

Многофононная релаксация оптических возбуждений в кристаллах $\text{CsCdBr}_3 : \text{Pr}^{3+}$ и $\text{LiYF}_4 : \text{Nd}^{3+}$

© Э.И. Байбеков

Казанский государственный университет,
Казань, Россия

E-mail: edbaibek@gmail.com

(Поступила в Редакцию 10 марта 2009 г.)

Развита методика расчета вероятностей n -фононных переходов между электронными подуровнями примесных редкоземельных ионов в диэлектрических кристаллах в случае $n > 2$. Вероятности n -фононных переходов вычислены в первом и втором порядках теории возмущений. Гамильтониан электрон-фононного взаимодействия, сконструированный в рамках модели обменных зарядов, был представлен в виде ряда по степеням относительных смещений редкоземельных ионов и лигандов. Учтено влияние на вероятность n -фононных переходов ангармонических слагаемых в энергии кристаллической решетки. На основе данной методики были рассчитаны скорости безызлучательной релаксации электронного мультиплета ${}^4G_{7/2}$ ионов Nd^{3+} в кристалле $\text{LiYF}_4 : \text{Nd}^{3+}$ и мультиплета 3P_1 ионов Pr^{3+} в кристалле $\text{CsCdBr}_3 : \text{Pr}^{3+}$. Согласно расчетам, вклады второго порядка в вероятности рассмотренных переходов сравнимы с вкладами первого порядка и в отдельных случаях оказываются доминирующими. Скорости многофононной релаксации в кристалле $\text{LiYF}_4 : \text{Nd}^{3+}$ существенно зависят от величин ангармонических силовых постоянных решетки. Вычисленные скорости безызлучательной релаксации рассмотренных электронных состояний хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Работа поддержана РФФИ (грант № 09-02-00930).

1. Введение

Диэлектрические кристаллы, активированные редкоземельными (РЗ) ионами, широко используются как активные среды в твердотельных лазерах. Пороговая мощность накачки, возбуждающей стимулированное излучение, растет с уменьшением времени жизни метастабильного состояния РЗ-иона в кристаллическом поле (начального уровня соответствующего квантового перехода). Время жизни определяется вероятностями как излучательных, так и безызлучательных переходов (БП) в нижележащие состояния, причем вероятность БП увеличивается с уменьшением энергетической щели между начальным уровнем перехода и ближайшим нижним уровнем энергии иона, и роль БП становится доминирующей в случае лазерной генерации в среднем ИК-диапазоне ($1000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$). Минимальное число фононов n_{\min} , участвующих в БП между электронными подуровнями с разностью энергий ΔE , определяется законом сохранения энергии

$$\hbar(n_{\min} - 1)\omega_M \leq \Delta E \leq \hbar n_{\min}\omega_M, \quad (1)$$

где ω_M — максимальная частота колебательного спектра кристалла. Скорость многофононной релаксации (МР) существенно зависит от n_{\min} , уменьшаясь на 1–2 порядка величины при увеличении n_{\min} на единицу. Развитие методики расчета скоростей БП при $n_{\min} > 2$ в рамках микроскопической теории является актуальной задачей.

Первые расчеты скорости МР оптических возбуждений примесных центров в кристаллах были выполнены в рамках адиабатического приближения, учитывались лишь линейные по смещениям ионов слагаемые

в гамильтониане электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) [1–5]. Однако в работах [6,7] показано, что в случае слабого ЭФВ (например, в случае РЗ-ионов в диэлектрических кристаллах) основной вклад в вероятность n -фононного перехода дают слагаемые n -го порядка по относительным смещениям ионов в гамильтониане ЭФВ. Рассмотренный в [6,7] нелинейный механизм МР соответствует первому приближению теории возмущений в схеме статического взаимодействия и использовался для расчетов скоростей МР в ряде последующих работ [8–11]. Из детальных расчетов скоростей МР в кристаллах $\text{CsCdBr}_3 : \text{Pr}^{3+}$ и $\text{LiYF}_4 : \text{Nd}^{3+}$ [12] с использованием данных о реальных оптическом и колебательном спектрах кристаллов следует, что методика расчета в первом порядке теории возмущений и в гармоническом приближении при моделировании колебательного спектра хорошо работает в случае $n_{\min} = 1, 2$, тогда как для больших щелей ΔE с $n_{\min} > 2$ вычисленные значения скоростей МР оказываются много меньше экспериментальных. В частности, существенно заниженными по сравнению с данными измерений оказались вычисленные в [12] скорости БП ${}^3P_1, {}^1I_6 \rightarrow {}^3P_0$ ионов Pr^{3+} в кристалле $\text{CsCdBr}_3 : \text{Pr}^{3+}$ и ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$ ионов Nd^{3+} в кристалле $\text{LiYF}_4 : \text{Nd}^{3+}$.

В настоящей работе в расчетах вероятностей БП учтены вклады как первого, так и второго порядков теории возмущений. Параметры гамильтониана ЭФВ вычисляются в рамках модели обменных зарядов [13]. Корреляционные функции смещений ионов, входящие в выражения для вероятностей монофононных переходов, вычислены в рамках модели жестких ионов с учетом ангармонического уширения фононных линий.

2. Вероятность многофононного перехода

Теоретические основы расчета скорости МР в ионных кристаллах в рамках модели обменных зарядов изложены в работе [13]. Гамильтониан РЗ-иона в кристалле можно представить в виде

$$H = H_{fi} + H_{CF} + H_{el-ph}, \quad (2)$$

где H_{fi} — энергия свободного РЗ-иона, H_{CF} — энергия его взаимодействия со статическим кристаллическим полем,

$$H_{CF} = \sum_{p=2,4,6} \sum_{k=-p}^p \sum_{i=1}^N B_p^k C_p^k(i) \quad (3)$$

($C_p^k(i)$ — одноэлектронные сферические тензорные операторы, B_p^k — параметры кристаллического поля), H_{el-ph} — гамильтониан ЭФВ, обусловленного модуляцией кристаллического поля колебаниями решетки, N — число электронов $4f$ -оболочки РЗ-иона.

Разложим гамильтониан ЭФВ в ряд по относительным смещениям $u_{L,0} = u_L - u_0$ ионов кристаллической решетки (обозначенных индексом $L \neq 0$) и РЗ-иона ($L = 0$) из положений равновесия

$$H_{el-ph} = \sum_{L\alpha} V_\alpha(L) u_{L\alpha,0\alpha} + \dots + \frac{1}{n!} \sum_{L\alpha_1 \dots \alpha_n} V_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}(L) u_{L\alpha_1,0\alpha_1} u_{L\alpha_2,0\alpha_2} \dots u_{L\alpha_n,0\alpha_n} + \dots \quad (4)$$

Коэффициенты разложения (4) есть производные H_{CF} по проекциям равновесных положений ионов решетки $R_{0\alpha_i}(L)$

$$V_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(L) = \frac{\partial^n H_{CF}}{\partial R_{0\alpha_1}(L) \dots \partial R_{0\alpha_n}(L)}. \quad (5)$$

Явный вид электронных операторов (5) определяется зависимостью параметров B_p^k от равновесных координат ионов в модели обменных зарядов [14].

Вероятность БП между электронными подуровнями Γ и Γ' РЗ-иона в производном порядке нестационарной теории возмущений (ТВ) равна

$$W_{\Gamma \rightarrow \Gamma'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\langle \sum_{p'} |\langle \Gamma' p' | H_{el-ph}^{eff} | \Gamma p \rangle|^2 \delta(E_{\Gamma p} - E_{\Gamma' p'}) \right\rangle_p, \quad (6)$$

где проводится усреднение по начальным состояниям фононной системы p и суммирование по конечным состояниям p' , $E_{\Gamma p}$ — энергия системы „локализованные $4f$ -электроны + решетка“. Матричный элемент эффек-

тивного гамильтониана ЭФВ представим в виде ряда ТВ

$$\begin{aligned} \langle \Gamma' p' | H_{el-ph}^{eff} | \Gamma p \rangle &= \langle \Gamma' p' | H_{el-ph} | \Gamma p \rangle \\ &+ \sum_{Kk} \frac{\langle \Gamma' p' | H_{el-ph} | Kk \rangle \langle Kk | H_{el-ph} | \Gamma p \rangle}{E_{\Gamma p} - E_{Kk}} \\ &+ \sum_{KkK'k'} \frac{\langle \Gamma' p' | H_{el-ph} | K'k' \rangle \langle K'k' | H_{el-ph} | Kk \rangle \langle Kk | H_{el-ph} | \Gamma p \rangle}{(E_{\Gamma p} - E_{K'k'})(E_{\Gamma p} - E_{Kk})} + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

Номер слагаемого соответствует порядку ТВ, суммирование распространяется на все возможные промежуточные электронные (K) и решеточные (k) состояния. Подстановка (7) в (6) с учетом разложения (4) позволяет получить вклады в вероятность БП $W_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}$ в произвольном порядке ТВ.

В случае излучения n -фононов состояния решетки p и p' различаются числами заполнения n колебательных мод (в состоянии p' будет на n фононов больше, чем в состоянии p). В первом порядке ТВ матричный элемент (7) отличен от нуля при учете слагаемых оператора (4), пропорциональных n -й степени смещений (одновременное излучение n -фононов соответствует так называемому нелинейному механизму Пухова–Сакуна [7]). Наоборот, в n -порядке (когда электронный переход $\Gamma \rightarrow \Gamma'$ представляется последовательными виртуальными однофононными переходами) необходимо учитывать линейные по смещениям члены в (4). Таким образом, имеет место своеобразная конкуренция теории возмущений с разложением (4): при увеличении степени отношения матричного элемента возмущения к разности энергий системы вклад соответствующего слагаемого в вероятность БП может возрасти. Для n -фононных переходов следует учитывать первые n порядков ТВ и первые n слагаемых в (4).

Вероятность БП между электронными подуровнями Γ и Γ' с излучением n -фононов в первом порядке ТВ оказывается равной [13]

$$W_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}^{(1)}(n) = \frac{2}{\hbar} \left(\frac{\hbar}{\pi} \right)^{n-1} \sum_{LL'} \mathbf{V}_{\Gamma\Gamma}(L) \mathbf{J}_n(LL' | \omega_{\Gamma\Gamma'}) \mathbf{V}_{\Gamma\Gamma}^+(L'), \quad (8)$$

где $\hbar\omega_{\Gamma\Gamma'}$ — энергия перехода, матрицы $\mathbf{V}_{\Gamma\Gamma}(L)$ и $\mathbf{J}_n(LL' | \omega_{\Gamma\Gamma'})$ имеют вид

$$\mathbf{V}_{\Gamma\Gamma, \alpha_1 \dots \alpha_n}(L) = \langle \Gamma' | V_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(L) | \Gamma \rangle, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} J_{n\alpha_1 \dots \alpha_n}^{\beta_1 \dots \beta_n}(LL' | \omega_{\Gamma\Gamma'}) &= \frac{1}{n!} \int \dots \int d\omega_1 \dots d\omega_n \delta\left(\omega_{\Gamma\Gamma'} - \sum_{i=1}^n \omega_i\right) \\ &\times (n(\omega_1) + 1) \dots (n(\omega_n) + 1) g_{\alpha_1 \beta_1}(LL' | \omega_1) \dots g_{\alpha_n \beta_n}(LL' | \omega_n). \end{aligned} \quad (10)$$

По всем промежуточным индексам α_i и β_i в (8) производится суммирование согласно правилам перемножения

матриц, $n(\omega_i) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}$ — фононные числа заполнения, $g_{\alpha\beta}(LL'|\omega)$ — мнимые части спектральных представлений опережающих функций Грина относительных смещений РЗ-иона и ионов решетки

$$\langle u_{L\alpha,0\alpha}(t)u_{L'\beta,0\beta}(0) \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty g_{\alpha\beta}(LL'|\omega) \times [e^{-i\omega t}(n(\omega) + 1) + e^{i\omega t}n(\omega)] d\omega. \quad (11)$$

Операторы относительных смещений $u_{L\alpha,0\alpha}(t)$ в корреляторе (11) записаны в представлении Гейзенберга.

Аналогичные формулы для вероятностей n -фононных переходов во втором порядке ТВ были получены нами для $n = 2, 3, 4$. Например, вероятность двухфононного перехода, представленного двумя последовательными однофононными переходами, равна

$$W_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}^{(II)}(2) = \frac{2}{\pi \hbar^2} \times \sum_{KK'LL'\tilde{L}} \mathbf{V}_{\Gamma'K\Gamma}(L\tilde{L}) \mathbf{J}_{KK'}(L\tilde{L}, L'\tilde{L}'|\omega_{\Gamma'}) \mathbf{V}_{\Gamma'K'\Gamma}^+(L'\tilde{L}'),$$

где матрицы $\mathbf{V}_{\Gamma'K\Gamma}(L\tilde{L})$ и $\mathbf{J}_{KK'}(L\tilde{L}, L'\tilde{L}'|\omega_{\Gamma'})$ имеют вид

$$V_{\Gamma'K\Gamma, \alpha\beta}(L\tilde{L}) = V_{\Gamma'K, \alpha}(L) V_{K\Gamma, \beta}(L\tilde{L}),$$

$$J_{KK', \gamma\delta}^{\alpha\beta}(L\tilde{L}, L'\tilde{L}'|\omega_{\Gamma'}) = \iint d\omega_1 d\omega_2 \delta(\omega_{\Gamma'} - \omega_1 - \omega_2) \times (n(\omega_1) + 1)(n(\omega_2) + 1) \left[\frac{g_{\alpha\gamma}(LL'|\omega_1) g_{\beta\delta}(L\tilde{L}'|\omega_2)}{(\omega_{\Gamma K} - \omega_1)(\omega_{\Gamma K'} - \omega_1)} + \frac{g_{\alpha\delta}(L\tilde{L}'|\omega_1) g_{\beta\gamma}(L\tilde{L}'|\omega_2)}{(\omega_{\Gamma K} - \omega_1)(\omega_{\Gamma K'} - \omega_2)} \right].$$

Сложность расчетов во втором порядке ТВ состояла в необходимости учета большого числа промежуточных подуровней (суммирование по k и K во втором слагаемом в (7)). В фононной подсистеме рассматривались переходы с промежуточным рождением от одного до $n - 1$ фононов. Таким образом, в разложении (4) были учтены все слагаемые от первой до $n - 1$ степени по смещениям ионов.

Мнимые части функций Грина относительных смещений $g_{\alpha\beta}(LL'|\omega)$ выражаются через функции Грина $G_{\alpha\beta}(LL'|\omega)$ смещений ионов \mathbf{u}_L следующим образом:

$$g_{\alpha\beta}(LL'|\omega) = \text{Im} \left[G_{\alpha\beta}(LL'|\omega) - G_{\alpha\beta}(L0|\omega) - G_{\alpha\beta}(0L'|\omega) + G_{\alpha\beta}(00|\omega) \right].$$

В гармоническом приближении [15]

$$\text{Im} G_{\alpha\beta}(LL'|\omega) = \frac{\pi}{N\sqrt{M_L M_{L'}}} \sum_{\mathbf{qj}} e_\alpha(\mathbf{qj}|L) e_\beta(\mathbf{qj}|L') \times \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_L - \mathbf{R}_{L'})] \delta(\omega^2 - \omega_{\mathbf{qj}}^2), \quad (12)$$

где $e_\alpha(\mathbf{qj}|L)$ — вектор поляризации фонона ветви j с волновым вектором \mathbf{q} и частотой $\omega_{\mathbf{qj}}$; \mathbf{R}_L — радиус-вектор иона L , M_L — его масса, N — число элементарных ячеек в кристалле. Ангармонизм решетки обуславливает сдвиг частоты и конечное время жизни фононов. Если пренебречь изменением частоты, получаем следующую модификацию выражения (12):

$$\text{Im} G_{\alpha\beta}^{\text{anh}}(LL'|\omega) = \frac{1}{N\sqrt{M_L M_{L'}}} \sum_{\mathbf{qj}} e_\alpha(\mathbf{qj}|L) e_\beta(\mathbf{qj}|L') \times \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_L - \mathbf{R}_{L'})] \frac{2\Gamma_{\mathbf{qj}}(\omega)\omega_{\mathbf{qj}}}{[\omega^2 - \omega_{\mathbf{qj}}^2]^2 + [2\Gamma_{\mathbf{qj}}(\omega)\omega_{\mathbf{qj}}]^2}. \quad (13)$$

В выражение (13) входит величина $\Gamma_{\mathbf{qj}}(\omega)$ — полуширина фононной моды \mathbf{qj} на частоте ω (обратное время жизни фонона). Ограничимся в потенциальной энергии кристаллической решетки слагаемыми третьей степени по смещениям ионов (кубический ангармонизм)

$$V^{\text{anh}} = \frac{1}{3!} \sum_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3LL'} \phi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(L, L') u_{L\alpha_1, L'\alpha_1} u_{L\alpha_2, L'\alpha_2} u_{L\alpha_3, L'\alpha_3} = \sum_{\substack{\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2\mathbf{q}_3 \\ j_1j_2j_3}} V(\mathbf{q}_1j_1; \mathbf{q}_2j_2; \mathbf{q}_3j_3) (a_{\mathbf{q}_1j_1} + a_{-\mathbf{q}_1j_1}^+) \times (a_{\mathbf{q}_2j_2} + a_{-\mathbf{q}_2j_2}^+) (a_{\mathbf{q}_3j_3} + a_{-\mathbf{q}_3j_3}^+),$$

где

$$V(\mathbf{q}_1j_1; \mathbf{q}_2j_2; \mathbf{q}_3j_3) = \frac{1}{6\sqrt{\omega_1\omega_2\omega_3}} \left[\frac{\hbar}{2N} \right]^{3/2} \times \sum_{\substack{\alpha_1\alpha_2\alpha_3 \\ LL'}} \phi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(L, L') \prod_{k=1}^3 \left[\frac{e_{\alpha_k}(\mathbf{q}_k j_k | L)}{\sqrt{m_l}} \exp(i\mathbf{q}_k \mathbf{R}_L) - \frac{e_{s'\alpha_k}(\mathbf{q}_k j_k | L')}{\sqrt{m_{l'}}} \exp(i\mathbf{q}_k \mathbf{R}_{L'}) \right]. \quad (14)$$

Здесь $a_{\mathbf{qj}}^+$ и $a_{\mathbf{qj}}$ — операторы рождения и уничтожения фононов, $\omega_i = \omega_{\mathbf{q}_i j_i}$, $\phi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(L, L')$ — силовые постоянные третьего порядка. При температуре $T = 0$ К полуширину фононной моды можно представить в виде [16]

$$\Gamma_{\mathbf{q}_0 j_0}(\omega) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}_1 j_1} |V(\mathbf{q}_0 j_0; \mathbf{q}_1 j_1; -(\mathbf{q}_0 + \mathbf{q}_1) j_2)|^2 \times \delta(\omega - \omega_{-\mathbf{q}_1 j_1} - \omega_{(\mathbf{q}_0 + \mathbf{q}_1) j_2}). \quad (15)$$

В гармоническом приближении функции $g_{\alpha\beta}(LL'|\omega)$ определены в интервале частот $\omega \in [0, \omega_M]$. Учет кубического ангармонизма увеличивает области определения

функций Грина до $[0, 2\omega_M]$. Таким образом, область интегрирования в интегральных свертках (10) расширяется. Соответственно уменьшается минимальное число фононов n_{\min} , индуцирующих БП. В случае линейного ЭФВ многофононные каналы релаксации с учетом ангармонизма решетки открываются уже в рамках первого приближения ТВ [17]. В случае кристаллов с быстрым ангармоническим распадом возбуждений решетки данные обстоятельства приводят к существенному увеличению вычисляемых скоростей МР. Эффект будет тем значительнее, чем больше отношение $\Delta E/\omega_M$.

3. Безызлучательная релаксация электронного мультиплета ${}^4G_{7/2}$ иона Nd^{3+} в кристалле $\text{LiYF}_4 : \text{Nd}^{3+}$

Кристалл LiYF_4 принадлежит пространственной группе C_{4h}^6 . Элементарная ячейка содержит 12 ионов (две структурных единицы). Ионы Nd^{3+} замещают ионы Y^{3+} в положениях с точечной группой симметрии S_4 . Максимальная частота фононного спектра данного кристалла ω_M равна 560 cm^{-1} [18]. Уровни энергии основной электронной конфигурации $4f^3$ и соответствующие волновые функции иона Nd^{3+} в кристаллическом поле были рассчитаны в работе [12]. В той же работе в рамках модели жестких ионов (параметры модели получены из анализа экспериментальных данных по рассеянию нейтронов [18]) в гармоническом приближении были рассчитаны частоты и векторы поляризации фононов для кластера из 256 000 элементарных ячеек.

В настоящей работе силовые постоянные третьего порядка $\phi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(L, L')$ были вычислены в рамках модели жестких ионов в предположении экспоненциальной зависимости энергии межйонного взаимодействия от расстояния между ионами. Точный расчет величин $V(\mathbf{q}_1j_1; \mathbf{q}_2j_2; \mathbf{q}_3j_3)$ (см. (14)) с учетом всех колебательных мод требует проведения гигантского числа вычисли-

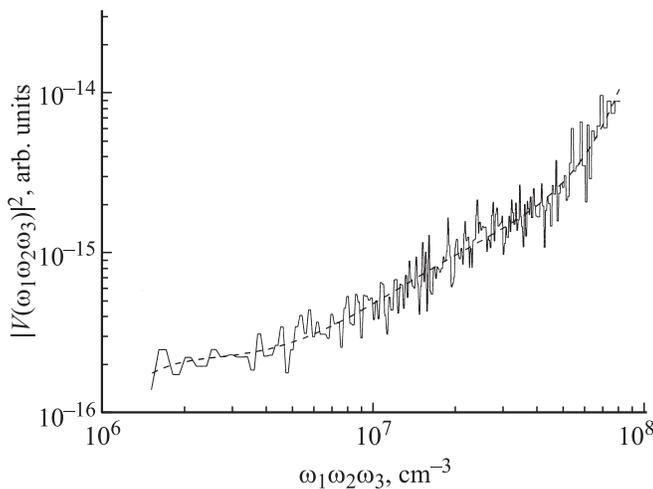


Рис. 1. Зависимость $|V(\omega_1\omega_2\omega_3)|^2$ для кристалла LiYF_4 , полученная методом случайных выборок из базы фононных мод.

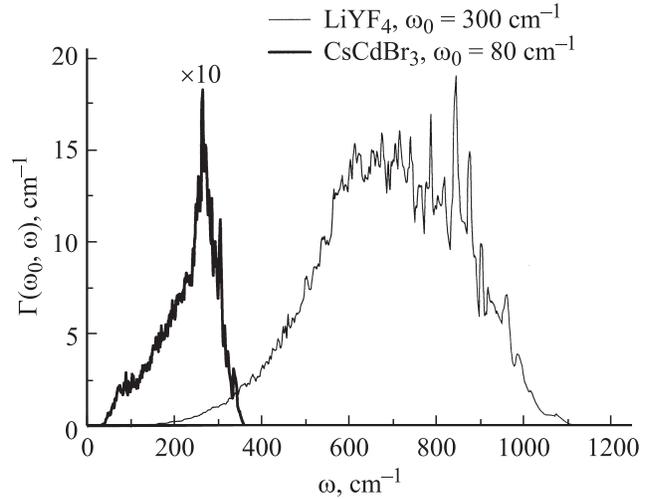


Рис. 2. Полуширины фононных мод $\Gamma(\omega_0, \omega)$ в кристаллах LiYF_4 и CsCdBr_3 (ω_0 — собственная частота фононной моды). $T = 0 \text{ K}$.

тельных операций. Для сокращения времени вычислений мы использовали приближение Пайерлса [19]

$$V(\mathbf{q}_1j_1; \mathbf{q}_2j_2; \mathbf{q}_3j_3) \simeq C\sqrt{\omega_1\omega_2\omega_3}\delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \quad (16)$$

(C — константа), представив по аналогии с (16) величину $V(\mathbf{q}_1j_1; \mathbf{q}_2j_2; \mathbf{q}_3j_3)$ функцией произведения собственных частот фононов $\omega_1\omega_2\omega_3$

$$V(\mathbf{q}_1j_1; \mathbf{q}_2j_2; \mathbf{q}_3j_3) \simeq V(\omega_1\omega_2\omega_3). \quad (17)$$

Результат расчета $|V(\omega_1\omega_2\omega_3)|^2$ путем усреднения (14) методом случайных выборок представлен на рис. 1. Полученная зависимость хорошо аппроксимируется гладкой кривой (изображена на рис. 1 штриховой линией), которую на отдельных участках можно заменить отрезками прямых вида (16).

Полуширины $\Gamma_{\mathbf{q}_0j_0}(\omega)$ были усреднены по фононам с одинаковыми собственными частотами $\omega_0 \equiv \omega_{\mathbf{q}_0j_0}$

$$\Gamma(\omega_0, \omega) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \bar{N}^2 \iint d\omega_1 d\omega_2 \rho(\omega_1)\rho(\omega_2) \times |V(\omega_0\omega_1\omega_2)|^2 \delta(\omega - \omega_1 - \omega_2), \quad (18)$$

где $\rho(\omega)$ — плотность однофононных состояний в гармоническом приближении, нормированная на 1, \bar{N} — число колебательных мод кристалла.

Далее на основе результатов этих расчетов были вычислены полуширины и соответствующие ангармонические модификации функций Грина (13). В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость полуширины $\Gamma(\omega_0, \omega)$ от частоты ω для фононной моды с собственной частотой $\omega_0 = 300 \text{ cm}^{-1}$. Согласно расчетам, полуширины $\Gamma(\omega_0, \omega)$ в кристалле LiYF_4 при $\omega > \omega_M$ достигают значений $0.1\omega_M$.

Таблица 1. Вероятности n -фоонных переходов ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$ ($n = 2, 3, 4$) и скорость многофоонной релаксации W_{MR} мультиплетта ${}^4G_{7/2}$ в $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$

Вероятности n -фоонных переходов, s^{-1}			W_{MR}, s^{-1}				
n	A	B	C	A	B	C	D
2	—	$0.7 \cdot 10^7$	$1.3 \cdot 10^7$				
3	$0.3 \cdot 10^7$	$1.8 \cdot 10^7$	$5.5 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^7$	$3.6 \cdot 10^7$	$11 \cdot 10^7$	$8.3 \cdot 10^7$
4	$0.9 \cdot 10^7$	$1.1 \cdot 10^7$	$4.2 \cdot 10^7$				

Примечание. A — расчет в гармоническом приближении и в первом порядке ТВ, B — расчет с учетом кубического ангармонизма, первый порядок ТВ, C — расчет с учетом ангармонизма, вкладов первого и второго порядка ТВ, D — экспериментальные данные [20,21]. $T = 77\text{K}$.

Скорость МР W_{MR} мультиплетта ${}^4G_{7/2}$ (рис. 3) была вычислена путем суммирования вероятностей отдельных БП ${}^4G_{7/2}(1, 2) \rightarrow {}^2G_{7/2}(1-4)$, умноженных на соответствующие относительно равновесные заселенности начальных состояний. В гамильтониане ЭФВ учитывалось взаимодействие ионов Nd^{3+} только с ближайшим окружением (восемь ионов F^-). Результаты расчетов, а также экспериментальные данные представлены в табл. 1, где отдельно выделены вклады n -фоонных процессов. Минимальная энергия перехода ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$ составляет 1419cm^{-1} . В гармоническом приближении разрешены БП, начиная с трехфоонного. Расчеты в первом порядке теории возмущений и в гармоническом приближении (A) дают существенно заниженное значение W_{MR} (суммировались вероятности трех- и четырехфоонных переходов, пятифоонные процессы вносят незначительный вклад). Эффекты кубического ангармонизма открывают двухфоонный канал МР, что существенно сказывается на вычисленных скоростях МР — рассчитанное значение W_{MR} возрастает в 3 раза (B).

Учет вкладов второго порядка ТВ (C) увеличивает W_{MR} еще в 3 раза. В расчетах во втором порядке ТВ в сумме по промежуточным электронным состояниям K была учтена вся совокупность 364 состояний основной электронной конфигурации иона Nd^{3+} . Вклады третьего порядка ТВ, согласно нашим оценкам, оказываются незначительными.

Таким образом, учет вкладов второго порядка ТВ и кубического ангармонизма увеличивает скорость МР мультиплетта ${}^4G_{7/2}$ примерно на порядок величины, конечный результат расчета (C) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными (D) [20,21]. Данный результат характерен для n -фоонных переходов с $n > 2$. В частности, аналогичный расчет скорости МР мультиплетта ${}^4F_{5/2}$ (щель 938cm^{-1} , доминируют однофоонные переходы) дает относительную долю вкладов второго порядка ТВ $\sim 10\%$.

4. Безызлучательная релаксация электронного мультиплетта 3P_1 иона Pr^{3+} в кристалле $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$

Активированные кристаллы двойных бромидов (пространственная группа D_{6h}^4) $\text{CsCdBr}_3:\text{RE}^{3+}$ привлекают внимание исследователей самоорганизацией примесных трехвалентных РЗ-ионов, которые преимущественно образуют парные центры (димеры), замещающие три соседних иона Cd^{2+} в линейных цепочках октаэдров $[\text{CdBr}_6]^{4-}$, связанных ионами Cs^{1+} [22]. Вследствие сильного взаимодействия между соседними РЗ-ионами в димерах и возможности аккумуляции на одном ионе энергии возбуждения двух ионов кристаллы $\text{CsCdBr}_3:\text{RE}^{3+}$ являются эффективными квантовыми преобразователями частоты излучения оптического диапазона [23].

Локальная структура симметричных димеров Pr^{3+} — вакансия (Cd^{2+})— Pr^{3+} (вакансия эффективно притягивает ионы Pr^{3+}), локальная динамика кристаллической решетки CsCdBr_3 с изолированным симметричным димером, штарковская структура спектра ионов Pr^{3+} и процессы одно- и двухфоонной релаксации в возбужденных мультиплеттах 3H_5 , 3F_3 , 3F_2 были рассмотрены ранее в работах [24,25]. Колебательный спектр решетки CsCdBr_3 , содержащей тяжелые ионы, отличается малой

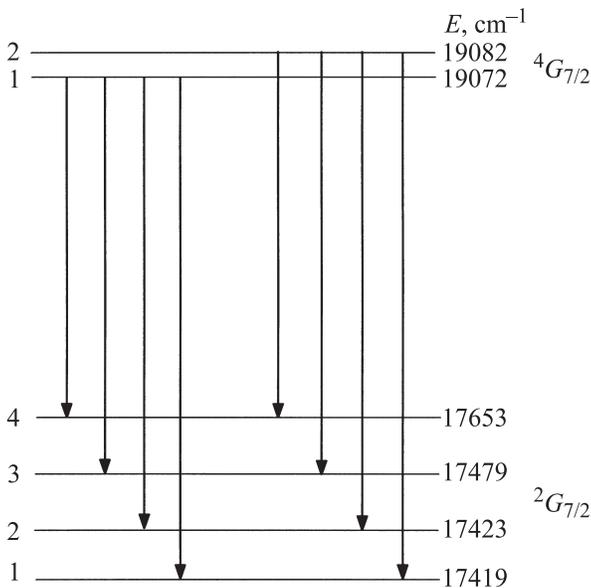


Рис. 3. Уровни энергии иона Nd^{3+} в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$. Стрелками отмечены исследуемые в настоящей работе безызлучательные переходы.

Таблица 2. Вероятности четырехфононных переходов из состояний X (рис. 4) на уровень 3P_0 с разностью энергий ΔE и скорость W_{MR} безызлучательной релаксации мультиплета 3P_1 , рассчитанные в первом порядке ТВ (A) и в первом и втором порядках ТВ (B), а также измеренное в [26] значение W_{MR} . $T = 20 \text{ K}$

X	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	Вероятность перехода $X \rightarrow {}^3P_0, \text{s}^{-1}$		$W_{\text{MR}}, \text{s}^{-1}$		
		A	B	A	B	[26]
1	587	3500	6300	2200	4900	13000
2	596	0.4	2000			
3	635	60	2800			
4	652	170	16900			

протяженностью ($\omega_M = 180 \text{ cm}^{-1}$). Следует отметить, что при указанной величине максимальной энергии фононов можно ожидать наличия метастабильных состояний примесных РЗ-ионов, перспективных для получения генерации в среднем ИК-диапазоне спектра. Вследствие сильного возмущения решетки, обусловленного внедрением ионов Pr^{3+} , фононный спектр существенно изменяется, появляются локальные колебания различной симметрии за пределами фононного спектра регулярной решетки с частотами 194, 196, 200 и 204 cm^{-1} [25].

Фрагмент структуры спектра ионов Pr^{3+} , образующих симметричные димеры в кристалле $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$, представлен на рис. 4. Мультиплет 3P_1 расщепляется в кристаллическом поле на синглет (20924 cm^{-1}) и дублет (20963 cm^{-1}). Согласно расчетам [24], в той же спектральной области лежат нижние подуровни мультиплета 1I_6 (синглет 20915 cm^{-1} , дублет 20980 cm^{-1}). Отметим, что правила отбора БП по спину (в частности, БП между „чистыми“ состояниями 1I_6 и 3P_0 запрещены) снимаются спин-орбитальным взаимодействием, которое смешивает мультиплеты с одинаковыми величинами полного момента и с различающимися на единицу спиновыми (S ,

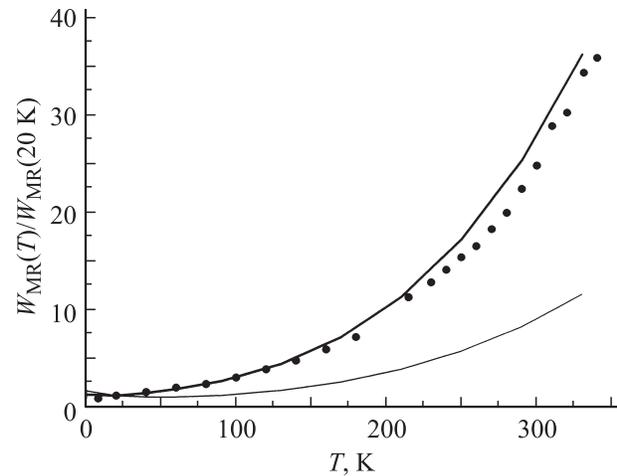


Рис. 5. Температурная зависимость отношения $W_{\text{MR}}(T)/W_{\text{MR}}(20 \text{ K})$, $W_{\text{MR}}(T)$ — скорость МР мультиплета 3P_1 . Приведены измеренные в [26,27] значения (точки), результаты расчета в первом порядке ТВ (тонкая кривая), результаты расчета в первом и втором порядках (жирная кривая).

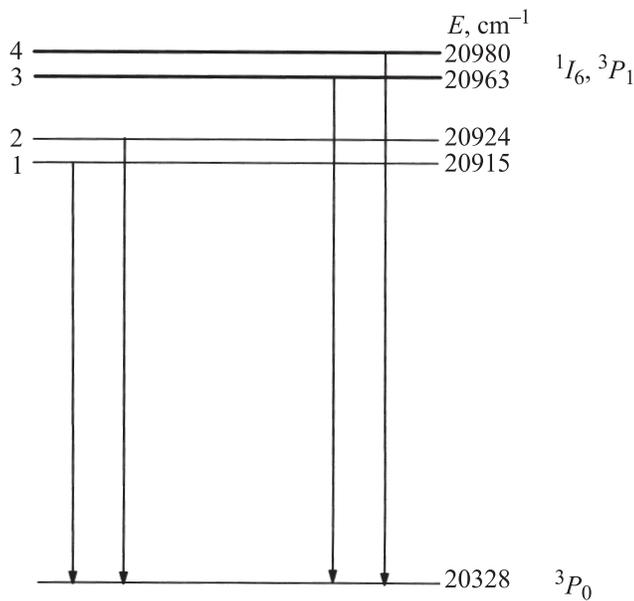


Рис. 4. Уровни энергии иона Pr^{3+} в кристалле $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$.

$S + 1$) и орбитальными ($L, L - 1$) моментами (например, 1I_6 и 3H_6).

Скорость МР W_{MR} мультиплета 3P_1 рассчитывалась путем суммирования вероятностей четырехфононных переходов $X \rightarrow {}^3P_0$ (где X — один из четырех уровней, приведенных на рис. 4), умноженных на соответствующие относительные равновесные заселенности уровней X при данной температуре. Температурная зависимость вероятностей БП учитывалась через множители $(n(\omega_i) + 1)$ при функциях $g_{\alpha\beta_i}(LL'|\omega_i)$ в (10). Согласно расчетам, ангармонизм колебаний не сказывается на процессах МР в кристалле CsCdBr_3 , так как полуширины $\Gamma_{qj}(\omega)$ не превышают $0.02\omega_M$ (рис. 2).

Вычисленные вероятности четырехфононных переходов $X \rightarrow {}^3P_0$ при температуре $T = 20 \text{ K}$ и соответствующие скорости МР W_{MR} , а также измеренное значение W_{MR} при этой температуре [26] приведены в табл. 2. Рассчитанная температурная зависимость отношения $W_{\text{MR}}(T)/W_{\text{MR}}(20 \text{ K})$ сравнивается с экспериментальными данными [26,27] на рис. 5. В расчетах во втором порядке ТВ учитывались виртуальные переходы

во все возможные состояния основной электронной конфигурации $4f^2$ иона Pr^{3+} . Доминирование вкладов второго порядка ТВ объясняется действием правил отбора. В первом порядке ТВ матричные элементы сферических операторов $\langle {}^3P_0 | C_p^k | X \rangle$ отличны от нуля только за счет спин-орбитального перемешивания. Во втором же порядке ТВ имеет место переход через произвольный промежуточный уровень K (см. (7)), вообще говоря, незапрещенный правилами отбора.

Полученная зависимость $W_{\text{MR}}(T)$ с учетом первого и второго порядка ТВ корректно описывает экспериментальные данные. Как и в случае кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$, вклады третьего порядка ТВ оказываются незначительными.

5. Заключение

Скорости многофононной релаксации мультиплета ${}^4G_{7/2}$ примесных ионов Nd^{3+} в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ и мультиплета 3P_1 ионов Pr^{3+} в кристалле $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ вычислены в рамках микроскопической теории без привлечения каких-либо дополнительных феноменологических параметров, кроме использованных ранее для описания колебательных спектров кристаллов и электронных спектров РЗ-ионов в кристаллическом поле.

Гамильтониан ЭФВ, рассмотренный в качестве возмущения, был представлен в виде ряда по относительным смещениям примесного иона и ближайших лигандов. Параметры разложения были вычислены в рамках модели обменных зарядов. В отличие от предыдущих работ в расчетах вероятностей безызлучательных переходов учтены вклады как первого, так и второго порядка ТВ и обусловленное кубическим ангармонизмом решетки конечное время жизни фононов, зависящее от частоты внешнего возмущения. Результаты расчетов свидетельствуют о важной роли рассмотренных механизмов в безызлучательной релаксации подуровней, пригодных для лазерной генерации в среднем ИК-диапазоне. Вычисленные значения скоростей МР рассмотренных электронных состояний хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Автор благодарен Б.З. Малкину за обсуждение работы.

Список литературы

- [1] K. Huang, A. Rhy. Proc. Roy. Soc. A **204**, 406 (1950).
- [2] А.С. Давыдов. ЖЭТФ **24**, 397 (1953).
- [3] М.А. Кривоглаз. ЖЭТФ **25**, 191 (1953).
- [4] R. Kubo, Y. Toyozawa. Progr. Theor. Phys. (Kyoto) **13**, 160 (1955).
- [5] Ю.Е. Перлин. УФН **80**, 553 (1963).
- [6] W.E. Hagston, J.E. Lowther. Physica **70**, 40 (1973).
- [7] K.K. Pukhov, V.P. Sakun. Phys. Status Solidi B **95**, 391 (1979).
- [8] K.K. Пухов. ФТТ **31**, 144 (1989).
- [9] Yu.V. Orlovskii, K.K. Pukhov, T.T. Basiev, T. Tsuboi. Opt. Mater. **4**, 583 (1995).
- [10] T.T. Basiev, Yu.V. Orlovskii, K.K. Pukhov, F. Auzel. Laser Phys. **7**, 1139 (1997).
- [11] Yu.V. Orlovskii, T.T. Basiev, K.K. Pukhov, M.E. Doroshenko, V.V. Badikov, D.V. Badikov, O.K. Alimov, M.V. Polyachenkova, L.N. Dmitruk, V.V. Osiko, S.B. Mirov. Opt. Mater. **29**, 1115 (2007).
- [12] B.Z. Malkin, K.K. Pukhov, S.K. Saikin, E.I. Baibekov, A.R. Zakirov. J. Molec. Structure **838**, 170 (2007).
- [13] B.Z. Malkin. In: Spectroscopic properties of rare earths in optical materials / Eds G.K. Liu, B. Jacquier. Springer Series in Materials Science (2005). Ch. 3. P. 130.
- [14] B.Z. Malkin. In: Spectroscopy of solids containing rare-earth ions / Eds A.A. Kaplyanski, R.M. Macfarlane. North-Holland, Amsterdam (1987). P. 13.
- [15] Х. Бётгер. Принципы динамической теории решетки. Мир, М. (1986). 392 с.
- [16] E. Haro, M. Balkanski, R.E. Wallis, K.H. Wanser. Phys. Rev. B **34**, 5358 (1986).
- [17] K.K. Pukhov, F. Pelle, J. Heber. Mol. Phys. **101**, 1001 (2003).
- [18] S. Salaun, A. Bulou, M. Rousseau, B. Hennion, J.Y. Gesland, J. Phys.: Cond. Matter **9**, 6957 (1997).
- [19] Р. Пайерлс. Квантовая теория твердых тел. Изд-во ИЛ, М. (1956). С. 55.
- [20] S.A. Payne, C. Bibeau. J. Lumin. **79**, 143 (1998).
- [21] T.T. Basiev, Yu.V. Orlovskii, K.K. Pukhov, V.B. Sigachev, M.E. Doroshenko, L.N. Vorob'ev. J. Lumin. **68**, 241 (1996).
- [22] L.M. Henling, G.L. McPherson. Phys. Rev. B **16**, 4756 (1977).
- [23] J. Neukum, N. Bodenschatz, J. Heber. Phys. Rev. B **50**, 3536 (1994).
- [24] M.N. Popova, E.P. Chukalina, B.Z. Malkin, A.I. Iskhakova, E. Antic-Fidancev, P. Porcher, J.P. Chaminade. Phys. Rev. B **63**, 075 103 (2001).
- [25] B.Z. Malkin, A.I. Iskhakova, S. Kamba, J. Heber, M. Altwein, G. Schaack. Phys. Rev. B **63**, 075 104 (2001).
- [26] Y. An, P.S. May. J. Lumin. **118**, 147 (2006).
- [27] Y. An, A. Duhaime, P.S. May. J. Lumin. **111**, 121 (2005).