ՀԱՅԿԱԿԱՆ ԽՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Том 90 1990 №5

УДК 535.341

ФИЗИКА

С. А. Агабалян, Ф. П. Сафарян

К теории многофононных безызлучательных переходов в примесных диэлектрических кристаллах

(Представлено академиком АН Армянской ССР М. Л. Тер-Микаеляном 6/IV 1990)

1. Для вычисления вероятности многофононных безызлучательных переходов (МБП) до сих пор учитывался или вклад линейного по фононным операторам члена гамильтониана электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) ([1-5]), или n-фононный член ([1,6]). Однако такой подход не имеет достаточного обоснования.

В настоящей работе сделана попытка получения формулы для вероятности МБП на основе учета вкладов всех членов гамильтониана ЭФВ.

На конкретном примере показывается, что заранее нельзя пренебречь вкладом того или иного члена гамильтониана ЭФВ и что величина вклада каждого из этих членов зависит от рассматриваемой системы, от конкретного электронного перехода и от числа фононов, участвующих в процессе МБП. Кроме того, для проведения сравнительно простых количественных вычислений, применительно к примесным РЗ-ионам, мы преобразуем эту формулу к виду, позволяющему, отвлекаясь от штарковской структуры мультиплетов, вычислить вероятность МБП непосредственно между электронными уровнями.

2. *Вероятность МБП.* Выражение для вероятности МБП, полученное в рамках общей теории электрон-фононной релаксации энергии электронного возбуждения, имеет вид ([5,7]):

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

где $\Delta_{\lambda\mu}=\frac{1}{\hbar}\Delta\varepsilon_{\lambda\mu}=\frac{1}{\hbar}(\varepsilon_\lambda-\varepsilon_\mu)$ (ε_λ—энергия электрона в штарковском состоянии λ).

Формула (1) соответствует МБП из верхнего уровня λ на нижний примесный уровень μ с участием n фононов типа $\alpha_1,\ldots,\alpha_n$, $v_\alpha=[\exp(\hbar\omega_\alpha/kT)-1]^{-1}$—число заполнения фононов. Коэффициенты ЭФМ $B^{*(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\lambda\mu)$ можно представить с помощью рекуррентной формулы ([7])

$$B^{*(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\lambda\mu)=B^{(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\lambda\mu)+\sum_{k=1}^{n-1}\sum_{\nu_1}\frac{B^{(k)}_{\alpha_1\ldots\alpha_k}(\lambda\nu_1)B^{*(n-k)}_{\alpha_{k+1}\ldots\alpha_n}(\nu_1\mu)}{\hbar\left(\Delta_{\nu_1\lambda}+\sum_{l=1}^{k}\omega_{\alpha_l}\right)}. \tag{2}$$

В каждом члене выражения $B^{*(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\lambda\mu)$ (2), проводя суммирование по промежуточным состояниям ν_i (ν_i принимает значения λ_i и μ_i, нумерующие штарковские состояния верхнего и нижнего мультиплетов) способом, описанным в [9], мы получим следующее выражение:

$$B^{*(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\lambda\mu)=\sum_{k=0}^{n-1}\binom{n}{k}B^{(n-k)}_{\alpha_1\ldots\alpha_{n-k}}(\lambda\mu)\Delta B^{(k)}_{\alpha_{n-k+1}\ldots\alpha_n}, \tag{3}$$

где $\binom{n}{k}$ биномиальные коэффициенты, $\Delta B^{(0)}=1$,

$$\Delta B^{*(k)}_{\alpha_{j+1}\ldots\alpha_{j+k}}=\Delta B^{(k)}_{\alpha_{j+1}\ldots\alpha_{j+k}}+\sum_{i=1}^{k-1}\binom{k}{i+1}\sum_{m_1,\ldots,m_i}\Delta B^{(k-s_i)}_{\alpha_{j+s_i+1}\ldots\alpha_{j+k}}\times$$

$$\times\prod_{g=1}^{i}\Delta B^{(m_g)}_{\alpha_{j+1+s_{g-1}}\ldots\alpha_{j+s_g}}, \tag{4}$$

$$(1\leqslant m_1\leqslant m_2\ldots\leqslant m_i\leqslant k-s_i),\quad m_0=0,\quad s_i=\sum_{j=1}^{i}m_j,\quad s_i\leqslant k-1,$$

где

$$\Delta B^{(k)}_{\alpha_j\ldots\alpha_{j+k}}=\frac{\sum\limits_{\lambda_1}B^{(k)}_{\alpha_j\ldots\alpha_{j+k}}(\lambda\lambda_1)}{\hbar\left(\Delta_{\lambda_1\lambda}+\sum\limits_{i=j}^{j+k}\omega_{\alpha_i}\right)}-\frac{\sum\limits_{\mu_1}B^{(k)}_{\alpha_j\ldots\alpha_{j+k}}(\mu\mu_1)}{\hbar\left(\Delta_{\mu\mu_1}+\sum\limits_{i=j}^{j+k}\omega_{\alpha_i}\right)}. \tag{5}$$

Выражение (5) для $\Delta B^{(k)}_{\alpha_j\ldots\alpha_{j+k}}$ записано в наиболее общем виде. Выражение $\Delta B^{(k)}_{\alpha_j\ldots\alpha_{j+k}}$ для адиабатического приближения можно получить из формулы (5), записывая ее для случая двух изолированных друг от друга невырожденных уровней ($\lambda_i=\lambda$, $\mu_i=\mu$)

$$\Delta B^{(k)}_{\alpha_j\ldots\alpha_{j+k}}=\frac{B^{(k)}_{\alpha_j\ldots\alpha_{j+k}}(\lambda\lambda)-B^{(k)}_{\alpha_j\ldots\alpha_{j+k}}(\mu\mu)}{\sum\limits_{i=j}^{j+k}\omega_{\alpha_i}}. \tag{6}$$

Подставляя в (1) выражение коэффициентов $\Delta B^{(k)}_{\alpha_j\ldots\alpha_{j+k}}$ (6), получим формулу вероятности МБП в адиабатическом приближении, где учтены все члены гамильтониана ЭФВ. При этом последний член полученной формулы ($k=n-1$, $i=k-1$) совпадает с выражением вероятности МБП, полученным в [1,2].

3. *Вероятность МБП в случае вырожденных уровней.* Формулу (5) можно упростить также для случая двух вырожденных уровней λ и μ, если в нее подставить $\Delta_{\lambda_1\lambda}=\Delta_{\mu\mu_1}=0$.

Переход от коэффициентов ЭФВ к соответствующим матричным элементам можно осуществить с помощью соотношения [7,9]

$$B^{(k)}_{\alpha_1\ldots\alpha_k}(\nu\nu')=\left|\frac{\hbar}{Mv_0^2}\right|^{k/2}\prod_{i=1}^{n}\omega^{1/2}_{\alpha_i}\langle\nu|V^{(k)}|\nu'\rangle\sin\delta_\alpha, \tag{7}$$

где M — масса кристалла, v_0 — средняя скорость акустических волн в кристалле, δ_α — случайная фаза нормальных колебаний, $V^{(k)}$ — k-ый член в разложении гамильтониана ЭФВ по фононным операторам ([10]), $V^{(k)}=\sum\limits_{l=2,4,6} V_l^{(n)}$

$$V_l^{(n)}=\frac{(4\pi)^{3/2}}{2n+2l+1}\left|\frac{(2n+2l+1)!}{(2n+1)!(2l+1)!}\right|^{1/2}\sum_j\frac{Ze^2r^l}{R_{0j}^{l+1}}\left(\frac{\Delta U_j}{R_{0j}}\right)^n\sum_{m_r,m_\varkappa,m_j}\times$$
$$\times C^{(l+n)m_j}_{lm_r,nm_\varkappa}Y_{lm_r}(\Omega_r)Y^*_{l+n\,m_j}(\Omega_{0j})Y_{nm_\varkappa}(\Omega_\varkappa), \qquad (8)$$

где введены следующие обозначения: Z —эффективный заряд лигандов первой координационной сферы, (R_{0j}, Ω_{0j}), (r, Ω_r) и $(\Delta U_j, \Omega_\varkappa)$ — сферические координаты радиус-вектора j-ого лиганда, радиус-вектора оптического электрона примесного иона и вектора относительного смещения j-ого лиганда, соответственно, Y_{lm} —нормированные сферические функции), $C^{lm}_{l_1m_1l_2m_2}$ —коэффициенты Клебша-Гордана.

Выражение для относительного смещения ΔU_j в длинноволновом приближении приведено в ([10]). Подставляя в (8) и используя известные формулы разложения тензорного произведения сферических функций ([11]), для потенциальной функции $V_l^{(n)}$ нетрудно получить выражение

$$V_l^{(n)}=\frac{(4\pi)^{3/2}}{(2n+1)(2l+1)}\left|\frac{(2n+2l)!}{(2l)!(2n)!(2n+2l+1)}\right|^{1/2}\sum_j\frac{Ze^2r^l}{R_{0j}^{l+1}}\times$$
$$\times\sum Y^*_{L_jM_j}(\Omega_{0j})Y_{L_\varkappa M_\varkappa}(\Omega_\varkappa)Y_{lm_r}(\Omega_r), \qquad (9)$$

где

$$l\leqslant L_j\leqslant 2n+l,\ 0\leqslant L_\varkappa\leqslant 2n,\ -M_j+M_\varkappa+m_r=0.$$

Заменяя в (9) сферические функции $Y_{L_\varkappa M_\varkappa}$ их среднеквадратичными значениями, для коэффициентов ЭФВ получим

$$B^{(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\mu)=\left(\frac{\hbar}{2Mv_0^2}\right)^{n/2}\prod_{i=1}^n\omega_{\alpha_i}^{1/2}S_n^{(l_1)}X_{l\mu}; \qquad (10)$$

$$\Delta B^{(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_n}=\left(\frac{\hbar}{2Mv_0^2}\right)^{n/2}\prod_{i=1}^n\omega_{\alpha_i}^{1/2}S_n^{(l)}\Delta X\left(\hbar\sum_{\alpha=1}^n\omega_\alpha\right)^{-1}, \qquad (11)$$

где введены следующие обозначения:

$$S_n^{(l)}=\frac{(4\pi)^{1/2}}{(2l+1)(2n+1)^2}\left|\frac{(n+1)!(2n+2l)!}{(2n)!(2l)!(2n+2l+1)}\right|^{1/2}\sum_{L_jM_j}Y_{L_jM_j}(\Omega_{0j}), \qquad (12)$$

(видно, что параметр $S_n^{(l)}$ зависит от расположения лигандов, окружающих примесный ион, и от числа фононов (n), участвующих в процессе МБП);

$$X_{l\mu}=\frac{Ze^2r^{l_1}}{R_0^{l_1+1}}(4\pi)^{1/2}\sum_m\langle\lambda|Y_{l_1m}|\mu\rangle, \qquad (13)$$

$$\Delta X=\frac{Ze^2r^l}{R_0^{l+1}}(4\pi)^{1/2}\sum_m\left|\sum_{\lambda_1}\langle\lambda|Y_{lm}|\lambda_1\rangle-\sum_{\mu_1}\langle\mu|Y_{lm}|\mu_1\rangle\right|. \qquad (14)$$

Отметим, что значения l и l_1 определяются правилами отбора электронных переходов.

Подставляя выражение (3) (с учетом (10) и (11)) в формулу (1), для вероятности МБП получим

$$W_{\lambda\mu}^{(n)} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{3\hbar}{4\pi\rho v_0^5}\right)^n |X_{\lambda\mu}|^2 I^{(n)}, \tag{15}$$

где интеграл $I^{(n)}$ имеет вид

$$I^{(n)} = \int_0^{\omega_D} \cdots \int_0^{\omega_D} \delta\left(\Delta_{\lambda\mu} - \sum_{i=1}^{n} \omega_i\right) |f^{(n)}|^2 \prod_{i=1}^{n} (1+v_i)\, \omega_i^3 d\omega_i, \tag{16}$$

$$f^{(n)} = S_n^{(l_1)} + \sum_{k=1}^{n-1} \binom{n}{k} S_{n-k}^{(l_1)} \Bigg| S_k^{(l)} \Delta X \left(\hbar \sum_{j=n-k+1}^{n} \omega_j\right)^{-1} + \sum_{i=1}^{k-1} \binom{k}{i+1} \times$$

$$\times \Delta X^{i+1} \sum_{m_1, \ldots, m_i} S_{k-\sigma_i}^{(l)} \left(\hbar \sum_{j=n-k+\sigma_i+1}^{n} \omega_j\right)^{-1} \prod_{s=1}^{i} S_{m_s}^{(l)} \left(\hbar \sum_{j=n-k+\sigma_{s-1}+1}^{n+k+\sigma_s} \omega_j\right)\Bigg|. \tag{17}$$

В частном случае, когда при распаде электронного возбуждения образуются фононы равных частот*, для интеграла $I^{(n)}$ нетрудно получить выражение

$$I^{(n)} = \left(\frac{\Delta_{\lambda\mu}}{n}\right)^{4n-1} |f_1^{(n)}|^2 \frac{\exp(\hbar\Delta_{\lambda\mu}/kT)}{|\exp(\hbar\Delta_{\lambda\mu}/nkK)-1|^n}, \tag{18}$$

где

$$f_1^{(n)} = S_n^{(l_1)} + \sum_{k=1}^{n-1} \binom{n}{k} S_{n-k}^{(l_1)} \sum_{i=0}^{k-1} \binom{k}{i+1} a_{i+1}^k \Delta Y^{i+1}, \tag{19}$$

$$\Delta Y = \frac{n\Delta X}{\Delta_{\lambda\mu}}, \quad a_1^k = \frac{S_k^{(l)}}{k}, \quad a_{i+1}^k = \sum_{m_1, \ldots, m_i} \frac{S_{k-\sigma_i}^{(l)}}{k-\sigma_i} \prod_{s=1}^{i} \frac{S_{m_s}}{m_s}. \tag{20}$$

Для решеток типа граната параметр $f_1^{(n)}$ принимает следующие значения:

$$f_1^{(2)} = -1{,}5 + 1{,}8\Delta Y, \quad f_1^{(3)} = -0{,}8 + 6{,}2\Delta Y - 2{,}5\Delta Y^2,$$

$$f_1^{(4)} = 0{,}2 + 10{,}7\Delta Y - 15{,}6\Delta Y^2 + 3{,}2\Delta Y^3. \tag{21}$$

Отметим, что по величине каждого из членов выражений (17) и (19) можно судить об относительном вкладе в вероятность МБП того или иного члена разложения гамильтониана ЭФВ. В частности, первый член ($S_n^{(l_1)}$) дает вклад n-фононного члена, а последний ($k = n-1$, $i = k-1$)—вклад линейного члена гамильтониана ЭФВ. Их относительные величины посредством ΔY зависят от конкретного иона и электронного перехода.

Формулой (18) целесообразно пользоваться для проведения оценочных вычислений вероятностей МБП.

Так как в формуле (15) учитываются колебания по всем направлениям, то ненулевой вклад дают только те члены в (16) и (18), которые содержат четные степени параметра ΔX.

---

* Известно, что такие процессы имеют большую вероятность [12].

Если отвлечься от старковской структуры, способом, предложенным в [9], для усредненных значений параметров X_{ab} и ΔX получим:

$$\overline{|X_{ab}|^2} = \left|\frac{Ze^2 r^{l}}{R_0^{l+1}}\right|^2 4\pi \frac{|\langle J_\lambda\|Y_l\|J_\mu\rangle|^2}{(2J_\lambda+1)(2J_\mu+1)};$$

$$\overline{|\Delta X|^{2n}} = 4\pi \left[\frac{Ze^2 r^l}{R_0^{l+1}}\right|^{2n} \sum_{m=0}^{n}\binom{2n}{2m} \left|\frac{\langle J_\lambda\|Y_l\|J_\lambda\rangle}{\sqrt{2J_\lambda+1}}\right|^{2(n-m)} \left|\frac{\langle J_\mu\|Y_l\|J_\mu\rangle}{\sqrt{2J_\mu+1}}\right|^{2m} \qquad (22)$$

где $\langle J_\lambda\|Y_l\|J_\mu\rangle$—приведенные матричные элементы, величины которых для РЗ-ионов табулированы в [13] (J_λ—полный угловой момент в состоянии λ).

Формулу (15) можно использовать также для вычисления вероятностей МБП между электронными уровнями примесных РЗ-ионов [9], так как штарковские расщепления этих ионов малы.

Результаты вычислений вероятностей МБП для кристаллов ИАГ-Nd^{3+} и ИАГ-Er^{3+}, проведенных для температуры $T=0$°К и значения $Z=1$ ат. ед, сведены в таблицу.

Nd^{3+}	Переход	Δ_{ab} (см$^{-1}$)	n	ΔY	$W^{(n)}_{ab}$ (с$^{-1}$) $\cdot 10^{6}$	$W_{эксп}$ (с$^{-1}$) $\times 10^{6}$	Лит
	$^4G_{7/2}-^2G^{(2)}_{7/2}$	1150	3	1.4	1.6	>1	[15]
	$^2H^{(2)}_{11/2}-^4F_{9/2}$	827	2	1.2	4	>1	[15]
	$^4F_{9/2}-^4F_{7/2}$	9.3	2	1	30	>1	[15]
	$^4F_{5/2}-^4F_{3/2}$	860	2	1.2	20	>1	[15]
	$^4I_{15/2}-^4I_{13/2}$	1550	3	2.9	3	—	—
	$^4I_{13/2}-^4I_{11/2}$	1400	3	2.4	10	—	—
	$^4I_{11/2}-^4I_{9/2}$	1150	3	3	3	1	[14]
Er^{3+}	$^4I_{3/2}-^4I_{5/2}$	1520	3	1.1	8	—	—

Δ_{ab}—энергетическое расщепление мультиплетов;
n—число фононов;
$W^{(n)}_{ab}$—расчетное значение вероятности МБП;
$W_{эксп}$—экспериментальные значения вероятностей МБП, взятые из литературы, приведенной в последнем столбце.

Институт физических исследований
Академии наук Армянской ССР

Ս. Ա. ԱՂԱՐԱԼՅԱՆ, Ֆ. Պ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

Խառնուրդային դիէլեկտրիկ բյուրեղներում, ոչ ճառագայթային անցումների տեսության շուրջ

Հոդվածում ոչ ճառագայթային անցումների հավանականության համար ստացված է բանաձև, որտեղ հաշվի է առնված էլեկտրոն-ֆոնոն փոխազդեցության համիլթոնիանի ըստ ֆոնոնային օսցիլյատորների վերլուծության բոլոր անդամների ներդրումը։ Ցույց է տրված, որ այդ վերլուծության յուրաքանչյուր անդամի ներդրման մեծությունը կախված է դիտարկվող համակարգից, տվյալ

էլեկտրոնային անցումից և անցմանը մասնակցող ֆոնոնների քանակից։ Ոչ ճառագայթային անցումների հավանականության մոտավոր հաշվարկների համար ստացված է բանաձև, որը թույլ է տալիս վերանալ մուլտիպլետների շարկյան բաղադրությունից։

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *Yu. E. Perlin, A. A. Kaminskii,* Phys. Stat. Sol. (b), v. 132, № 1, p. 11—40 (1985). [2] *Ю. Е. Перлин,* УФН, т. 80, № 4, с. 553—595 (1963). [3] *Б. З. Малкин,* ФТТ, т. 4, № 8, с. 2214—2222 (1962). [4] *L. A. Risaberg, H. W. Moos,* Phys. Rev. v. 174, № 2, p. 429—438 (1968). [5] *Ф. П. Сафарян,* ФТТ, т. 19, № 7, с. 1947—1952 (1977), т. 20, № 5, с. 1563—1565 (1978). [6] *K. K. Pukhov, V. P. Sakun,* Phys. Stat. Sol. (b), v. 95, № 2, p. 391—402, (1979). [7] *Ф. П. Сафарян,* Изв. АН АрмССР, физ., т. 14, № 1, с. 16—25 (1979). [8] *Ф. П. Сафарян,* ДАН АрмССР, т. 72, № 5, с. 296—303 (1981). [9] *Ф. П. Сафарян, С. А. Агабалян, Н. А Григорян,* ФТТ, т. 30, № 2, с. 557—563 (1988). [10] *Г. Г. Демирханян, Ф. П. Сафарян,* Уч. записки ЕрГУ, № 2, с. 61—70 (1981). [11] *Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский,* Квантовая теория углового момента, Наука, Л., 1975. [12] *С. В. Иорданский Л. П. Питаевский,* ЖЭТФ, т. 76, № 2, с. 769—783 (1979). [13] *C. W. Nielson, G. F. Koster,* Spektroscopic Coefficients for p^n, d^n and f^n configuration, The M. I. T. Press, Cambridge, Massachusets, 1963. [14] *Н. А. Кулагин, Д. Т. Свиридов,* Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов, Наука, М., 1986. [15] *T. Kushida, S. Kinoshita, T. Ohtsuki* e. a., Solid. State Comm., v. 44, 1363 (1982). [16] *В. В. Григорянц, М. Е. Жаботинский, В. М. Марушев,* Квантовая электроника, т. 9, № 7, с. 1576—1579 (1982).