

УДК 535.341

Ф. П. Сафарян, Г. Г. Демирханян

Обменная электрон-фононная передача энергии электронного возбуждения в примесных диэлектрических кристаллах

(Представлено академиком НАН Армении М. Л. Тер-Микаеляном 15/VII 1993)

1. Известно, что в кристаллах при высоких концентрациях примесных ионов, когда расстояния между ними минимальны, эффективная безызлучательная передача энергии (БПЭ) электронного возбуждения между примесными центрами может происходить по обменному механизму за счет перекрытия волновых функций донорного и акцепторного ионов. При этом процессы БПЭ могут индуцироваться как кулоновским взаимодействием примесных ионов (кулоновский механизм), так и их взаимодействием через поле фононов решетки (электрон-фононный (ЭФ) механизм). Причем возможны как резонансные переходы, когда в результате процессов БПЭ колебательное состояние кристалла не меняется, так и нерезонансные, когда БПЭ сопровождается испусканием или поглощением фононов решетки. Исследованию кулоновских обменных механизмов БПЭ посвящено много теоретических и экспериментальных работ (см., например, (1-3)), в то время как ЭФ механизму БПЭ при интерпретации экспериментальных данных не уделяется внимания. В данной статье вычисляется вероятность ЭФ резонансной обменной БПЭ между примесными ионами. Проводятся количественные оценки для вероятностей БПЭ, происходящих в кристаллах ИАГ, активизированных ионами Nd^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} .

2. Допустим, что в момент времени $t=0$ возбужден первый примесный ион (донор) в состоянии λ' с энергией $\epsilon_{\lambda'}$. Нужно найти вероятность того, что в момент времени $t>0$ возбужденным окажется второй примесный ион (акцептор) в состоянии μ' с энергией $\epsilon_{\mu'}$, а донор перейдет в свое основное состояние λ . В результате энергия возбуждения донора $\epsilon_{\lambda'}$ передается акцептору. При этом будем предполагать, что имеется некоторая расстройка от резонанса, т. е. $\epsilon_{\lambda'} - \epsilon_{\mu'} = \hbar \Delta \neq 0$. Процедура вычисления вероятностей внутрицентровых и межцентровых переходов, основанная на применении метода двух-временных температурных функций Грина, развита в (4,5). Взяв за основу линейный по фононным операторам член в гамильтониане ЭФ взаимодействия системы «примесный ион + фононы решетки»

$$H = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda} + \sum_{\mu} \hbar \omega_{\mu} b_{\mu}^{\dagger} b_{\mu} + \sum_{\alpha \nu \nu'} B_{\alpha}^{(\nu \nu')} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha} (b_{\nu}^{\dagger} + b_{\nu}) \quad (1)$$

и проводя вычисления методом, развитым в (5), для вероятности обменной ЭФ передачи энергии получим следующее выражение:

$$W_{эф} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{\alpha} \frac{2\hbar\omega_{\alpha}}{\varepsilon_{\lambda\mu}^2 - (\hbar\omega_{\alpha})^2} B_{\alpha}^{(1)}(\lambda\mu) B_{\alpha}^{(1)}(\lambda'\mu') \left[1 + \frac{\Delta(2\nu_{\alpha} + 1)}{2\omega_{\alpha}} \right] \right|^2 g(\Delta), \quad (2)$$

где ω_{α} — частота фонона типа α : $\alpha+$ и $\alpha-$ (b_{α}^{+} и b_{α}^{-}) — электронные (фононные) операторы рождения и уничтожения; $B_{\alpha}^{(1)}(\nu, \nu')$ — коэффициенты ЭФ взаимодействия примесного иона с колебаниями решетки: $\nu_{\alpha} = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$; $g(\Delta)$ — интеграл перекрытия функций спектрального распределения $g_{\lambda\lambda'}(E)$ и $g_{\mu\mu'}(E)$ соответствующим переходам $\lambda' \rightarrow \lambda$ и $\mu \rightarrow \mu'$. Если в качестве этих функций взять лоренцевский контур линии, то для $g(\Delta)$ нетрудно получить

$$g(\Delta) = \frac{1}{\pi} \frac{(\Gamma_{\lambda\lambda} + \Gamma_{\mu\mu'}) [(\Gamma_{\lambda\lambda} - \Gamma_{\mu\mu'})^2 + \Delta^2]}{\Delta^2 + 2\Delta^2(\Gamma_{\lambda\lambda}^2 + \Gamma_{\mu\mu'}^2) + (\Gamma_{\lambda\lambda}^2 - \Gamma_{\mu\mu'}^2)^2}, \quad (3)$$

где $\Gamma_{\nu\nu} = \Gamma_{\nu} + \Gamma_{\nu}$ (Γ_{ν} — ширина уровня ν). Если ограничиться рассмотрением процессов резонансной миграции энергии ($\varepsilon_{\alpha} \ll \hbar\omega_D$, ω_D — частота Дебая кристалла), то, как видно из (2), основной вклад дают акустические фононы. Тогда, используя выражение для коэффициентов $B_{\alpha}^{(1)}(\nu, \nu')$ в длинноволновом приближении (5)

$$B_{\alpha}^{(1)}(\nu, \nu') = \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{Mv_0^2}} \langle \nu | V^{(1)} | \nu' \rangle \sin \delta_{\alpha} \quad (4)$$

и переходя в (2) от суммирования по фононам к интегрированию, используя приближение Дебая для колебаний, получим

$$W_{эф} = \frac{9\omega_D}{2\hbar\pi^2\rho^2v_0^3} \left| \langle \nu | V^{(1)} | \mu \rangle \langle \lambda' | V^{(1)} | \mu' \rangle \right|^2 I(a, \Delta) g(\Delta). \quad (5)$$

В формулах (4) и (5) введены следующие обозначения: M — масса кристалла, v_0 — средняя скорость акустических волн в кристалле; δ_{α} — случайная фаза колебаний; $V^{(1)}$ — однофононный член в гамильтониане ЭФ взаимодействия, зависящий от электронных операторов $\hat{r}'_{i,m}$ (i, φ); ρ — плотность кристалла; $a = \varepsilon_{\lambda\mu} / \hbar\omega_D$:

$$I(a, \Delta) = \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^4}{a^2 - (Tx/T_D)^2} \left[1 + \frac{\hbar\Delta}{kT} \frac{2\nu(x) + 1}{x} \right]. \quad (6)$$

Явный вид для операторов $V^{(1)}$ для восьмикратно координированного куба приведен в (6). Отметим, что в частном случае точного резонанса

$\Delta = 0$ и $a = 0$ из (6) получаем $I(0, 0) = -\frac{1}{3}$ и (5) переходит в известное выражение (3).

Очевидно, что температурная зависимость вероятности БПЭ определяется интегралом (6) и величиной $g(\Delta)$.

Для вычисления входящих в (5) матричных элементов можно воспользоваться генеалогической схемой Рака, предварительно выразив волновые функции примесного иона в виде суперпозиции по произведениям одноэлектронных волновых функций, затем в последних со-

вершив преобразование параллельного переноса $r_2 = r_1 - R$ для получения волновой функции акцептора в системе координат, связанной с ядром донора:

$$R_{nl}(r_2)Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) = \sum_{k=0}^l C_{lk}(r_1, R)Y_{k,m}(\theta_1, \varphi_1).$$

После этого задача сводится к легко вычисляемым матричным элементам типа $\langle R_{nl}(r_1)Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1) | r^k Y_{kl}(\theta_1, \varphi_1) | C_{lk}(r_1, R)Y_{k,m}(\theta_1, \varphi_1) \rangle$. В результате для матричных элементов, вычисленных на волновых функциях $(4f)^N$ электронной конфигурации, получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} \langle 4f^N L S M_L M_S | r^k Y_{kl} | 4f^N L' S' M'_L M'_S \rangle &= \delta_{LL'} \delta_{SS'} \delta_{M_L M'_L} \delta_{M_S M'_S} N \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \times \\ &\times \sum_{k=0}^l (-1)^{k+l} R^{l-k} \langle r \rangle_{l+k;l} \sum_{L_0 S_0} (f^N L S \parallel f^{N-1} L_0 S_0) (f^{N-1} L_0 S_0 \parallel f^N L' S') \times \\ &\times \sum_{m_1 m_2 M_0} C_{k_0 l_0}^{l_0} C_{L_0 M_0 l_0}^{L M} C_{L_0 M_0 l_0}^{L' M'} C_{k m_1 m_2}^{l m} C_{k m_2 l m}^{l m} \quad (7) \end{aligned}$$

где $(f^N L S \parallel f^{N-1} L_0 S_0)$ — генеалогические коэффициенты, выражающие волновые функции f^N конфигурации через волновые функции f^{N-1} конфигурации (7), L и S — орбитальный и спиновый моменты, M_L и M_S — их проекции; C_{lmkp}^{LM} — коэффициенты Клебша—Гордана, табулированные в (8),

$$\langle r \rangle_{l+k;l} = \int dr_1 R_{ll}(r_1) \frac{r_1^{l+k+2}}{r_2^l} R_{ll}(r_2) \quad (8)$$

интеграл перекрытия радиальных волновых функций донора и акцептора, которым в основном и определяется концентрационная зависимость вероятности БПЭ. Очевидно в случае резонансной миграции энергии по одноименным ионам наибольший вклад в вероятность БПЭ дает первый член разложения $V^{(l)}$ по мультипольным моментам ($V^{(l)} = V^{(l)}_0 + V^{(l)}_1 + \dots$), т. е. член с $l=0$. Тогда из (7) сразу получаем

$$\langle 4f^N L S M_L M_S | r^0 Y_{00} | 4f^N L S M_L M_S \rangle = \frac{N}{4\pi} \langle r \rangle_{3;3}, \text{ а для вероятности БПЭ}$$

$$W_{эф} = \frac{9\omega_D^2}{2\pi^3 \rho^2 v_0^{10}} \left(\frac{8Ze^2 n}{3r_0} \right)^4 \langle r \rangle_{3;3}^4 z^2(a, \Delta) g(\Delta), \quad (9)$$

где Z — эффективный заряд ионов; r_0 — радиус первой координационной сферы примесного иона; n — число эквивалентных электронов в $4f$ -оболочке, если она заполнена менее половины, и дырок, если $4f$ -оболочка заполнена более половины. Подставляя численные значения параметров, входящих в (9), для кристаллов ИАГ — TR^{3+} ($TR^{3+} = Nd, Er, Yb$): $\rho = 4,56$ г/см³, $v_0 = 5,58 \cdot 10^5$ см/с, $r_0 = 2,37$ А, $T_A = 750$ К, $\Gamma = 1 \div 2$ см⁻¹ получим:

$$\begin{aligned} W(Nd) &= 1,1 \cdot 10^{24} Z^4 \langle r_{Nd} \rangle_{3;3}^4 \\ W(Er) &= 2,6 \cdot 10^{23} Z^4 \langle r_{Er} \rangle_{3;3}^4 \\ W(Yb) &= 1,3 \cdot 10^{23} Z^4 \langle r_{Yb} \rangle_{3;3}^4. \end{aligned} \quad (10)$$

Используя (10), по формуле $W(R_0)\tau = 1$ (τ — время жизни возбужден-

ных донорных уровней при малых концентрациях примесей) можно определить критическое расстояние R_0 между донором и акцептором, при котором вероятность БПЭ равна вероятности внутрицентровых переходов. В результате численного расчета интегралов $\langle r \rangle_{3,3}$, проведенного на базе хартри-фоковских радиальных волновых функций ионов Nd^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} (⁹), для критических расстояний получим следующие значения: $R_0(Nd) = 6,7$ А, $R_0(Er) = 5,2$ А, $R_0(Yb) = 4,7$ А. При этом использовались следующие значения времен жизни метастабильных уровней примесных ионов: $\tau_{Nd}(^4F_{3/2}) = 256$ мкс, $\tau_{Er}(^4I_{13/2}) = 640$ мкс, $\tau_{Yb}(^2F_{5/2}) = 1,2$ мс.

Таким образом, обменный ЭФ механизм приводит к эффективному переносу энергии на расстояниях $R_0 \approx 5-7$ А между примесными ионами. Более того, так как вероятность обменной кулоновской миграции энергии по одноименным ионам равна (³)

$$W_{кул} = \frac{2\pi}{h} \frac{n^4 e^4}{R^2} \langle r \rangle_{3,3}, \quad (11)$$

то, как показывает сравнение выражений (9) и (11), по крайней мере для рассматриваемых кристаллических систем ЭФ механизм обменной БПЭ намного эффективнее кулоновского механизма:

$$W_{эф} = 30 \cdot R^2 W_{кул}.$$

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна

Ֆ. Պ. ՍԱՅԱՐՅԱՆ, Գ. Կ. ԿԵՍԻՐԻԱՆՅԱՆ

Էլեկտրոնային զրգուման էներգիայի փոխանակային էլեկտրոն-ֆոնոնային փոխանցումը խառնուրդային դիէլեկտրիկ բյուրեղներում

Հաշվված է էլեկտրոնային զրգուման էներգիայի ուղղանսային ոչ ճառագայթային փոխանցման հավանականությունը, որը պայմանավորված է խառնուրդային իոնների ալիքային ֆունկցիաների փոխադարձ ծածկումով (փոխանակային մեխանիզմ): Ենթադրվում է, որ էներգիայի փոխանցումը իրականացվում է իոնների միջև էլեկտրոն-ֆոնոնային փոխազդեցության շնորհիվ: Կատարված է այդպիսի պրոցեսների հավանականության քանակական գնահատումը YAG—TR³⁺ (TR = Nd, Er, Yb) բյուրեղային համակարգերի համար և որոշված են այդ համակարգերում էներգիայի փոխանցման կրիտիկական հեռավորությունները, երբ էներգիայի փոխանցման պրոցեսները դառնում են ավելի արդյունավետ, քան միջիոնային անցումները: Յույց է տրված, որ փոխանցման էլեկտրոն-ֆոնոնային մեխանիզմը ավելի արդյունավետ է, քան էներգիայի փոխանցման փոխանակային կոլոնյան մեխանիզմը:

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ D. L. Dexter, J. of Chem. Phys., v. 21, № 3, p. 836 (1953). ² M. Inokuti, F. Niroyama, J. of Chem. Phys., v. 43, № 6, p. 1978 (1965). ³ Գ. Գ. Демирханян, Ф. П. Сафарян, Изв. АН АрмССР. Физика, т. 18, № 4, с. 212 (1983). ⁴ С. В. Тябликов, Метод функций Грина в статистической механике, М., Ф.-М., 1961. ⁵ Ф. П. Сафарян, Изв. АН АрмССР. Физика, т. 16, № 4, с. 295 (1981). ⁶ Գ. Գ. Демирханян, Ф. П. Сафарян, Уч. зап. ЕрГУ. Физика, № 2, с. 61 (1981). ⁷ C. W. Nielson, G. F. Köster, Spectroscopic coefficients for pⁿ, dⁿ and fⁿ configurations, The M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1963. ⁸ Д. А. Варшалович, А. И. Москалев, В. К. Херсонский, Квантовая теория углового момента, Л., Наука, 1975. ⁹ К. Тејлор, М. Дарби, Физика редкоземельных соединений, М., Мир, 1974.