ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

LXXXIV 1987 2

УДК 535. 341

ФИЗИКА

С. А. Агабалян, Ф. П. Сафарян

К теории многофононных безызлучательных переходов в диэлектрических кристаллах, активированных редкоземельными ионами

(Представлено академиком АН Армянской ССР М. Л. Тер-Микаеляном 1/VII 1986)

1. Обзор современных представлений теории многофононных безызлучательных переходов (МБП) для активированных редкоземельными ионами (РЗ ионами) диэлектрических кристаллов приведен в [1]. Первоначально количественные вычисления вероятностей МБП проводились на основе адиабатической теории МБП [2-5], затем в [6,7] использовался неадиабатический подход, предложенный в [8,9], который по существу представляет собой учет вклада n-фононного члена гамильтониана электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) в вероятность МБП. Однако учет только последнего (n-фононного) члена гамильтониана ЭФВ и пренебрежение вкладами всех предыдущих членов (до линейного включительно) теоретически никак нельзя считать обоснованным. Вклад линейного члена ЭФ гамильтониана учтен в [10-14]. В настоящей статье показано, что этот вклад является наиболее общим: на его основе мы получили известные формулы адиабатического приближения [2-5]. Кроме того, формула для линейного вклада преобразована к виду, позволяющему провести сравнительно простые количественные вычисления.

2. В [12] на основе общего гамильтониана ЭФВ (где учтены линейный и n-фононный члены) вычислена вероятность n-фононного БП. Здесь мы приводим только вклад линейного члена:

$$W^{(n)}_{\lambda\mu}=\frac{\pi n!}{\hbar^{2n-1}}\sum_{\alpha_1\ldots\alpha_n}|B^{*(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\lambda\mu)|^2\prod_{i=1}^{n}(1+v_{\alpha_i})\delta\left(\Delta_{\lambda\mu}-\sum_{i=1}^{n}\omega_{\alpha_i}\right), \tag{1}$$

где буквами λ и μ пронумерованы электронные состояния, между которыми происходит БП, $\Delta_{\lambda\mu}=\frac{1}{\hbar}(\varepsilon_\lambda-\varepsilon_\mu)$ энергетическая щель между уровнями λ и μ; $\hbar\omega_\alpha$ — энергия фонона типа α, v_α — число фононов, имеющих энергию $\hbar\omega_\alpha$, $(v_\alpha=[\exp(\hbar\omega_\alpha/kT)-1]^{-1})$. $B^{*(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\lambda\mu)$ связан с коэффициентами $B^{(1)}_\alpha(\lambda\mu)$ ЭФВ посредством формулы

$$B^{*(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\lambda\mu)=\sum_{\{\nu_i\}}\frac{B^{(1)}_{\alpha_1}(\lambda\nu_1)B^{(1)}_{\alpha_2}(\lambda_1\nu_2)\ldots B^{(1)}_{\alpha_n}(\lambda_{n-1}\mu)}{(\Delta_{\nu_1\lambda}+\omega_{\alpha_1})\left(\Delta_{\nu_2\lambda}+\sum_{i=1}^{2}\omega_{\alpha_i}\right)\ldots\left(\Delta_{\nu_{n-1}\lambda}+\sum_{i=1}^{n}\omega_{\alpha_i}\right)}, \tag{2}$$

где $\{\nu_i\}$ представляет собой набор промежуточных состояний, по которым идет суммирование в (2).

Допустим, что из n-фононных переходов k переходы происходят между штарковскими состояниями верхнего мультиплета (их обозначаем буквами λ_i, $i=1, \ldots, k$), один переход перекрывает энергетическую щель $\Delta_{\lambda\mu}$, а оставшиеся $(n-1-k)$ переходы происходят между штарковскими состояниями нижнего мультиплета (μ_i, $i=k+1, \ldots, n-1$). Обозначения λ и μ мы сохраним для нижнего штарковского состояния верхнего мультиплета и верхнего штарковского состояния нижнего мультиплета, соответственно. Тогда, как нетрудно видеть, сумму (2) мы можем представить в следующем виде:

$$B^{*(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\lambda\mu)=\sum_{k=0}^{n-1}(-1)^{n-1-k}\sum_{\{\lambda_i\}}\frac{B^{(1)}_{\alpha_1}(\lambda\lambda_1)B^{(1)}_{\alpha_2}(\lambda_1\lambda_2)\ldots B^{(1)}_{\alpha_k}(\lambda_{k-1}\lambda_k)}{(\Delta_{\lambda_1\lambda}+\omega_{\alpha_1})\ldots\left(\Delta_{\lambda_k\lambda}+\sum\limits_{i=1}^{k}\omega_{\alpha_i}\right)}\times$$

$$\times\sum_{\{\mu_i\}}\frac{B^{(1)}_{\alpha_{k+1}}(\lambda_k\mu_{k+1})B^{(1)}_{\alpha_{k+2}}(\mu_{k+1}\mu_{k+2})\ldots B^{(1)}_{\alpha_n}(\mu_{n-1}\mu)}{\left(\Delta_{\mu\mu_{k+1}}+\sum\limits_{i=k+2}^{n}\omega_{\alpha_i}\right)\ldots(\Delta_{\mu\mu_{n-1}}+\omega_{\alpha_n})}. \tag{3}$$

При получении формулы (3) мы заменили $\Delta_{\mu_i\lambda}$ на $(-\Delta_{\lambda\mu}-\Delta_{\mu\mu_i})$ и учитывали также закон сохранения энергии, фигурирующий в формуле (1) в виде δ-функции $\left(\Delta_{\lambda\mu}=\sum\limits_{i=1}^{n}\omega_{\alpha_i}\right)$. Далее сделаем два предположения: 1) допустим, что система является чисто адиабатической (имеются только два изолированных от всех остальных уровней невырожденных уровня λ и μ); 2) допустим, что в процессе БП участвуют n-фононы одинакового типа. Тогда все индексы λ_i и μ_i в (3) принимают только два значения (λ и μ) и выражение (3) приобретает вид

$$B^{*(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\lambda\mu)=\frac{B^{(1)}_{\alpha}(\lambda\mu)}{\omega_{\alpha}^{n-1}(n-1)!}\sum_{k=0}^{n-1}(-1)^{n-1-k}\binom{n-1}{k}\left[B^{(1)}_{\alpha}(\lambda\lambda)\right]^{k}\left[B^{(i)}_{\alpha}(\mu\mu)\right]^{n-1-k}. \tag{4}$$

Входящая в (4) сумма представляет собой биномиальное разложение. Таким образом, подставляя (4) в (1), для вероятности МБП получим формулу адиабатического приближения (2—5)

$$W^{(n)}_{\lambda\mu}=\frac{\pi n}{\hbar^2(n-1)!}\sum_{\alpha}|B^{(1)}_{\alpha}(\lambda\mu)|^2\left\{\frac{B^{(1)}_{\alpha}(\lambda\lambda)-B^{(1)}_{\alpha}(\mu\mu)}{\hbar\omega\alpha}\right\}^{2n-2}(1+v_{\alpha})^n\delta(\Delta_{\lambda\mu}-n\omega_{\alpha}) \tag{5}$$

Выражение в фигурных скобках представляет собой стоксовые потери в системе при электронном переходе. Для РЗ-ионов они малы и, как показывают вычисления, проводимые в [1,5] (и наши вычисления тоже), для примесных РЗ-ионов адиабатический вклад (5) в вероятности МБП мал и при увеличении n быстро стремится к нулю. Однако для ионов группы железа, а также для межконфигурационных переходов типа $f\to d$ этот вклад может быть существенным.

3. Формулу (3) можно упростить также в случае вырожденных уровней λ и μ. В этом случае величины расщеплений $\Delta_{\lambda\lambda_i}$ и $\Delta_{\mu\mu_i}$ рав-

ны нулю. Тогда, если снова учитывать, что в процессе БП участвуют фононы одинакового типа, и заменить матричные элементы их средними значениями, то формулу для вероятности МБП можно представить в следующем упрощенном виде:

$$W^{(n)}_{\lambda\mu}=\frac{\pi n}{\hbar^2(n-1)!}\sum\overline{|B^{(1)}_\alpha(\lambda\mu)|^2}\left\{\frac{\sum\limits_{\lambda_1}B^{(1)}_\alpha(\lambda\lambda_1)-\sum\limits_{\mu_1}B^{(1)}_\alpha(\mu\mu_1)}{\hbar\omega_\alpha}\right\}^{2n-2}(1+v_\alpha)^n\delta(\Delta_{\lambda\mu}-n\omega_\alpha). \tag{6}$$

Формула (6) отличается от (5) лишь тем, что в квадратных скобках вместо матричных элементов $B^{(1)}_\alpha(\lambda\lambda)$ и $B^{(1)}_\alpha(\mu\mu)$ стоят суммы $\sum\limits_{\lambda_1}B^{(1)}_\alpha(\lambda\lambda_1)$ и $\sum\limits_{\mu_1}{}^{(1)}_\alpha(\mu\mu_1)$ по всем штарковским состояниям верхнего и нижнего электронных уровней. По этой причине неадиабатические вклады (6) могут оказаться намного большими по сравнению с адиабатическими (5).

Очевидно, формула (6) может быть применена также в случае примесных РЗ-ионов, так как величины штарковских расщеплений электронных уровней малы и в (3) ими можно пренебречь относительно энергии фононов.

4. В формуле (6) перейдем от коэффициентов $B^{(1)}_\alpha(\lambda\nu)$ к матричным элементам ЭФВ $\langle\lambda|V^{(1)}|\nu\rangle$ посредством формулы [12,14]

$$B^{(1)}_\alpha(\lambda\mu)=\left(\frac{\hbar}{2Mv_0^2}\right)^{1/2}\sqrt{\omega_\alpha}\langle\lambda|V^{(1)}|\mu\rangle \tag{7}$$

(M—масса кристалла, v_0—средняя скорость звуковых волн в кристалле), $V^{(1)}$—линейный член в потенциале электрон-ионного взаимодействия, его можно представить в виде

$$V^{(1)}=\sum_{lm}A_{0l}\Phi_{lm}Y_{lm}, \tag{8}$$

где Y_{lm}—сферические функции оптического электрона примеси. Выражения для коэффициентов A_{0l}, Φ_{lm} приведены в [12,15].

Волновые функции штарковских состояний примесных РЗ-ионов можно представить в виде суперпозиций по волновым функциям свободного иона. Далее, необходимо от матричных элементов типа $\langle J_\lambda M_\lambda|Y_{lm}|J_\nu M_\nu\rangle$ перейти к соответствующим приведенным матричным элементам $\langle J_\lambda\|Y_l\|J_\nu\rangle$ по теореме Вигнера—Эккарта. После чего можно отвлечься от штарковской структуры уровней, проводя усреднение по нижним штарковским состояниям.

Окончательно для вероятности МБП можно найти следующее приближенное выражение:

$$W^{(n)}_{\lambda\mu}=\frac{\pi nZ^{2n}}{\hbar^{2n}(n-1)!}\left(\frac{3\hbar}{4\pi^2\rho v_0^5}\right)^n\left(\frac{\Delta_{\lambda\mu}}{n}\right)^{2n+1}[A_{0l_1}\Phi_{l_1}]^2[A_{0l}\Phi_l]^{2n-2}\times$$
$$\frac{|\langle J_\lambda\|Y_{l_1}\|J_\mu\rangle|^2}{(2J_\lambda+1)(2J_\mu+1)}\sum_{k=0}^{n-1}\binom{2n-2}{2k}\left|\frac{\langle J_\lambda\|Y_l\|J_\lambda\rangle}{\sqrt{2J_\lambda+1}}\right|^{2(n-1-k)}\left|\frac{\langle J_\mu\|Y_l\|J_\mu\rangle}{\sqrt{2J_\mu+1}}\right|^{2k}\times$$
$$\times\frac{\exp(\beta\Delta_{\lambda\mu})}{[\exp(\beta\Delta_{\lambda\mu}/n)-1]^n}, \tag{9}$$

где $\beta=\hbar/kT$.

Входящие в формулу (9) приведенные матричные элементы табулированы в ([16]). Число фононности (n) можно определить с помощью неравенства $(n-1)\omega_D \leqslant \Delta_{\lambda\mu} < n\omega_D$ (для ИАГ использовано значение $\omega_D=521$ см$^{-1}$).

Температурная зависимость вероятности $W^{(n)}_{\lambda\mu}$ определяется последним, хорошо известным множителем в формуле (9), который при $T\to 0$ стремится к единице.

Переход	ΔE (см$^{-1}$)	n	$W_{лин}$ (с$^{-1}$)	$W_{нел}$ (с$^{-1}$)	$W_{экс}$ (с$^{-1}$)	Лит.
Nd^{3+}						
$^4G_{7/2}\to{}^2G^{(20)}_{7/2}$	1150	3	$2.3\ 10^7$	$2\ 10^{10}$	10^6	([19])
$^4H^{(21)}_{11/2}\to{}^4F_{9/2}$	837	2	$5.4\ 10^8$		10^5	([19])
$^4F_{9/2}\to{}^4F_{7/2}$	993	2	$3\ 10^9$		10^8	([19])
$^4F_{5/2}\to{}^4F_{3/2}$	860	2	$2\ 10^9$		10^8	([19])
$^4F_{3/2}\to{}^4I_{15/2}$	4690	9	$2\ 10^{-1}$	$5\ 10^{-}$[illegible]	10^8	([21])
$^4I_{15/2}\to{}^4I_{13/2}$	1250	3	$2\ 10^8$	$4\ 10$[illegible]		
$^4I_{13/2}\to{}^4I_{11/2}$	1400	3	$5\ 10^8$	$3\ 10^9$		
$^4I_{11/2}\to{}^4I_{9/2}$	1150	3	$2\ 10^8$	$5\ 10$[illegible]	$1\ 10^2$	([20])
Er^{3+}						
$^4F_{3/2}\to{}^4F_{5/2}$	1521	3	$1.2\ 10^8$			
$^4F_{9/2}\to{}^4I_{9/2}$	2525	5	$1.3\ 10^5$			
$^4I_{9/2}\to I_{11/2}$	1885	4	$8\ 10^6$	$1.4\ 10^6$		
$^4I_{11/2}\to I_{13/2}$	3370	7	35	$9\ 10$[illegible]		

В таблице приведены вычисленные на основе формулы (9) значения вероятностей МБП, происходящих в кристаллах ИАГ—Nd^{3+} и ИАГ—Er^{3+}.

При вычислении были использованы волновые функции свободных ионов с учетом перемешивания термов спин-орбитальным взаимодействием ([17,18]). В 3-м столбце таблицы приведены значения вероятностей для тех же каналов МБП, рассчитанные в ([1,9]) в рамках «нелинейной» теории МБП, а в 4-м—экспериментальные значения.

Из приведенных в таблице данных видно, что формула (9) дает близкие к экспериментальным значениям величины для вероятностей МБП. Это свидетельствует о том, что при вычислении вероятности МБП учет вклада от линейных по фононам членов гамильтониана ЭФВ необходим.

Институт физических исследований
Академии наук Армянской ССР

Ս. Ա. ԱՂԱԲԱԼՅԱՆ, Յ. Պ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

Հազվագյուտ հողի իոններով ակտիվացված դիէլեկտրիկ բյուրեղներում բազմաֆոնոն ոչ ճառագայթային անցումների տեսության շուրջ

Ցույց է տրված, որ էլեկտրոն—ֆոնոն փոխազդեցության համիլտոնիանի գծային անդամով պայմանավորված խառնուրդային իոնների ոչ ճառագայթային անցումների հավանականության բանաձևն ունի ընդհանուր բնույթ,

որին, որպես մասնավոր դեպք, կարելի է ստանալ ադիաբատիկ մոտարկման համապատասխան բանաձևը։ Բազմաֆոնոն ոչ ճառագայթային անցման հավանականության համար ստացված է մոտավոր բանաձև, որը հնարավորություն է տալիս քանակական հաշվարկներ կատարել հաղվագյուտ—հողի խմբի իոններով ակտիվացված դիէլեկտրիկ բյուրեղների համար։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *Yu. L. Perlin, A. A. Kaminskii*, Phys. Sol. (b), v. 132, p. 11 (1985). [2] *Ю. Е. Перлин*, УФН т. 80, с. 553 (1963). [3] *И. С. Андриеш, В. Я. Гомуpарь. Д. Н. Вылегжанин* и др. ФТТ, т. 14, с. 2967 (1972). [4] *Ю. Е. Перлин*, в кн.: Спектроскопия кристаллов, Наука, Л., 1973. [5] *Yu. E. Berlin, A. A. Kaminskii, V. N. Enakii* e. a., Phys. Stat. Sol (b), v. 92, p. 403 (1979). [6] *Ю. Е. Перлин, А. А. Каминский М. Г. Блажа* и др., ФТТ, т. 24, с. 685 (1982). [7] *Yu. E. Perlin, A. A. Kaminskii, M. A. Blazha* e. a., Phys. Stat. Sol. (b), v. 112, p. K 125 (1982). [8] *F. Möglich, R. W. Rompe*, Z. Phys, v. 115, p. 707 (1940). [9] *K. K. Pukhov, V. P. Sakun*, Phys. Stat. Sol. (b), v. 95, p. 391 (1979). [10] *Б. З. Малкин*, ФТТ, т. 4, с. 2214 (1962). [11] *L. A. Risalerg, H. W. Moos*, Phys. Rev., v. 174, p. 429 (1968). [12] *Ф. П. Сафарян*, Изв. АН АрмССР, физ. т. 4, с. 16 (1979). [13] *Ф. П. Сафарян*, ФТТ, т. 21, с. 300 (1979). [14] *Ф. П. Сафарян*, ФТТ, т. 19, с. 1947; т. 20, с. 1563 (1976). [15] *Г. Г. Демирханян, Ф. П. Сафарян*, Уч. зап. ЕГУ, №2, с. 61 (1981). [16] *C. W. Nielson, G. F. Koster*, Spectroscopic Coefficients for p^n, d^n, and f^n configurations, The M. I. T. Press, Cambridge, Massachusets, 1963. [17] *H. P. Christensen*, Phys. Rev. B, v. 19, p. 6564 (1979). [18] *Н. А. Кулагин, Д. Т. Свиридов*, Методы расчета электронных структур свободных ионов, Наука, М., 1986. [19] *T. Kushida, S. Kinoshita, T. Ohtsuki* e. a., Solid. State Communications, v. 44, p. 1363 (1982). [20] *В. В. Григорянц, М. Е. Жаботинский, В. М. Марушев*, Квантовая электроника, т. 9, с. 1576 (1982). [21] *P. F. Liao, H. P. Weber*, S. Appl. Phys., v. 45, p. 2931 (1974).