) \neq 0$.

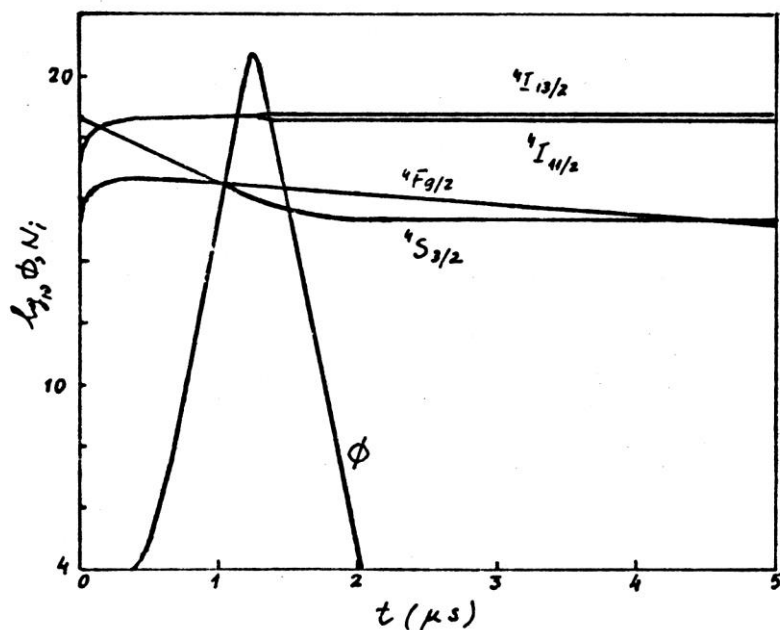


Fig. V-54. Dependența de timp a fluxului de fotoni, ϕ , și a populațiilor nivelelor ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ și ${}^4I_{13/2}$, pentru $N_{40} = N_0({}^4S_{3/2}) = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (în apropierea pragului de oscilație).

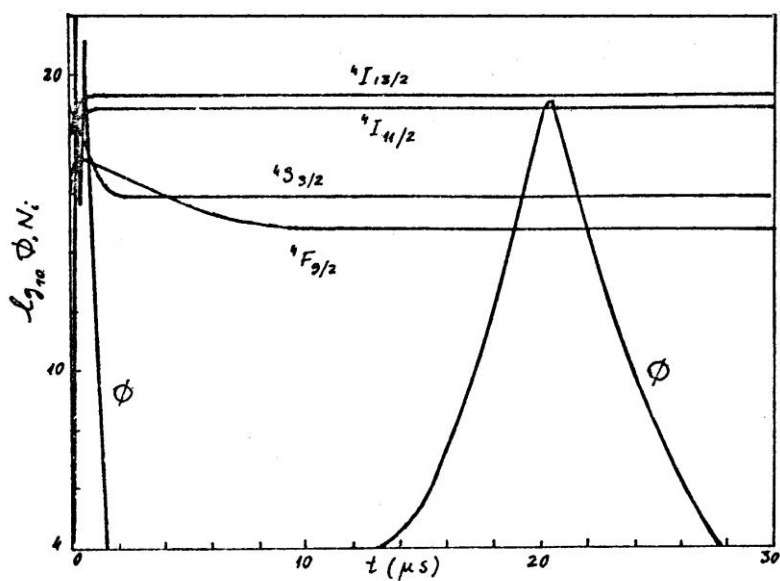


Fig. V-55. Dependența de timp a fluxului de fotoni, ϕ , și a populațiilor nivelelor ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ și ${}^4I_{13/2}$, pentru $N_0({}^4S_{3/2}) = 1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Se observă apariția celui de al II-lea puls laser.

În Fig. V-54 este prezentată dependența de timp a fluxului de fotoni, ϕ , și a populațiilor nivelelor implicate, pentru o concentrație de Er de 50% și pentru pierderile totale $\rho = 0,02 \text{ cm}^{-1}$, în apropierea pragului ($N_4(0) = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). La nivele mai ridicate de pompaj ($N_4(0) =$

$1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), după primul puls apare un al II-lea, mult mai larg (Fig. V-55). În fine, pentru densități de pompaj mult mai mari, modelul bazat pe ecuațiile de rată (V-22) prevede instalarea unui fel de regim staționar, care poate dura foarte mult în raport cu lungimea pulsului de pompaj (sute de μs – Fig. V-56). Acest lucru se datorează acumulării de energie pe nivelul de viață lungă $^4I_{13/2}$.

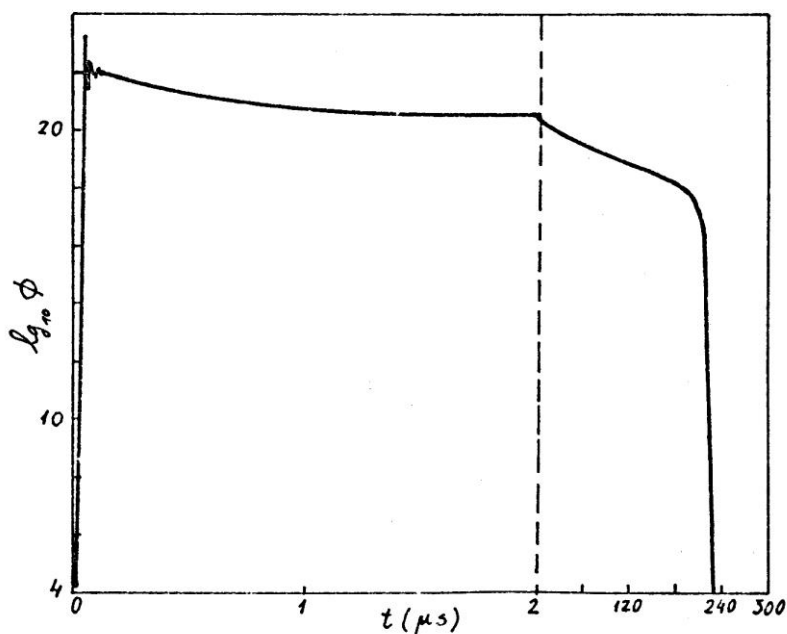


Fig. V-56. Dependența de timp a fluxului de fotoni, ϕ , pentru $N_0(^4S_{3/2}) = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

V-6-4. Compararea rezultatelor modelului de funcționare laser a mediului activ YAG:Er cu datele experimentale

În literatură există o serie de date experimentale asupra funcționării laserului YAG:Er. În Fig. V-57 reproducem dependența energiei de ieșire a laserului YASG:Er de lungimea impulsului de pompaj, pentru o energie de pompaj de 200 J [24, 90]. Această energie, după estimările din [24], corespunde unei arii de $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dependența teoretică obținută de noi (Fig. V-53) reproduce calitativ partea descendentă a curbei experimentale din Fig. V-57, dar nu și partea ascendentă. Modelul nostru nu dă un optim pentru lungimea pulsului de pompaj. Această nepotrivire poate fi explicată prin următoarele cauze: (1) simplificarea mecanismelor ce au loc în mediul activ YAG:Er în timpul funcționării laser, prin considerarea a numai trei procese de relaxare încrucișată, deși, așa cum am văzut în secțiunea V-5, au loc și alte asemenea procese; (2) nu au fost luate în considerație procese de absorbție din stări excitate, procese puțin probabile în cazul pomparei cu laser (lungimea pulsului de pompaj $\approx 10 \text{ ns}$), dar foarte posibile în cazul pomparei cu lampa flash; (3) idealizarea condițiilor de pompaj: pompaj

numai în $^4S_{3/2}$; prin scurtarea lungimii impulsului lămpii flash, în condițiile menținerii energiei constante, are loc creșterea densității de putere în tubul de descărcare cu deplasarea spre UV a spectrului de emisie al lămpii cu scăderea randamentului lămpii [89] (se emite un număr mai mic de fotoni cu energie mare). Această scădere a randamentului poate fi și mai accentuată în cazul în care se iau măsurile obișnuite de filtrare a radiației UV pentru împiedecarea formării centrilor de culoare în bagheta laser.

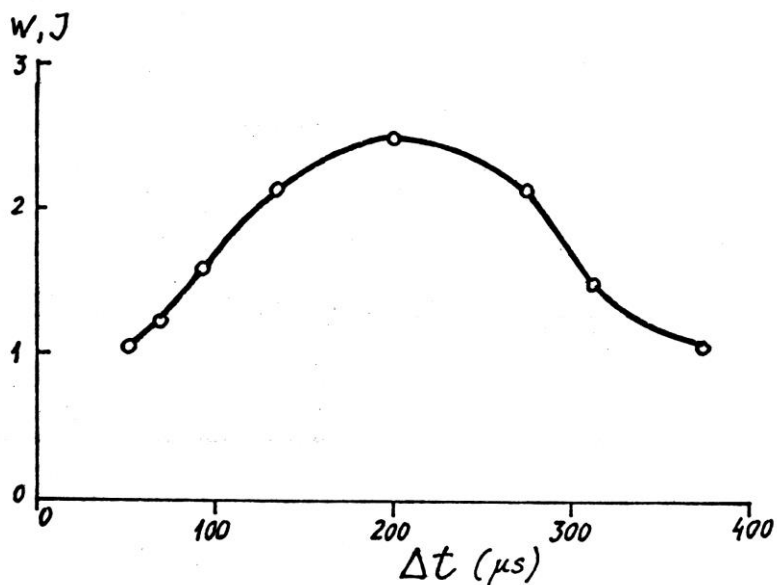


Fig. V-57. Dependența experimentală a energiei de ieșire (W) de lungimea pulsului de pompaj (Δt) pentru o energie de pompaj de 200 J (după Ref. [24]).

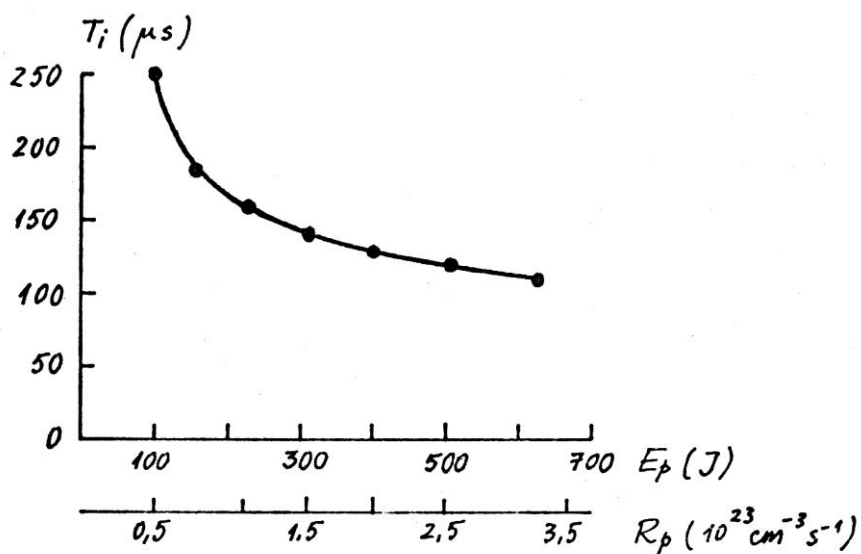


Fig. V-58. Dependența experimentală a timpului de amorsare a emisiei laser (T_i) de mărimea pulsului de pompaj (după Ref. [24]).

Dependența timpului de amorsare al emisiei laser de mărimea pulsului de pompaj obținută teoretic de noi (Fig. V-52) are, în general, aceeași alură ca cea experimentală (Fig. V-58, [24]). Totuși, aceste curbe nu coincid ca formă din motivele anunțate anterior. În [24] se explică forma dependenței energiei de ieșire a laserului de lungimea pulsului de pompaj (Fig. V-57) cu ajutorul dependenței timpului de amorsare al generării de mărimea impulsului de pompaj. Totuși, în ambele experiențe se obține o schimbare a compoziției spectrale a lămpii de pompaj cu creșterea puterii etc. Dependențele experimentale la care ne referim sunt influențate de aceleași cauze și deci nu pot fi explicate una prin alta.

Modelul propus de noi pentru funcționarea laserului YAG:Er explică și dependența de concentrație a pragului de pompaj observată în literatură [8]. În Fig. V-43 am prezentat eficiența de transformare a radiației de pompaj în radiație laser $\rho\phi/R_p$ pentru pierderi totale $\rho = 0,02 \text{ cm}^{-1}$. Maximumul eficienței corespunde pragului minim. Maximumul eficienței, pentru pierderi $\rho > 0,02 \text{ cm}^{-1}$ se deplasează către 30-35% concentrație de Er în YAG, ceea ce corespunde situației experimentale din Ref. [8] (unde însă nu sunt specificate pierderile). Utilizarea, pentru comparare, a rezultatelor regimului staționar este justificată de lungimea mare a pulsului laser (sute de μs).

V-6-5. Benzile de pompaj ale YAG:Er la concentrații mari de activatori

O problemă importantă în înțelegerea funcționării mediului activ YAG:Er o constituie forma benzilor de pompaj în cazul concentrațiilor mari de activatori.

Pompajul laserului cu Erbiu se realizează în regiunea tranzițiilor f - f ale ionului Er^{3+} până la limita fundamentală a absorbției. Cu creșterea concentrației de ioni activi, crește și coeficientul de absorbție în benzile înguste f - f, emisia lămpii fiind absorbită în acestea numai la suprafața mediului activ. Prin urmare, la concentrații mari de activatori, pompajul nu mai este efectiv în tot volumul.

Măsurătorile noastre au arătat că liniile înguste corespunzătoarelor tranzițiilor electronice sunt acompaniate de aripi fononice relativ slabe, care însă ocupă regiuni foarte întinse în spectru. În Fig. V-59 și Fig. V-60 prezentăm două astfel de exemple de spectre de absorbție la temperaturi scăzute (4,2K): în regiunea tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ (Fig. V-59) și în regiunea tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (Fig. V-60). În cristalul mixt $(\text{Y}_{0,5}\text{Er}_{0,5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ spectrul are mai puțină structură decât în $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Fig. V-59), ceea ce se explică prin numărul mai mare de moduri de oscilație în cristalul mixt. După cum se vede în spectrul de absorbție în regiunea tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (Fig. V-60), spectru aflat la 2800 cm^{-1} de cel al tranziției ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$,

întinderea aripilor fononice este de cca. 800 cm^{-1} . Integrala pe această regiune reprezintă aproximativ jumătate din intensitatea integrală a liniilor electronice pure. În regiunea

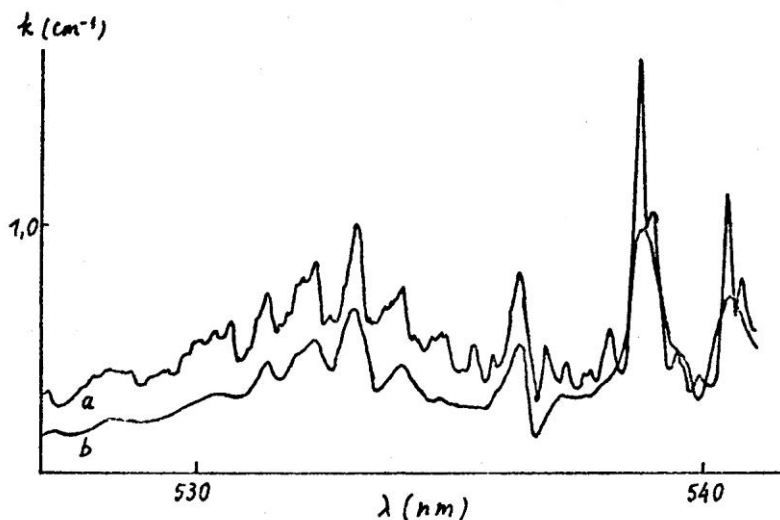


Fig. V-59. Spectre de absorbție ale cristalelor $(Y_{1-x}Er_x)_3Al_5O_{12}$ în regiunea tranziției $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ (4,2K). a) $x = 1$, b) $x=0,5$ [92].

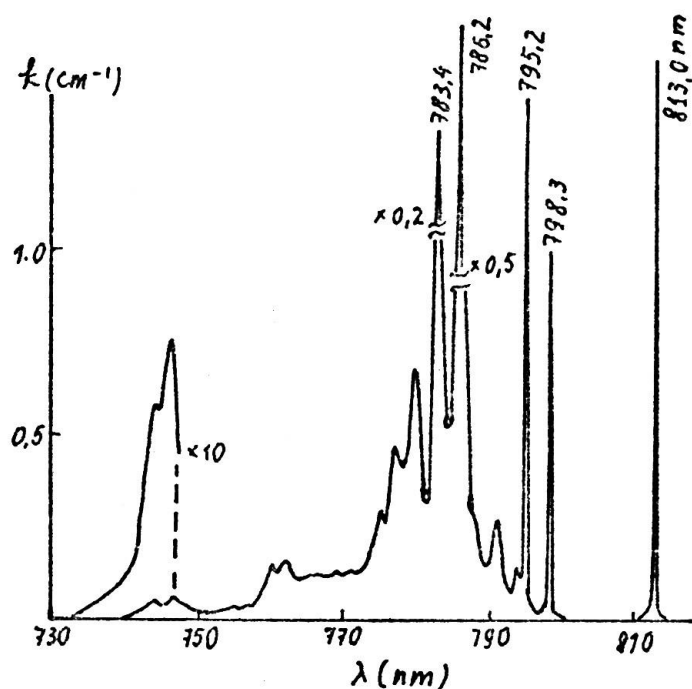


Fig. V-60. Spectrul de absorbție al cristalului $(Y_{0,5}Er_{0,5})_3Al_5O_{12}$ în regiunea tranziției $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (4,2K) [92]. Sunt notate lungimile de undă corespunzătoare liniilor electronice pure

situată la $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ de linia electronică pură, coeficientul de absorbție este $k \leq 0,002\text{ cm}^{-1}$. Absorbțiile integrale relativ mari și coeficienții de absorbție mici pentru tranzițiile electrono-

vibraționale duc la un pompaj efectiv în volumul mediului activ la concentrații mari de activatori.

CAPITOLUL VI

CONCLUZII

Deși s-au efectuat multe studii cu privire la caracteristicile și comportarea în regim laser a noului mediu activ YAG:Er, rezultatele sunt departe de a fi complete. În lucrarea de față sunt prezentate o serie de rezultate privind schema de nivele a Er^{3+} în YAG, determinarea proprietăților de tranziție radiative, punerea în evidență a proceselor de relaxare încrucișată care joacă un rol determinant în funcționarea laser a acestui nou mediu activ, și, pe baza datelor de cinetică obținute, simularea funcționării laser a acestui mediu activ.

Principalele rezultate obținute de autor și prezentate în cadrul acestei teze sunt:

- rafinarea și completarea schemei de nivele a Er^{3+} în YAG, în special în ceea ce privește nivelele de energie superioare, care joacă un rol activ în transferul energiei;
- obținerea pentru prima oară a unor spectre de fluorescență ca cele corespunzătoare tranzițiilor ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, $({}^4\text{F}, {}^2\text{G}_1)_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$;
- evidențierea luminescenței anti-Stokes a nivelelor ${}^2\text{P}_{3/2}$ și $({}^4\text{F}, {}^2\text{G}_1)_{9/2}$;
- adaptarea metodei Judd-Ofelt pentru cazul ionului Er^{3+} în YAG, ceea ce permite obținerea unor rezultate mai corecte cu privire la probabilitățile de tranziție radiative;
- obținerea de seturi noi de elemente de matrice $|\langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle|^2$ utilizate în calculele Judd-Ofelt;
- măsurarea timpilor de viață, funcție de concentrație, pentru o serie de nivele metastabile: ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^2\text{P}_{3/2}$;
- elaborarea unui model teoretic, bazat pe datele de cinetică obținute, incluzând trei procese de relaxare încrucișată, model care a permis explicarea principalelor caracteristici de funcționare ale noului mediu activ YAG:Er;
- evidențierea rolului aripilor fononice în absorbția radiației de pompaj în mediul activ YAG:Er.

Completarea schemei de nivele a Er^{3+} în YAG a arătat o bună potrivire între nivelele experimentale de ion liber ale Er^{3+} în YAG și nivelele teoretice de ion liber ale Er^{3+} în YAlO_3 . Aceasta ne-a îndreptărit să utilizăm parametrii de ion liber ai Er^{3+} în YAlO_3 pentru obținerea

funcțiilor proprii de ion liber utilizate apoi pentru calculele de câmp cristalin și ale probabilităților de tranziție între stări în cuplaj intermediar.

Structura energetică particulară a nivelului fundamental ${}^4I_{15/2}$ (două grupuri relativ strânse de câte patru subnivele Stark, grupuri destul de îndepărtate între ele) face ca ipoteza populării egale a subnivelelor Stark ale nivelului fundamental din teoria Judd-Ofelt să nu mai fie îndeplinită. Întrucât, experimental, pentru o serie de linii de absorbție, se poate separa contribuția celor două grupuri ale nivelului fundamental, am înlocuit idealizarea nivelului fundamental printr-un singur subnivel prin idealizarea cu două subnivele – centrele de greutate ale celor două grupuri. Această adaptare a permis evitarea supraaprecierii sau subaprecierii unor probabilități de tranziție.

Compararea timpilor de viață radiativi, obținuți prin metoda Judd-Ofelt modificată, cu timpii de viață obținuți experimental, ne-a arătat că, în afara tranziției ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ care este pur radiativă, tranzițiile sunt în principal neradiative: multifononice la concentrații mici de Er, iar la concentrații mari de activatori, pe lângă tranzițiile multifononice, contribuie și procesele de relaxare încrucișată.

Utilizarea spectroscopiei laser ne-a dat informații cu privire la cinetica nivelelor metastabile ale Er^{3+} în YAG la nivele mari de concentrații de ioni în stare excitată – situație caracteristică funcționării în regim laser. Din dependența de concentrație a timpului de viață al fluorescenței pentru nivelul ${}^4S_{3/2}$, am determinat constanta de rată a procesului (${}^4S_{3/2}, {}^2H_{11/2}$) $\rightarrow {}^4I_{9/2}$; ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (notată W_4). Din compararea curbelor de dezexcitare ale nivelului ${}^4I_{11/2}$ la densități mari de pompaj cu curbele teoretice obținute prin rezolvarea numerică a ecuațiilor de rată, am determinat constantele de rată pentru procesele ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (W_1) și ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ (W_2).

Cunoscând valorile acestor constante de rată și timpii de viață ai nivelelor ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{9/2}$ și ${}^4S_{3/2}$, am elaborat un model de funcționare a mediului activ YAG:Er bazat pe ecuațiile de rată. Fără includerea termenilor laser, acest model explică cinetica nivelului ${}^4I_{11/2}$ precum și luminescența anti-Stokes în cazul pompării în nivelul ${}^4F_{9/2}$. Includerea termenilor laser în acest model permite explicarea principalelor caracteristici ale acestui mediu activ. Astfel, relaxarea încrucișată de constantă de rată W_1 este esențială pentru instalarea regimului cuasicontinuu și explică eficiența destul de ridicată a acestui mediu activ pentru care pierderile de energie datorate faptului că, energia cuantei emise este mult mai mică decât energia cuantei de pompaj, sunt compensate de faptul că, pentru o cantă de pompaj absorbită sunt emise mai multe cuante laser (ideal, până la trei). Relaxarea încrucișată de rată

W_2 reduce această eficiență, dar nu foarte mult. Relaxarea încrucișată cu constantă W_4 este esențială pentru realizarea inversiei de populație și apariția emisiei cu $\lambda = 2,94 \mu\text{m}$. Nivelul $^4I_{13/2}$, cu timp de viață foarte lung ($2 \div 6 \text{ ms}$), în loc să ducă la autosaturare, joacă rolul unui rezervor de excitație, care, prin procese de relaxare încrucișată, este convertită în radiație laser.

Acest model descrie calitativ corect dependența timpului de apariție a emisiei laser în funcție de energia de pompaj. Modelul nu prevede însă existența unei durate optime a pulsului de pompaj la energie constantă, așa cum se constată experimental. Această diferență poate fi explicată în principal pe seama idealizării pompajului (exclusiv în $^4S_{3/2}$) în cadrul modelului. În realitate, scurtarea pulsului de pompaj duce la schimbarea compoziției spectrale a emisiei lămpii (deplasare spre UV). Emisia în UV este de obicei filtrată pentru a proteja mediul activ, ceea ce duce în fapt la scăderea eficienței de pompaj la scurtarea pulsului lămpii.

La concentrații mari de ioni activatori, absorbția radiației de pompaj în liniile electronice se face numai la suprafața mediului activ. Studiul formei și întinderii aripilor fononice ne-a arătat că spre interiorul baghetei laser radiația este absorbită în aceste aripi fononice a căror arie este importantă. Prezența acestor aripi fononice face să crească cantitatea de radiație de pompaj utilizată și distribuită mai omogen în mediul activ.

Cercetările efectuate asupra noului mediu activ YAG:Er ne-au arătat că funcționarea acestui mediu se deosebește foarte mult de cea a mediului activ YAG:Nd: există mai multe nivele metastabile, timpul de viață al nivelului laser inițial este mult mai scurt decât cel al nivelului laser final, funcționează la o densitate mare de ioni activi, sunt esențiale procesele cooperative.

În încheiere se pot face unele sugestii privind direcțiile în care vor fi continuate cercetările asupra proprietăților ionului Er^{3+} în grenafi:

- studiul proceselor cooperative care au loc pentru concentrații mari de ioni Er^{3+} în grenafi;
- lărgirea gamei de grenafi dopați cu Er^{3+} ;
- studiul proceselor de transfer de energie de la ionul Cr^{3+} la ionul Er^{3+} în grenafi în vederea îmbunătățirii eficienței;
- cercetări privind interacția radiației de $3 \mu\text{m}$ cu diferite materiale în vederea găsirii aplicațiilor cele mai utile.

BIBLIOGRAFIE

- [1] *R.W. Vaynat*, Adv. Program 12th Internat. Conf. Quantum Electronics, Eunich 1982 (p. 33)
- [2] *A.A. Kaminskii*, „Achievements in the field of physics and spectroscopy of laser crystals”, *Phys. Stat. Sol (a)* 87, 11 (1985)
- [3] *A.A. Kaminskii*, Proc. Internat. Conf. Lasers-82, Bucharest, CIP Press, 1983, Part 1A (p. 587), Part 2 (p. 97); Digest Internat. Conf. Lasers-83, Guangzhou (China), 1982 (p. 356)
- [4] *A.A. Kaminskii*, „Laser crystals: their physics and properties”, Springer, 1981
- [5] *M. Robinson, D.F. Devor*, „Thermal switching of laser emission of Er^{3+} at 2,69 μm and Tm^{3+} at 1,86 μm in mixed crystals $\text{CaF}_2:\text{ErF}_3:\text{TmF}_3$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, 10, 167 (1967)
- [6] *E.B. Жариков, В.И. Жеков, Л.А. Кулевский, Т.М. Мурина, В.В. Осико, А.М. Прохоров, А.Д. Савельев, В.В. Смирнов, Б.П. Стариков, М.И. Тимошечкин*, „Индукцированное излучение ионов Er^{3+} в кристаллах иттрий-алюминиевого граната на длине волны 2,94 мкм”, *Квант. Электр.* 1, 1867 (1974)
- [7] *V.I. Zhekov, V.A. Lobachev, T.M. Murina, A.M. Prokhorov*, „A spectrum of the laser action due to self-saturating transition in high-concentration media”, *Kvant. Elektr.* 8 (2), 451 (1981) (in Russian)
- [8] *A.M. Prokhorov, A.A. Kaminskii, V.V. Osiko, M.I. Timoshechkin, E.V. Zharikov, T.I. Butaeva, S.E. Sarkisov, A.G. Petrosyan, V.A. Fedorov*, „Investigations of the 3 μm stimulated emission from Er^{3+} ions in aluminum garnets at room temperature”, *Phys. Stat. Sol. (a)* 40, K69 (1997)
- [9] „International tables for X-ray crystallography”, Kynach Press, Birmingham, 1952, vol. I.
- [10] *S. Geller, M.H. Gilileo*, „The crystal structure and ferimagnetism of yttrium-iron garnet, $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ ”, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 30 (1957)
- [11] *F. Euler, J.A. Bruce*, „Oxygen coordinates of compounds with garnet structure”, *Acta Cryst.* 19, 971 (1965)
- [12] *W. Low, E.L. Offenbacher*, „E.S.R of magnetic ions in complex oxides”, *Solid State Phys.*, 17, 136 (1965)
- [13] *Yu.K. Voronko, E.N. Muraviev, A.A. Sobol*, „Crystal field investigation of Er^{3+} , Eu^{3+} and Nd^{3+} in garnet host lattices”, *Phys. Stat. Sol. (a)* 19, 193 (1973)
- [14] *Yu.K. Voronko, A.A. Sobol*, „Local inhomogeneity of garnet crystals doped with rare-earth ions”, *Phys. Stat. Sol. (a)* 27, 657 (1975)

- [15] *J.A. Köningstein, J.E. Geusic*, „Energy levels and crystal-field calculations of Er^{3+} in yttrium-aluminium-garnet”, *Phys. Rev.* 136, A726 (1964)
- [16] *K.H. Hellwege, S. Hüfner, M. Schinkman, H. Schmidt*, „Optical absorption spectrum and crystal field of Erbium-Aluminium-Garnet (ErAlG)” *Phys. Kondens. Materie*, 4, 397 (1966)
- [17] *L.G. Van Uitert, L.F. Johnson*, „Energy transfer between rare-earth ions”, *J. Chem. Phys.* 44, 3514, (1966)
- [18] *Р.В. Бакарадзе, Г.М. Зверев, Г.Я. Колодний, Г.П. Кузнецова, А.М. Онищенко*, „Концентрационное тушение люминесценций ербиа в иттриево-алюминиего граната”, *Ф. Т. Т.* 9 (3), 939 (1967)
- [19] *Г.М. Зверев, Г.Я. Колодний, А.М. Онищенко*, „Безизлучательные переходы между уровнями трехвалентых редкоземельных ионов в кристаллах иттриево-алюминиего граната”, *Ж. Е. Т. Ф.* 60, 920 (1971)
- [20] *T.T. Basiev, E.V. Zharikov, V.I. Zhekov, T.M. Murina, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov, B.P. Smirnov, M.I. Timoshechkin, I.A. Shcherbakov*, „Radiative and nonradiative transitions in Er^{3+} in mixed yttrium-erbium-aluminum garnets”, *Kvant. Elektr.* 3 (7) 1471 (1976) (in Russian)
- [21] *E.V. Zharikov, V.I. Zhekov, T.M. Murina, V.V. Osiko, M.I. Timoshechkin, I.A. Shcherbakov*, „Laser transition in the Er^{3+} ion in the yttrium-erbium-aluminum garnet crystal”, *Kvant. Elektr.* 4 (1), 198 (1977) (in Russian)
- [22] *M.H. Ashurov, T.T. Basiev, Yu.K. Voronko, E.V. Zharikov, V.I. Zhekov, T.M. Murina, V.V. Osiko, M.I. Timoshechkin, I.A. Shcherbakov*, „Nonradiative losses at the ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ laser transition in the Er^{3+} ion in the crystals of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, CaF_2 ”, *Kvant. Elektr.* 5 (5), 1028 (1978) (in Russian)
- [23] *V.I. Zhekov, B.V. Zubov, V.A. Lobachev, T.M. Murina, A.M. Prokhorov, A.F. Şevel'*, „A mechanism of formation of inverse population between ${}^4\text{I}_{11/2}$ and ${}^4\text{I}_{13/2}$ levels of Er^{3+} ion in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystals”, *Kvant. Elektr.* 7 (4), 749 (1980) (in Russian)
- [24] *Kh.S. Bagdasarov, V.I. Zhekov, V.A. Lobachev, T.M. Murina, A.M. Prokhorov*, „Steady-state stimulated emission from an $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ laser ($\lambda = 2,94 \mu\text{m}$, $T = 300\text{K}$)” *Kvant. Elektr.* 10 (2) 452 (1983) (in Russian)
- [25] *V.I. Zhekov, V.A. Lobachev, T.M. Murina, A.M. Prokhorov*, „A high-efficiency cross-relaxation laser emitting at $\lambda = 2,94 \mu\text{m}$ ”, *Kvant. Elektr.* 10 (9), 1871 (1983) (in Russian)

- [26] V.I. Zhekov, V.A. Lobachev, T.M. Murina, A.M. Prokhorov, „Cooperative phenomena in crystals of yttrium-erbium-aluminum garnet”, *Kvant. Elektr.* **11** (1), 189 (1984) (in Russian)
- [27] X.C. Багдасаров, В.И. Жеков, В.А. Лобачев, А.А. Маненков, Т.М. Мурина, А.М. Прохоров, „Кросс-релаксационный ИАГ:Er лазер”, *Изв. АН СССР сер. Физ.* **48**, 1765 (1984)
- [28] Т.И. Бутаева, А.А. Каминский, А.Г. Петросян, X.C. Багдасаров, „Стимулированное излучение при 300К кристаллов $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с ионами Ho^{3+} и Er^{3+} ”, *ДАН Арм. ССР*, **63**, 232 (1976)
- [29] M.A. Andriasyan, N.V. Vardanyan, R.B. Kostanyan, „A milisecond $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ laser”, *Kvant. Elektr.* **9**, 604 (1982) (in Russian)
- [30] M.A. Andriasyan, N.V. Vardanyan, R.B. Kostanyan, „On the influence of the excitation energy absorption from the $^4\text{I}_{13/2}$ level of erbium ions on the performance of lasers utilizing $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ crystals”, *Kvant. Elektr.* **9**, 1269 (1982) (in Russian)
- [31] K.K. Deb, R.G. Buser, J. Paul, „Decay kinetics of $^4\text{F}_{3/2}$ fluorescence of Nd^{3+} in YAG at room temperature”, *Appl. Optics*, **20** (7), 1203 (1981)
- [32] D.P. Devor, L.G. DeShazer, „Evidence of Nd:YAG quantum efficiency dependence on nonequivalent crystal field effects”, *Opt. Commun.* **46** (2), 97 (1983)
- [33] B.R. Judd, „Optical absorption intensities of rare-earth ions”, *Phys. Rev.* **127** (3), 750 (1962)
- [34] G.S. Ofelt, „Intensities of crystal spectra of rare-earth ions” *J. Chem. Phys.*, **37** (3), 511 (1962)
- [35] R.D. Peacock, „The Intensities of Lanthanide f \leftrightarrow f Transitions”, *Structure and Bonding*, **22**, 83 (1975)
- [36] A.A. Kaminskii, A.G. Petrosyan, G.A. Denisenko, T.I. Butaeva, V.A. Fedorov, S.E. Sarkisov, „Spectroscopic properties and 3 μm stimulated emission of Er^{3+} ions in the $(\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $(\text{Lu}_{1-x}\text{Er}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet crystal systems”, *Phys. Stat. Sol. (a)* **71**, 291 (1982)
- [37] E.U. Condon, G.H. Shortley, „The theory of atomic spectra”, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1935)
- [38] G. Racah, „The theory of complex spectra. I”, *Phys. Rev.*, **61**, 186 (1941)
- [39] G. Racah, „The theory of complex spectra. II”, *Phys. Rev.*, **62**, 430 (1942)
- [40] G. Racah, „The theory of complex spectra. III”, *Phys. Rev.*, **63**, 367 (1943)
- [41] G. Racah, „The theory of complex spectra. IV”, *Phys. Rev.*, **76**, 1352 (1949)

- [42] *B.R. Judd*, „Operator Techniques in Atomic Spectroscopy”, Mc Graw-Hill, New York, (1963)
- [43] *B.G. Wybourne*, „Spectroscopic Properties of Rare Earths”, J. Wiley & Sons (1965)
- [44] *Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов*, „Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах”, Наука, Москва, (1976)
- [45] *M. Rotenberg, S. Bivins, N. Metropolis, J.K. Wooten Jr.*, „The 3-j and 6-j symbols”, C. Lockwood & Sons, Ltd., London (1959)
- [46] *C.W. Nielson, G.F. Koster*, „Spectroscopic coefficients for p^n , d^n , and f^n configurations”, M. I. T. Press, Cambridge, Mass. (1964)
- [47] *A.J. Freeman, R.E. Watson*, „Theoretical investigations of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions”, *Phys. Rev.* 137 (6), 2058 (1962)
- [48] *G. Racah*, „Group theory and spectroscopy”, Princeton (1951)
- [49] *K. Rajnak, B.G. Wybourne*, „Configuration interaction effects in l^N configurations”, *Phys. Rev.* 132, 280 (1963)
- [50] *Е.Ф. Кустов, Г.А. Бондуркин, Е.Н. Муравиев, В.П. Орловский*, „Электронные спектры соединений редкоземельных переходов”, Наука, 1981
- [51] *H. Marvin*, „Mutual magnetic interactions of electrons”, *Phys. Rev.* 71, 102 (1947)
- [52] *D.J. Newman*, „Theory of lanthanide crystal fields”, *Adv. Phys.* 20, 197 (1971)
- [53] *M.I. Bradbury, D.J. Neuman*, „Ratios of crystal field parameters in rare earth salts”, *Chem. Phys. Lett.*, 1 (2), 44 (1967)
- [54] *J.I. Prather*, „Atomic energy levels in crystals”, NBS Monograph, 19, (1961)
- [55] *G.F. Koster, J.O. Dimock, R.G. Wheeler, H. Statz*, „Properties of the thirty-two point groups”, Cambridge, Mass. (1963)
- [56] *C.A. Morrison, D.E. Wortman, N. Karayianis*, „Crystal-field parameters for triply-ionized lanthanides in yttrium aluminium garnet”, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 9 (8), L191 (1976)
- [57] *K.H. Hellwege*, „Elektronenterme und Strahlung von Atomen in Kristallen. I. Term-aufspaltung und elektrische Dipolstrahlung”, *Ann. Physik*, 4, 95 (1948)
- [58] *L. Schiff*, „Quantum Mechanics”, McGraw-Hill (1968)
- [59] *D.L. Dexter*, „Theory of optical properties of imperfections in nonmetals”, *Solid State Phys.* 6 (158)
- [60] *W.B. Fowler, D.L. Dexter*, „Relations between absorption and emission probabilities in luminescent centres in ionic crystals”, *Phys. Rev.*, 128 (5), 2154 (1962)

- [61] *W.F. Krupke*, „Induced-emission cross sections in neodymium laser glasses”, IEEE J. Quant. Electr. QE-10 (4), 650 (1974)
- [62] *J.H. Van Vleck*, „The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids” J. Chem. Phys. 41 (1), 67 (1937)
- [63] *L.J.F. Broer, C.J. Görter, J. Hoogshagen*, „On the intensities and multipole character in the spectra of the rare earth ions”, Physica, 11, 231 (1945)
- [64] *W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak*, „Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions”, J. Chem. Phys., 49, 4424 (1968)
- [65] *M.J. Weber*, „Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er^{3+} in LaF_3 ”, Phys. Rev. 157, 262 (1967)
- [66] *G.H. Dieke*, „Spectra and energy levels of rare-earth ions in crystals”, H. M. Crosswhite (Editor) (1968)
- [67] *H.U. Rahman*, „Optical intensities of trivalent erbium in various host lattices”, J. Phys. C, Solid State Phys., 5, 306 (1971)
- [68] *P.H. Sarkies, J.N. Sandoe, S. Parke*, „Variations of Nd^{3+} cross-section for stimulated emission with glass composition”, J. Phys. D, 4 (10), 1642 (1971)
- [69] *Е.М. Дуанов, А.М. Прохоров, В.П. Самоилов, И.А. Щербаков*, „Измерение вероятностей излучательных переходов с метастабильного уровня Nd^{3+} в силикатном стекле и кристалле граната”, Докл. АН СССР, 215 (6), 1341 (1974)
- [70] *Е.М. Дуанов, А.Я. Карасик, Л.С. Корниенко, А.М. Прохоров, И.А. Щербаков*, „Измерение сечения генерационного перехода в неодимовых стеклах”, Квант. Электр. 2 (8), 1665 (1975)
- [71] *R.R. Monchamp*, „The distribution coefficient of neodymium and lutetium in Czochralski grown $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ” J. Crystal Growth, 11, 310 (1971)
- [72] *M.N. Popova*, comunicare particulară
- [73] *C. Ciucu, S. Georgescu, V. Lupei*, „Energy levels and free ion parameters for $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ ”, Rev. Roum. Phys. 26, 169 (1981)
- [74] *T.S. Lomheim, L.G. De Shazer*, „Optical absorption and fluorescence intensities of Nd^{3+} in the garnets $\text{CaY}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ and the biaxial crystal $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ ”, Phys. Rev. B, 20, 4343 (1979)
- [75] *S. Georgescu*, „Energy levels and some spectroscopic characteristics of Er^{3+} in YAG”, Rev. Roum. Phys., 27, 633 (1982)
- [76] *V.L. Donlan, A.A. Santiago Jr.* „Optical spectra and energy levels of erbium-doped yttrium orthoaluminate”, J. Chem. Phys., 57, 4717 (1972)

- [77] *J.E. Ralph*, „Cathodoluminescence of Er^{3+} in YGaG and YAG”, *J. Phys. Chem. Solids*, 31 (3), 507 (1970)
- [78] *В.И. Жеков*, Кандидатская диссертация, ФИАН Москва (1977)
- [79] *S. Georgescu, C. Ionescu, I. Voicu, V.I. Zhekov*, „A modified Judd-Ofelt analysis of Er^{3+} in YAG”, *Rev. Roum. Phys.*, 30, 265 (1985)
- [80] *S. Georgescu, V. Lupei, C. Ionescu, V.I. Zhekov, T.M. Murina, M.I. Studenikin*, „Probabilities of radiative transitions of Er^{3+} in YAG crystals”, *Second. Internat. Conf. „Trends in Quantum Electronics”*, Bucharest, 2-6 sept. 1985, CIP-Press 1985 (p. 22)
- [81] *S. Georgescu, V.I. Zhekov, V. Lupei, T.M. Murina, M.I. Studenikin, C. Ionescu*, „Probabilities of the radiative transitions”, Preprint IOFAN
- [82] *Б.М. Антипенко, Ю.В. Томиевич*, „Параметры интенсивности для Er^{3+} , Ho^{3+} и Tm^{3+} в кристалле иттрий-алюминиевого граната”, *Опт. Спектроск.* 44 (2), 272 (1978)
- [83] *S. Georgescu, V. Lupei, C. Ionescu, I. Ursu, V.I. Zhekov, V.A. Lobachev, T.M. Murina, M.I. Studenikin*, „Cooperative processes in YAG:Er crystals”, *Second. Internat. Conf. „Trends in Quantum Electronics”*, Bucharest, 2-6 sept. 1985, CIP-Press 1985 (p. 26)
- [84] *В.И. Жеков, В.А. Лобачев, Т.М. Мурина, М.И. Студеникин, Ш. Джеорджеску, В. Лупей, К. Ионеску*, „Кооперативные процессы в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ ”, Тезисы докладов на VII Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов активированных элементами переходных и редкоземельных ионов, Свердловск, септ. 1985
- [85] *Б.Г. Горшков, Ю.К. Данилейко, А.С. Епифанов, В.А. Лобачев, А.А. Маненков, А.В. Сидорин*, *ЖЕТФ*, 72, 1171 (1977)
- [86] *R.B. Kostanyan, T.V. Sanatyan*, „The short-living level investigations in erbium-doped lutetium-aluminium garnet”, *Internat. Conf. „Lasers-82”*, Bucharest, CIP-Press, Vol. 2, p. 214 (1982)
- [87] *I. Ursu, V. Lupei, S. Georgescu, C. Ionescu*, „Anti-Stokes fluorescence of $(^4\text{F}, ^2\text{G}_1)_{9/2}$ and $^2\text{P}_{3/2}$ levels of Er^{3+} in YAG”, *Second. Internat. Conf. „Trends in Quantum Electronics”*, Bucharest, 2-6 sept. 1985, CIP-Press 1985 (p. 38)
- [88] *S. Georgescu, V. Lupei, I. Ursu, V.I. Zhekov, V.A. Lobachev, T.M. Murina, A.M. Prokhorov*, „The role of the cross-relaxation mechanisms in the quasi-stationary generation regime of the YAG-Er laser”, *Second. Internat. Conf. „Trends in Quantum Electronics”*, Bucharest, 2-6 sept. 1985, CIP-Press 1985 (p. 24)
- [89] *И.С. Маршак*, „Импульсные источники света”, Энергия, 1970

- [90] *Х.С. Багдасаров, В.И. Жеков, В.А. Лобачев, А.А. Маненков, Т.М. Мурина, А.М. Прохоров, Е.А. Федоров*, „Иттрий-эрбий-алюминиевый гранат – новый перспективный кристалл для лазеров инфракрасного диапазона”, Изв. АН СССР сер. Физ. 46 (8), 1496 (1982)
- [91] *Ш. Джеорджеску, В.И. Жеков, Т.М. Мурина, М.Н. Попова, А.М. Прохоров, М.И. Студеникин*, „Температурные зависимости вероятностей безфононных $f - f$ переходов в кристаллах $(Er_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$ ”, Краткие Сообщения по Физике, 2, 9 (1983)
- [92] *Ш. Джеорджеску, В.И. Жеков, Т.М. Мурина, М.Н. Попова, М.И. Студеникин*, „Электронно колебательные спектры кристаллов иттрий-эрбий-алюминиевых гранатов и их роль для накачки лазера”, ФТТ 26 (5), 1537 (1984)

Anexa I

```

10 ! PROGRAMUL "DIAGER" PENTRU FUNCTII SI VALORI PROPRII
20 OPTION BASE 1
30 DIM Co(230)
40 DIM A(28)
50 DIM V(40)
60 E1=6786.3
70 E2=32.415
80 E3=643.27
90 B0=2380.7
100 A1=21.721
110 A2=-683.27
120 A3=389.03
130 PRINT "J=1/2",LIN(1)
140 A(1)=33#E3+1.5#B0+6#A1+1.166667#A2+1.2#A3
150 A(2)=SQR(5/2)#B0
160 A(3)=3#E1-11#E3+2#A1+A2+1.8#A3
170 N=2
180 CALL Eigen(N,A(#),U(#))
190 V(1)=A(1)
200 V(2)=A(3)
210 PRINT "J=3/2",LIN(1)
220 A(1)=1.2#A3
230 A(2)=0
240 A(3)=33#E3+B0+6#A1+14/12#A2+1.2#A3
250 A(4)=0
260 A(5)=0
270 A(6)=2#B0+12#A1+.5#A2+1.2#A3
280 A(7)=SQR(6)#B0
290 A(8)=SQR(5/4)#B0
300 A(9)=0
310 A(10)=3#E1-11#E3+2#A1+A2+1.8#A3
320 A(11)=0
330 A(12)=-.5/SQR(7)#B0
340 A(13)=3#SQR(6/7)#B0
350 A(14)=-SQR(35/4)#B0
360 A(15)=3#E1-858/7#E2-33/7#E3+1/7#B0+6#A1+14/12#A2+1.8#A3
370 A(16)=0
380 A(17)=SQR(33/7)#B0
390 A(18)=-SQR(11/14)#B0
400 A(19)=0
410 A(20)=-468/7#SQR(33)#E2+24/7#SQR(33)#E3-SQR(132/49)#B0
420 A(21)=3#E1+1131/7#E2+12/7#E3+SQR(361/196)#B0+6#A1+1.75#A2+1.8#A3
430 N=6
440 CALL Eigen(N,A(#),U(#))
450 V(3)=A(1)
460 V(4)=A(3)
470 V(5)=A(6)
480 V(6)=A(10)
490 V(7)=A(15)
500 V(8)=A(21)
510 PRINT "J=5/2",LIN(1)
520 A(1)=33#E3+.166667#B0+6#A1+1.166667#A2+1.2#A3
530 A(2)=0
540 A(3)=1.166667#B0+12#A1+.5#A2+1.2#A3
550 A(4)=0
560 A(5)=0
570 A(6)=12#E3+2.5#B0+20#A1+1.166667#A2+1.2#A3
580 A(7)=-.235702#B0

```

```

590 A(8)=1.851640#B0
600 A(9)=0
610 A(10)=3#E1-122.571429#E2-4.714286#E3-.095238#B0+6#A1+1.166667#A2+1.8#A3
620 A(11)=2.708013#B0
630 A(12)=-.590937#B0
640 A(13)=0
650 A(14)=-384.065046#E2+19.695643#E3+1.094202#B0
660 A(15)=3#E1+161.571429#E2+1.714286#E3-.904762#B0+6#A1+1.75#A2+1.8#A3
670 A(16)=-.97590#B0
680 A(17)=-.745356#B0
690 A(18)=2.171241#B0
700 A(19)=-.690066#B0
710 A(20)=-1.321375#B0
720 A(21)=9#E1+1.333333#B0+12#A1+.5#A2+.6#A3
730 A(22)=0
740 A(23)=-.874007#B0
750 A(24)=1.620185#B0
760 A(25)=0
770 A(26)=-1.972027#B0
780 A(27)=-28.142495#E3+1.563472#B0
790 A(28)=3#E1+195#E2+33#E3-.666667#B0+12#A1+1.75#A2+1.8#A3
800 N=7
810 CALL Eigen(N,A(#),U(#))
820 V(9)=A(1)
830 V(10)=A(3)
840 V(11)=A(6)
850 V(12)=A(10)
860 V(13)=A(15)
870 V(14)=A(21)
880 V(15)=A(28)
890 PRINT "J=7/2",LIN(1)
900 A(1)=33#E3-B0+6#A1+1.166667#A2+1.2#A3
910 A(2)=0
920 A(3)=12#A1+.5#A2+1.2#A3
930 A(4)=0
940 A(5)=0
950 A(6)=12#E3+1.333333#B0+20#A1+1.166667#A2+1.2#A3
960 A(7)=-2.070197#B0
970 A(8)=-.866025#B0
980 A(9)=1.401530#B0
990 A(10)=9#E1-B0+12#A1+.5#A2+.6#A3
1000 A(11)=0
1010 A(12)=-1.015505#B0
1020 A(13)=1.045825#B0
1030 A(14)=-28.142495#E3-1.172604#B0
1040 A(15)=3#E1+195#E2+33#E3+.5#B0+12#A1+1.75#A2+1.8#A3
1050 A(16)=0
1060 A(17)=-1.085620#B0
1070 A(18)=-.372678#B0
1080 A(19)=-.626783#B0
1090 A(20)=.935414#B0
1100 A(21)=3#E1+111.428571#E2-1.714286#E3+.238095#B0+20#A1+1.166667#A2+1.8#A3
1110 A(22)=0
1120 A(23)=-.538662#B0
1130 A(24)=1.220#85#B0
1140 A(25)=-1.86605#P0
1150 A(26)=0
1160 A(27)=224.564885#E2+18.713740#E3-.779739#B0
1170 A(28)=3#E1-240.428571#E2+26.714286#E3-.071429#B0+20#A1+1.75#A2+1.8#A3
1180 N=7
1190 CALL Eigen(N,A(#),U(#))
1200 V(16)=A(1)

```

```

1210 V(17)=A(3)
1220 V(18)=A(6)
1230 V(19)=A(10)
1240 V(20)=A(15)
1250 V(21)=A(21)
1260 V(22)=A(28)
1270 PRINT "J=9/2",LIN(1)
1280 A(1)=-1.5*B0+12*A1+.5*A2+1.2*A3
1290 A(2)=0
1300 A(3)=12*E3-SQR(1/36)*B0+20*A1+1.166667*A2+1.2*A3
1310 A(4)=0
1320 A(5)=0
1330 A(6)=-21*E3+3.5*B0+42*A1+1.166667*A2+1.2*A3
1340 A(7)=-SQR(33/7)*B0
1350 A(8)=-SQR(11/63)*B0
1360 A(9)=0
1370 A(10)=3*E1+780/7*E2-12/7*E3-SQR(16/441)*B0+20*A1+1.166667*A2+1.8*A3
1380 A(11)=SQR(65/56)*B0
1390 A(12)=SQR(1573/840)*B0
1400 A(13)=0
1410 A(14)=24/7*SQR(4290)*E2+2/7*SQR(4290)*E3+SQR(286/735)*B0
1420 A(15)=3*E1-1683/7*E2+187/7*E3+SQR(4/1225)*B0+20*A1+1.75*A2+1.8*A3
1430 A(16)=0
1440 A(17)=-SQR(8/33)*B0
1450 A(18)=SQR(13/22)*B0
1460 A(19)=-SQR(14/3)*B0
1470 A(20)=0
1480 A(21)=3*E1+3*E3+30*A1+A2+1.8*A3
1490 A(22)=0
1500 A(23)=-SQR(182/165)*B0
1510 A(24)=-SQR(70/11)*B0
1520 A(25)=SQR(26/15)*B0
1530 A(26)=-SQR(99/25)*B0
1540 A(27)=12*SQR(455)*E2
1550 A(28)=3*E1+21*E2-24*E3+1.8*B0+30*A1+1.75*A2+1.8*A3
1560 N=7
1570 CALL Eigen(N,A(*),U(*))
1580 V(23)=A(1)
1590 V(24)=A(3)
1600 V(25)=A(6)
1610 V(26)=A(10)
1620 V(27)=A(15)
1630 V(28)=A(21)
1640 V(29)=A(28)
1650 PRINT "J=11/2",LIN(1)
1660 A(1)=12*E3-24*B0+20*A1+1.166667*A2+1.2*A3
1670 A(2)=0
1680 A(3)=-21*E3+1.666667*B0+42*A1+1.166667*A2+1.2*A3
1690 A(4)=-.953463*B0
1700 A(5)=.479372*B0
1710 A(6)=3*E1+3*E3+30*A1+A2+1.8*A3
1720 A(7)=-2.033805*B0
1730 A(8)=-1.573133*B0
1740 A(9)=255.968748*E2
1750 A(10)=3*E1+21*E2-24*E3-1.5*B0+30*A1+1.75*A2+1.8*A3
1760 A(11)=0
1770 A(12)=-.552771*B0
1780 A(13)=-1.589899*B0
1790 A(14)=-1.490712*B0
1800 A(15)=3*E1-30*E2+3*E3+.333333*B0+42*A1+1.166667*A2+1.8*A3

```

```

1810 N=5
1820 CALL Eigen(N,A(*),U(*))
1830 V(30)=A(1)
1840 V(31)=A(3)
1850 V(32)=A(6)
1860 V(33)=A(10)
1870 V(34)=A(15)
1880 PRINT "J=13/2",LIN(1)
1890 A(1)=-21*E3-.5*B0+42*A1+1.166667*A2+1.2*A3
1900 A(2)=-.597614*B0
1910 A(3)=3*E1-30*E2+3*E3-.285714*B0+42*A1+1.166667*A2+1.8*A3
1920 A(4)=1.069045*B0
1930 A(5)=-1.277753*B0
1940 A(6)=3*E1-135*E2-11*E3+1.285714*B0+56*A1+1.75*A2+1.8*A3
1950 N=3
1960 CALL Eigen(N,A(*),U(*))
1970 V(35)=A(1)
1980 V(36)=A(3)
1990 V(37)=A(6)
2000 PRINT "J=15/2",LIN(1)
2010 A(1)=-21*E3-3*B0+42*A1+1.166667*A2+1.2*A3
2020 A(2)=2*B0
2030 A(3)=3*E1-135*E2-11*E3-1.125*B0+56*A1+1.75*A2+1.8*A3
2040 A(4)=0
2050 A(5)=-1.99609*B0
2060 A(6)=3*E1+105*E2-3*E3+1.125*B0+72*A1+1.75*A2+1.8*A3
2070 N=3
2080 CALL Eigen(N,A(*),U(*))
2090 V(38)=A(1)
2100 V(39)=A(3)
2110 V(40)=A(6)
2120 END

```


Anexa II

```
10 ! PROGRAMUL "CCrist" PENTRU FUNCTII SI VALORI PROPRII
20 ! DE CIMP CRISTALIN
30 OPTION BASE 1
40 J=15/2
50 Bet(1)=-.679584
60 Bet(2)=-.696235
70 Bet(3)=1.74019
80 DIM A(36),B(3,4),Bet(3),M(8),Cf1(64)
90 B(1,1)=-312
100 B(1,2)=219
110 B(2,1)=-2251
120 B(2,2)=280
130 B(2,3)=744
140 B(3,1)=505
150 B(3,2)=-212
160 B(3,3)=927
170 B(3,4)=-187
180 R=0
190 DATA 7.5,5.5,3.5,1.5,-.5,-2.5,-4.5,-6.5
200 FOR I=1 TO 8
210 READ M(I)
220 NEXT I
230 FOR I=1 TO 8
240 FOR K1=1 TO 8
250 M=M(I)
260 M1=M(K1)
270 Spe=0
280 FOR K=2 TO 6 STEP 2
290 FOR Q=0 TO K STEP 2
300 A=J
310 B=K
320 C=J
330 X=-M
340 Y=Q
350 Z=M1
360 CALL J3(A,B,C,X,Y,Z)
370 Spe=Spe+(-1)^(J-M)*B(K/2,Q/2+1)*Bet(K/2)*J3
380 NEXT Q
390 NEXT K
400 I2=I
410 K2=K1
420 R=I2+K2*(K2-1)/2
430 A(R)=Spe
440 NEXT K1
450 NEXT I
460 N=8
470 CALL Eigen(N,A(*),U(*))
480 END
```

Anexa III

10 ! PROGRAMUL "EIMat" PENTRU CALCULUL ELEMENTELOR DE MATRICE REDUSE
20 ! IN CUPLAJ INTERMEDIAR

3650 Mat: !

3660 DIM U(3,2,2,9,2,9),A1(40),B1(40),L(40),J(40)

3670 MAT U=ZER

3680 U(1,1,2,1,1,3)=.534522483825

3690 U(1,1,2,3,1,3)=-.991460133998

3700 U(1,1,2,3,1,4)=-.75592894602

5740 U(3,1,1,8,1,9)=-1.14154279683

5750 U(3,1,1,9,1,9)=.534270833854

5760 DATA 1,1.5,2,.5, 1,.5,1,.5

5770 DATA 1,1.5,0,1.5, 1,1.5,2,1.5, 1,1.5,3,1.5, 1,.5,1,1.5, 1,.5,2,1.5, 2,.5,2,
1.5

5780 DATA 1,1.5,2,2.5, 1,1.5,3,2.5, 1,1.5,4,2.5, 1,.5,2,2.5, 2,.5,2,2.5, 1,.5,3,
2.5, 2,.5,3,2.5

5790 DATA 1,1.5,2,3.5, 1,1.5,3,3.5, 1,1.5,4,3.5, 1,.5,3,3.5, 2,.5,3,3.5, 1,.5,4,
3.5, 2,.5,4,3.5

5800 DATA 1,1.5,3,4.5, 1,1.5,4,4.5, 1,1.5,6,4.5, 1,.5,4,4.5, 2,.5,4,4.5, 1,.5,5,
4.5, 2,.5,5,4.5

5810 DATA 1,1.5,4,5.5, 1,1.5,6,5.5, 1,.5,5,5.5, 2,.5,5,5.5, 1,.5,6,5.5

5820 DATA 1,1.5,6,6.5, 1,.5,6,6.5, 1,.5,7,6.5

5830 DATA 1,1.5,6,7.5, 1,.5,7,7.5, 1,.5,8,7.5

5840 DATA 40,37,34,29,28,8,33,22,15,7,27,32,26,39,21,6,36,2,14,20,13,25,12

5850 FOR I=1 TO 23

5860 READ Nnr(I)

5870 NEXT I

5880 INPUT "Starea initiala",I

5890 Nr1=Nnr(I)

5900 FOR Kk=I-1 TO 1 STEP -1

5910 Nr2=Nnr(Kk)

5920 K0=0

5930 Nr=Nr1

5940 FOR K1=1 TO 2

5950 Nb=Nr-K1

5960 IF Nb=0 THEN 6260

5970 NEXT K1

5980 FOR K2=1 TO 6

5990 Na=Nb-K2

6000 IF Na=0 THEN 6300

6010 NEXT K2

6020 FOR K3=1 TO 7

6030 Nb=Na-K3

6040 IF Nb=0 THEN 6340

6050 NEXT K3

6060 FOR K4=1 TO 7

6070 Na=Nb-K4

6080 IF Na=0 THEN 6380

6090 NEXT K4

6100 FOR K5=1 TO 7

6110 Nb=Na-K5

6120 IF Nb=0 THEN 6420

6130 NEXT K5

6140 FOR K6=1 TO 5

6150 Na=Nb-K6

6160 IF Na=0 THEN 6460

6170 NEXT K6

6180 FOR K7=1 TO 3

6190 Nb=Na-K7

```

6200 IF Nb=0 THEN 6500
6210 NEXT K7
6220 FOR Kb=1 TO 3
6230 Na=Nb-Kb
6240 IF Na=0 THEN 6540
6250 NEXT Kb
6260 Dn=2
6270 Ic=2*(K1-1)+1
6280 Ib=1
6290 GOTO 6570
6300 Dn=6
6310 Ic=5+6*(K2-1)
6320 Ib=3
6330 GOTO 6570
6340 Dn=7
6350 Ic=41+7*(K3-1)
6360 Ib=9
6370 GOTO 6570
6380 Dn=7
6390 Ic=90+7*(K4-1)
6400 Ib=16
6410 GOTO 6570
6420 Dn=7
6430 Ic=139+7*(K5-1)
6440 Ib=23
6450 GOTO 6570
6460 Dn=5
6470 Ic=188+5*(K6-1)
6480 Ib=30
6490 GOTO 6570
6500 Dn=3
6510 Ic=213+3*(K7-1)
6520 Ib=35
6530 GOTO 6570
6540 Dn=3
6550 Ic=222+3*(K8-1)
6560 Ib=38
6570 IF K0=1 THEN 6640
6580 Dn1=Dn
6590 Ic1=Ic
6600 Ib1=Ib
6610 K0=K0+1
6620 Nr=Nr2
6630 GOTO 5940
6640 Dn2=Dn
6650 Ic2=Ic
6660 Ib2=Ib
6670 M1=Ic1-Ib1
6680 M2=Ic2-Ib2
6690 FOR Lm=2 TO 6 STEP 2
6700 S=0
6710 FOR I=Ic1 TO Ic1+Dn1-1
6720 FOR K=Ic2 TO Ic2+Dn2-1
6730 IF S(I-M1)<>S(K-M2) THEN 6860
6740 A=J(I-M1)
6750 B=J(K-M2)
6760 C=Lm
6770 X=L(K-M2)
6780 Y=L(I-M1)
6790 Z=S(I-M1)
6800 GOTO 6970

```

```

6810 IF L(K-M2)>=L(I-M1) THEN 6840
6820 Uc=(-1)^(L(K-M2)-L(I-M1))*U(Lm/2,A1(K-M2),(2*S(I-M1)+1)/2,L(K-M2)+1,A1(I-M1),L(I-M1)+1)
6830 GOTO 6850
6840 Uc=U(Lm/2,A1(I-M1),(2*S(I-M1)+1)/2,L(I-M1)+1,A1(K-M2),L(K-M2)+1)
6850 S=S+Co(I)*Co(K)*J6*Uc*(-1)^(J(I-M1)+L(K-M2)+S(I-M1))*SQR((2*J(I-M1)+1)*(2*J(K-M2)+1))
6860 NEXT K
6870 NEXT I
6880 IF Lm<>2 THEN 6890
6890 Ss(Lm)=S*S.
6900 NEXT Lm
6910 IMAGE #,2(XXXDD),3(XXXD.DDDD),XXXD.DDD,XXXDDDD.DD
6920 PRINT USING 6910;Nr1;Nr2;Ss(2);Ss(4);Ss(6);Lam;Aed
6930 PRINT LIN(1)
6940 NEXT Kk
6950 END

```

Anexa IV

```

10  ! PROGRAM  IMPULS
20  ! PROGRAMUL REZOLVA ECUATIILE DE RATA PENTRU CINETICA NIVELELOR
30  ! METASTABILE SI SIMULAREA EMISIEI LASER
40  OPTION BASE 1
50  INPUT "Xmax,Xmin,Ymax,Ymin,X0,Y0,Xd,Yd",Xmax,Xmin,Ymax,Ymin,X0,Y0,Xd,Yd
60  CALL Traxe(Xmax,Xmin,Ymax,Ymin,X0,Y0,Xd,Yd)
70  INPUT "Daca doriti sa trasati alte axe 1,CONT; daca NU,2,CONT",Ax
80  IF Ax=1 THEN 50
90  DIM X0(10),Xd(10),Xx(10),K(10,4)
100 SHORT Sol1(4000),Sol2(4000),Sol3(4000),Sol4(4000),Sol5(4000)
110 N=5
120 Int=0
130 N1=0
140 N2=0
150 N3=0
160 N4=0
170 N5=0
180 Aria=3E19*1
190 Dt=300
200 T2=100
210 T3=1.2
220 T4=15
230 W40=2E-3
240 Co=50
250 W1=2.5E-22
260 W2=7E-22
270 W4=W40*Co^2
280 T1=2000
290 T=0
300 H=.05
310 Ii=1
320 H1=0
330 X0(1)=N1
340 X0(2)=N2
350 X0(3)=N3
360 X0(4)=N4
370 X0(5)=0
380 Sigma=3E-20
390 Alfa=.2
400 Beta=.04
410 Ro=.02
420 IF 10*H1-INT(10*H1)=0 THEN 440
430 GOTO 550
440 Rp=0
450 IF T<=Dt THEN Rp=Aria/Dt
460 Sol1(Ii)=X0(1)
470 Sol2(Ii)=X0(2)
480 Sol3(Ii)=X0(3)
490 Sol4(Ii)=X0(4)
500 Sol5(Ii)=X0(5)
510 Int=Int+Sol5(Ii)*.1
520 PRINT T;Sol5(Ii);Sigma*(Alfa*Sol2(Ii)-Beta*Sol1(Ii))-Ro;Int;Rp
530 DISP Ii
540 Ii=Ii+1
550 J=1
560 FOR I=1 TO N
570 Xx(I)=X0(I)
580 NEXT I
590 Xd(1)=-Xx(1)/T1+Xx(2)/T2-2*W1*Xx(1)^2+W4*Xx(4)+Sigma*Xx(5)*(Alfa*Xx(2)-Beta
*Xx(1))
600 Xd(2)=-Xx(2)/T2-2*W2*Xx(2)^2+Xx(3)/T3+W4*Xx(4)+W1*Xx(1)^2-Sigma*Xx(5)*(Alfa
*Xx(2)-Beta*Xx(1))

```

```

610 Xd(3)=-Xx(3)/T3+Xx(4)/T4
620 Xd(4)=-Xx(4)/T4+W2*Xx(2)^2-W4*Xx(4)+Rp
630 Xd(5)=Xx(5)*(Sigma*(Alfa*Xx(2)-Beta*Xx(1))-Ro)*3E4/1.8
640 ON J GOTO 650,650,710,770
650 FOR I=1 TO N
660 K(I,J)=Xd(I)*H
670 Xx(I)=X0(I)+K(I,J)/2
680 NEXT I
690 J=J+1
700 GOTO 590
710 FOR I=1 TO N
720 K(I,3)=Xd(I)*H
730 Xx(I)=X0(I)+K(I,3)
740 NEXT I
750 J=4
760 GOTO 590
770 FOR I=1 TO N
780 K(I,4)=Xd(I)*H
790 NEXT I
800 FOR I=1 TO N
810 X0(I)=X0(I)+(K(I,1)+2*K(I,2)+2*K(I,3)+K(I,4))/6
820 NEXT I
830 T=T+H
840 H1=H1+H
850 GOTO 420
860 FOR Kk=3 TO 1000
870 X=Kk-1
880 Y=LBT(Sol1(Kk))
890 CALL Grafic(X,Y,Xmax,Xmin,Ymax,Ymin)
900 IF Kk=3 THEN PAUSE
910 NEXT Kk
920 END

```