

ТЕМПЕРАТУРНОЕ СМЕЩЕНИЕ И УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНА Nd³⁺ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРАПАТИТА

Б. И. Милков, Е. М. Островская, С. А. Сазонова
и Б. С. Скоробогатов

Исследовано температурное смещение и уширение линий поглощения и люминесценции иона Nd³⁺, связанных с переходами ${}^4F_{3/2} \rightleftharpoons {}^4I_{9/2}$ и ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$. Показано, что наблюдаемые эффекты связаны в основном со взаимодействиями нерелаксационного характера. Проведен анализ экспериментальных зависимостей в предположении о том, что определяющий вклад в уширение и смещение исследуемых линий вносит адиабатическое взаимодействие с локальным колебанием с частотой $\omega_0 = 425 \text{ см}^{-1}$.

В ряде работ [1-4] исследовано температурное смещение и уширение спектральных линий редкоземельных ионов в некоторых кристаллах, которое обусловлено прямыми и комбинационным рассеяния процессами ион-фононной релаксации. В работах [5, 6] указано на возможное влияние адиабатических процессов на температурное смещение и уширение уровней редкоземельных ионов в кристаллах. Процессы такого рода теоретически рассмотрены в работах [5, 7, 8].

Схема уровней энергии иона Nd³⁺ в кристаллах фторапатита [9] приведена на рис. 1. Некоторые результаты исследования температурного смещения и уширения линий люминесценции и поглощения в монокристаллах фторапатита, связанных с переходами ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^5F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, приведены в работе [10]. Однако интерпретация экспериментальных результатов, предложенная в указанной работе, ошибочна, так как выделение однородного вклада в полную ширину линий проведено в предположении о лорентцовской форме неоднородного вклада, что неверно и приводит к существенной ошибке в определении однородного вклада.

В настоящей работе исследовано температурное смещение и уширение линий поглощения и люминесценции иона Nd³⁺, связанных с переходами ${}^4F_{3/2} \rightleftharpoons {}^4I_{9/2}$ и ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ в интервале температур от 77 до 700 К. Методика измерений и экспериментальные установки описаны в работе [3].

На рис. 2 приведена экспериментальная температурная зависимость ширины линии поглощения, соответствующей переходу $Z_1 \rightarrow P$. Анализ формы этой линии показал, что исследуемая линия хорошо аппроксимируется фойхтовской кривой во всем исследуемом интервале температур. При $T = 77 \text{ К}$ контур линии оказался чисто гауссовским. Гауссовский вклад в форму линии Γ_g был определен также при более высоких температурах по таблицам Позенера [11]. Оказалось, что он равен 1.5 см^{-1} и не зависит от температуры. Однородный вклад Γ_x в полную ширину Γ_0 определялся по таблицам Позенера [11], а также по формуле [12]

$$\Gamma_x = \Gamma_0 \left(1 - \frac{\Gamma_g^2}{\Gamma_0^2} \right), \quad (1)$$

причем при обоих методах вычисления получалась одна и та же величина Γ_x . Температурная зависимость однородной ширины линии для исследуе-

мого перехода, полученная указанным выше способом, приведена на рис. 2.

Исследована также температурная зависимость ширины и положения линий люминесценции с излучательных уровней R_1 и R_2 на уровень Z_1 . На рис. 2 приведены экспериментальные температурные зависимости ширины этих двух линий и температурные зависимости однородной ширины, полученные описанным выше способом, для линий $R_1 \rightarrow Z_1$ и $R_2 \rightarrow Z_1$ соответственно.

Рассмотрим возможные механизмы уширения исследуемых линий. Прямые процессы релаксации вносят вклад в уширение, который в интересующей нас области температур близок к линейному. Из рис. 2 видно,

что температурная зависимость однородной ширины всех трех исследуемых линий в области низких температур не содержит линейного вклада, что свидетельствует об отсутствии прямых процессов. По-видимому, это связано с отсутствием в колебательном спектре фторапатита мод, соответствующих энергетическим зазорам между рассматриваемыми уровнями и ближайшими к ним соседями. Сравнивая величину минимального

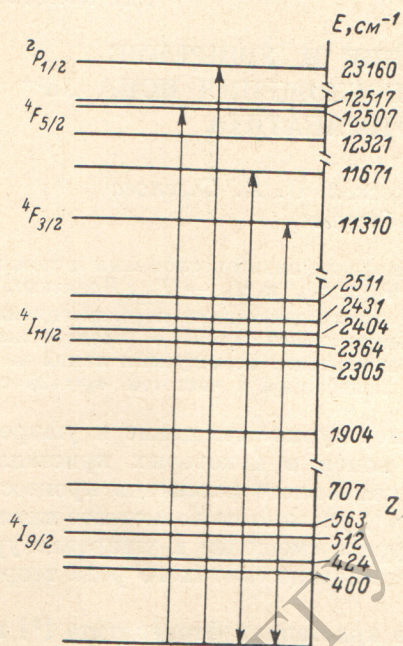


Рис. 1. Энергетическая схема уровней иона Nd^{3+} во фторапатите.

зазора (360 см^{-1}) с характеристической дебаевской частотой ($\omega_D \sim 350 \text{ см}^{-1}$ [13]), можно сделать вывод о том, что реальный фонный спектр ограничивается частотами, во всяком случае не превышающими характеристической дебаевской частоты.

В силу изолированного положения четырех рассматриваемых энергетических уровней не следует также ожидать их температурного уширения за счет релаксационного рамановского механизма рассеяния фононов.

Обратим внимание на то обстоятельство, что ширины линий, соответствующих переходам $R_1 \rightarrow Z_1$ и $R_2 \rightarrow Z_1$, в 2—3 раза больше, чем ширина линии, связанной с переходом $Z_1 \rightarrow P$. Следовательно, релаксационное уширение линий $R_1 \rightarrow Z_1$ и $R_2 \rightarrow Z_1$, если оно существует, должно быть связано в основном с уширением верхних уровней этих переходов.

Существенный вклад в релаксационное уширение уровней могут вносить переходы, связанные с поглощением или испусканием двух фононов. Рассмотрим возможность такого механизма для уровней R_1 и R_2 . Отношение ширины Γ_{21} уровня R_2 за счет испускания двух фононов к ширине Γ_{12} уровня R_1 за счет поглощения двух фононов при этом должно быть равно

$$\frac{\Gamma_{21}}{\Gamma_{12}} = e^{\hbar\omega_{12}/kT}, \quad (2)$$

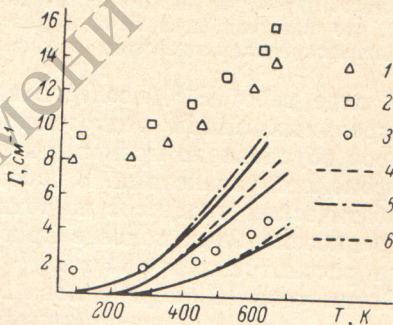


Рис. 2. Экспериментальная температурная зависимость полной ширины линий люминесценции $R_1 \rightarrow Z_1$ (1) и $R_2 \rightarrow Z_1$ (2) и линии поглощения $Z_1 \rightarrow 2P_{1/2}$ (3). Температурная зависимость однородного вклада в ширину линий люминесценции $R_1 \rightarrow Z_1$ (4) и $R_2 \rightarrow Z_1$ (5) и линии поглощения $Z_1 \rightarrow 2P_{1/2}$ (6).

Сплошная линия — теоретическая зависимость однородной ширины линии от температуры.

где $\hbar\omega_{12}$ — энергетический зазор между уровнями R_1 и R_2 . Если бы данный механизм уширения имел место, отношение Γ_{21}/Γ_{12} в рассматриваемом интервале температур изменялось бы от 5.5 при $T=300$ К до 2.4 при $T=600$ К. Однако однородные ширины уровней R_1 и R_2 отличаются несущественно. Следовательно, для этих уровней данный механизм уширения не имеет места.

Приведенные выше соображения позволяют сделать вывод о том, что наблюдаемое уширение линий $R_1 \rightarrow Z_1$ и $R_2 \rightarrow Z_1$ связано с некоторыми взаимодействиями нерелаксационного характера.

Дополнительная информация о механизме ион-фононного взаимодействия в активированных кристаллах может быть получена при исследовании температурного сдвига уровней энергии иона активатора [1, 7, 14]. В настоящей работе исследовано температурное смещение уровней термов R и P . Как видно из рис. 3, уровень R_1 претерпевает слабое температурное смещение. Уровни R_2 и P в пределах точности определения положения максимума линии в данном температурном интервале не смещаются.

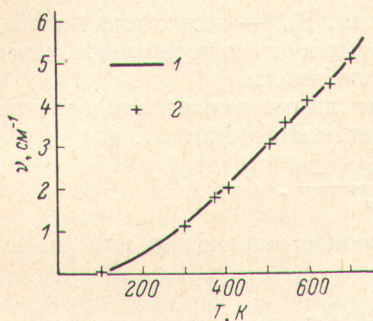


Рис. 3.

1 — теоретическая кривая смещения, обусловленного адиабатическим взаимодействием с локальным колебанием ($\omega_0=425$ см $^{-1}$); 2 — температурное смещение линии $R_1 \rightarrow Z_1$ (экспериментальные точки).

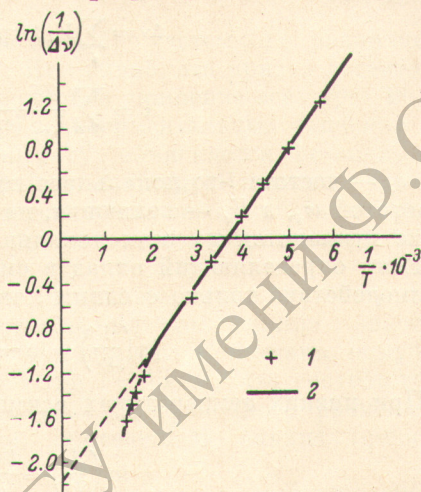


Рис. 4. Температурная зависимость смещения линии поглощения $Z_1 \rightarrow R_1$.

1 — экспериментальные значения, 2 — теоретическая кривая смещения, соответствующая (7а) для $V_0=80$ см $^{-1}$ и $\omega_0=425$ см $^{-1}$.

Одним из механизмов нерелаксационного уширения является рамановское адиабатическое уширение. Исходя из формул, приведенных в работе [1], легко показать, что в этом случае справедливо следующее соотношение между коэффициентами смещения α и уширения $\bar{\alpha}$ уровня:

$$\alpha^2 = \frac{\omega_D}{2\pi} \bar{\alpha}. \quad (3)$$

Если попытаться объяснить наблюдаемое смещение линии $R_1 \rightarrow Z_1$ указанным механизмом, то на основании формулы, описывающей температурную зависимость смещения в этом случае [1], с учетом данных, приведенных на рис. 3, нетрудно вычислить, что величина α не превышает 6 см $^{-1}$. Тогда, согласно формуле (3), величина $\bar{\alpha}$ не превышает 1 см $^{-1}$, что, согласно [1], может дать вклад в уширение за счет обсуждаемого механизма не более 1 см $^{-1}$ во всем исследованном температурном интервале.

Следует отметить, что в спектрах люминесценции нами обнаружены линии с частотами 10 885, 11 246, 8980, 9341 см $^{-1}$, отстоящие от чисто электронных линий 11 310, 11 671, 9766, 9405 см $^{-1}$ на 425 см $^{-1}$. Эти линии не укладываются в схему уровней энергии иона Nd $^{3+}$ в данном материале. В работе [15] изучены различные типы центров иона Nd $^{3+}$ в ФАР. Авторами обнаружены некоторые из перечисленных «лишних» линий и показано, что они не относятся ни к одному из исследованных типов центров.

В работе [9] также содержится указание на наличие в спектре люминесценции Nd^{3+} во фторапатите электронно-колебательного сателита с частотой 425 см^{-1} .

Следует отметить, что ширина исследуемых сателитов не превышает ширины чисто электронных линий. Это обстоятельство свидетельствует о том, что наблюдаемые электронно-колебательные линии связаны с дискретными колебательными модами, т. е. локальными колебаниями примесного центра. В связи с этим представляется целесообразной попытка объяснить наблюдаемое температурное смещение и уширение линий взаимодействия с локальными колебаниями.

В работе [7] рассмотрены, в частности, температурные эффекты, обусловленные адиабатическим взаимодействием примесного центра с локальными колебаниями. В этом случае ширина линии Γ и зависящая от температуры часть смещения $\Delta\nu$ определяются выражениями

$$\Delta\nu = \sum_i V_i [\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1]^{-1}, \quad (4a)$$

$$\Gamma = \sum_i \frac{V_i^2}{\Gamma_{\omega_i}} \frac{\exp(\hbar\omega_i/kT)}{[\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1]^2}, \quad (4b)$$

где ω_i — частота i -го локального колебания, R_{ω_i} — затухание колебания с частотой ω_i , а V_i — величины, не зависящие от температуры. Суммирование проводится по всем локальным колебаниям.

Если определяющий вклад в смещение линии вносит адиабатическое взаимодействие только с одним локальным колебанием ω_0 , то

$$\ln\left(\frac{1}{\Delta\nu}\right) = \ln \frac{\exp(\hbar\omega_0/kT) - 1}{V_0}. \quad (5)$$

При низких температурах асимптотическое выражение для (5) имеет вид

$$\ln\left(\frac{1}{\Delta\nu}\right) = \frac{\hbar\omega_0}{k} \frac{1}{T} - \ln V_0. \quad (5a)$$

На рис. 4 приведена экспериментальная зависимость величины $\ln(1/\Delta\nu)$ от $1/T$ для линии $Z_1 \rightarrow R_1$.

Как видно из рис. 4, в области низких температур экспериментальная зависимость носит линейный характер. При справедливости предположения о том, что наблюдаемое смещение обусловлено адиабатическим взаимодействием с локальными колебаниями, соответствие характера экспериментальной зависимости в области низких температур выражению (5a) показывает, что определяющий вклад в смещение дает взаимодействие только с одним локальным колебанием. Частота этого колебания ω_0 определяется по углу наклона прямолинейного участка экспериментальной кривой, а величина $\ln V_0$ находится путем экстраполяции линейного участка в область высоких температур ($1/T \rightarrow 0$). Найденное таким образом значение ω_0 оказалось равным $425 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, а $V_0 = 8.0 \text{ см}^{-1}$. Далее путем подстановки значений ω_0 и V_0 в выражении (5) была построена теоретическая температурная зависимость смещения, которая приведена на рис. 4. Экспериментальная зависимость во всем исследуемом интервале температур соответствует теоретической.

Рассмотрим температурное уширение, обусловленное взаимодействием с этим локальным колебанием. Для этого необходимо определить температурную зависимость константы затухания Γ_{ω_0} , входящую в выражение (4b). Поскольку в данном случае возможен обмен локального колебания на два кристаллических, Γ_{ω_0} имеет вид [16]

$$\Gamma_{\omega_0} = \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{i,j} V_{ij}^2 (n_i + n_j + 1) \delta(\omega_0 - \omega_i - \omega_j), \quad (6)$$

где ω_i и ω_j — частоты кристаллических колебаний, V_{ij} — матричные элементы, $n_i = [\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1]^{-1}$.

С учетом частотной зависимости матричных элементов $V_{ij} \sim \omega_i^{1/2} \omega_j^{1/2}$ [17] и использованием дебаевской аппроксимации ($\rho(\omega) \sim \omega^2$, где $\rho(\omega)$ — плотность фононных состояний) в выражении (6) можно перейти от суммирования к интегрированию

$$\Gamma_{\omega_0}(T) = A \int_0^{\omega_D} \omega_1^2 d\omega_1 \int_0^{\omega_D} [n_1(T) + n_2(T) + 1] \delta(\omega_0 - \omega_1 - \omega_2) \omega_2^2 d\omega_2. \quad (7)$$

Интеграл посчитан на ЭВМ для интервала температур от 50 до 700 К. Численные значения интеграла приведены в таблице.

T, K	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
$\frac{\Gamma_{\omega_0}}{A}$	1.8	2.4	3.1	3.9	4.7	5.6	6.5	7.4	8.2	9.1

Теоретическая кривая, соответствующая (4б) с учетом (5) (с различными коэффициентами), приведена на рис. 2. Как видно, эта кривая достаточно хорошо объясняет наблюдаемое температурное уширение всех трех исследуемых линий. Некоторое превышение экспериментальных значений над теоретическими в области высоких температур объясняется, по-видимому, частичным вкладом многофононных процессов. Следует помнить, что при рассмотрении перехода $Z_1 \rightarrow P$ не была исключена возможность уширения этой линии за счет релаксационных процессов, сопровождающихся поглощением двух фононов.

Оценим численную величину Γ_{ω_0} по уширению линии $R_1 \rightarrow Z_1$. Подставляя в (4б) найденное по данным смещения этой линии значение $V_0 = 8.0 \text{ см}^{-1}$ и экспериментальные значения ширины этой линии, получаем $\Gamma_{\omega_0} = 1.5 \text{ см}^{-1}$ при $T = 77 \text{ К}$ и $\Gamma_{\omega_0} = 95 \text{ см}^{-1}$ при $T = 650 \text{ К}$, что соответствует оценке величины Γ_{ω_0} в работе [7] для случая двухфононного размена локального колебания. Таким образом, проведенный анализ приводит к разумным оценкам величины Γ_{ω_0} .

Незначительный вклад релаксационных процессов в уширение уровня Z_1 находится в соответствии с данными по ЭПР иона Nd^{3+} в кристаллах фторопатита. В работе [18] показано, что константа B , определяющая вклад процессов комбинационного рассеяния в парамагнитную релаксацию уровня Z_1 , равна $5.2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$, т. е. на 2—3 порядка ниже, чем соответствующая константа в кристаллах типа шеелита. В этой же работе имеется указание на то, что орбаховские процессы не вносят вклад в уширение уровня Z_1 . Согласно данным работы [1], константа орбаховского процесса C должна совпадать с константой β_{12} прямого процесса, связанного с взаимодействием уровня Z_1 с ближайшим к нему уровнем. Таким образом, отсутствие вклада за счет орбаховского процесса в релаксацию уровня Z_1 согласуется с отмеченным в настоящей работе отсутствием вклада прямых процессов в уширение этого уровня.

Следует отметить, что вклад адиабатических процессов в уширение линий в данной системе существует лишь в случае изолированных уровней. Исследование температурных зависимостей ширины линий, связанных с переходами $R_1, R_2 \rightarrow Z_5$ и $Z_1 \rightarrow N_1$, включающими неизоллированные уровни иона Nd^{3+} , показало, что в этих случаях основной вклад в уширение линий вносят релаксационные процессы. Эти результаты будут опубликованы отдельно.

Литература

- [1] W. M. Yen, W. C. Scott, A. L. Schawlow. Phys. Rev., 136, 271, 1964.
- [2] S. A. Johnson, H. Y. Freis, A. L. Schawlow, W. M. Yen. J. Am. Opt. Soc., 53, 734, 1967.
- [3] Е. М. Островская, С. А. Сазонова, Б. С. Скоробогатов. Сб. «Монокристаллы и техника», вып. 3, Харьков, 1970.
- [4] Е. М. Островская, С. А. Сазонова, Б. С. Скоробогатов. Опт. и спектр., 34, 315, 1973.
- [5] Б. З. Малкин. Ученые записки Казанского гос. унив., 128, № 7, 3, 1968.
- [6] Е. Г. Реут. Опт. и спектр., 29, 1119, 1970.

- [7] М. А. Кривоглаз. ФТТ, 5, 1707, 1964.
[8] R. H. Silsbee. Phys. Rev., 128, 1726, 1962.
[9] R. C. Ohlmann, K. B. Steinbruegge, R. Mazelsky. Appl. Optics, 7, 905, 1968.
[10] T. Kushiida. Phys. Rev., 185, 500, 1969.
[11] D. W. Rosener. Austr. J. Phys. 12, 184, 1959.
[12] С. Н. Добряков, Я. С. Лебедев. ДАН СССР, 182, 1968.
[13] B. H. Hopkins, D. H. Damon, P. Piotrowski, M. S. Walker, I. H. Uphoff. J. Appl. Phys., 42, 272, 1971.
[14] D. McComber, M. D. Sturge. J. Appl. Phys., 34, 1682, 1963.
[15] Г. В. Максимова, А. А. Соболев. Тр. ФИАН им. П. Н. Лебедева, 60, 1972.
[16] М. А. Кривоглаз. ЖЭТФ, 51, 567, 1961.
[17] А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Изд. «Мир», 1968.
[18] Д. М. Дараселия, Г. В. Максимова, А. А. Маненков. Письма в ЖЭТФ, 10, 361, 1973.

Поступило в Редакцию 18 ноября 1972 г.
В окончательной редакции 22 апреля 1974 г.