

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ
БЕСФОНОННЫХ $f - f$ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ
(Ст. Y_{1-x})₃Al₅O₁₂

Ш. Джорджеску, В. И. Жеков, Т. М. Мурина, М. Н. Попова,
А. М. Прохоров, М. И. Студеникин

УДК 535.34

Исследуются зависимости сил осцилляторов бесфоновых $f - f$ переходов в кристаллах иттрий-алюминиевого граната с эрбием. Обнаружено, что силы осцилляторов некоторых переходов возрастают более чем в 4 раза в температурном интервале 2-300 К. Обсуждаются механизмы, которые могут быть ответственны за это явление.

В работах /1,2/ было показано, что зависимость от температуры интенсивности бесфоновой линии (БФЛ), соответствующей оптическим переходам в примесном центре кристалла, определяется фононным крылом (ФК) около этой линии при нулевой температуре. Исследуя температурную зависимость БФЛ, можно получить сведения о природе ФК.

Если ФК при $T = 0$ обусловлено взаимным сдвигом адиабатических потенциалов электронных уровней, между которыми наблюдается переход, то с повышением температуры происходит перекачка интенсивности из БФЛ в крыло, при неизменном суммарном ин-

тетраде БМЛ + ФК, причем падение интенсивности БМЛ однозначно вычисляется по однофононной части ФК при $T = 0 / I$. ФК может появиться и из-за приращивания к электронным волновым функциям уровней, участвующих в оптическом переходе, волновых функций других уровней за счет электрон-фононного взаимодействия. В этом случае электронные волновые функции, а следовательно, и электронные матричные элементы, зависят от координат ядер (нарушение принципа Франка-Кондона), появляется ненулевая вероятность переходов с участием фононов даже при нулевом сдвиге адиабатических потенциалов. В предельном случае нулевого сдвига интенсивность БМЛ не падает, а может даже возрастать за счет квадратичного электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ); это возрастание можно вычислить по двухфононной части ФК.

Нами было предпринято исследование температурных зависимостей интегральных интенсивностей БМЛ в кристаллах иттрий-алюминиевого граната с примесью эрбия ($Y_3Al_5O_{12} - Er^{3+}$) с целью получить сведения о природе ФК. БМЛ в этих кристаллах сопровождается слабыми фононными крыльями /3/ и отчетливо видны даже при температурах выше комнатной.

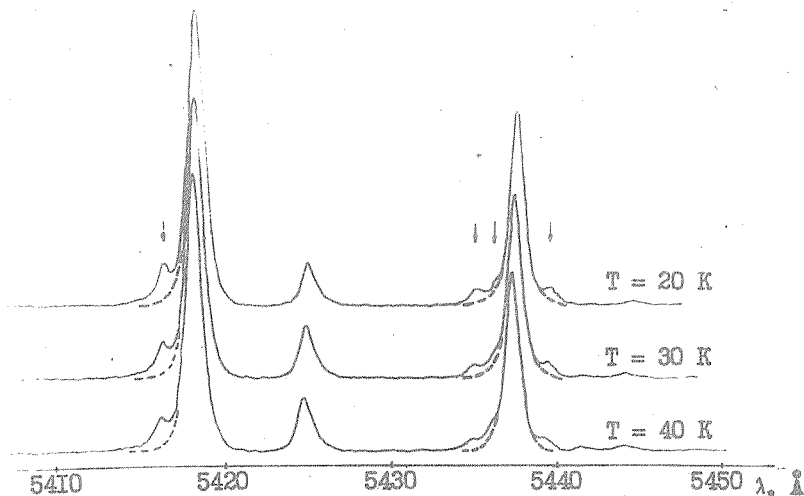
Методика эксперимента. В работе использовались образцы монокристаллов $Y_3Al_5O_{12} - Er^{3+}$ различной толщины. Концентрация эрбия определялась методом рентген-люминесцентного анализа и составляла 2,4 и 5,0 $\times 10^{20}$ см⁻³.

Измерение спектров поглощения и люминесценции кристаллов проводилось на приборах МДР-2, СДЛ-1, Сагу-17 с разрешением 1-10 см⁻¹ при температурах 2 - 450 К. Измерения на СДЛ-1 и МДР-2 проводились для образцов, погруженных в кристат в жидкий азот (77 К) или жидкий гелий с откачкой паров (2 К), а также находящийся в печи с температурой, регулируемой в интервале 300 - 550 К. В этом случае температура определялась с помощью хромель-копелевой термопары.

На установке Сагу-17 были получены спектры в области температур 6 - 285 К для образцов, крепившихся к хладопроводу кристата с регулируемой температурой. Точность определения температуры хладопровода и стабильность $\pm 0,1$ К. Температура кристалла может отличаться, по оценкам, на 1-2 К, из-за недостаточности хорошего теплового контакта с держателем, нагревания образца излучением.

При измерении спектров поглощения источником света служила лампочка накаливания. Люминесценция возбуждалась с помощью аргонового лазера ЛГ-106М ($\lambda = 4880 \text{ \AA}$).

По измеренным спектрам находились площади под БЭЛ — $\int k(\lambda)d\lambda$ и $\int J(\lambda)d\lambda$ ($k(\lambda)$ — коэффициент поглощения в см^{-1} , $J(\lambda)$ — интенсивность люминесценции в произвольных единицах). При $T = 300 \text{ K}$ в спектрах становится заметным фон от переходов с участием фононов. Этот фон исключался при нахождении интегралов по БЭЛ. Как показали наши исследования, контуры БЭЛ близки к гауссовым при низких температурах и к лоренцевым — при высоких, представляя в общем случае профиль Фойгта. При $T > 300 \text{ K}$ ошибка в измерении интеграла по линии может достигать 30% из-за неправильного исключения фона и неучета далекой части лоренцева крыла линии. На рис. 1, для примера, приведены спектры поглощения при различных температурах для перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$.



Р и с. 1. Спектры поглощения при различных температурах для перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ в YAG-Er^{3+} . Толщина кристалла 0,3 см, концентрация эрбия 1,5%. Кроме основных линий, наблюдаются спутники, которые в работе /5/ отождествляются с переходами в ионе Er^{3+} , во второй координационной сфере которого алюминий замещен иттрием

Найденные значения интегрального поглощения в БЭЛ использовались для расчета сил осцилляторов переходов

$$r_{ij} = n \left(\frac{E_0}{E_{\text{eff}}} \right)^2 \frac{\pi c^2}{\lambda^2 N_1} \int K(\lambda) d\lambda, \quad (I)$$

где n - показатель преломления, $N_1 = \frac{N \cdot \exp(-E_1/kT)}{\sum_1 \exp(-E_i/kT)}$ - число примесных ионов в см³ на начальном уровне перехода (N - полное число примесных ионов, E_1 - энергия начального электронного уровня по отношению к основному). Использовалось приближенное равенство

$$n(E_0/E_{\text{eff}})^2 = 9n/(n^2 + 2)^2.$$

Было найдено, что для любых двух линий одного мультиплета, которые присутствуют как в поглощении, так и в люминесценции, отношения интегрального поглощения и интегральной люминесценции, с учетом населенностей начальных уровней, совпадают с хорошей точностью. Этот факт подтверждает правильность использования в формуле (I) равновесного бальмановского значения для населенности начального уровня. Для переходов с уровней, не заселенных при низких температурах, величина $\int K(\lambda) d\lambda$ находилась пересчетом из $\int J(\lambda) d\lambda$ с привязкой к линии, присутствующей как в люминесценции, так и в поглощении.

Результаты и обсуждение. Нами было исследовано температурное поведение сил осцилляторов около 30 бесфоновых переходов с уровней нижнего мультиплета $^4I_{15/2}$ на уровни мультиплетов $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$. Некоторые результаты приведены в табл. I. В подавляющем большинстве случаев сила осциллятора практически не меняется в температурном интервале 2 - 550 К, слабо падает или слабо растет (на 20%). Такое поведение линий можно объяснить электрон-фононным взаимодействием при малом сдвиге адиабатических потенциалов. Однако для некоторых линий наблюдается сильный рост силы осциллятора при повышении температур. Для примера на рис. 2 показано тем-

пературное поведение линий ${}^4I_{15/2} - {}^4S_{3/2}$. Обсудим возможные причины наблюдаемого сильного роста силы осциллятора с температурой.

Таблица I.

Силы осцилляторов ($f \cdot 10^8$) для некоторых бесфононовых $f - f$ переходов в кристаллах $YAG:Er^{3+}$. Волновые числа приведены для 77 К, точность измерения $\pm 15\%$.

k, cm^{-1}	Т, К		
	2	77	300
6833	—	17,1	32,8
6599	—	12,0	19,0
12303	0,8	1,8	2,8
12527	0,3	0,4	0,4
12577	0,4	0,4	0,4
12719	4,9	5,2	4,7
12765	1,5	1,6	1,4
18439	3,3	3,0	3,4
18318	4,7	3,8	3,4
17824	—	21,8	22,6

I. Прежде всего, возникает вопрос, действительно ли мы наблюдаем БЛ? Сильный рост силы осциллятора при повышении температуры характерен для запрещенных в статистической решетке оптических переходов, когда запрет снимается колебаниями /4/. При повышении температуры в длинноволновую часть такой оптической полосы начинают давать вклад переходы с аннигиляцией фононов. В нашем случае в области температур, где сила осциллятора

возрастает вдвое, ширина линий не меняется и составляет 5 см^{-1} , положения максимумов линий поглощения и люминесценции совпадают с точностью $\pm 2 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, пришлось бы предположить, что эффективно лишь взаимодействие с очень низкочастотными фононами $\sim 2,5 \text{ см}^{-1}$. В кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ протяженность акустической области фононного спектра составляет $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, и в области $\sim 2,5 \text{ см}^{-1}$ фононная плотность мала. Маловероятно и существование столь низкочастотного резонансного колебания.

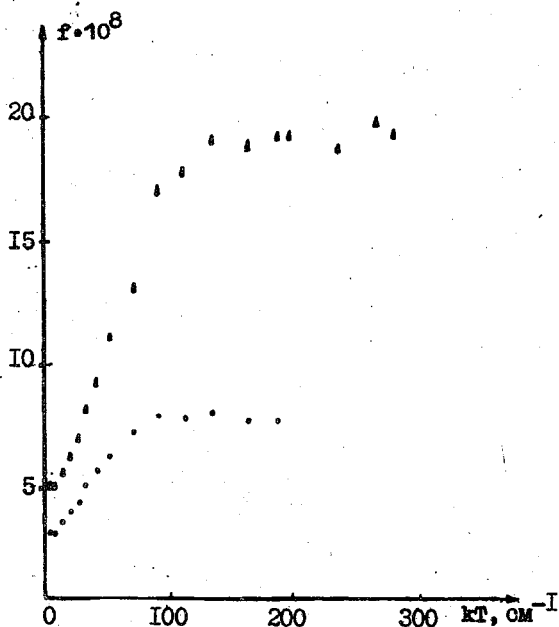
2. Рост интенсивности БЛ с повышением температуры может, в принципе, быть обусловлен квадратичным ЭФВ /4/. При учете квадратичного по нормальным колебательным координатам Q_x члена в операторе ЭФВ зависимость силы осциллятора БЛ от температуры дается выражением

$$f(T)/f(T=0) = \exp\left(-2\sum_x p_x \bar{n}_x\right) \left[1 + \sum_x d_{2x} \bar{n}_x / (d_0 + d_2/2)\right],$$

$$\text{где } d_2 = \sum_x d_{2x}; d_0 = M_{11}; d_{2x} = \frac{\hbar}{\omega_x} \sum_{n \neq 1, 2} \left(\frac{M_{1n} W_{xx}^{n1}}{\Delta_{1n}} + \frac{W_{xx}^{n1} M_{n1}}{\Delta_{n1}} \right),$$

M_{ni} - матричный элемент оператора ЭФВ, W_{xx}^{n1} - матричный элемент оператора квадратичного ЭФВ, $\Delta_{in} = E_i - E_n$ - разность энергий начального i и промежуточного n уровней, \bar{n}_x - среднее число фононов в нормальной моде x с частотой ω_x ; p_x - безразмерные стоковсы потери, величина пропорциональная квадрату сдвига положения равновесия нормального колебания при фотопереходе. Оценка сверху для величины d_2 может быть получена как интеграл по области двухфононных колебательных спутников при $T=0$. Величину $\sum_x d_{2x} \bar{n}_x$ можно вычислить, пользуясь этой оценкой и исходя из эффективной фононной плотности, которая находится из спектра по ФК.

Мы выполнили подобные оценки и нашли, что с помощью формулы (I) не удастся описать наблюдаемую зависимость силы осциллятора БЛ от температуры: экспериментально наблюдаемое двухфононное ФК заведомо мало, чтобы объяснить столь сильный рост; по ФК видно, что наиболее низкочастотные фононы, эффективные в ЭФВ, имеют частоту $\omega = 100 \text{ см}^{-1}$, они не могут быть ответственны за рост $f(T)$ при $T < 140 \text{ K}$.



Р и с. 2. Зависимость силы осциллятора от температуры для двух переходов с основного уровня на две штарковские компоненты уровня ${}^4S_{3/2}$: ▲ - компонента 18461 см^{-1} ; ● - компонента 18397 см^{-1} (значения энергии указаны для 77 К)

3. Увеличение вероятности запрещенного перехода в Er^{3+} может быть вызвано статическим изменением симметрии ближайшего окружения этого иона при тепловом расширении кристалла. Ион Er^{3+} в решетке граната окружен восемью ионами кислорода, расположенными в вершинах параллелепипеда, точечная группа симметрии такого комплекса D_{4h} . Так как эта группа содержит инверсию, запрещенный по четности $f - f$ переход в свободном ионе остается запрещенным. И хотя группа D_2 локальной симметрии Er^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при учете более далеких соседей не содержит инверсии, можно предположить, что ион Er^{3+} наиболее сильно взаимодействует именно с ближайшей восьмеркой ионов кислоро-

да ^ж), и переход сильно запрещен. Снятие запрета может быть связано с искажением параллелепипедов эрбиево-кислородных центров из-за внутренних напряжений в кристалле при нагревании. Этот вопрос нуждается в проверке.

В заключение заметим, что, пока нет ясного понимания механизма роста силы осциллятора БФЛ с повышением температуры, затруднительно сделать выводы о природе ФК на основании исследования температурного поведения БФЛ.

Поступила в редакцию
23 июня 1982 г.

Л и т е р а т у р а

1. И. С. Осадько, УФН, 128, 31 (1979).
2. О. Н. Коротаев, М. Ю. Калитиевский, ЖЭТФ, 79, 439 (1980).
3. В. И. Жеков и др., Тезисы VII Всесоюзного Симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов, Ленинград, 1982 г.
4. К. К. Ребане, Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов, "Наука", М., 1968 г.
5. М. Х. Ашуров и др., Спектроскопия кристаллов, "Наука", Ленинград, 1978 г., с. 71.
6. J. A. Koningstein, J. E. Geusic, Phys. Rev., 136, N 3A, 726 (1964).
7. H. Hellwege, Phys. Kondens. Materie, 4, 397 (1966).

^ж) Подтверждением этому служат, в частности, расчеты по теории кристаллического поля /6,7/, которые показали, что схема уровней Er^{3+} в $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ отвечает скорее тетрагональной симметрии, чем ромбической.