

## Нелинейная теория многофононной релаксации возбужденных редкоземельных ионов в лазерных кристаллах

© К.К. Пухов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

E-mail: pukhov@Lst.gpi.ru

Обсуждается общая формула для вероятности многофононных безызлучательных переходов между  $J$ -мультиплетами  $4f^N$ -состояний трехвалентных редкоземельных ионов в кристалле, полученная в рамках нелинейного механизма. Дана конструктивная процедура вычисления выражений, входящих в формулу. Особое внимание уделено вычислению спектральной плотности  $J^{(p)}(\Omega)$ , представляющей собой Фурье-образ на частоте перехода от  $p$ -й степени корреляционной функции  $K(t)$  смещений ионов решетки. Предложена аппроксимация для спектральной плотности  $J^{(p)}(\Omega)$ , основанная на центральной предельной теореме вероятностей. Проведено сопоставление теоретических и экспериментальных значений скоростей многофононных безызлучательных переходов.

Автор благодарит CRDF (проект № RUP2-1517-MO-06) за финансовую поддержку.

PACS: 32.70.Cs, 31.70.Hq, 71.70.Ch, 42.70.Hj

### 1. Введение

В теории процессов многофононной релаксации (МФР) энергии электронного возбуждения существует несколько подходов [1–5]. Два основных механизма МФР были предложены еще Френкелем [1,2]. Это линейный и нелинейный механизмы МФР. Френкель впервые указал, что линейные по смещениям  $u$  ядер решетчатые члены электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) могут вызывать процессы МФР, если равновесные положения ядер сдвигаются при электронном безызлучательном переходе (линейный, или сдвиговый, механизм МФР). Он же отметил, что члены ЭФВ, содержащие  $p$ -е степени смещений  $u$ , генерируют  $p$ -фононный процесс релаксации даже в отсутствие сдвига (нелинейный механизм МФР). (И в том и в другом случае предполагается гармоничность колебаний решетки и используется теория возмущения первого порядка).

Первый подход был развит в работах [6–11] и получил широкое распространение (см. [12–17]). В одночастотной ( $\omega_0$ ) модели кристаллических колебаний вероятность  $p$ -фононного безызлучательного перехода при температуре  $T = 0$  в рамках линейного механизма может быть записана как [4]

$$W_{\text{lin}} = W^{(1)} S^{p-1} / (p-1)!, \quad (1)$$

где  $S$  — параметр Хуанга–Рис, характеризующий силу электрон-фононной связи, а  $W^{(1)}$  — величина порядка вероятности однофононного перехода между электронными уровнями с расщеплением  $\hbar\omega_0$  ( $W^{(1)}$  порядка  $10^9 - 10^{12} \text{ s}^{-1}$  для оптических центров). Нелинейный механизм в противоположность линейному долгое время не исследовался ввиду математических трудностей

(также указанных Френкелем), возникающих при расчете скорости МФР. Исключение составили расчеты двухфононных (рамановских) процессов по механизму Кронига–Ван Флека [18] в теории электронной и ядерной спин-решеточной релаксации. В этом случае, однако, нет необходимости принимать во внимание линейный механизм, так как сдвиг равновесных положений ядер при спиновых переходах пренебрежимо мал, а при переходе между крамеровско-сопряженными состояниями сдвиг (а вместе с ним и параметр  $S$ ) равен в точности нулю. Интерес к нелинейному механизму возник в начале 70-х годов прошлого века, когда кристаллы, активированные трехвалентными редкоземельными (РЗ) ионами, начали широко применяться как активные лазерные элементы. Особенностью РЗ-ионов является сильное экранирование  $4f^N$ -оболочки внешними  $5s$ - и  $5p$ -оболочками. По этой причине электрон-фононная связь в РЗ-ионах ослаблена, и параметр  $S$  намного меньше единицы. Так, по расчетам Малкина [19]  $S = 0.0028$  для  $\text{Er}^{3+}$  (переход  ${}^4F_{5/2} - {}^4F_{7/2}$ ) и  $S = (2.6 - 4.3) \cdot 10^{-4}$  для  $\text{Nd}^{3+}$  (переход  ${}^2H_{11/2} - {}^4G_{5/2}$ ) в кристалле  $\text{LiYF}_4$ . Первые оценки скоростей МФР в РЗ-ионах в рамках нелинейного механизма, сделанные Хагстоном и Лоузером [20,21], указывали на его доминирующую роль. Ввиду указанных выше математических трудностей авторы работ [20,21] ограничились оценочными формулами, которые, однако, показывали, что не только кулоновское, но и некулоновское орбитально-решеточное взаимодействие нужно принимать во внимание при анализе скоростей МФР в РЗ-ионах. Математические проблемы были решены в работах [22,23] применением Фурье-преобразования к гамильтониану ЭФВ (для кулоновского взаимодействия в [22], для некулоновского в [23]).

## 2. Общее выражение для вероятности безызлучательных переходов и гамильтониан орбитально-решеточного взаимодействия

Гамильтониан оптического центра в кристалле имеет вид

$$H = H_e + H_L + H_{eL}, \quad (2)$$

где  $H_e$  — гамильтониан оптических  $4f$ -электронов свободного иона,  $H_L$  — гамильтониан решетки, а  $H_{eL}$  — гамильтониан взаимодействия оптических  $4f$ -электронов с решеткой.

В рамках схемы статической связи (подробнее см. в [3]) и в первом порядке теории возмущений выражение для скорости безызлучательного перехода из состояния  $\alpha$  с энергией  $E_\alpha$  в состояние  $\alpha'$  с энергией  $E_{\alpha'}$  может быть записано в виде [3,4]

$$W_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\Omega_{\alpha\alpha'}t) \langle H'_{\alpha\alpha'}(t) A(t) H'_{\alpha'\alpha} \rangle dt, \quad (3)$$

где

$$A(t) = \exp[iH_L(\alpha)t/\hbar] \exp[-iH_L(\alpha')t/\hbar], \quad (4)$$

$$H'_{\alpha\alpha'}(t) = \exp[iH_L(\alpha)t/\hbar] H'_{\alpha\alpha'} \exp[-iH_L(\alpha)t/\hbar], \quad (5)$$

$$\Omega_{\alpha\alpha'} = (E_\alpha - E_{\alpha'})/\hbar, \quad H'_{\alpha\alpha'} = (\alpha|H'|\alpha'), \quad (6)$$

$$H' = H_{eL} - \langle H_{eL} \rangle, \quad (7)$$

а символ  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по тепловым колебаниям ионов решетки в начальном электронном состоянии  $\alpha$ . В уравнениях (3)–(7)  $\alpha$  и  $E_\alpha$  — соответственно собственные функции и собственные значения электронного гамильтониана  $H_e + \langle H_{eL} \rangle$ , а  $H_L(\alpha)$  является гамильтонианом решеточных гармонических колебаний в состоянии  $\alpha$ . Приведенные выше рассуждения о механизмах легко проследить по выражению (3) для  $W_{\alpha\alpha'}$ . Действительно, если в гамильтониане возмущения  $H'$  ограничиться линейными членами относительно смещений  $u$ , то многофононный переход возможен только в случае изменения состояния решетки при электронном переходе  $\alpha \rightarrow \alpha'$  (линейный механизм МФР). А в пределе сверхслабой электрон-фононной связи ( $S \rightarrow 0$ ), когда состояние решетки не меняется при электронном переходе  $\alpha \rightarrow \alpha'$ , т.е.  $H_L(\alpha) = H_L(\alpha')$  и, следовательно,  $A(t) = 1$ , выражение (3) принимает стандартный вид

$$W_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\Omega_{\alpha\alpha'}t) \langle H'_{\alpha\alpha'}(t) H'_{\alpha'\alpha} \rangle dt. \quad (8)$$

В этом случае первый неисчезающий вклад в  $p$ -фононный переход возможен, только если разложение возмущения  $H'$  по смещениям  $u$  содержит члены не ниже

$p$ -й степени (нелинейный механизм). Для конкретизации выражения (8) необходимо задать вид орбитально-решеточного взаимодействия  $H_{eL}$ . Для этой цели воспользуемся теорией кристаллического поля, принятой в физике кристаллов, активированных РЗ-ионами (см., например, [18]). В теории кристаллического поля взаимодействие  $H_{eL}$  задается в виде

$$H_{eL} = \sum_{k,m} \sum_j B_k^m(\mathbf{r}_j) \sum_a Y_{km}(\xi_a) \quad (k = 2, 4, 6). \quad (9)$$

Здесь  $\xi_a$  — мгновенный радиус-вектор  $a$ -го  $4f$ -электрона относительно ядра РЗ-иона;  $\mathbf{r}_j = \mathbf{R}_j + \mathbf{u}_j$  — мгновенный радиус-вектор  $j$ -го лиганда относительно ядра РЗ-иона, а  $\mathbf{R}_j$  есть равновесный радиус-вектор.

Для решения проблемы МФР необходимо задать явный вид зависимости параметров кристаллического поля от  $\mathbf{r}_j$ . Для этого воспользуемся моделью „обменных зарядов“, разработанной Малкиным [24]. В модели Малкина кристаллическое поле определяется выражением

$$H_{eL} = H^{PC} + H^{EC}, \quad (10)$$

где  $H^{PC}$  — гамильтониан кулоновского взаимодействия  $4f$ -электронов с лигандами, рассматриваемых как точечные заряды (поле точечных зарядов),

$$H^{PC} = \sum_{k,m} \sum_j a_k(\mathbf{r}_j) Y_{km}^*(\mathbf{r}_j) \sum_a Y_{km}(\xi_a) \quad (k = 2, 4, 6). \quad (11)$$

В уравнении (11)  $Y_{km}(\mathbf{r}) = Y_{km}(\vartheta, \varphi)$  — сферическая функция, а

$$a_k(r_j) = \frac{4\pi e q_j}{(2k+1)} \frac{\bar{\xi}^k}{r_j^{k+1}}, \quad (12)$$

где  $e$  — заряд электрона ( $e = -|e|$ ),  $q_j$  — эффективный заряд  $j$ -го лиганда,  $\bar{\xi}^k$  — среднее значение  $k$ -й степени радиуса  $\xi$   $4f$ -электрона.

Некулоновское взаимодействие  $H^{EC}$  (поле „обменных зарядов“) задается в том же виде, что и в (11),

$$H^{EC} = \sum_{k,m} \sum_j b_k(\mathbf{r}_j) Y_{km}^*(\mathbf{r}_j) \sum_a Y_{km}(\xi_a) \quad (k = 2, 4, 6). \quad (13)$$

Однако параметры в уравнении (13) имеют вид

$$b_k(r) = \sum_v b_{kv}(r) = 8\pi e^2 (G_s |S_s|^2 + G_\sigma |S_\sigma|^2 + \gamma_k G_\pi |S_\pi|^2) / 7r, \quad (14)$$

где  $\gamma_k = 2 - k(k+1)/12$ ,  $S_v = S_v^0 \exp(-\alpha_v r)$  — интегралы перекрытия волновых функций  $4f$ -электронов с волновыми функциями внешних электронных оболочек лигандов. Для практически важных случаев (лиганды — ионы кислорода, фтора, серы) это  $p\sigma$ -,  $p\pi$ - и  $s$ -орбитали лигандов. Безразмерные параметры  $G_v$  находятся подгонкой расчетных значений штарковских расщеплений к измеренным значениям расщеплений.

Следует особо подчеркнуть, что некулоновская часть орбитально-решеточного взаимодействия  $H_{eL}$  зависит от  $r$  экспоненциально ( $b_{kv} \sim \exp(-2\alpha_v r)/r$ ), в то время как кулоновская часть имеет степенную зависимость от  $r$  ( $a_k \sim r^{-(k+1)}$ ).

### 3. Выражение для вероятности безызлучательного перехода в нелинейной теории многофононной релаксации

В рамках нелинейной теории МФР выражение для вероятности  $W_{J \rightarrow J'}(p)$   $p$ -фононного перехода между  $J$ -мультиплетами  $4f^N$ -состояний может быть записано в виде [3,4,22,23]

$$W_{J \rightarrow J'}(p) = \sum_{k=2,4,6} \omega_1^2(k, p) (LSJ \parallel U^{(k)} \parallel L'S'J')^2 J^{(p)}(\Omega_{JJ'}). \quad (15)$$

Здесь  $\omega_1^2(k, p)$  зависит от параметров статического кристаллического поля (явное выражение дано в Приложении);  $(LSJ \parallel U^{(k)} \parallel L'S'J')$  — редуцированный матричный элемент единичного тензорного оператора  $U^{(k)}$  ранга  $k$ ; частота перехода  $\Omega_{JJ'} = E_{JJ'}/\hbar$ , где  $E_{JJ'}$  — величина энергетического зазора между нижним штарковским уровнем  $J$ -мультиплета и верхним штарковским уровнем  $J'$ -мультиплета. Спектральная плотность  $J^{(p)}(\Omega)$  равна

$$J^{(p)}(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\Omega t} [K(t)]^p dt, \quad (16)$$

где  $K(t)$  — корреляционная функция смещений ионов решетки

$$K(t) = \langle \mathbf{u}(t) \mathbf{u} \rangle / 3R. \quad (17)$$

В уравнении (17)  $R$  — равновесное расстояние между РЗ-ионом и ближайшим лигандом;  $\mathbf{u} = \mathbf{u}_L - \mathbf{u}_{RE}$ , где  $\mathbf{u}_L$  и  $\mathbf{u}_{RE}$  — смещения лиганда и РЗ-иона соответственно. Следует отметить, что коррелятор  $K(t)$  зависит только от характеристик фононной подсистемы. Обратим также внимание на то, что форма записи (15) для вероятности безызлучательного перехода  $W_{J \rightarrow J'}(p)$  аналогична записи известного выражения Джадда–Офелта для вероятности электродипольного излучательного перехода  $J \rightarrow J'$ . Это является следствием того, что при выводе (15) в [22,23] использовалась та же процедура усреднения по штарковским состояниям  $J$ - и  $J'$ -мультиплетов, что и в теории Джадда–Офелта. Кроме того, здесь для простоты мы ограничились приближением аддитивных и равных вкладов лигандов в процесс МФР. Выражения, полученные вне указанных приближений, даны в [25] (для модели точечных зарядов) и в [23] (для модели „обменных зарядов“). Полная вероятность перехода  $W_{J \rightarrow J'}$  между  $J$ - и  $J'$ -мультиплетами будет, очевидно, равна

$$W_{J \rightarrow J'} = \sum_p W_{J \rightarrow J'}(p). \quad (18)$$

Как видно из формулы (15) и формул для  $\omega_1^2(k, p)$ , приведенных в Приложении, для вычисления  $W_{J \rightarrow J'}$  нужно иметь пять групп данных: 1) кристаллографические данные ( $R$ , координационное число  $Z$ ); 2) параметры статического кулоновского поля  $a_k^0 = a_k(r=R)$ ; 3) параметры статического некулоновского поля  $b_{kv}^0 = b_{kv}(r=R)$ , для вычисления которых необходимо знать в свою очередь параметры  $S_v^0$ ,  $\alpha_v$  и  $G_v$ ; 4) приведенные матричные элементы  $(LSJ \parallel U^{(k)} \parallel L'S'J')$ ; 5) спектральные плотности  $J^{(p)}(\Omega_{JJ'})$ .

Кристаллографические данные для большинства лазерных кристаллов доступны. Параметры  $a_k^0$  легко вычисляются (необходимые для этого величины  $\xi^k$  приведены в [18,26,27]). Параметры  $S_v^0$ ,  $\alpha_v$  находятся по зависимости от  $r$  интегралов перекрытия  $S_v(r)$  (необходимые для вычисления интегралов перекрытия слэйтеровские параметры хартри-фоковских радиальных волновых функций для РЗ-ионов приведены в [26,27]), а для ряда отрицательных ионов даны, например, в [28,29]. Параметры  $G_v$  находятся, как уже отмечалось выше, подгонкой расчетных значений штарковских расщеплений к измеренным значениям. Матричные элементы  $(LSJ \parallel U^{(k)} \parallel L'S'J')$  табулированы в [30]. Наибольшие трудности возникают при вычислении спектральных плотностей  $J^{(p)}(\Omega)$ . Прямое вычисление спектральных плотностей от решеточных корреляционных функций является трудоемкой процедурой, требующей знания частот  $\omega(k, s)$  и векторов поляризации  $\mathbf{e}_j(\mathbf{k}, s)$  мод  $(\mathbf{k}, s)$  колебаний кристалла. К настоящему времени в рамках нелинейной теории МФР проведены расчеты функций  $J^{(p)}(\Omega)$  только для кристаллов  $\text{YLiF}_4$  и  $\text{CsCdBr}_3$  (вплоть до значений  $p=5$ ) [19,31]. Именно вследствие этого популярна одночастотная модель колебаний кристалла (модель „эффективного фонона“) при анализе процессов МФР. В этой модели

$$J^{(p)}(\Omega_{JJ'}) = 2\pi [2\eta]^p [\bar{n} + 1]^p / \omega_{\max}, \quad (19)$$

где  $\bar{n} = 1/[\exp(\hbar\omega_{\text{eff}}/kT) - 1]$ ,  $\omega_{\max}$  — максимальная частота колебаний кристалла. Фононный фактор

$$\eta = K(0)/2 = \langle \mathbf{u}^2 \rangle / 6R^2 = \langle (\mathbf{u}_L - \mathbf{u}_{RE})^2 \rangle / 6R^2 \quad (20)$$

есть параметр нелинейной теории МФР [3,4,22,23,25,32–35]. Частоту  $\omega_{\text{eff}}$  „эффективного фонона“ определяют либо по температурной зависимости скорости МФР и соотношению  $\Omega_{JJ'} = p_{\text{eff}}\omega_{\text{eff}}$ , либо отождествляют с  $\omega_{\max}$ . Таким образом, в модели „эффективного фонона“ скорость МФР определяется выражением

$$W_{J \rightarrow J'}(p) = 2^{p+1} \pi \sum_{k=2,4,6} \omega_1^2(k, p) \times (LSJ \parallel U^{(k)} \parallel L'S'J')^2 \eta^p [\bar{n} + 1]^p / \omega_{\max}. \quad (21)$$

Фононный фактор  $\eta$  может быть грубо оценен как

$$\eta_{\text{est}} = [\langle \mathbf{u}_{\text{cat}}^2 \rangle + \langle \mathbf{u}_{\text{an}}^2 \rangle] / 6R^2 \approx \hbar / (4M\omega_{\text{max}}R^2), \quad (22)$$

где приведенная масса  $M = M_{\text{cat}}M_{\text{an}} / (M_{\text{cat}} + M_{\text{an}})$ ,  $M_{\text{an}}$  — масса ближайшего к РЗ-иону аниона,  $M_{\text{cat}}$  — масса катиона, замещаемого РЗ-ионом. Здесь и далее полагаем, что РЗ-ион в решетке колеблется с той же амплитудой, что и катион решетки, который он замещает. Поскольку, как правило, масса РЗ-иона превышает массу замещаемого им катиона решетки, это означает пренебрежение вкладом квазилокальных колебаний в скорость МФР. Оценка фононного фактора по формуле (22) дает значения  $\eta_{\text{est}}$  порядка  $10^{-3} - 10^{-4}$  для лазерных кристаллов. При всех своих недостатках одночастотная модель тем не менее может служить для оценки эффективности нелинейного механизма МФР. Определение фононного фактора  $\eta$  путем сравнения скоростей МФР, рассчитанных по формуле (21), с экспериментальными значениями дает для  $\eta$  значения в этом же диапазоне  $10^{-3} - 10^{-4}$  [3,4,25,32–35].

В действительности в процесс МФР могут вносить вклад все фононы, частоты которых удовлетворяют закону сохранения энергии:  $\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_p = \Omega_{JJ'}$ . Далее рассмотрим более реалистичную, чем модель „эффективного фонона“, многочастотную модель колебаний кристалла. В настоящее время имеются данные по плотностям фононных состояний (ПФС), построенные в результате анализа дисперсионных зависимостей, найденных в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов в кристаллах [36–39]. Мы воспользуемся данными о ПФС для вычисления спектральных плотностей  $J^{(p)}(\Omega)$ .

В приближении

$$K(t) = K(0) \int_0^{\omega_{\text{max}}} \exp(-i\omega t) \rho_T(\omega) d\omega / \bar{\rho}_T, \quad (23)$$

где  $\rho_T(\omega) = \rho(\omega)[\bar{n} + 1]$ ,  $\rho(\omega)$  — нормированная на единицу плотность фононных состояний,

$$\bar{\rho}_T = \int_0^{\omega_{\text{max}}} \rho_T(\omega) d\omega, \quad (24)$$

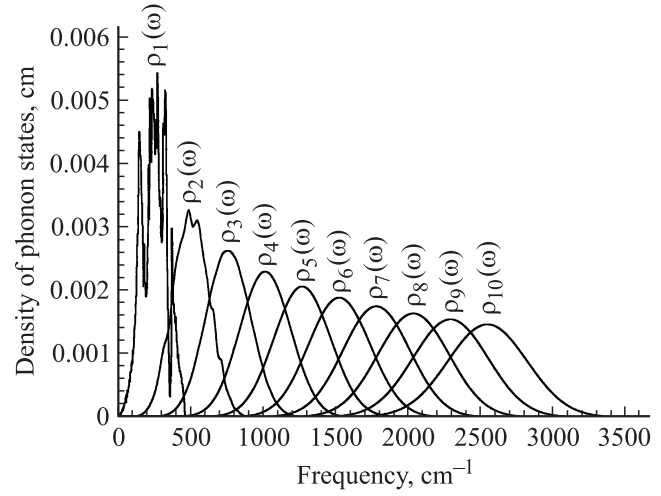
получаем

$$J^{(p)}(\Omega) = 2\pi [K(0)/\bar{\rho}_T]^p \rho_p(\Omega). \quad (25)$$

Здесь „многофононная плотность“ состояний

$$\rho_p(\Omega) = \int_0^{\omega_{\text{max}}} d\omega_1 \int_0^{\omega_{\text{max}}} d\omega_2 \dots \int_0^{\omega_{\text{max}}} d\omega_p \times \rho_T(\omega_1) \rho_T(\omega_2) \dots \rho_T(\omega_p) \delta(\Omega - \omega_1 - \omega_2 - \dots - \omega_p) \quad (26)$$

является сверткой  $p$  функций  $\rho_T(\omega) = \rho(\omega)[\bar{n} + 1]$ .



„Многофононные плотности“ состояний  $\rho_p(\Omega)$  в кристалле  $\text{CaF}_2$  для  $p = 2, 3, \dots, 10$  и  $T = 0$ . Данные для  $p = 1$  взяты из [36].

Для примера на рисунке представлены графики расчета „многофононных плотностей“ состояний  $\rho_p(\Omega)$  в кристалле  $\text{CaF}_2$  для  $p = 2, 3, \dots, 10$  и  $T = 0$ . Данные для ПФС  $\text{CaF}_2$   $\rho_p(\Omega)$  с  $p = 1$  взяты из [36]. Таким образом, для полной вероятности МФР получаем

$$W_{J \rightarrow J'} = \sum_p W_{J \rightarrow J'}(p), \quad (27)$$

где

$$W_{J \rightarrow J'}(p) = 2^{p+1} \pi \sum_{k=2,4,6} \omega_1^2(k, p) (J \| U^{(k)} \| J')^2 \rho_p(\Omega_{JJ'}) \eta^p, \quad (28)$$

а фононный фактор  $\eta$  задается теперь выражением

$$\eta = K(0) / 2\bar{\rho}_T = \langle \mathbf{u}^2 \rangle / 6R^2 \bar{\rho}_T. \quad (29)$$

При низких температурах, впрочем, выражение (29) практически совпадает с выражением (20).

## 4. Сравнение с экспериментом и обсуждение

Теперь, располагая параметрами статического кристаллического поля, можно вычислять скорости МФР, не прибегая к привлечению каких-либо подгоночных параметров, за исключением фононного фактора  $\eta$ . Критерием соответствия нелинейной теории МФР эксперименту будет постоянство фононного фактора  $\eta$  для данного кристалла при данной температуре. Таким образом, в данном кристалле фононный фактор  $\eta$  должен иметь одно и то же значение независимо от типа РЗ-иона и типа  $J \rightarrow J'$  перехода (речь, напомним, идет о переходах внутри  $4f^N$ -конфигурации). Естественно, полученные таким способом значения  $\eta$  должны лежать в разумных пределах. Такая апробация нелинейной теории была проведена для ряда РЗ-ионов в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$

Параметры многофононной безызлучательной релаксации для РЗ-ионов в кристаллах CaF<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub> [35]

Ион	Переход	$(LSJ \  U^{(k)} \  L'S'J')^2$	$E_{JJ'}, \text{cm}^{-1}$	$p_{\min}$	$\tau_{\text{exp}}$	$p^*$	Вес	$\eta$
CaF <sub>2</sub>								
Nd <sup>3+</sup>	$^4G_{7/2} \rightarrow ^4G_{5/2}; ^2G_{7/2}$	0.0575 0.2251 0.088	1450	4	<i>L</i> 44 ns	4	0.72	$0.52 \cdot 10^{-3}$
Er <sup>3+</sup>	$^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	0.0765 0.0503 0.1015	1585	4	<i>L</i> 150 ns	5	0.72	$0.65 \cdot 10^{-3}$
Er <sup>3+</sup>	$^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	0.0765 0.0503 0.1015	1585	4	<i>T</i> 70 ns	5	0.73	$0.76 \cdot 10^{-3}$
Er <sup>3+</sup>	$^4G_{11/2} \rightarrow ^2H_{9/2}(^4F_{9/2})$	0.2906 0.1170 0.1328	1715	4	<i>L</i> 969 ns	5	0.77	$0.55 \cdot 10^{-3}$
Er <sup>3+</sup>	$^4G_{11/2} \rightarrow ^2H_{9/2}(^4F_{9/2})$	0.2906 0.1170 0.1328	1715	4	<i>T</i> 590 ns	5	0.75	$0.60 \cdot 10^{-3}$
Er <sup>3+</sup>	$^2H_{9/2}(^4F_{9/2}) \rightarrow ^4F_{3/2}$	0 0.0208 0.0087	1780	4	<i>L</i> 25 $\mu\text{s}$	5	0.62	$0.62 \cdot 10^{-3}$
Er <sup>3+</sup>	$^2H_{9/2}(^4F_{9/2}) \rightarrow ^4F_{3/2}$	0 0.0208 0.0087	1780	4	<i>T</i> 19.9 $\mu\text{s}$	5	0.61	$0.65 \cdot 10^{-3}$
Er <sup>3+</sup>	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	0.0030 0.0674 0.1271	2180	5	14.3 $\mu\text{s}$	7	0.57	$1.06 \cdot 10^{-3}$
Ho <sup>3+</sup>	$^5F_5 \rightarrow ^5I_4$	0.0001 0.0060 0.0038	2200	5	<i>L</i> 110 $\pm$ 15 $\mu\text{s}$	7	0.60	$1.26 \cdot 10^{-3}$
Ho <sup>3+</sup>	$^5F_5 \rightarrow ^5I_4$	0.0001 0.0060 0.0038	2200	5	<i>T</i> 253 $\pm$ 73 $\mu\text{s}$	7	0.59	$1.16 \cdot 10^{-3}$
SrF <sub>2</sub>								
Nd <sup>3+</sup>	$^4G_{7/2} \rightarrow ^4G_{5/2}; ^2G_{7/2}$	0.0575 0.2251 0.088	1500	4	<i>L</i> 99 ns	5	0.60	$0.99 \cdot 10^{-3}$
Er <sup>3+</sup>	$^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	0.0765 0.0503 0.1015	1500	4	<i>T</i> 100 ns	5	0.52	$1.10 \cdot 10^{-3}$
Er <sup>3+</sup>	$^4G_{11/2} \rightarrow ^2H_{9/2}(^4F_{9/2})$	0.2906 0.1170 0.1328	1740	5	<i>T</i> 1.26 $\mu\text{s}$	6	0.60	$1.06 \cdot 10^{-3}$
Er <sup>3+</sup>	$^2H_{9/2}(^4F_{9/2}) \rightarrow ^4F_{3/2}$	0 0.0208 0.0087	1780	5	<i>T</i> 15.4 $\mu\text{s}$	6	0.46	$1.23 \cdot 10^{-3}$
Er <sup>3+</sup>	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	0.0030 0.0674 0.1271	2180	6	45.3 $\mu\text{s}$	8	0.55	$1.49 \cdot 10^{-3}$
Ho <sup>3+</sup>	$^5F_5 \rightarrow ^5I_4$	0.0001 0.0060 0.0038	2200	6	<i>L</i> 3.3 ms	7	0.66	$1.16 \cdot 10^{-3}$

Примечание.  $\tau_{\text{exp}}$  — экспериментальное значение безызлучательного времени жизни,  $p^*$  — число фононов, участвующих в процессе МФР с наибольшим весом, *L* — тетрагональный центр, *T* — тригональный центр. Температура  $T \leq 77 \text{ K}$ .  $\hbar\omega_{\text{max}}(\text{CaF}_2) = 474 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\hbar\omega_{\text{max}}(\text{SrF}_2) = 383 \text{ cm}^{-1}$ .

и PbF<sub>2</sub> (плотности фононных состояний для этих кристаллов даны в [36–39] соответственно). Для кристаллов CaF<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub> есть и значения средних квадратов смещений ионов решетки (для CaF<sub>2</sub> в [36] и для SrF<sub>2</sub> в [37]). Результаты апробации для кристаллов CaF<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub> представлены в таблице, построенной по данным работы [35]. В таблице величина  $p_{\min}$  означает минимальное число фононов, необходимое для процесса МФР. Как видно из таблицы, процессы с участием минимального числа фононов не всегда самые эффективные, и процессы с числом вовлеченных в релаксацию фононов, равным  $p_{\min} + 1$  и даже  $p_{\min} + 2$ , могут вносить основной вклад. Расчеты показывают, что при этом заметный вклад вносят и процессы с числом фононов, равным  $p_{\min} + 3$ . Величина фононного фактора  $\eta$  лежит в разумных пределах и согласуется с данными работ [36,37], согласно которым  $[(\langle u_{\text{Ca}}^2 \rangle + \langle u_{\text{F}}^2 \rangle)/6R^2] = 0.53 \cdot 10^{-3}$  [36] и  $[(\langle u_{\text{Sr}}^2 \rangle + \langle u_{\text{F}}^2 \rangle)/6R^2] = 0.44 \cdot 10^{-3}$  [37] (для  $T = 10 \text{ K}$ ). Следует отметить, что ввиду корреляции движений ионов в кристалле величины  $[(\langle u_{\text{an}}^2 \rangle + \langle u_{\text{cat}}^2 \rangle)/6R^2]$  и  $\eta = \langle (\mathbf{u}_{\text{an}} - \mathbf{u}_{\text{cat}})^2 \rangle / 6R^2$  не обязаны в точности совпадать, и тот факт, что в CaF<sub>2</sub> они оказались близки, скорее случайность, чем общее правило. Удивительно, что оценочная формула (22) дает столь близкие к данным работ [36,37] значения  $\eta_{\text{est}}$  ( $\eta_{\text{est}}(\text{CaF}_2) = 0.25 \cdot 10^{-3}$  и  $\eta_{\text{est}}(\text{SrF}_2) = 0.30 \cdot 10^{-3}$ ). В кристалле CaF<sub>2</sub> фононный фактор  $\eta$  мало меняется для четырех- и пятифононных процессов (небольшие вариации вполне допустимы ввиду приближений, сделанных при выводе формулы (28)). Однако для процессов с участием семи фононов  $\eta$  в 2 раза превышает значения, полученные для четырех- и пятифононных процессов. В кристалле SrF<sub>2</sub> значения  $\eta$

варьируются в пределах  $\pm 10\%$ , за исключением значения  $\eta$  для восьмифононного процесса; для последнего  $\eta$  в 1.5 раза превышает значение  $\eta$  для пятифононного процесса. Аналогичная ситуация наблюдалась и для кристалла BaF<sub>2</sub> [35] (для PbF<sub>2</sub> данных слишком мало, чтобы можно было делать выводы). Причины такого увеличения  $\eta$  (что означает уменьшение эффективности нелинейного механизма) пока не ясны. Возможно, становится более эффективным другой механизм МФР. В первую очередь ставится под сомнение допущение о гармоничности колебаний решетки [31,40–44], принятое при построении нелинейной теории. Другая возможность потенциально заложена в самой идеи нелинейного механизма: за *p*-фононный процесс ответственны *p*-е производные орбитально-решеточного взаимодействия  $H'$ . Таким образом, нелинейный механизм становится чувствительным к функциональному виду  $H'$ . В этом случае ситуация оказывается значительно сложнее статического случая. При этом другой возможности судить о виде динамического взаимодействия, кроме как по данным МФР, пока нет. (Многофононное крыло колебательной полосы оптических переходов в настоящее время трудноизмеримо ввиду его слабой интенсивности). Можно, однако, констатировать, что нелинейный механизм дает удовлетворительное описание МФР вплоть до процессов с участием четырех-пяти фононов.

Рассмотренные выше примеры относились к случаям, когда ПФС известна и нужен всего один подгоночный параметр  $\eta$ , постоянный для данного кристалла. Однако и в случае отсутствия данных по ПФС есть выход, правда требующий уже три подгоночных параметра. Как было замечено Стурджем [45] в связи с проблемой учета

фононной дисперсии в линейном механизме МФР, при свертке  $p$  функций  $g(\omega_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, p$ ) с условием  $\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_p = \Omega$  применима центральная предельная теорема теории вероятности, согласно которой свертка как функция  $\Omega$  хорошо аппроксимируется гауссовой функцией. Применение центральной предельной теоремы к нашему случаю обосновывает аппроксимацию „многофононной плотности“ состояний  $\rho_p(\Omega)$  в области  $0 \leq \Omega \leq p\omega_{\max}$  при  $p \geq 3$  гауссианом

$$\rho_p(\Omega) = \frac{(\bar{\rho}_T)^p}{\sigma\sqrt{2\pi p}} \exp[-(\Omega - p\bar{\omega})^2/2p\sigma^2], \quad (30)$$

где

$$\bar{\omega} = \int_0^{\omega_{\max}} \omega \rho_T(\omega) d\omega / \bar{\rho}_T, \quad (31)$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\omega_{\max}} (\omega - \bar{\omega})^2 \rho_T(\omega) d\omega / \bar{\rho}_T. \quad (32)$$

В области гелиевых и азотных температур величина  $\bar{\omega}$  есть среднее значение частоты,  $\sigma$  — дисперсия плотности фононных состояний (это хорошо видно из рисунка). Этот замечательный результат центральной предельной теоремы позволяет сделать следующие выводы.

1) Из (30) видно, что максимум  $\rho_p(\Omega)$  достигается на частоте  $\Omega = p\bar{\omega}$ . Этим и объясняется отмеченный выше факт, что процессы с участием минимального числа фононов не обязательно самые эффективные.

2) Приближение (30) можно использовать для упрощения расчетов.

3) При отсутствии данных по ПФС можно по результатам трех экспериментов найти значения фононного фактора  $\eta$ , значения параметров гауссиана  $\bar{\omega}$  и  $\sigma$  для данного кристалла, а затем использовать их для вычисления скоростей переходов МФР для других переходов.

## 5. Заключение

Нелинейный механизм МФР электронного возбуждения РЗ-ионов является более эффективным, чем традиционный линейный механизм. Нелинейная теория удовлетворительно согласуется с экспериментом для процессов МФР вплоть до процессов с участием четырехпяти фононов, однако дает заниженные значения скоростей МФР для процессов большей фононности. Необходимо дальнейшее развитие теории как в направлении учета ангармонизма, так и в уточнении вида динамического орбитально-решеточного взаимодействия.

Автор благодарит Н.А. Глушкова за помощь при проведении вычислений, Т.Т. Басиева, Б.З. Малкина и Ю.В. Орловского за полезные обсуждения.

## Приложение

В уравнении (15)

$$\begin{aligned} \omega_1^2(k, p) &= \omega_{PC}^2(k, p) + \omega_{EC}^2(k, p) \\ &= \omega_{PC}^2(k, p)[1 + \kappa_k(p)]. \end{aligned} \quad (П1)$$

Величины  $\omega_{PC}^2(k, p)$  и  $\omega_{EC}^2(k, p)$  — вклады от поля точечных и „обменных“ зарядов соответственно. Их явный вид определяется выражениями [22,23,33]

$$\begin{aligned} \omega_{PC}^2(k, p) &= Z \left( \frac{a_k^0}{4\pi\hbar} \right)^2 \frac{(2l+1)^2}{(2J+1)} \begin{pmatrix} l & l & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\ &\times \frac{(2k+1)(2p+2k)!}{(2k)!p!2^p}, \end{aligned} \quad (П2)$$

$$\kappa_k(p) \equiv \frac{W_k^{EC}(p)}{W_k^{PC}(p)} = \left( \frac{b_k^0}{a_k^0} \right)^2 F_{kp} \frac{(2k)!p!2^p}{(2p+2k)!}. \quad (П3)$$

В уравнении (П2)  $Z$  — число ближайших соседей РЗ-иона;  $l$  — орбитальное квантовое число оптических электронов ( $l = 3$  для  $4f$ -электронов);  $\begin{pmatrix} l & l & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  —  $3j$ -символ. Отметим, что в выражение (П2) для  $\omega_{PC}^2(k, p)$  не включен множитель  $1/(2J'+1)$ , присутствующий в соответствующем выражении работы [22]. В уравнении (П3)  $F_{kp}$  задается выражением

$$\begin{aligned} F_{kp} &= \sum_{vv'} \beta_{kv}^0 \beta_{kv'}^0 (\tau_v \tau_{v'})^p \\ &\times \sum_{j=0}^{\text{Int}(p/2)} \frac{2p-4j+1}{(2j)!!(2p-2j+1)!!} T_{p-2j}(\tau_v) T_{p-2j}(\tau_{v'}), \end{aligned} \quad (П4)$$

где  $\tau_v = 2\alpha_v R$ ,  $\beta_{kv}^0 = b_{kv}^0/b_k^0$  ( $v = s, \sigma, \pi$ ),  $\text{Int}(p/2)$  — целая часть от  $p/2$  и

$$T_{p-2j}(x) = \sum_{m=0}^{p-2j} \frac{(p-2j+m)!}{m!(p-2j-m)!(2x)^m} \quad (П5)$$

(функция  $F_{kp}$  связана с функцией  $\Phi_{kp}$  работы [23] соотношением  $F_{kp} = \Phi_{kp}/(b_k^0)^2$ ). При вычислении с помощью математических пакетов программ удобнее, однако, пользоваться другим представлением функции  $F_{kp}$  [3]

$$\begin{aligned} F_{kp} &= \pi^{-1/2} 2^{-p} \sum_{vv'} \beta_{kv} \beta_{kv'} (\tau_v \tau_{v'})^{p+1/2} \exp(\tau_v + \tau_{v'}) \\ &\times \sum_{j=0}^{\text{Int}(p/2)} \frac{(2p-4j+1)}{\Gamma(j+1)\Gamma(p-j+\frac{3}{2})} K_{p-2j+1/2}(\tau_v) K_{p-2j+1/2}(\tau_{v'}), \end{aligned} \quad (П6)$$

где  $\Gamma(x)$  — гамма-функция, а  $K_{p-2j+1/2}(x)$  — модифицированная цилиндрическая функция, или функция Макдональда.

## Список литературы

- [1] J. Frenkel. *Phys. Rev.* **37**, 17 (1931).
- [2] Я.И. Френкель. *ЖЭТФ* **6**, 647 (1936).
- [3] T.T. Basiev, Yu.V. Orlovskii, K.K. Pukhov, F. Auzel. *Laser Phys.* **7**, 1139 (1997).
- [4] K.K. Pukhov, T.T. Basiev, Yu.V. Orlovskii, M. Glasbeek. *J. Lumin.* **76/77**, 586 (1998).
- [5] F.S. Ermeneux, C. Goutaudier, R. Moncorge, Y. Sun, R.L. Cone, E. Zannoni, E. Cavalli, M. Bettinelli. *Phys. Rev. B* **61**, 3915 (2000).
- [6] K. Huang. *A. Phys. Proc. Roy. Soc. A* **204**, 406 (1950).
- [7] А.С. Давыдов. *ЖЭТФ* **24**, 197; 396 (1953).
- [8] М.А. Кривоглаз. *ЖЭТФ* **25**, 191 (1953).
- [9] R. Kubo, Y. Toyozawa. *Progr. Theor. Phys. (Kyoto)* **13**, 160 (1955).
- [10] Ю.Е. Перлин. *УФН* **80**, 553 (1963).
- [11] T. Miyakawa, D.L. Dexter. *Phys. Rev. B* **1**, 2961 (1970).
- [12] R. Englman. *Non-radiative decay of ions and molecules in solids*. North-Holland, Amsterdam (1979).
- [13] F.K. Fong. In: *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. V. 4 / Eds K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. North-Holland, Amsterdam (1979). P. 317.
- [14] B.Di Bartolo. In: *Radiationless processes* / Ed. B. Di Bartolo. Plenum Press, N.Y. (1980). P. 39.
- [15] F. Auzel. In: *Radiationless processes* / Ed. B. Di Bartolo. Plenum Press, N.Y. (1980). P. 213.
- [16] B. Henderson, G.F. Imbusch. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. Clarendon, Oxford (1989).
- [17] R.H. Bartram. *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 641 (1996).
- [18] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Мир, М. (1973).
- [19] B.Z. Malkin. In: *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*. V. 83 / Eds G. Liu, B. Jacquier. Springer Series in Materials Science (2005). Ch. 3. P. 130.
- [20] W.E. Hagston, J.E. Lowther. *Physica* **70**, 40 (1973).
- [21] J.E. Lowther, W.E. Hagston. *Physica* **65**, 172 (1973); **70**, 27 (1973).
- [22] K.K. Pukhov, V.P. Sakun. *Phys. Status Solidi B* **95**, 391 (1979).
- [23] К.К. Пухов. *ФТТ* **31**, 9, 144 (1989).
- [24] B.Z. Malkin. In: *Spectroscopy of solids containing rare-earth ions* / Eds A.A. Kaplyanskii, R.M. Macfarlane. Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1987). P. 13.
- [25] К.К. Пухов, В.П. Сакун. В сб.: *Физика и спектроскопия лазерных кристаллов* / Под ред. А.А. Каминского. Наука, М. (1986). С. 50.
- [26] A.J. Freeman, R.E. Watson. *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1962).
- [27] O.J. Sovers. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1073 (1966).
- [28] E. Clementi, A.D. McLean. *Phys. Rev. A* **133**, 419 (1964).
- [29] E. Clementi, C. Roetti. *Atom. Data Nucl. Data Tabl. Academic, N.Y.* (1974). V. 14. P. 177.
- [30] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite. *Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>*. Argonne National Laboratory. Internal Report N ANL-78-XX-95 (1977).
- [31] B.Z. Malkin, K.K. Pukhov, S.K. Saikin, E.I. Baibekov, A.R. Zakirov. *J. Mol. Struct.* **838**, 170 (2007).
- [32] Yu.V. Orlovskii, R.J. Reeves, R.C. Powell, T.T. Basiev, K.K. Pukhov. *Phys. Rev. B* **49**, 3821 (1994).
- [33] Yu.V. Orlovskii, K.K. Pukhov, T.T. Basiev, T. Tsuboi. *Opt. Mater.* **4**, 583 (1995).
- [34] T.T. Basiev, Yu.V. Orlovskii, K.K. Pukhov, V.B. Sigachev, M.E. Doroshenko, I.N. Vorob'ev, J. Lumin. **68**, 241 (1996).
- [35] Yu.V. Orlovskii, T.T. Basiev, K.K. Pukhov, N.A. Glushkov, O.K. Alimov, S.B. Mirov. In: *Proc. volume of the advanced solid-state photonics 2004* / G. Quarles. Optical Society of America, Washington, D.C., TOPS (2004). V. 94. P. 440.
- [36] M.M. Elcombe, A.W. Pryor. *J. Phys. C* **3**, 492 (1970).
- [37] M.M. Elcombe. *J. Phys. C* **5**, 2702 (1972).
- [38] J.P. Hurrel, V.J. Minkiewicz. *Solid State Commun.* **8**, 463 (1970).
- [39] M.H. Dickens, M.T. Hutchings. *J. Phys. C* **11**, 461 (1978).
- [40] V.P. Gapontsev, M.R. Sirtlanov, W. Yen. *J. Lumin.* **31/32**, 201 (1984).
- [41] О.В. Балагура, А.И. Иванов. *Опт. и спектр.* **62**, 1043 (1987).
- [42] В.Л. Ермолаев, Е.Б. Свешникова, Е.Н. Бодунов. *УФН* **166**, 279 (1996).
- [43] S.A. Payne, C. Bibeau. *J. Lumin.* **79**, 143 (1998).
- [44] K.K. Pukhov, F. Pellé, J. Heber. *Mol. Phys.* **101**, 1001 (2003).
- [45] M.D. Sturge. *Phys. Rev. B* **8**, 6 (1973).