

УДК 533.341

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ СДВИГОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ИОНА Yb^{3+} В КРИСТАЛЛЕ $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$

Г.Г. ДЕМИРХАНИЯН

Армянский педагогический университет им. Х.Абовяна

(Поступила в редакцию 6 сентября 2006 г.)

На основе гамильтониана электрон-фононного взаимодействия фрелиховского типа вычислены одно- и двухфононные неадиабатические вклады в смещение электронных уровней примесных редкоземельных ионов в кристаллах. Показано, что направление сдвига линии зависит от температуры. Вычислены температурные сдвиги всех штарковских уровней иона Yb^{3+} в $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ и определены температурные зависимости смещений спектральных линий длин волн 996.6 нм и 1010.2 нм.

1. Введение

Известно, что в диэлектрических кристаллах процессы обмена фононами между электронной и фононной подсистемами, происходящими вследствие электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ), наряду с уширением бесфононных линий (БФЛ) примесного иона приводят к зависящим от температуры смещениям их максимумов [1-3]. Тем самым сдвиги БФЛ, вместе с уширением и фактором Дебая-Валлера, определяют температурную зависимость интенсивности спектральной линии. В [1] получены выражения для сдвига БФЛ в случае, когда электронные уровни сильно удалены друг от друга (адиабатические вклады). Однако для кристаллов, легированных трехвалентными редкоземельными (R^{3+}) ионами, реализуется обратный случай, так как внутримультиплетное расщепление уровней свободного R^{3+} иона в кристаллическом поле намного меньше энергии дебаевского фонона. Поэтому оценка температурных ширин и сдвигов БФЛ примесных R^{3+} ионов на основе формул Маккамбера-Старджа [1] не правомерна. В [3] получены выражения для неадиабатических вкладов в смещение БФЛ, индуцированных одно- и двухфононными переходами. Однако, допущенные в [3] неточности и необоснованные приближения приводят к неправильным температурным зависимостям сдвига линии при низких температурах.

Кристаллы $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}$ занимают особое место среди низкопороговых лазерных материалов. Это в первую очередь обусловлено большими величинами поперечного сечения вынужденного перехода и кубической нелинейности, что дает возможность построения на основе этих кристаллов эф-

фективных рамановских преобразователей частоты. С другой стороны, ввиду простоты энергетической схемы ионов иттербия, кристаллы $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}$ являются удобной моделью для теоретических исследований спектроскопических свойств примесных кристаллов.

В [4] на основе анализа низкотемпературных спектров примесного поглощения и испускания построена энергетическая схема уровней иона Yb^{3+} в $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, а в [5] определены параметры кристаллического поля и построены волновые функции штарковских состояний. В [6] вычислены силы линий межштарковских переходов и на их основе рассчитаны основные спектроскопические характеристики внутрицентровых межштарковских переходов (поперечные сечения и вероятности спонтанных переходов, коэффициенты ветвления люминесценции и т.д.)

В настоящей работе на основе детального вычисления межштарковских матричных элементов ЭФВ по формулам, полученным в рамках теоретических построений работы [3], рассчитаны температурные смещения всех штарковских уровней иона Yb^{3+} в $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, определены температурные зависимости смещений бесфононных линий излучения на длинах волн 996.6 нм и 1010.2 нм, имеющих наибольшие коэффициенты ветвления люминесценции [6].

2. Смещение БФЛ межштарковских переходов

Сдвиг спектральной линии $\Delta\varepsilon_{if}$ электронного перехода $i \rightarrow f$, очевидно, выражается через смещения $\Delta\varepsilon_i$ начального и $\Delta\varepsilon_f$ конечного штарковских подуровней i и f :

$$\Delta\varepsilon_{if} = \Delta\varepsilon_i - \Delta\varepsilon_f. \quad (1)$$

Ограничиваясь одно- и двухфононными процессами, запишем сдвиг уровня ν в виде

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

где $\Delta\varepsilon_\nu^{(1)}$ и $\Delta\varepsilon_\nu^{(2)}$ — одно- и двухфононный вклады в смещение уровня ν , обусловленные обменом, соответственно, одним и двумя фононами решетки. Проводя вычисления на основе гамильтониана ЭФВ Фрелиховского типа [2,3]

$$H_{e-ph} = \sum_n \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} \sum_{\nu, \nu'} B_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\nu, \nu') a_\nu^+ a_{\nu'} (b_{\alpha_1}^+ + b_{\alpha_1}) \dots (b_{\alpha_n}^+ + b_{\alpha_n}), \quad (3)$$

в первом порядке теории возмущений для $\Delta\varepsilon_\nu^{(1)}$ и $\Delta\varepsilon_\nu^{(2)}$ получим:

$$\Delta\varepsilon_\nu^{(1)} = \frac{1}{\hbar} \cdot \sum_\alpha |B_\alpha^{(1)}(\nu, \mu)|^2 \left[\frac{1 + v_\alpha}{\Delta_{\nu\mu} - \omega_\alpha} + \frac{v_\alpha}{\Delta_{\nu\mu} + \omega_\alpha} \right], \quad (4)$$

$$\Delta\varepsilon_\nu^{(2)} = \frac{1}{\hbar} \cdot \sum_{\alpha, \beta} \sum_\mu |B_{\alpha, \beta}^{(2)}(\nu, \mu)|^2 \cdot \left\{ \frac{(1 + v_\alpha) \cdot (1 + v_\beta)}{\Delta_{\nu\mu} - \omega_\alpha - \omega_\beta} + \frac{v_\alpha v_\beta}{\Delta_{\nu\mu} + \omega_\alpha + \omega_\beta} + \frac{2 \cdot (1 + v_\alpha) v_\beta}{\Delta_{\nu\mu} - \omega_\alpha + \omega_\beta} \right\}, \quad (5)$$

где a_ν^+ и a_ν (b_α^+ и b_α) – электронные (фононные) операторы рождения и уничтожения, $\Delta_{\nu\mu} = (\varepsilon_\nu - \varepsilon_\mu)/\hbar$ – частота электронного перехода $\nu \rightarrow \mu$ (ε_ν – энергия ν -ого штатковского состояния, отсчитанная от нижайшего подуровня), ω_α и $\nu_\alpha = [\exp(\hbar\omega_\alpha/kT) - 1]^{-1}$ – соответственно, частота и число решеточных фононов типа α (α нумерует ветвь и волновой вектор фонона, T – температура, k и $\hbar$ – постоянные Больцмана и Планка). Ограничиваясь длинноволновым приближением, входящие в (3) коэффициенты ЭФВ представим в виде

$$B_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\nu', \nu) = \langle \nu' | V^{(n)} | \nu \rangle \prod_{i=1}^n \sqrt{\frac{\hbar \omega_{\alpha_i}}{2M \nu_{\alpha_i}^2}} \cdot \sin \delta_{\alpha_i}, \quad (6)$$

где M – масса кристалла, $\nu_{\alpha\alpha}$ и δ_α – соответственно, скорость фонона типа α и случайная фаза колебаний, $\langle \nu' | V^{(n)} | \nu \rangle$ – межштатковские матричные элементы n -ого члена разложения оператора потенциальной энергии взаимодействия оптического электрона примесного иона с ионами решетки по степеням смещения последних из положений равновесия. Подставляя (6) в (4) и (5) и переходя от суммирования по фононным состояниям к интегрированию в

приближении Дебая $\left(\sum_{\alpha} \dots \rightarrow \frac{3V}{2\pi^2 \nu_o^3} \cdot \int_0^{\omega_D} \dots \omega^2 d\omega \right)$, для зависящих от темпера-

туры одно- и двухфононных сдвигов получим:

$$\Delta \varepsilon_\nu^{(1)} = \frac{3\omega_D^2}{4\pi^2 \rho \nu_o^5} \cdot \sum_{\mu} \left| \langle \nu | V^{(1)} | \mu \rangle \right|^2 \cdot \Delta_{\nu\mu} \cdot I_{\nu\mu}^{(1)}(T), \quad (7)$$

$$\Delta \varepsilon_\nu^{(2)} = \frac{9\hbar\omega_D^7}{64\pi^4 \rho^2 \nu_o^{10}} \cdot \sum_{\mu} \left| \langle \nu | V^{(2)} | \mu \rangle \right|^2 \cdot I_{\nu\mu}^{(2)}(T), \quad (8)$$

где ρ – плотность кристалла, ω_D – частота Дебая, интегралы

$$I_{\nu\mu}^{(1)} = \left(\frac{T}{T_D} \right)^2 \cdot \text{p.v.} \int_0^{T_D/T} \frac{1}{a_{\nu\mu}^2 - x^2} \cdot \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (9)$$

$$I_{\nu\mu}^{(2)} = \left(\frac{T}{T_D} \right)^7 \cdot \text{p.v.} \int_0^{T_D/T} dx \int_0^{T_D/T} dy \frac{x^3 \cdot y^3}{(e^x - 1) \cdot (e^y - 1)} \left\{ \frac{e^x + e^y - 1}{a_{\nu\mu} - x - y} + \frac{1}{a_{\nu\mu} + x + y} + \frac{2e^x}{a_{\nu\mu} - x + y} \right\} \quad (10)$$

определяют температурные зависимости одно- и двухфононных вкладов в смещение уровня ν ($a_{\mu\nu} = \hbar\Delta_{\mu\nu}/kT$, T_D – температура Дебая). В частности, если рассматриваемый уровень ν изолирован, $|a_{\lambda\nu}| \gg T_D/T$, то интегралы (9) и (10) легко преобразуются к виду

$$I_{\nu\mu}^{(1)}(ad) = \frac{1}{4} \frac{T_D}{T_{\lambda\nu}} \left(\frac{1}{4} + 2 \cdot \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \cdot I_3 \left(0, \frac{T_D}{T} \right) \right), \quad (11)$$

$$I_{\nu\mu}^{(2)}(ad) = \frac{T_D}{T_{\lambda\nu}} \cdot \left\{ \frac{1}{16} + \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 I_3 \left(0, \frac{T_D}{T} \right) + 4 \cdot \left(\frac{T}{T_D} \right)^8 I_3^2 \left(0, \frac{T_D}{T} \right) \right\}, \quad (12)$$

где введены обозначения $T_{\mu\nu} = \hbar \Delta_{\mu\nu} / k$ и $I_n(a, b) = \int_a^b x^n \cdot (e^x - 1)^{-1} dx$. Таким обра-

зом, в этом предельном случае (с точностью до последнего члена в (12)) получается известная формула Маккамбера-Старджа [1]. Отметим, что, вследствие наличия параметрически зависящих от температуры полюсов подынтегральных функций (9) и (10), неадиабатические сдвиги уровней в зависимости от температуры могут происходить как в длинноволновую, так и в коротковолновую сторону. Температура, при которой смещение уровня (а также спектральной линии) меняет свое направление, очевидно, зависит от конкретной кристаллической системы и конкретного электронного перехода.

3. Смещение штарковских уровней иона Yb^{3+} в $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$

Из приведенной в [4,5] энергетической схемы иона Yb^{3+} в $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ видно, что штарковские расщепления мультиплетов $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ не превосходят энергию двух дебаевских фононов ($\omega_D \approx 350 \text{ см}^{-1}$ [7]), так что сдвиги штарковских уровней примесного иона обусловлены одно- и двухфононными переходами. Как известно, в матрице кристалла $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ ион Yb^{3+} находится в слегка искаженном кубическом кислородном окружении [7], поэтому в наших расчетах будем исходить из гамильтониана ЭФВ для кубического комплекса [8]. Вычисляя матричные элементы гамильтониана ЭФВ по волновым функциям штарковских состояний иона Yb^{3+} и проводя усреднение по всем направлениям волнового вектора кристаллических фононов, для однофононных сдвигов штарковских уровней согласно формуле (7) получим:

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon^{(1)}(\nu_1) &= -14.0739 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_1, \nu_2}^{(1)}, \\ \Delta \varepsilon^{(1)}(\nu_2) &= 14.0739 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_2, \nu_1} - 4.3587 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_2, \nu_3} - 0.1211 \cdot Z^2 I_{\nu_2, \nu_4}, \\ \Delta \varepsilon^{(1)}(\nu_3) &= 4.3587 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_3, \nu_2} - 9.8728 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_3, \nu_4}, \\ \Delta \varepsilon^{(1)}(\nu_4) &= 0.1211 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_4, \nu_2}^{(1)} + 9.8728 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_4, \nu_3}^{(1)}, \quad \Delta \varepsilon^{(1)}(\nu_5) = -11.3290 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_5, \nu_6}^{(1)}, \\ \Delta \varepsilon^{(1)}(\nu_6) &= 11.329 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_6, \nu_5}^{(1)} - 11.071 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_6, \nu_7}^{(1)}, \quad \Delta \varepsilon^{(1)}(\nu_7) = 11.071 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_7, \nu_6}^{(1)}, \end{aligned} \quad (13)$$

а для смещений, индуцированных двухфононными переходами, согласно (8) получим:

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{\nu_1}^{(2)} &= 0.5327 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_1, \nu_2}^{(2)} + 0.4175 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_1, \nu_3}^{(2)} + 0.0057 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_1, \nu_4}^{(2)}, \\ \Delta \varepsilon_{\nu_2}^{(2)} &= 0.5327 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_2, \nu_1}^{(2)} + 0.2006 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_2, \nu_3}^{(2)} + 0.0042 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_2, \nu_4}^{(2)}, \\ \Delta \varepsilon_{\nu_3}^{(2)} &= 0.4175 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_3, \nu_1}^{(2)} + 0.2006 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_3, \nu_2}^{(2)} + 0.7059 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_3, \nu_4}^{(2)}, \\ \Delta \varepsilon_{\nu_4}^{(2)} &= 0.0057 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_4, \nu_1}^{(2)} + 0.0042 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_4, \nu_2}^{(2)} + 0.7059 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_4, \nu_3}^{(2)}, \\ \Delta \varepsilon_{\nu_5}^{(2)} &= 0.7321 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_5, \nu_6}^{(2)} + 0.7454 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_5, \nu_7}^{(2)}, \\ \Delta \varepsilon_{\nu_6}^{(2)} &= 0.7321 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_6, \nu_5}^{(2)} + 0.3762 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_6, \nu_7}^{(2)}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\Delta \varepsilon_{\nu_1}^{(2)} = 0.7454 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_1, \nu_3}^{(2)} + 0.3762 \cdot Z^2 \cdot I_{\nu_1, \nu_6}^{(2)},$$

где Z – входящий в гамильтониан ЭФВ эффективный заряд ионов первой координационной сферы примесного иона, а зависящие от температуры интегралы $I_{\nu_1, \nu_j}^{(1)}$ и $I_{\nu_1, \nu_k}^{(2)}$ определяются формулами (9) и (10). При этом для параметров, входящих в (7) и (8), использованы следующие значения [6,7]:

$$\nu_0 = 4 \cdot 10^5 \text{ см/сек}, \rho = 7.57 \text{ г/см}^3, R_0 = 2.5 \text{ \AA}, T_D = 504.7 \text{ К}, \bar{r}^2 = 0.613 \text{ а.е.}, \bar{r}^4 = 0.96 \text{ а.е.}, \bar{r}^6 = 3.108 \text{ а.е.}$$

$$(\bar{r}^k = \int_0^\infty [R_{4f}(r)] \cdot r^{k+2} dr, R_{4f}(r) - \text{хартри-фоковская радиальная волновая функция примесного иона}).$$

Вычисление интегралов (9) и (10) без применения достаточно грубых приближений, в результате которых “смазывается” температурная зависимость сдвига уровней, невозможно. Однако, используя программный пакет “Математика-5”, можно построить графики зависимости этих интегралов от температуры, не вычисляя их аналитически. На рис.1 и 2 приведены температурные зависимости вкладов одно- и двухфоновых переходов в смещение основных штарковских подуровней мультиплетов $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ при $Z=1$ а.е. Отметим, что величину эффективного заряда Z следует определить из результатов спектроскопических измерений, например, сдвига или однородной ширины наиболее интенсивной линии. К

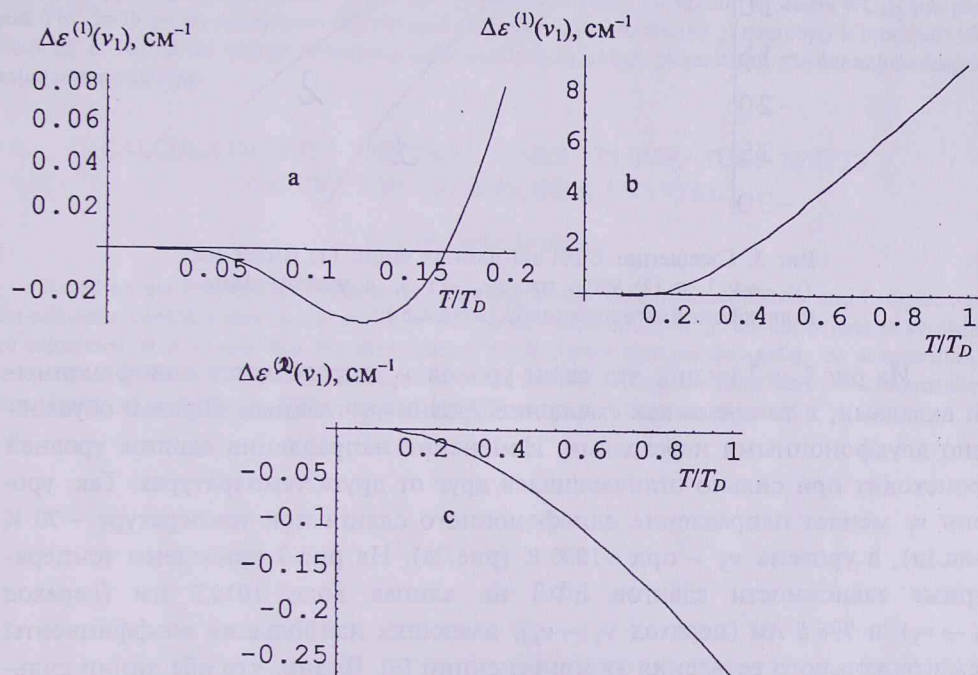


Рис.1. Температурная зависимость однофононного смещения уровня ν_1 : (а) при низких и (б) при высоких температурах; (с) двухфононный сдвиг уровня ν_1 ($Z=1$ а.е.).

сожалению, такого рода измерения для рассматриваемой кристаллической системы отсутствуют. Оценка же величины Z из условия равновесия кубического комплекса, в центре которого находится примесный P^{3+} ион, приводит к значению $Z = 12\sqrt{2}/(3\sqrt{6} + 3\sqrt{3} + \sqrt{2}) \approx 1.2$ а.е.

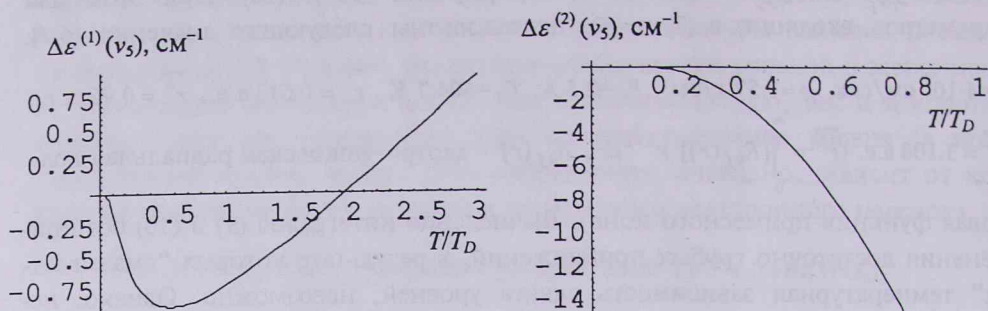


Рис.2. Температурная зависимость однофононного (а) и двухфононного (б) смещений уровня ν_5 ($Z = 1$ а.е.).

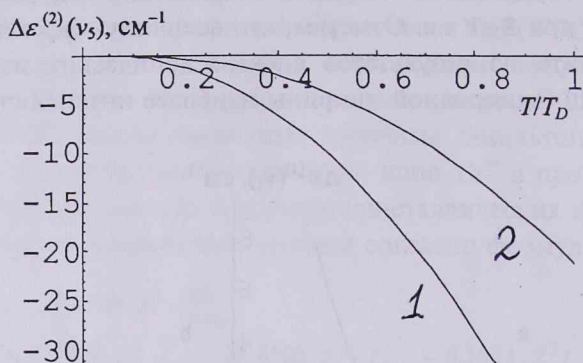


Рис.3. Смещение БФЛ на длинах волн: (1) 1010.2 нм ($\nu_5 \rightarrow \nu_3$) и (2) 996.6 нм ($\nu_5 \rightarrow \nu_2$), с учетом одно- и двухфононных переходов ($Z = 1$ а.е.).

Из рис.1 и 2 видно, что сдвиг уровня ν_1 определяется однофононными вкладами, в то время как смещение уровня ν_5 главным образом обусловлено двухфононными переходами. Изменение направления сдвигов уровней происходит при сильно отличающихся друг от друга температурах. Так, уровень ν_1 меняет направление однофононного сдвига при температуре ~ 70 К (рис.1а), а уровень ν_5 – при ~ 1000 К (рис.2а). На рис.3 приведены температурные зависимости сдвигов БФЛ на длинах волн 1010.2 нм (переход $\nu_5 \rightarrow \nu_3$) и 996.6 нм (переход $\nu_5 \rightarrow \nu_2$), имеющих наибольшие коэффициенты межштарковского ветвления люминесценции [6]. Видно, что обе линии сильно смещаются ($\sim 15 \div 20$ см $^{-1}$), что дает возможность температурной перестройки излучения на этих длинах волн.

Работа выполнена при поддержке гранта ISTC A-1033.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.E. McCumber, M.D. Sturge. J. Appl. Phys., 34, 1682 (1963).
2. Ю.Е. Перлин, Б.С. Цукерблат. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев, изд. Штиинца, 1974.
3. Ф.П. Сафарян. К теории температурного сдвига спектральных линий примесных диэлектрических кристаллов. Препринт ПЛРФ-78-15, ЕГУ, 1978.
4. L.D. Merkle, M. Dubinskii, B. Zandi, J.B. Gruber, D.K. Sardar, E.P. Kokanyan, V.G. Babajanyan, G.G. Demirkhanyan, R.B. Kostanyan. Optical Materials, 27, 343 (2004).
5. V.G. Babajanyan, G.G. Demirkhanyan, E.P. Kokanyan, R.B. Kostanyan. Proc. of Conf. on LP-2004, Ashtarak, Armenia, 2005, p.29.
6. В.Г. Бабаджанян, Г.Г. Демирханян, Э.П. Коканян, Р.Б. Костанян. Изв. НАН Армении, Физика, 41, 113 (2006).
7. J. Hanuza, A. Benzar, A. Haznar, M. Maczka, A. Pietraszko, J.H. van der Maas. Vibrational Spectroscopy, 12, 25 (1996).
8. Г.Г. Демирханян, Ф.П. Сафарян. Уч. записки ЕрГУ, №2, 61 (1981).

NaBi(WO₄)₂ ԲՅՈՒՐԵՂՈՒՄ Yb³⁺ ԻՈՆԻ ՍՊԵԿՏՐԱԼ ԳՃԵՐԻ ՋԵՐՍԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՇԵՂՈՒՄՆԵՐԻ ՀԱՇՎՈՒՄԸ

Գ.Գ. ԴԵՄԻՐԽԱՆՅԱՆ

Էլեկտրոն-ֆոնոն փոխազդեցության Ֆրյուիխի տիպի համիլտոնիանի հիման վրա հաշվված են բյուրեղներում հազվագյուտ հողի խմբի խառնուրդային իոնների էլեկտրոնային մակարդակների շեղումների մեջ մեկ և երկֆոնոնային ոչ ադիաբատային ներդրումները: Յույց է տրված գծի շեղման ուղղության փոփոխությունը՝ կախված ջերմաստիճանից: Հաշվված են NaBi(WO₄)₂ բյուրեղում Yb³⁺ իոնի բոլոր շտարկյան մակարդակների ջերմաստիճանային շեղումները և որոշված են 996.6 նմ և 1010.2 նմ ալիքի երկարությամբ սպեկտրալ գծերի շեղումների ջերմաստիճանային կախվածությունները:

CALCULATION OF SPECTRAL LINES TEMPERATURE SHIFTS OF Yb³⁺ ION IN NaBi(WO₄)₂ CRYSTAL

G.G. DEMIRKHANYAN

Based on the Frélich-type electron-phonon interaction Hamiltonian the one- and two-phonon non-adiabatic contributions in the shifts of electronic levels of impurity rare-earth ions in crystals are calculated. It is shown that the direction of the line shift changes depending on temperature. Temperature shifts of all Stark sublevels of Yb³⁺ ion in NaBi(WO₄)₂ are calculated and temperature dependences of shifts for the 996.6 nm and 1010.2 nm spectral lines are obtained.