

А. А. КАМИНСКИЙ, Д. Н. ВЫЛЕГЖАНИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В СИСТЕМЕ КРИСТАЛЛ + Nd³⁺

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 16 IV 1970)

1. Обнаружено явление увеличения энергии генерации (E_g) при повышении температуры (T) в ОКГ на основе кристаллов, активированных ионами Nd³⁺, при высоких энергиях возбуждения ($E_{\text{воз}}$). Этот эффект является одним из проявлений электрон-фононного взаимодействия (э.ф.в.). Он объясняется ускорением распада конечного для индуцированного излучения (и.и.) состояния и может быть использован для оценки зависимости вероятности $w_{21}(T)$ безызлучательного перехода ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. В настоящей работе это явление описано на примере исследования кристаллов $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_{12} - \text{Nd}^{3+}$. Рассмотрены также другие температурные проявления э.ф.в.: изменение длины волны генерации (λ_g) и уширение связанной с и.и. линии люминесценции. Проведенные исследования иллюстрируют возможность применения методов спектроскопии и.и. для изучения э.ф.в. в активированных кристаллах.

2. Ценная информация о взаимодействии активаторных ионов с колебаниями кристаллической решетки содержится в величине и характере температурного изменения ширины линий (Δ). Из-за наложения близко расположенных линий для большинства переходов иона Nd³⁺ (так же, как и для других TR³⁺) надежное исследование этого параметра в люминесценции возможно при $T \lesssim 400^\circ \text{K}$. Проведенный спектроскопический анализ ряда кристаллов с Nd³⁺ показал, что в случае однородно уширенных линий и при постоянном $n' = (E_{\text{воз}}/E_u) \geq 2$ существует пропорциональная связь между шириной линии люминесценции ($\Delta\nu_{\text{люм}}$) и генерации ($\Delta\nu_g$), которая иногда (например, в случае линии А кристалла $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$, см. рис. 1) позволяет оценивать $\Delta\nu_{\text{люм}}$ и при более высоких температурах. В экспериментах по и.и. температурное уширение линий, наряду с влиянием ряда других факторов, приводит к зависимости $E_u(T)$. Для выявления этих факторов была проанализирована теоретическая зависимость $E_u(T)$ и проведено ее сравнение с экспериментальной (рис. 1). Расчеты выполнялись в предположении, что $E_u(T) \sim \eta W_{\text{воз}}^n(T)$, где η — эффективность возбуждения и $W_{\text{воз}}^n$ — пороговая скорость возбуждения. Из решения кинетических уравнений в стационарном приближении следует

$$\eta W_{\text{воз}}^n(T) = \frac{b_3^{\Sigma} A_3^{\Sigma}}{\left[1 + \left(\frac{\delta}{b_1^{\Sigma}}\right) y\right] \left[1 + \eta \left(\frac{b_4^{\Sigma} A_4^{\Sigma}}{b_3^{\Sigma} A_3^{\Sigma}}\right) z\right]}, \quad (1)$$

где $\delta = (N/a')(\lambda_r/2\pi n)^2 \sum_{j,k} (b_j A_{jk}/\Delta\nu_{\text{люм}}^{jk})$ — суммирование производится по

всем переходам, участвующим в и.и. на λ_r ; N — число ионов Nd³⁺ в см³; n — показатель преломления; a' — потери; j, k — индексы отдельных штарковских компонент; b_j — отношение Больцмановских факторов j -ой и нижней компонент данного состояния; A_{jk} — коэффициент Эйнштейна для перехода между штарковскими компонентами j и k ;

$b_i^{\Sigma} = \sum_j b_j$; $i = 1, 2, 3, 4$ соответственно для состояний ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2}$

и ${}^4F_{7/2} + {}^2H_{9/2}$; $b_i^{\Sigma} A_i^{\Sigma} = \sum_{j,k} b_j A_{jk}$ — суммирование по всем переходам с уровней i -го терма на нижележащие состояния; u — больцмановский фактор первой компоненты состояния ${}^4I_{11/2}$; z — отношение больцмановских факторов первых компонент термов ${}^4F_{7/2}$ и ${}^4F_{9/2}$. Для $T \leq 230^\circ \text{K}$ и.п. свя-

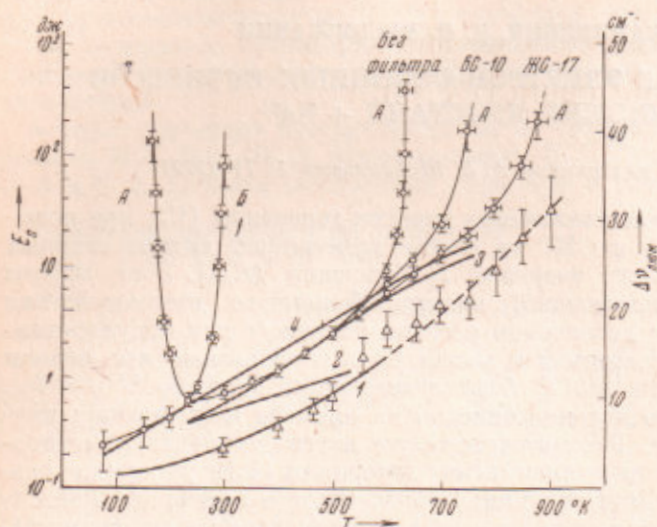


Рис. 1. Температурные зависимости E_n линий генерации А и Б, и $\Delta\nu_{\text{люм}}$ линии А. Ход E_n линии А при высоких температурах зависит от спектрального состава излучения накачки. 1 — сплошной кривой (до 600°K) показана зависимость $\Delta\nu_{\text{люм}}$ от T , полученная в (2), экспериментальные точки пересчитаны по нашим данным для $\Delta\nu_{\text{г}}$ от T ; 2 — теоретическая зависимость $E_n(T)$, определяемая изменением $\Delta\nu_{\text{люм}}(T)$; 3 — теоретическая зависимость, рассчитанная по формуле (1) в предположении полного резонанса между двумя переходами (см. текст); 4 — то же в отсутствие резонанса

зано с переходом 11423 cm^{-1} ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 2002 cm^{-1} (линия Б) * и ход $E_n(T)$ удовлетворительно аппроксимируется формулой (1) (рис. 1). При $T \approx 230^\circ \text{K}$ вследствие увеличения населенности верхнего уровня терма ${}^4F_{7/2}$ и.п. переключается на линию А (переход 11507 cm^{-1} ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 2110 cm^{-1}), которая с повышением T начинает перекрываться с линией, соответствующей переходу 11423 cm^{-1} ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 2025 cm^{-1} (линия А'). До $T \leq 400^\circ \text{K}$ их перекрытие неполное и экспериментальная кривая $E_n(T)$ занимает промежуточное положение между теоретическими кривыми 3 и 4. В интервале $T = 400\text{--}700^\circ \text{K}$ зависимость $E_n(T)$ хорошо описывается (1) в предположении полного резонанса этих линий и при $\eta A_4^2/A_3^2 = 5$. Данные по $\Delta\nu_{\text{люм}}(T)$, использованные при расчете, для $T < 600^\circ \text{K}$ брались из (2) **, для больших T — находились из наших измерений по $\Delta\nu_{\text{г}}$. Поскольку данные по $\Delta\nu_{\text{люм}}(T)$ отсутствуют, полагалось, что $\Delta\nu_{\text{люм}}^{\text{А}} = \Delta\nu_{\text{люм}}^{\text{Б}}(T)$, где $\Delta\nu_{\text{люм}}^{\text{Б}}(T)$ для $T < 400^\circ \text{K}$ также брались из (2), а для $T > 500^\circ \text{K}$ — получалась экстраполяцией зависимости $\Delta\nu(T)$, взятой из (3).

3. Полезные сведения о фоновых состояниях кристалла могут дать исследования электронно-колебательной структуры его оптических линий. К сожалению, в спектрах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{Nd}^{3+}$ она проявляется слабо. В связи с этим особое значение приобретает анализ температурного смещения линий, также позволяющий выявлять некоторые параметры спектра активно взаимодействующих фононов (1, 3). Этот спектр описывается некоторой эффективной температурой Дебая T_D , которая может быть значительно меньше характеристической температуры θ_D , учитывающей вклад всего колебательного спектра кристалла. Температурное смещение некото-

* Здесь и далее положение уровней термов ${}^4F_{7/2}$ и ${}^4I_{11/2}$ указано для $T = 300^\circ \text{K}$.

** В (2) не отмечается, проводилось ли разделение на составляющие сложной линии люминесценции, связанной с линией генерации А при построении зависимости $\Delta\nu_{\text{люм}}(T)$.

рых линий люминесценции ионов Nd^{3+} в $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ исследовалось в ^(2, 3), где для T_D были получены значения соответственно 695 и 600° К. Авторы этих работ могли провести анализ только до $T = 500$ ⁽³⁾ и 600° К ⁽²⁾. Опыты по и.и., позволяющие проследить смещение линий генерации до более высоких T , дают возможность получать более точные сведения о T_D .

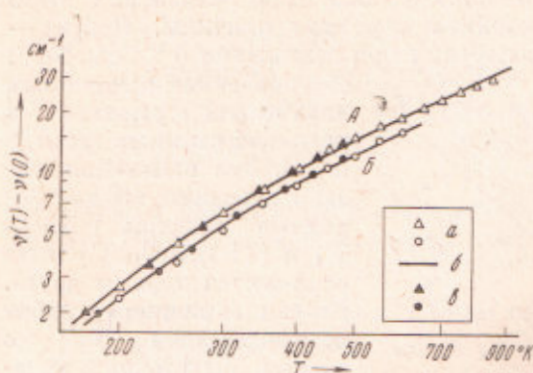


Рис. 2

Рис. 2. Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей температурного смещения линий генерации А и В. а — экспериментальные данные, б — теоретические, в — данные работы ⁽³⁾

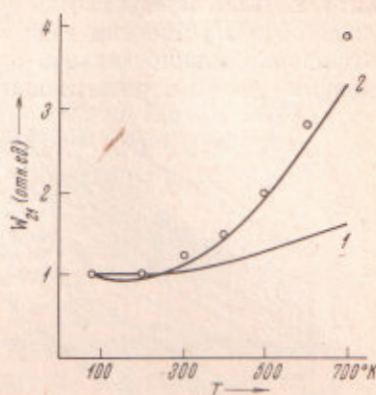


Рис. 3

Рис. 3. Теоретические и экспериментальные зависимости $w_{21}(T)$, кривые 1 и 2 рассчитаны соответственно для двух- и трехфононных процессов релаксации

Нами было измерено смещение линий генерации А и В (рис. 2). Теоретические кривые рассчитаны по формуле

$$\nu(T) - \nu(0) = \alpha \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{\exp x - 1} dx.$$

Здесь константы имеют следующие значения: для линии А $\alpha = -86$ и В $\alpha = -74 \text{ см}^{-1}$ при $T_D = 600^\circ \text{ К}$.

4. Еще одним проявлением э.ф.в. является температурное изменение вероятностей безызлучательной релаксации. Для ионов Nd^{3+} большой интерес представляет определение абсолютного значения величины w_{21} для канала ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ее зависимости от T .

В нашей работе для этой цели была применена методика, описанная в ⁽⁴⁾, использующая исследование эффекта насыщения E_r , который наблюдается при $n' > 30$, и обнаруженного явления увеличения E_r с T при больших n' . Источником экспериментальной информации служило семейство зависимостей $E_r(n')$, полученных при различных T . Проведенный анализ позволил нам предположить, что насыщение E_r связано с малостью величины w_{21} , а ее увеличение — с возрастанием w_{21} при повышении T .

В принятой модели зависимость $w_{21}(T)$ определяется следующим выражением ⁽⁴⁾

$$w_{21} = (E_r^{\text{нас}} / N h \nu_r \kappa t_r) [1 + (b_3^{\Sigma} / b_2^{\Sigma})] + (1 / \tau_{\text{люм}}) (b_3^{\Sigma} / b_2^{\Sigma}), \quad (2)$$

где κ — отношение выходных потерь к суммарным, t_r — длительность и.и., $\tau_{\text{люм}}$ — время жизни относительно переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2-13/2}$, $h \nu_r$ — энергия фотонов на λ_r ; $E_r^{\text{нас}}$ — значение E_r при насыщении. Эта зависимость интерпретировалась в рамках упрощенной картины безызлучательного распада ⁽⁵⁾, согласно которой релаксационный переход происходит путем излучения k одинаковых фононов с такой энергией $h \nu$, что $h \nu \cdot k = \Delta E$, где ΔE — энергия перехода, равная в нашем случае $\sim 1150 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 3 показаны теоретические кривые для $k=2$ и 3. Сравнение с опытом, как видно, говорит в пользу второй кривой и указывает на то, что энергия «эффективных» фононов лежит около 400 см^{-1} . Соответствующая этой энергии величина T оказывается очень близкой к T_D , определенной по смещению линий. Отметим, что по данным и.-к. поглощения фононный спектр $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ простирается до $\sim 830 \text{ см}^{-1}$ ⁽⁶⁾, т. е. значительно дальше оцененной нами энергии «эффективного» фонона. Для объяснения этого расхождения можно назвать по крайней мере две причины. Первая — изменение частоты решеточных колебаний при замещении Y^{3+} на Nd^{3+} ,

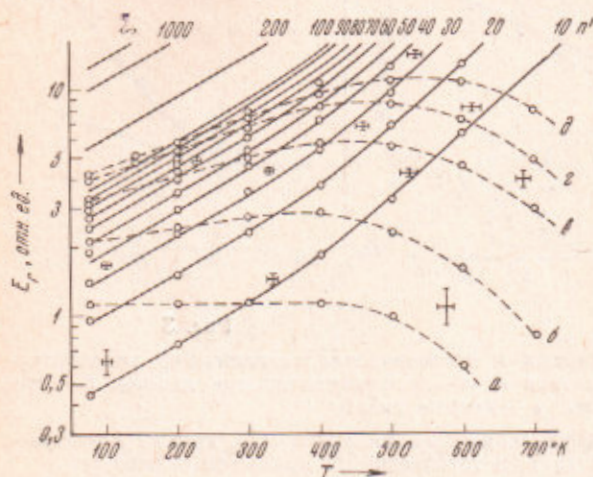


Рис. 4. Зависимости $E_T(T)$ при различных P_0 (сплошные линии) и $P_{\text{воз}}$. $a-35$, $b-75$, $c-150$, $d-220$, $e-300$ квт (штриховые линии)

решетки должна быть в $f^{1/2}$ раза меньше θ_D . Для Nd^{3+} $f=0,15$ и $T_D=635^\circ \text{K}$, что неплохо согласуется со значением $T_D=600^\circ \text{K}$. Для Cr^{3+} , замещающих Al^{3+} $f=0,1$ и $T_D=575^\circ \text{K}$, экспериментальное значение $T_D=560^\circ \text{K}$ ⁽⁸⁾.

Получение абсолютной величины w_{21} описанным выше способом затруднено из-за отсутствия точных значений ряда величин, входящих в формулу (2). По нашим данным, значение $w_{12}(0)$ лежит в интервале $7 \cdot 10^{(4 \pm 1)} \text{ сек}^{-1}$.

5. Температурное увеличение E_T приводит к тому, что для каждого значения мощности возбуждения ($P_{\text{воз}}$) существует некоторая оптимальная температура ($T_{\text{оп}}$). В случае $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Nd}^{3+}$ для $P_{\text{воз}} \cong 300$ квт $T_{\text{оп}} \cong 550^\circ \text{K}$ **, к.п.д. для $T_{\text{оп}}$ на $\sim 30\%$ выше к.п.д. для 300°K .

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. E. McCumber, M. D. Sturge, J. Appl. Phys., 34, 1682 (1962). ² В. А. Сычугов, Г. П. Шипуло, ФТТ, 10, 2821 (1968). ³ T. Kushida, Phys. Rev., 185, 500 (1969). ⁴ Д. Н. Вылегжанин, А. А. Каминский, Письма ЖЭТФ, 11, 569 (1970). ⁵ L. A. Riseberg, H. W. Moos, Phys. Rev., 174, 429 (1969). ⁶ G. A. Slack, D. W. Oliver et al., Phys. Rev., 177, 1308 (1969). ⁷ N. T. McDevitt, J. Opt. Soc. Am., 59, 1240 (1969). ⁸ G. Burns, E. A. Geiss et al., Phys. Rev., 139, A 1687 (1965).

* Авторы ⁽⁶⁾ пришли к выводу, что высокочастотная часть $h\nu > 620 \text{ см}^{-1}$ фононного спектра $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ принадлежит комплексу $(\text{AlO}_4)^{5-}$. В работе ⁽⁷⁾ некоторые линии этой части спектра приписаны ионам O^{2-} , окружающим Y^{3+} .

** Аналогичные исследования ОКГ на основе кристаллов $\text{LaF}_3-\text{Nd}^{3+}$ выявили $T_{\text{оп}}$ для $P_{\text{воз}} \cong 300$ квт, которая оказалась равной $\sim 380^\circ \text{K}$.