

ОПТИЧЕСКАЯ ЭХО-СПЕКТРОСКОПИЯ И ФАЗОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ИОНОВ Nd^{3+} В КРИСТАЛЛАХ CaF_2

Т. Т. Басиев, А. Я. Карасик, В. В. Федоров

Институт общей физики Российской академии наук
117942, Москва, Россия

К. В. Вер Стюэ*

Microelectronics Research Center Iowa State University Ames, 50011 USA

Поступила в редакцию 18 июня 1997 г.

Метод накопленного фотонного эха использован для исследования механизмов оптической дефазировки в кристаллах CaF_2 , активированных ионами Nd^{3+} . Использовалось перестраиваемое пикосекундное лазерное излучение, позволяющее селективно возбуждать различные оптические центры Nd^{3+} на переходе $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$. Измеренные при температурах от 9 до 50 К времена оптической фазовой релаксации позволили определить однородные ширины переходов между нижним $^4I_{9/2}$ и тремя возбужденными $^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ штарковскими уровнями и рассчитать константы релаксационных межштарковских переходов в основном и возбужденном мультиплетах для ромбических N - и M -центров ионов Nd^{3+} в кристаллах CaF_2 . Анализ температурной зависимости однородной ширины линии перехода между нижними штарковскими уровнями основного и возбужденного состояний показал, что в исследуемых кристаллах механизм оптической дефазировки хорошо описывается прямыми релаксационными процессами с резонансным межштарковским поглощением одного фонона в основном и возбужденном состояниях. При $T = 9$ К величины однородного уширения Γ_h в кристаллах CaF_2 почти на порядок меньше величины Γ_h в разупорядоченных кристаллах $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$. Данное различие объясняется столь же значительным превышением спектральной плотности фононных состояний в разупорядоченных кристаллах.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследованию фундаментальных процессов оптической дефазировки в органических и неорганических стеклах и кристаллах, активированных трехвалентными редкоземельными ионами, посвящен большой ряд работ [1, 2], поскольку понимание процессов релаксации возбужденного состояния примесных ионов в твердом теле является не только важнейшей научной задачей, но и необходимым условием для создания эффективных твердотельных лазеров. В данной работе при помощи метода накопленного фотонного эха (АФЭ) [3, 4] исследовался процесс оптической фазовой релаксации ионов Nd^{3+} в кристаллах CaF_2 .

Структура оптических центров ионов Nd^{3+} в кристаллах CaF_2 интенсивно исследовалась ранее. В работах [5–7] при помощи концентрационного метода и метода селективного лазерного возбуждения удалось выяснить центральный состав ионов неодима в CaF_2 и определить положение штарковских подуровней для каждого типа центров.

*K. W. Ver Steeg

В работах [8, 9] с помощью ЭПР исследовалась симметрия основных центров ионов неодима в кристалле CaF_2 .

Метод АФЭ позволяет прямо измерять кинетику фазовой релаксации и определять однородную ширину линии перехода Γ_h , не искаженную неоднородным уширением спектров Γ_{ih} . В данной работе мы исследовали температурную зависимость однородной ширины линии перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ в парных и четверных типах центров иона неодима в диапазоне температур 9–50 К. Полученную экспериментальную зависимость $\Gamma_h(T)$ удалось описать в рамках прямых релаксационных переходов между штарковскими подуровнями основного и возбужденного состояний с поглощением и испусканием одного фонона.

2. НЕОДНОРОДНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ И УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНА Nd^{3+} В КРИСТАЛЛАХ CaF_2

Кристаллы $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ были выращены при помощи модифицированного метода Бриджмэна в дозированной атмосфере фтора в отсутствие кислородных соединений [5]. Концентрация NdF_3 варьировалась от 0.1 до 7 вес.%. В кубической решетке флюорита ионы Nd^{3+} могут распределяться по центрам различной структуры, обладающим различными спектрами [5–7]. Согласно [7] в процессе роста во фторирующей атмосфере трехзарядные ионы Nd^{3+} замещают двухзарядные ионы Ca^{2+} и для сохранения электронейтральности, кристалл насыщается межузельными ионами фтора. Компенсация заряда при очень малой концентрации Nd^{3+} может происходить нелокально (удаленными межузельными ионами F_i^-) с сохранением исходной кубической симметрии поля лигандов вокруг иона Nd^{3+} . С ростом концентрации примесных ионов Nd^{3+} , а значит и компенсирующих их F_i^- , они притягиваются друг к другу, образуя диполь, а симметрия окружения иона Nd^{3+} меняется с кубической на тетрагональную (L -центр, в котором ион F_i^- занимает ближайшую межузельную позицию [7]). При дальнейшем повышении концентрации взаимное притяжение диполей $\text{Nd}^{3+} - \text{F}_i^-$ приводит к образованию парных $(\text{Nd}^{3+} - \text{F}_i^-)_2$ — M -центров и четверных комплексов $(\text{Nd}^{3+} - \text{F}_i^-)_4$ — N -центров с ромбической симметрией. В этих комплексах два (или четыре) иона Nd^{3+} замещают два (или четыре) ближайших иона Ca^{2+} . В этом случае для локальной компенсации заряда два или четыре иона фтора занимают ближайшие свободные межузельные позиции.

Относительная концентрация тех или иных оптических центров в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ зависит, в первую очередь, от полной концентрации NdF_3 , вводимого при синтезе в кристалл CaF_2 . На рис. 1 представлены спектры поглощения ионов неодима между нижними штарковскими подуровнями перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ в кристалле CaF_2 при $T = 9$ К. Согласно [5–7] поглощение на этих длинах волн соответствует переходу между основным уровнем ${}^4I_{9/2}$ и первыми тремя штарковскими подуровнями мультиплетов ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ M - и N -центров. Из рисунка видно, что при концентрации примеси NdF_3 равной 0.1% преобладает поглощение, связанное с M -центрами. Увеличение концентрации NdF_3 от 0.1 до 1.0 вес.% ведет к увеличению концентрации квартетных N -центров по сравнению с парными M -центрами [7]. При значительном увеличении концентрации NdF_3 (более 1 вес.%) необходимо говорить о твердом кристаллическом растворе. В этом случае NdF_3 рассматривается не как примесь, а как одна из компонент твердого раствора. Твердые растворы характеризуются статистическим разупорядочением, когда становится сложно говорить о порядке в дальних координационных сферах. Существенное повышение концентрации NdF_3 до 7 вес% проявляется

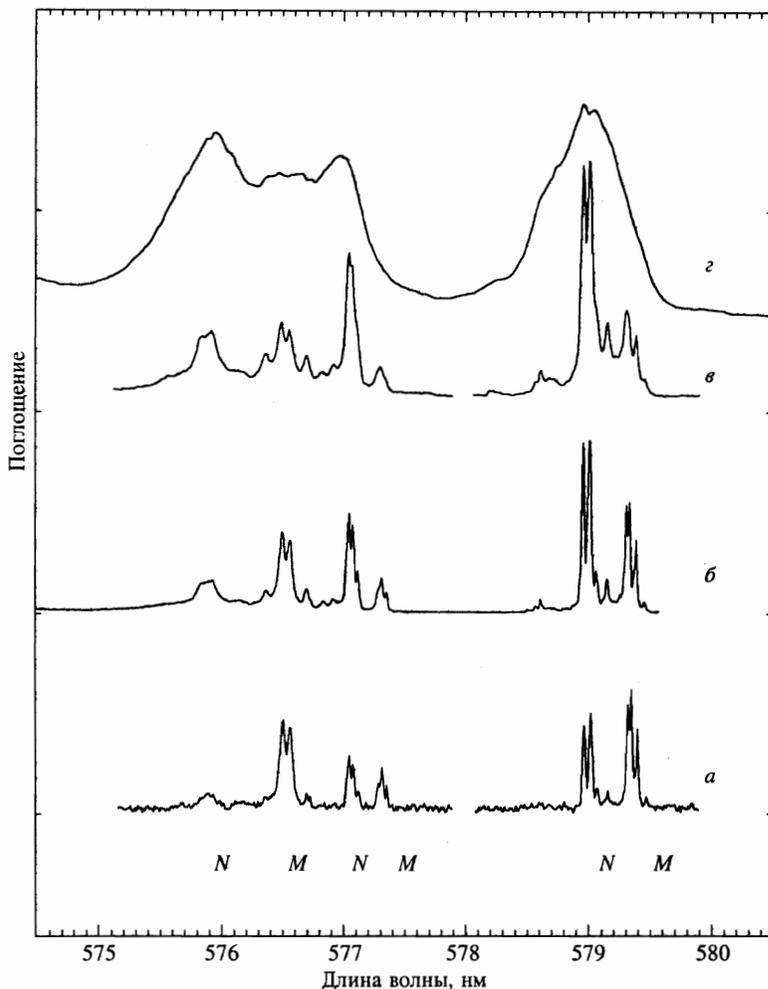


Рис. 1. Спектры поглощения M - и N -центров ионов Nd^{3+} на переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ в кристалле CaF_2 при $T = 9 \text{ К}$ и концентрациях NdF_3 : а) 0.1, б) 0.3, в) 1, г) 7 вес.%

в увеличении числа центров и переходе от неоднородного расщепления линий к неоднородному уширению спектров (рис. 1, кривая г), когда вместо наборов узких линий появляются слабоструктурные широкие полосы. В этом случае концентрации различных компонент твердого раствора уже сравнимы, а M - и N -комплексы усложняются, образуя возможно тройные, пятерные и более агрегатные комплексы. Симметрия новых комплексов может быть понижена по сравнению с M - и N -комплексами, и статистика состояний Nd^{3+} в кристаллических полях разной симметрии и силы приводит к значительному (сравнимому со стеклами) неоднородному уширению линий $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, кривая г).

На рис. 2 представлен спектр поглощения исследуемых кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ на переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ между нижними шарковскими уровнями при изменении

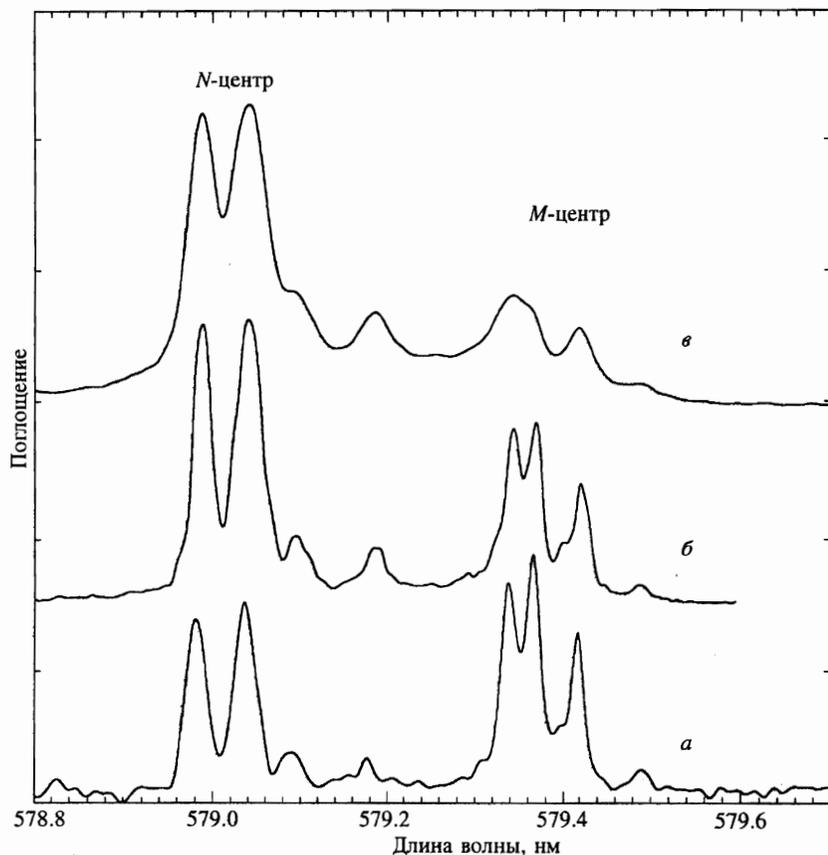


Рис. 2. Фрагменты спектров поглощения M - и N -центров ионов Nd^{3+} на переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ в кристалле CaF_2 при $T = 9$ К и концентрациях NdF_3 : а) 0.1, б) 0.3, в) 1 вес.%

концентрации NdF_3 от 0.1 до 1 вес.% и температуре $T = 9$ К, снятый с разрешением 0.22 см^{-1} . Как видно из рисунка, спектры поглощения состоят из двух групп линий с $\lambda = 579.4$ и 579.0 нм. Минимальные значения ширины линий на рис. 2 определяются спектральным разрешением. Из рисунка видно, что изменение концентраций NdF_3 от 0.1 до 1 вес.% ведет к изменению удельных концентраций M - и N -центров в сторону более агрегированных N -центров, в то же время относительное распределение коэффициентов поглощения внутри каждой группы линий остается постоянным. На рисунке каждой из этих групп соответствуют 4 линии с расщеплением для M -центров от 0.9 до 4.3 см^{-1} (между крайними линиями), а для N -центров — от ~ 1.8 до 6 см^{-1} . Отсутствие подобных расщеплений в спектрах поглощения на других переходах позволяет сделать вывод, что сложная структура каждой группы линий является следствием расщепления возбужденного состояния ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ иона Nd^{3+} в парных и четверных центрах. Данный вывод подтверждается работой [6], в которой наблюдалось расщепление нижних уровней мультиплета ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ иона Nd^{3+} в N - и M -центрах с величиной расщепления порядка $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ (первых трех подуровней для M -центра и первых двух для N -центров). В работе [10] нами показано, что расщепления уровней могут объяснять-

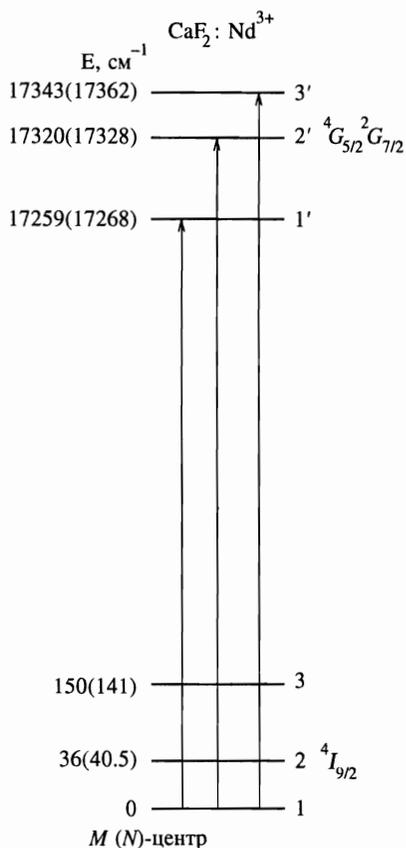


Рис. 3. Энергетические диаграммы нижних штарковских уровней мультиплетов ${}^4I_{9/2}$ и ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ ионов Nd^{3+} для M - и N -центров в кристалле CaF_2

ся когерентным взаимодействием парных ионов Nd^{3+} в M - и N -кластерах. На рис. 3 приведены энергетические диаграммы штарковских уровней иона Nd^{3+} , полученные из спектров поглощения исследуемых кристаллов. Полученные положения уровней совпадают с данными, приведенными в [5–7].

3. АККУМУЛИРОВАННОЕ ФОТОННОЕ ЭХО В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ

Для измерений времени фазовой релаксации T_2 использовался метод АФЭ [3, 4], основанный на нелинейном резонансном четырехфотонном смещении. Резонансное возбуждение ионов Nd^{3+} осуществлялось на переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ с помощью перестраиваемого в области 560–600 нм лазера на красителе родамин 6G. Лазер на красителе синхронно накачивался излучением второй гармоники ($\lambda_p = 532$ нм) YAG: Nd^{3+} -лазера, работающего в режиме активной синхронизации мод с частотой 82 МГц. Для укорочения импульсов генерации лазера на красителе от $\tau = 18$ до 0.5 пс использовалось сжатие импульсов лазера накачки с помощью волоконно-решеточного компрессора. При длительности импульса генерации $\tau = 18$ пс ширина спектра импульсов равнялась $\Delta\nu = 1$ см^{-1} , а при $\tau = 0.5$ пс — $\Delta\nu = 40$ см^{-1} . Излучение лазера мощностью 20–100 мВт на красителе делилось на ортогонально поляризованные пуч-

ки накачки и пробный в отношении 7 : 1. С помощью оптической линии задержки пробные импульсы задерживались относительно импульсов накачки на время t_{12} от 0 до 3.4 нс. Луч накачки модулировался с помощью акусто-оптического модулятора с частотой модуляции 4 МГц. После этого луч накачки и пробный луч сводились под углом 1.5° и фокусировались в образец. Амплитуды импульсов фотонного эха регистрировались в направлении пробного луча с помощью синхронного детектирования на частоте модуляции луча накачки.

После возбуждения ионы Nd^{3+} через ряд мультиплетов быстро безызлучательно релаксируют на метастабильный уровень ${}^4F_{3/2}$. Время жизни метастабильного уровня ${}^4F_{3/2}$ в исследуемых кристаллах достаточно велико (сотни микросекунд) по сравнению со временем между возбуждающими парами импульсов (12 нс). Именно это и определяет эффект накопления (аккумуляции) эхо-сигнала. В эксперименте исследовалась величина сигнала АФЭ в зависимости от времени задержки между пробными импульсами и импульсами накачки. Для описанной геометрии эксперимента эхо-сигнал затухает пропорционально $S \propto \exp(-2t_{12}/T_2)$, где t_{12} — время задержки между пробными импульсом и импульсом накачки, а T_2 — время фазовой релаксации ($T_2 = 1/(\pi\Gamma_h)$) [3].

На рис. 4 приведена зависимость сигнала АФЭ от задержки t_{12} для кристалла CaF_2 с концентрацией NdF_3 0.3 вес.% при $T = 9$ К и длине волны возбуждения $\lambda = 579.36$ нм. Данная длина волны попадает между двумя максимальными пиками поглощения, относящимися к M -центру (рис. 2). Как видно из рисунка, кинетика сигнала АФЭ имеет ярко выраженную амплитудную модуляцию. Осцилляции с периодом 37 пс соответствуют расщеплению между пиками поглощения M -центра (0.9 см^{-1}), которые видны на спектре поглощения (рис. 2). Осцилляции с более длинным периодом соответствуют меньшим значениям расщепления и не видны в спектре поглощения из-за неоднородного уширения линий и ограниченного спектрального разрешения монохроматора. Как было нами показано в [10], подобная модуляция сигнала АФЭ обусловлена тонким расщеплением ($0.1\text{--}1 \text{ см}^{-1}$) основного ${}^4I_{9/2}$ и возбужденного ${}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ мультиплетов при когерентном обменном, диполь-дипольном магнитном и квадруполь-квадрупольном электрическом взаимодействии ионов Nd^{3+} в парных M - и квартетных N -центрах. Контраст биений в кинетике зависел от длины волны возбуждения и уменьшался с ростом температуры или повышением концентрации примесных ионов Nd^{3+} . В то же время изменения времени затухания кинетики сигнала АФЭ (для концентраций NdF_3 0.3 и 1.0 вес%) в экспериментах замечено не было. Уменьшение глубины осцилляций с повышением концентрации примесных ионов может быть вызвано вариацией тонких расщеплений в центрах, которая возникает при увеличении неоднородной ширины линии. Вариация расщеплений ведет к вариации периодов осцилляций и в результате усреднения к уменьшению глубины осцилляций. Кроме того, как видно из рис. 4, глубина высокочастотной модуляции уменьшалась с увеличением времени задержки t_{12} .

Эхо-кинетики, измеренные в эксперименте при $T = 9$ К, были не экспоненциальными. Причины этой неэкспоненциальности обсуждались нами в [11, 12] и могли бы быть связаны с эффектами насыщения при больших мощностях лазерной накачки, а также с одновременным возбуждением нескольких оптических центров с разными временами T_2 . С целью уменьшения влияния эффектов насыщения мы выбрали малую мощность излучения накачки ~ 20 мВт. Селективность возбуждения центров и переходов контролировалась и проверялась нами, в частности, изменением ширины спектра лазерного возбуждения. Влияние эффекта оптической плотности также может приводить к

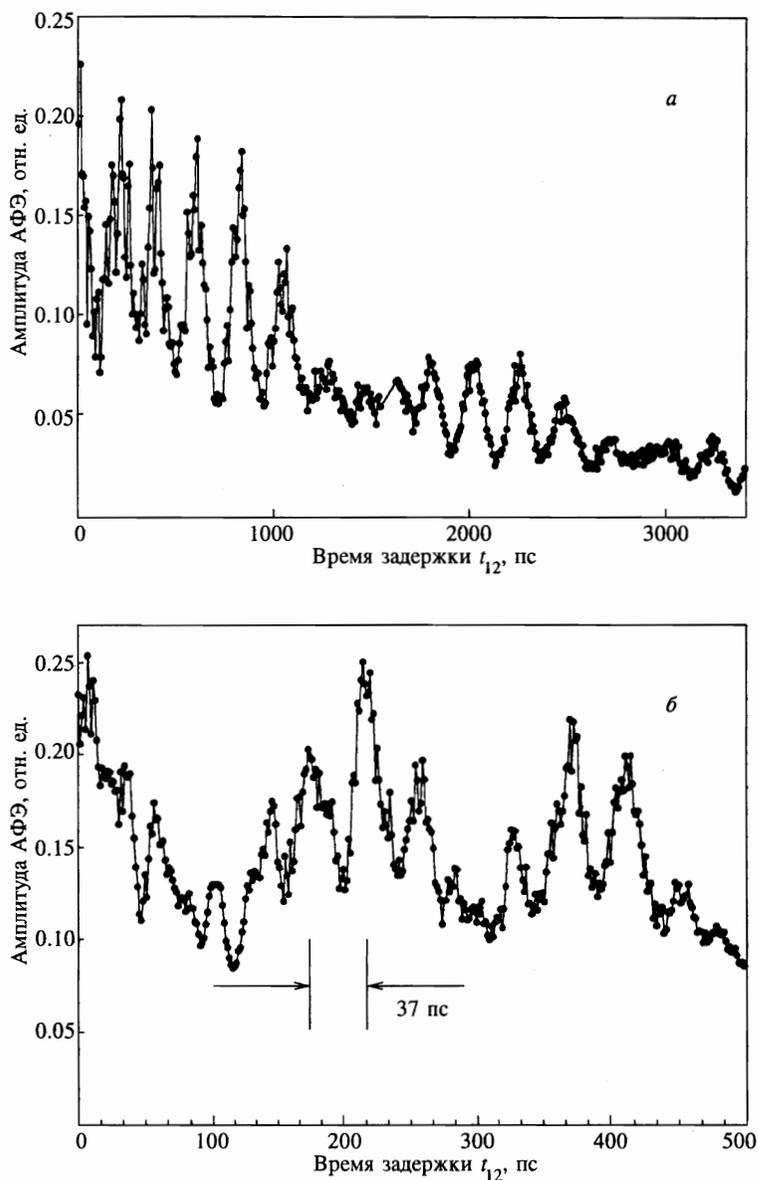


Рис. 4. Кинетика сигнала АФЭ (а) при возбуждении M -центра ($\lambda = 579.36$ нм) в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ (0.3 вес.%), $T = 9$ К; б — фрагмент кинетики АФЭ

искажению начальной стадии затухания АФЭ [13]. Для кристаллов CaF_2 определение оптической плотности затруднено, так как спектральная ширина линий поглощения при $T = 9$ К (рис. 1) меньше спектрального разрешения монохроматора. Учитывая все вышеприведенные факты, мы измеряли время дефазировки T_2 по конечной стадии затухания сигнала АФЭ. Кроме того, для уменьшения влияния осцилляций и уменьшения влияния эффекта оптической плотности возбуждение M - и N -центров проводилось в

край полосы поглощения каждого центра (рис. 2).

В таблице показаны значения T_2 ширины линий Γ_h для переходов из основного состояния ${}^4I_{9/2}$ на нижние штарковские подуровни ${}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$. Как видно из таблицы, наблюдается резкое увеличение значений ширины линий при переходах на верхние штарковские подуровни. Так, ширина линий для перехода на третий штарковский подуровень (7 ГГц для M -центра) более чем на два порядка превышает ширину линии, соответствующей переходу между нижними штарковскими подуровнями (0.05 ГГц, M -центр). Кроме того, наблюдается незначительное различие между значениями Γ_h в N - и M -центрах.

В работе исследовалась зависимость времени затухания кинетики перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ между нижними штарковскими уровнями в температурном диапазоне 9–50 К для кристалла $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$. Рис. 5, 6 демонстрируют экспериментальные кинетики АФЭ при возбуждении M - и N -центров в кристалле CaF_2 (с длинами волн возбуждения $\lambda = 579.09$ нм и $\lambda = 579.43$ нм соответственно для N - и M -центров) с концентрацией NdF_3 равной 0.3 вес.% при $T = 9$ (а) и 18 К (б). Результаты измерений времени дефазировки и рассчитанные по ним значения однородной ширины спектра в зависимости от температуры представлены для N - и M -центров в CaF_2 на рис. 7. Как видно из рисунка, в измеренном температурном диапазоне значения ширины линий N и M близки и монотонно возрастают с ростом температуры. В то же время следует отметить, что при $T = 10$ К значение величины однородного уширения Γ_h перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ иона Nd^{3+} в кристаллах CaF_2 ($\Gamma_h \sim 0.05$ ГГц) почти на порядок меньше величины Γ_h в разупорядоченных кристаллах $\text{CaF}_2-\text{YF}_3:\text{Nd}^{3+}$ ($\Gamma_h \sim 0.5$ ГГц), исследованных нами ранее в [12].

4. МЕХАНИЗМ ОПТИЧЕСКОЙ ДЕФАЗИРОВКИ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ

Для выяснения механизма оптической дефазировки в исследуемых средах мы проанализировали температурные зависимости однородной ширины переходов (рис. 7) в рамках прямых релаксационных переходов между штарковскими подуровнями с резонансным поглощением и испусканием одного фонона. В этом приближении уравнение для однородной ширины линий $\Gamma_{11'}$ перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ между нижними штарковскими уровнями основного и возбужденного мультиплетов (рис. 6) может быть записано в виде [14]

$$\Gamma_{11'} = \frac{W_{12}^0}{\exp(\Delta E_{12}/kT) - 1} + \frac{W_{13}^0}{\exp(\Delta E_{13}/kT) - 1} + \frac{W_{1'2'}^0}{\exp(\Delta E_{1'2'}/kT) - 1} + \frac{W_{1'3'}^0}{\exp(\Delta E_{1'3'}/kT) - 1} + \frac{1}{2\pi T_1}, \quad (1)$$

где W_{12}^0 , W_{13}^0 , $W_{1'2'}^0$, $W_{1'3'}^0$ — амплитудные параметры, характеризующие скорости безызлучательной релаксации между уровнями 1–2 и 1–3 основного ${}^4I_{9/2}$ и 1'–2', 1'–3' возбужденного ${}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ мультиплетов, ΔE_{ij} — энергетический зазор между соответствующими штарковскими подуровнями (рис. 3), T_1 — время релаксации населенности возбужденного уровня. В [15] было показано, что скорость многофононной релаксации $(2\pi T_1)^{-1}$ слабо меняется от гелиевых до азотных температур. В связи с этим мы предполагаем, что скорость многофононной релаксации $(2\pi T_1)^{-1}$ одинакова для пер-

Времена фазовой релаксации T_2 и однородные ширины линий ($\Gamma_h = (\pi T_2)^{-1}$) переходов ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ ионов Nd^{3+} для M - и N -центров в кристалле CaF_2

Переход (центр)	T_2 , пс	Γ_h , ГГц	Длина волны, нм	T , К
$1 \rightarrow 1'(M)$	6300	0.05	579.43	9
$1 \rightarrow 1'(M)$	1200	0.27	579.43	18
$1 \rightarrow 1'(N)$	3500	0.09	579.09	9
$1 \rightarrow 1'(N)$	1000	0.32	579.09	18
$1 \rightarrow 2'(M)$	110	3.0	577.29	9
$1 \rightarrow 2'(N)$	150	2.1	577.00	9
$1 \rightarrow 3'(M)$	45	7.0	576.54	9
$1 \rightarrow 3'(N)$	30	10	575.91	9

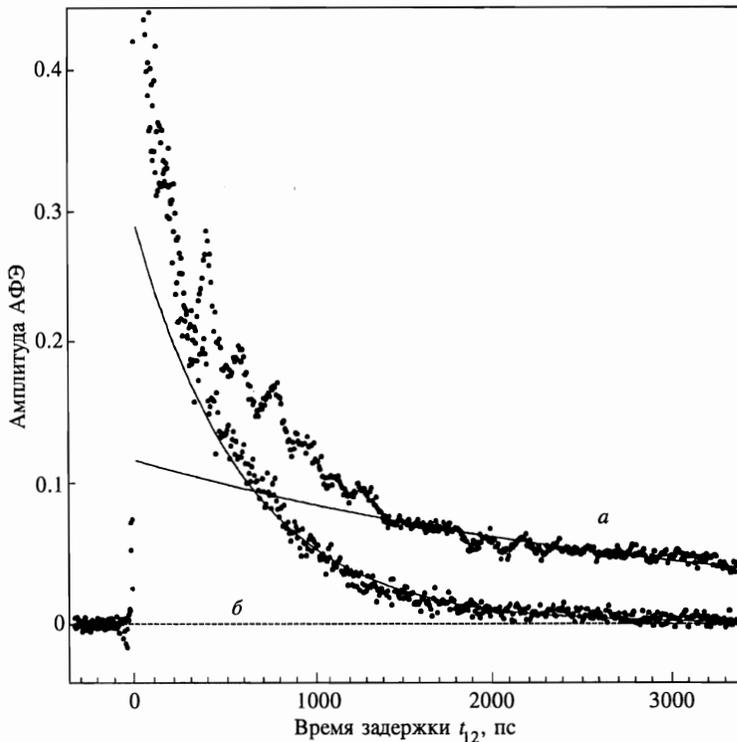


Рис. 5. Кинетика сигнала АФЭ при возбуждении M -центра ($\lambda = 579.43$ нм) в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ (0.3 вес.%) при $T = 9$ К (а) и $T = 18$ К (б). Сплошные линии соответствуют экспоненциальному затуханию сигнала АФЭ; $T_2 = 6.3$ нс (а) и $T_2 = 1.2$ нс (б)

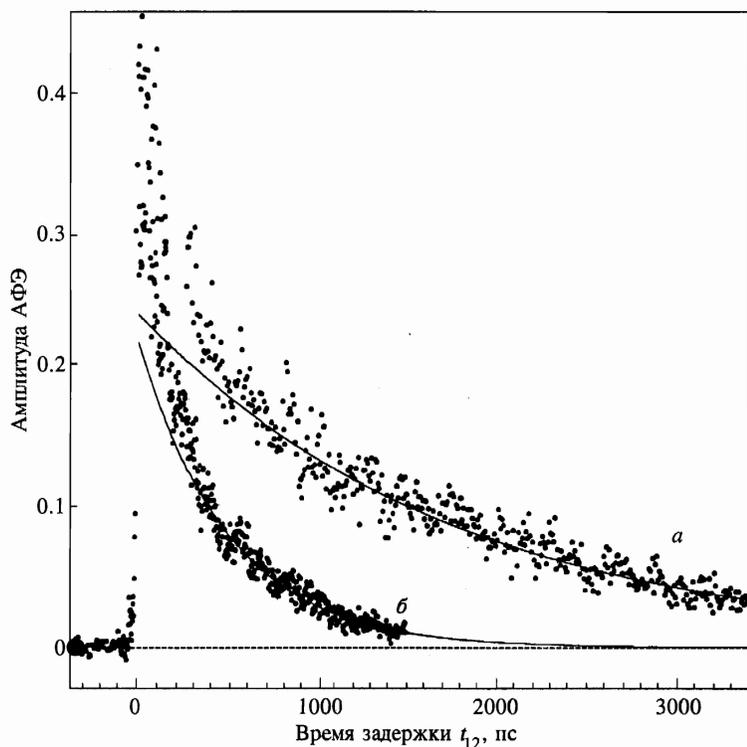


Рис. 6. Кинетика сигнала АФЭ при возбуждении N -центра ($\lambda = 579.09$ нм) в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ (0.3 вес.%) при $T = 9$ К (а) и $T = 18$ К (б). Сплошные линии соответствуют экспоненциальному затуханию сигнала АФЭ; $T_2 = 3.5$ нс (а) и $T_2 = 1.0$ нс (б)

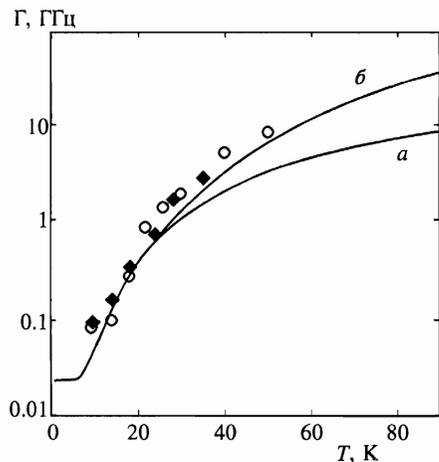


Рис. 7. Температурная зависимость однородной ширины Γ_h перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ между нижними штарковскими подуровнями M - и N -центров (соответственно \circ и \blacklozenge) ионов Nd^{3+} в кристалле CaF_2 . Сплошной линией представлены теоретические зависимости, полученные из (а) без учета W_{13}^0 и (б) с учетом W_{13}^0

вых трех штарковских подуровней мультиплета ${}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$. Таким образом, в уравнении (1) температурно-зависимые члены описывают только процесс с поглощением фонона. Мы ограничились переходами между тремя нижними штарковскими подуровнями, скорости переходов между которыми могут определять основной вклад в релаксацию при температуре $T < 50$ К. При анализе выражения (1) мы также пренебрегли переходами внутри системы тонкоструктурного расщепления M - и N -комплексов с $\Delta E < 1$ см $^{-1}$, так как плотность фононных состояний для энергий $h\nu = \Delta E < 1$ см $^{-1}$ мала. Если при возбуждении нижнего штарковского подуровня состояния ${}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ мы рассматриваем только процессы с поглощением одиночных фононов, то при возбуждении высших штарковских подуровней этого состояния мы должны учесть процесс с испусканием фонона. Так, для перехода на вторую штарковскую компоненту $1 \rightarrow 2'$ мы можем написать:

$$\Gamma_{12'} = \frac{W_{12}^0}{\exp(\Delta E_{12}/kT) - 1} + \frac{W_{13}^0}{\exp(\Delta E_{13}/kT) - 1} + \frac{W_{2'1'}^0 \exp(\Delta E_{1'2'}/kT)}{\exp(\Delta E_{1'2'}/kT) - 1} + \frac{W_{2'3'}^0}{\exp(\Delta E_{2'3'}/kT) - 1} + \frac{1}{2\pi T_1}. \quad (2)$$

Здесь, наряду с членами, описывающими процессы с поглощением одиночных фононов, 3-й член описывает процессы спонтанного и стимулированного испускания одного фонона на переходе $2'-1'$. Выражение для однородной ширины $\Gamma_{13'}$ при возбуждении 3-й штарковской компоненты (переход $1-3'$, рис. 3) будет иметь следующий вид:

$$\Gamma_{13'} = \frac{W_{12}^0}{\exp(\Delta E_{12}/kT) - 1} + \frac{W_{13}^0}{\exp(\Delta E_{13}/kT) - 1} + \frac{W_{3'1'}^0 \exp(\Delta E_{1'3'}/kT)}{\exp(\Delta E_{1'3'}/kT) - 1} + \frac{W_{3'2'}^0 \exp(\Delta E_{2'3'}/kT)}{\exp(\Delta E_{2'3'}/kT) - 1} + \frac{1}{2\pi T_1}. \quad (3)$$

Во всех уравнениях (1), (2) и (3) — энергетические зазоры и амплитудные члены симметричны относительно перестановки индексов уровня: $W_{ij} = W_{ji}$, что существенно упрощает решение задачи. Вследствие экспоненциально малого члена $1/[\exp(\Delta E/kT) - 1]$ при $T = 9$ К ($kT = 6.3$ см $^{-1}$) для величин штарковских расщеплений $\Delta E > 30$ см $^{-1}$ (рис. 3) уравнения (2) и (3) упрощаются. В частности, всеми членами, кроме третьего в выражении (2) и третьего и четвертого в (3), можно пренебречь. В этом приближении величина $\Gamma_{12'}$ равняется $W_{1'2'}^0$, так как отношение экспоненциальных членов в третьем слагаемом (2) при $T = 9$ К и данных энергетических зазорах равняется 1. Отсюда, используя данные таблицы, сразу получаем значения констант безызлучательной релаксации $W_{1'2'}^0 = 3$ ГГц (для M -центра) и $W_{1'2'}^0 = 2.1$ ГГц (для N -центра). По этой же причине из (3) получим выражение $\Gamma_{13'} = W_{3'1'}^0 + W_{3'2'}^0$. Для дальнейших оценок нам понадобится соотношение между величинами $W_{3'1'}^0$ и $W_{3'2'}^0$. Согласно теории электрон-фононного взаимодействия величина W_{ij} пропорциональна произведению квадрата матричного элемента электрон-фононного взаимодействия и спектральной плотности фононных состояний. Последняя в дебаевском приближении пропорциональна кубу частоты фонона, участвующего в процессе взаимодействия. Исходя из этого мы можем оценить отношение $W_{3'2'}^0/W_{3'1'}^0 = (\Delta E_{2'3'}/\Delta E_{1'3'})^3$. Данное отношение составляет 0.02 и 0.06 соответственно для M - и N -центров. В результате сделанных оценок мы можем в (3) пренебречь членом $W_{3'2'}^0$ и определить константы

$W_{3'1'}^0 = \Gamma_{13'}$, которые равняются 7 и 10 ГГц соответственно для M - и N -центров. Отношения полученных величин равняются $W_{3'1'}^0/W_{2'1'}^0 = 2.3$ (4.3) для $M(N)$ -центров. Сравнение этих отношений с отношением $(\Delta E_{3'1'}/\Delta E_{2'1'})^3 = 2.7$ (4.3) показывает хорошее согласие с дебаевским приближением.

Для основного состояния $^4I_{9/2}$ значительная разница между величинами расщепления ΔE_{12} ($\sim 35 \text{ см}^{-1}$) и ΔE_{13} ($\sim 150 \text{ см}^{-1}$) приводит к тому, что при $T < 20 \text{ К}$ в выражении (1) вторым слагаемым по сравнению с первым можно пренебречь. Следует отметить, что определение константы W_{12}^0 из (1) при $T = 9 \text{ К}$ очень чувствительно к точности измерений, так как во-первых, максимальное время задержки между импульсом накачки и пробным импульсом в экспериментальной установке составляет $t_{12} = 3.4 \text{ нс}$, а это затрудняет определение декремента затухания сигнала АФЭ, сравнимого с этим временем. Во-вторых, величина T_1 , полученная в [16], равнялась 7.2 нс и 3.3 нс соответственно для M - и N -центров в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$, поэтому при вычислении $W_{12}^0 \sim (\Gamma_{11'} - (2\pi T_1)^{-1})$ приходится брать разность двух близких величин (например, $T_1(M) = 7.2 \text{ нс}$ и $T_2(M) = 6.3 \text{ нс}$, см. таблицу). Вследствие этого при вычислении константы W_{12}^0 мы пользовались результатами измерения кинетики затухания сигнала АФЭ при температуре $T = 18 \text{ К}$, где $T_2(M) = 1.2 \text{ нс}$. Величина $\Gamma_{11'}$ в этих экспериментах равнялась 0.27 (0.30 ГГц) для $M(N)$ -центра. В результате константы W_{12}^0 , вычисленные по формуле (1), оказались равными 3.4 и 5.9 ГГц соответственно для M -и N -центров.

На рис. 7 (кривая *a*) сплошной линией представлена зависимость $\Gamma(T)$ для кристалла $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$, полученная из уравнения (1), для M -центров с точным учетом переходов на второй и третий штарковские уровни возбужденного состояния и на второй уровень основного состояния, но без учета процессов релаксации, связанных с поглощением фононов между уровнями 1–3 основного состояния ($W_{13}^0 = 0$). Из рисунка видно, что при $T > 30 \text{ К}$ наблюдается резкое увеличение различия между экспериментальными точками и теоретической кривой. Это различие может быть связано с пренебрежением процессами релаксации между уровнями 1–3 основного состояния, которое становится плохо обоснованным при повышении температуры. Для того чтобы учесть эти процессы, мы определили константы W_{13}^0 исходя из предположения о дебаевском распределении плотности фононных состояний. Это предположение позволяет определить связь между W_{13}^0 и W_{12}^0 как $W_{13}^0 = W_{12}^0(\Delta E_{13}/\Delta E_{12})^3$ ($W_{13}^0 = 260$ (270) ГГц для $M(N)$ -центров). Теоретическая кривая с учетом этих параметров изображена на рис. 7 (кривая *b*). Видно, что экспериментальные значения неплохо соответствуют прямому релаксационному процессу дефазировки в рассматриваемом диапазоне температур.

Таким образом, механизм оптической дефазировки в многоцентровых упорядоченных кристаллах в диапазоне $T = 10\text{--}50 \text{ К}$ хорошо описывается в рамках резонансного релаксационного однофононного процесса. Ранее нами было показано, что в разупорядоченных кристаллах $\text{CaF}_2\text{--YF}_3$ температурная зависимость оптической дефазировки также описывается однофононными процессами [12]. 10-кратное различие в значениях скорости релаксации в разупорядоченных кристаллах $\text{CaF}_2\text{--YF}_3(10\%):\text{Nd}^{3+}$ при $\Gamma_h = 0.5 \text{ ГГц}$ и в упорядоченных $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ -кристаллах ($\Gamma_h = 0.05 \text{ ГГц}$) при $T = 9 \text{ К}$ мы можем связать с разницей вероятностей W_{ij}^0 (формула (1)). В [17] мы измеряли спектры поглощения в дальнем ИК-диапазоне ($10\text{--}100 \text{ см}^{-1}$) в этих кристаллах и показали, что коэффициент поглощения в области частот, соответствующих прямым однофононным переходам ($10\text{--}100 \text{ см}^{-1}$), возрастает примерно на порядок при переходе от упорядоченного кристалла флюорита CaF_2 к разупорядоченным кристаллам итрофлюорита $\text{CaF}_2\text{--YF}_3$ (12 вес. %). Предположив корреляцию коэффициента ИК-поглощения

с плотностью фононных состояний, участвующих в прямых однофононных переходах (ранее показанную для аморфных полупроводников [18]), мы, таким образом, можем объяснить указанную разницу в значениях вероятностей W_{ij}^0 , а следовательно, и в величинах Γ_h и скоростях релаксации в упорядоченных и разупорядоченных средах.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода пикосекундного аккумулированного фотонного эха в диапазоне 9–50 К при селективном возбуждении ромбических M - и N -центров исследованы температурные зависимости однородной ширины спектра перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ ионов Nd^{3+} в упорядоченных кристаллах CaF_2 . Измерены однородные ширины переходов между нижним штарковским уровнем основного ${}^4I_{9/2}$ и тремя уровнями возбужденного мультиплета ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$, что позволило вычислить силовые константы релаксационных однофононных межштарковских переходов в основном и возбужденном мультиплетях. Анализ температурных зависимостей показал, что в исследуемых упорядоченных кристаллах механизм оптической дефазировки в основном и возбужденном состояниях хорошо описывается прямыми релаксационными процессами с резонансным межштарковским поглощением одного фонона. При $T = 9$ К величины однородного уширения Γ_h в разупорядоченных кристаллах почти на порядок превышают подобные в упорядоченных кристаллах. Данное различие объясняется столь же значительным превышением спектральной плотности фононных состояний в разупорядоченных кристаллах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 95-02-04328-а).

Литература

1. R. M. Macfarlane and R. M. Shelby, *Spectroscopy of solids containing rareearth ions*, ed. by A. A. Kaplyanskii, R. M. Macfarlane, Elsevier Science Publ. Amsterdam (1987), V. 21, p. 51.
2. О. К. Алимов, Т. Т. Басиев, С. Б. Мирон, *Селективная лазерная спектроскопия*, Труды ИОФАН, т. 9, Наука, Москва (1987).
3. W. H. Hesselink and D. A. Wiersma, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1991 (1979).
4. H. de Vries and D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **80**, 657 (1984).
5. Ю. К. Воронько, А. А. Каминский, В. В. Осико, *ЖЭТФ* **49**, 420 (1965).
6. T. P. J. Han, G. D. Jones, R. W. Syme, *Phys. Rev. B* **47**, 14706 (1993).
7. V. V. Osiko, Yu. K. Voron'ko, and A. A. Sobol, *Crystals* **10**, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1984).
8. Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, Е. Г. Ларионцев, *ФТТ* **8**, 2572 (1966).
9. Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, М. Факир, *ФТТ* **6**, 549 (1964).
10. V. V. Fedorov, T. T. Basiev, A. Ya. Karasik et al., *Conference Handbook ICL '96*, Prague (1996), p. 12.
11. K. W. Ver Steeg, A. Ya. Karasik, R. J. Reeves et al., *J. Lumin.* **60/61**, 741 (1994).
12. K. W. Ver Steeg, A. Ya. Karasik, R. J. Reeves et al., *Phys. Rev. B* **51**, 6085 (1995).
13. S. Saikan, H. Miyamoto, Y. Tosaki et al., *Phys. Rev. B* **36**, 5074 (1987).
14. *Laser Spectroscopy of Solids*, ed. by W. M. Yen, P. M. Selver, Springer-Verlag, Berlin (1981).
15. Т. Т. Басиев, А. Ю. Дергачев, Ю. В. Орловский и др., *Кинетическая лазерно-флюоресцентная спектроскопия лазерных кристаллов*, Труды ИОФАН, т. 46, Наука, Москва (1994).
16. Y. V. Orlovskii, S. A. Abalakin, I. N. Vorob'ev, *Abst. of DPC* (1997), Mittelberg, Austria-Germany.
17. A. Ya. Karasik, T. T. Basiev, A. A. Volkov et al., *Conference Handbook ICL '96*, Prague (1996), p. 2.
18. *Рассеяние света*, под ред. М. Кордоны, Мир, Москва (1979).