

К ТЕОРИИ ТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ПРИМЕСНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Ф. П. САФАРЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна

(Поступила в редакцию 14 июля 1993 г.)

Предлагается схема количественных вычислений температурных сдвигов спектральных линий, дополняющая ранее предложенную автором схему расчета уширений бесфононных линий. Рассчитаны температурные сдвиги линий B и B в полосе люминесценции ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ кристалле ИАГ— Nd^{3+} и получено хорошее совпадение с экспериментальными данными в широком диапазоне температур (100 К—500 К).

1. Введение

В [1, 2] предложен способ вычисления температурных уширений бесфононных линий (БФЛ) примесных лазерных кристаллов. Расчеты проводились на основе детального вычисления матричных элементов электрон-фононного гамильтониана (ЭФГ), учитывающего кулоновское взаимодействие оптического электрона примеси с близкорасположенными ионами решетки. В настоящей работе на основе того же ЭФГ вычисляются температурные сдвиги БФЛ. Конкретные вычисления проводятся для температурных сдвигов тех же двух линий B и B в полосе люминесценции ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ примесного иона Nd^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате (ИАГ— Nd^{3+}), ширина которых вычислена в [1, 2].

Поскольку два штатковских состояния возбужденного уровня ${}^4F_{3/2}$ (от которых начинаются соответствующие рассматриваемым линиям электронные переходы) уширяются и сдвигаются за счет одних и тех же фононных переходов, происходящих между ними, то справедливость теоретических вычислений требует совпадения вычисленных и экспериментальных данных как для уширения, так и для сдвига при одних и тех же значениях параметров T_D (температура Дебая) и Z (эффективный заряд ионов первой координационной сферы примесного иона).

2. Температурный сдвиг бесфононной линии

Температурный сдвиг БФЛ ($\Delta\varepsilon_{\lambda' \lambda}$) зависит от смещений уровней λ' и λ , между которыми происходит электронный переход

$$\Delta\varepsilon_{\lambda' \lambda} = \Delta\varepsilon_{\lambda'} - \Delta\varepsilon_{\lambda}. \quad (1)$$

Выражение для смещения электронного уровня можно представить в виде [3]¹:

¹ Интерференционные члены, зависящие от $\langle \lambda | V(u) | \mu \rangle \langle \mu | V(u) | \nu \rangle \times \langle \lambda | V(u) | \nu \rangle$ здесь не учтены, так как после дальнейшего усреднения по направлениям акусто-оптических волн их вклад обращается в нуль.

$$\Delta \varepsilon_{\lambda}(T) = \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(1)} + \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(2)}(1) + \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(2)}(2), \quad (2)$$

где

$$\Delta \varepsilon_{\lambda}^{(1)} = \frac{1}{2Mv_0^2} \sum_{\alpha} |\langle \lambda | V^{(1)} | \alpha \rangle|^2 \omega_{\alpha} v_{\alpha} \times \left(\frac{1}{\Delta_{\lambda\alpha} - \omega_{\alpha}} + \frac{1}{\Delta_{\lambda\alpha} + \omega_{\alpha}} \right). \quad (3)$$

есть однофононный вклад в температурном смещении уровня, возникающий за счет обмена одним фононом между электронной и фононной подсистемами. Двухфононный вклад, являющийся результатом обмена двух фононов решетки, в формуле (2) представлен в виде двух членов $\Delta \varepsilon_{\lambda}^{(2)}(1)$ и $\Delta \varepsilon_{\lambda}^{(2)}(2)$, зависящих от матричных элементов ЭФГ первого и второго порядка соответственно. Они имеют вид:

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(2)}(1) = & \frac{1}{h^3} \left(\frac{h}{2Mv_0^2} \right)^2 \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mu\nu} |\langle \lambda | V^{(1)} | \mu \rangle \langle \mu | V^{(1)} | \nu \rangle|^2 \omega_{\alpha} \omega_{\beta} \times \\ & \times \left\{ \frac{v_{\alpha} + v_{\beta} + v_{\alpha} v_{\beta}}{\Delta_{\lambda\nu} - \omega_{\alpha} - \omega_{\beta}} \left(\frac{1}{\Delta_{\lambda\mu} - \omega_{\alpha}} + \frac{1}{\Delta_{\lambda\mu} - \omega_{\beta}} \right) + \frac{v_{\alpha} v_{\beta}}{\Delta_{\lambda\nu} + \omega_{\alpha} + \omega_{\beta}} \times \right. \\ & \times \left. \left(\frac{1}{\Delta_{\lambda\mu} + \omega_{\alpha}} + \frac{1}{\Delta_{\lambda\mu} + \omega_{\beta}} \right) + 2 \frac{v_{\beta}(1 + v_{\alpha})}{\Delta_{\lambda\nu} - \omega_{\alpha} + \omega_{\beta}} \left(\frac{1}{\Delta_{\lambda\mu} - \omega_{\alpha}} + \frac{1}{\Delta_{\lambda\mu} + \omega_{\beta}} \right) \right\}. \quad (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(2)}(2) = & \frac{1}{h} \left(\frac{h}{2Mv_0^2} \right) \sum_{\alpha\beta} \sum_{\nu} |\langle \lambda | V^{(2)} | \nu \rangle|^2 \omega_{\alpha} \omega_{\beta} \times \\ & \times \left\{ \frac{v_{\alpha} + v_{\beta} + v_{\alpha} v_{\beta}}{\Delta_{\lambda\nu} - \omega_{\alpha} - \omega_{\beta}} + \frac{v_{\alpha} v_{\beta}}{\Delta_{\lambda\nu} + \omega_{\alpha} + \omega_{\beta}} + 2 \frac{v_{\beta}(1 + v_{\alpha})}{\Delta_{\lambda\nu} - \omega_{\alpha} + \omega_{\beta}} \right\}. \quad (5) \end{aligned}$$

В формулах (3)–(5) введены следующие обозначения¹: $\Delta_{\lambda\nu} = \frac{1}{h} (\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu})$ (где ε_{λ} — собственное значение энергии электрона в состоянии λ), $\hbar\omega_{\alpha}$ — энергия фонона типа α (α заменяет два индекса ($\mathbf{k}$, s) (где $\mathbf{k}$ — волновой вектор акустических волн решетки, s — ветвь колебаний), $v_{\alpha} = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$; M — масса кристалла; v_0 — средняя скорость акустических волн в кристалле; $\langle \lambda | V^{(n)} | \mu \rangle$ — матричные элементы операторов n -ого ранга $V^{(n)}$ в разложении потенциала ЭФ взаимодействия по нормальным колебаниям решетки.

Дальнейшее преобразование формул (3)–(5) связано с применением приближения Дебая для колебаний решетки, которое позволяет в формулах (3)–(5) от сумм по фононным состояниям α перейти к соответствующим интегралам посредством $\sum_{\alpha} \dots \rightarrow V/2\pi^2 v_0^3$.

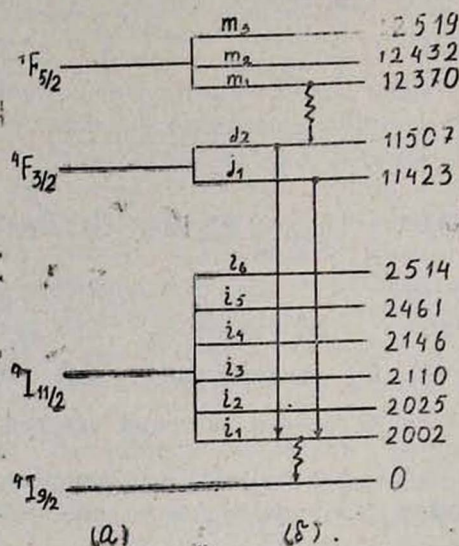
$\int_0^{\omega_D} \dots \omega^2 d\omega$, где V — объем кристалла, ω_D — частота Дебая кристалла.

¹ Соответствующие этим сдвигам ширины получаются из формул (3)–(5) заменой дроби типа $\frac{1}{\Delta - \omega}$ функцией $\delta(\Delta - \omega)$ [1].

Из структуры формул (3) ÷ (5) видно, что вычисление полученных таким образом интегралов представляет определенную трудность. Однако, исходя из особенностей энергетического спектра рассматриваемого вещества, их приближенно можно свести к известным интегралам типа $I_n(a,b) = \int_a^b dx \frac{x^n}{e^x - 1}$.

3. Расчет температурных сдвигов линий Б и В в полосе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ люминесценции ИАГ— Nd^{3+}

Расположение штарковских состояний уровней ИАГ— Nd^{3+} приведено на рисунке. Нижний уровень $i_1({}^4I_{11/2})$, на котором кончаются рассматриваемые переходы с уровней $j_1({}^4F_{3/2})$ и $j_2({}^4F_{3/2})$, сдвигается за



Расположение штарковских состояний уровней ${}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4F_{5/2}$; (а)—в ку-бическом поле лигандов, (б)—в реальном кристаллическом поле граната.

счет внутримультиплетных фоонных переходов, происходящих между штарковскими состояниями уровня ${}^4I_{11/2}$. Состояния j_1 , j_2 могут сдвигаться как за счет внутримультиплетных переходов, происходящих между ними, так и за счет межмультиплетных переходов на штарковские состояния уровня ${}^4F_{5/2}$. Остальные уровни расположены далеко (больше, чем $3\omega_D$) от рассматриваемых уровней j_1 , j_2 и i_1 не могут существенно влиять на их положение.

Волновые функции штарковских состояний уровней ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$ и ${}^4I_{11/2}$, на базе которых вычисляются входящие в (3) ÷ (5) матричные

элементы типа $\langle \lambda | V^{(n)} | \nu \rangle$, выражаются в виде линейной суперпозиции по базисным функциям $|\langle SJM \rangle \equiv |M \rangle$ свободного иона Nd^{3+} [4, 5]. Коэффициенты ЭФГ $V^{(n)}$ для систем типа гранатов, активированных TR^{3+} ионами, приведены в [1, 6]. Они представлены в виде разложения по сферическим гармоникам $r^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$ оптического электрона примеси. Таким образом, вычисление матричных элементов, входящих в (3)–(5), сводится к вычислению матричных элементов неприводимых тензорных операторов $T_{lm} = \sum_i r_i^l Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i)$ на волновых функциях свободного иона Nd^{3+} . Последние вычисляются в рамках генеалогической схемы Рака [7, 8].

Результаты вычислений сдвигов (в см^{-1}) в температурном интервале 100 К–500 К приведены в таблице. В 1-й и 2-й строках таблицы приведены величины одно- и двухфононных вкладов в смещение уровня $i_1(4I_{11/2})$. Вклад $\Delta \varepsilon_{i_1}^{(2)}$ (2) в смещение этого уровня оказался ничтожным. В следующих трех строках приведены величины как внутримультиплетных, так и межмультиплетных одно- и двухфононных сдвигов уровня $j_1(4F_{3/2})$. Соответствующие сдвиги для уровня $j_1(4F_{3/2})$ приведены в последующих трех строках.

Таблица

№	ТК	100	150	200	250	300	350	400	450	500
1	$\Delta \varepsilon_{i_1}^{(1)} Z^{-2}$	0.01	0.17	0.36	0.60	0.82	1.05	1.30	1.58	1.9
2	$\Delta \varepsilon_{i_1}^{(2)}(1) Z^{-1}$	-0.06	-0.26	-0.47	-0.73	-0.94	-1.3	-1.7	-2.1	-2.5
3	$\Delta \varepsilon_{j_1}^{(1)} Z^{-2}$	0.05	0.06	0.04	0.02	-0.02	-0.16	-0.4	-0.5	-0.8
4	$\Delta \varepsilon_{j_1}^{(2)}(1) Z^{-4}$	-0.3	-0.8	-1.54	-2.34	-3.43	-4.51	-7.4	-8.9	-11.0
5	$\Delta \varepsilon_{j_1}^{(2)}(2) Z^{-2}$	-0.01	-0.05	-0.1	-0.2	-0.29	-0.42	-0.6	-0.7	-0.9
6	$\Delta \varepsilon_{j_2}^{(1)} Z^{-2}$	-0.06	-0.28	-0.58	-1.03	-1.5	-2.08	-2.69	-3.2	-4.0
7	$\Delta \varepsilon_{j_2}^{(2)}(1) Z^{-4}$	-0.18	-0.37	-0.62	-0.88	-1.26	-1.57	-1.9	-2.2	-2.5
8	$\Delta \varepsilon_{j_2}^{(2)}(2) Z^{-2}$	-0.1	0.05	-0.11	-0.19	-0.28	-0.40	-0.6	-0.7	-0.9
9	$\Delta \varepsilon_{j_1 i_1}$	-0.34	-1.1	-2.25	-3.64	-5.34	-7.2	-9.7	-11.4	-14
10	$\Delta \varepsilon_{j_1 i_1}$ эксп.	-0.4	-1.0	-2.2	-3.7	-5.4	-7.3	-9.4	-11.5	—
11	$\Delta \varepsilon_{j_2 i_1}$	-0.44	-1.2	-2.4	-4.11	-5.9	-7.7	-9.6	-11.1	-13
12	$\Delta \varepsilon_{j_2 i_1}$ эксп.	-0.5	-1.3	-2.5	-4.0	-5.5	-7.3	-9.4	-11.3	—

Величины температурных сдвигов спектральных линий Б и В при $Z=1,124$ а. е. приведены в 9-й и 11-й строках таблицы. В 10-й и 12-й строках приведены их экспериментальные значения, взятые из [9]. Налицо хорошее совпадение с экспериментом (масштаб графика в [9], с которого взяты экспериментальные данные, равен $0,5 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$). Такое совпадение нельзя считать случайным, поскольку подобные

вычисления с использованием того же гамильтониана привели к хорошему совпадению с экспериментом также для температурного уширения рассматриваемых в данной работе линий B и B' . Причем совпадение получилось почти при одних и тех же значениях параметров теории ($T_L=750$ К и $Z=1,1$ а.е.). Более того, неплохое совпадение получилось также для ширины линий в полосе люминесценции ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4F_{3/2} [2]$ и для вероятностей безызлучательных переходов в полосах ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ иона Nd^{3+} в ИАГ [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. П. Сафарян. ФТТ, 19, 1947 (1977).
2. Ф. П. Сафарян. ФТТ, 20, 1563 (1978).
3. Ф. П. Сафарян. Изв. АН Арм. ССР, Физика, 14, 245 (1979).
4. И. С. Андриеш, В. Я. Гамурарь, Д. Н. Выезжанин, А. А. Каминский, С. И. Клокишнер, Ю. Е. Перлин. Квантовая электроника, 2, 287 (1975).
5. Ф. П. Сафарян. ФТТ, 21, 300 (1979).
6. Г. Г. Демирханян, Ф. П. Сафарян. Уч. записки ЕрГУ, Физика, № 2, 61 (1981).
7. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев. ЭПР соединений элементов промежуточных групп. М., Наука, 1972.
8. И. С. Андриеш, В. Я. Гамурарь, Д. Н. Выезжанин, А. А. Каминский, С. И. Клокишнер, Ю. Е. Перлин. ФТТ, 14, 2967 (1972).
9. T. Kushida. Phys. Rev., 185, 500 (1969).

ԽԱՌՆՈՒՐԴԱՅԻՆ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՍՊԵԿՏՐԱԼ ԳՇԵՐԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՇԵՂՈՒՄՆԵՐԻ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ֆ. Պ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

Ստացված են բանաձևեր, որոնք թույլ են տալիս իրականացնել խառնուրդային բյուրեղների սպեկտրալ գծերի շեղումների քանակական հաշվարկը և միաժամանակ լրացնում են հեղինակի կողմից ավելի վաղ առաջարկված սպեկտրալ գծերի լայնացումների հաշվարկի սխեման: Կատարված է YAG-Nd³⁺ բյուրեղի ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ գծի շեղման թվային հաշվումը ջերմաստիճանային լայն տիրույթում (100 Կ—500 Կ), որի արդյունքում ստացվել է լավ համընկնում փորձաքարական տվյալների հետ:

ON THE THEORY FOR TEMPERATURE SHIFTS OF SPECTRAL LINES OF DOPED DIELECTRIC CRYSTALS

F. P. SAFARYAN

The calculation methods for spectral line widths, proposed in [1, 2], are used to calculate the temperature shifts of the corresponding spectral lines. In particular, the calculations for the shifts of two lines in the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ luminescence band of the crystal YAG: Nd³⁺ are in good agreement with the experimental data in large temperature range (100 K—500 K).