

МНОГОФОНОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВО ФТОРИДНЫХ И ТРОЙНЫХ СУЛЬФИДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ С ИОНАМИ НЕОДИМА

Ю. В. Орловский*, Т. Т. Басиев, К. К. Пухов

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

Поступила в редакцию 20 августа 2007 г.

Показано, что зависимость скорости многофононной релаксации (МР) от числа p_{eff} «эффективных фононов» (энергетического зазора ΔE_{min} между уровнями J' и J иона Nd^{3+}) в тройных сульфидных кристаллических матрицах в отличие от фторидных со схожими фононными спектрами имеет крутой наклон, не уменьшающийся с ростом p_{eff} . Это свидетельствует о резком замедлении скорости МР на 3–4 порядка величины для переходов среднего ИК-диапазона 4–5 мкм по сравнению со фторидными кристаллами.

PACS: 78.20.Bh, 78.55.-m

1. ВВЕДЕНИЕ

Определение преобладающего механизма релаксации возбужденного электронного уровня, а именно, излучательного или безызлучательного, является одной из фундаментальных проблем физики твердого тела. Она является ключевой, когда необходимо исследовать возможности люминесцирующих систем для практических применений, в том числе лазерных. Особенно это касается получения эффективной лазерной генерации в среднем ИК-диапазоне длин волн 4–5 мкм без преобразования частоты, т. е. на одном твердотельном лазерном элементе. Особый интерес представляют компактные высокоэффективные и надежные в полевых условиях твердотельные лазеры, созданные на базе оптически прозрачных диэлектрических кристаллов, активированных редкоземельными (РЗ) ионами. Одной из основных проблем получения лазерной генерации на оптических переходах РЗ-ионов в среднем ИК-диапазоне ($\Delta E_{min} = 2000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) является наличие многофононной релаксации (МР), шунтирующей излучательные переходы, поэтому исследование и интерпретация закономерностей скорости МР от типа лазерной матрицы до сих пор весьма актуально.

В данной работе исследуется обнаруженное экс-

периментально в работе [1] резкое замедление скорости многофононного перехода среднего ИК-диапазона ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ иона Nd^{3+} при переходе от фторидных кристаллических матриц типа LaF_3 и SrF_2 к тройным сульфидным соединениям типа $PbGa_2S_4$ и $CaGa_2S_4$. Интересно, что протяженность фононных спектров во всех четырех кристаллах близка, около $\hbar\omega_{max} \approx 400\text{ см}^{-1}$. Для объяснения полученного результата в рамках нелинейной теории МР и одночастотной модели колебаний кристаллической решетки были проанализированы измеренные скорости МР трех безызлучательных переходов иона Nd^{3+} в кристаллах LaF_3 и $PbGa_2S_4$ с числом p_{eff} «эффективных фононов» от трех до пяти. Ниже приведен краткий обзор теории многофононной релаксации и даны основные выражения нелинейной теории многофононной релаксации, используемые при анализе.

2. ТЕОРИЯ

Существует несколько подходов при теоретическом рассмотрении p -фононных переходов. Френкель [2, 3] был первым, кто показал, что линейный (по отношению к малым смещениям \mathbf{u} ионов решетки от положения равновесия) член разложения в ряд Тейлора гамильтониана электрон-фононного взаимодействия может вызывать p -фононный переход, если колебательные состояния кристаллической

*E-mail: orlovski@Lst.gpi.ru

решетки зависят от электронных состояний, участвующих в безызлучательном переходе (линейный механизм МР). Он также показал, что p -й член разложения по степеням \mathbf{u} , точнее, по его компонентам может вызывать p -фононный переход даже тогда, когда колебательные состояния одинаковы для различных электронных состояний (нелинейный механизм). Для обоих механизмов было использовано гармоническое приближение для колебаний кристаллической решетки и первый порядок теории возмущения. Линейный механизм был впоследствии развит в работах [4–8] (см. также книги и обзоры [9–13]). С использованием дополнительных приближений авторами работы [14] на основе линейного механизма был теоретически обоснован закон энергетической щели для скорости многофононной релаксации W при нулевой температуре T , полученный ранее эмпирическим путем авторами работ [15, 16]:

$$W(T = 0) = W_0 \exp(-\alpha \Delta E), \quad (1)$$

где W_0 и α — константы, зависящие только от типа кристалла, ΔE — энергетический зазор между уровнями, участвующими в безызлучательном переходе. Очевидно, что влияние особенностей конкретного РЗ-активатора, а также типа его электронных уровней никак не отражено в выражении (1). В дальнейшем в результате прямых квантовомеханических вычислений без использования каких-либо подгоночных параметров авторы работы [17] показали, что закон энергетической щели может выполняться только в интервале изменения p от двух до пяти.

Начиная с работ Кронига и Ван Флека [18, 19] другой подход (нелинейный механизм) был успешно использован при оценке электронных и ядерных спин-решеточных скоростей двухфононных (рамановских) релаксационных процессов. Хагстон и Латуер провели первые оценки эффективности нелинейного механизма для многофононных процессов релаксации в активированных РЗ-ионами кристаллах [20]. Согласно этой работе, член, включающий в себя p -ю производную потенциала кристаллического поля, при разложении в ряд орбиталь-решеточного взаимодействия в рамках модели точечных зарядов играет определяющую роль в многофононных процессах безызлучательной релаксации в оптических кристаллах, активированных РЗ-ионами. В работах [21, 22] было показано, что перекрытие волновых функций $4f$ -электронов и лигандов (ковалентность, обменное взаимодействие), а также примешивание $5p$ -состояний сильно влияют на величину ор-

битально-решеточных параметров. Однако из-за математических трудностей в работах [20–22] не было получено конструктивного выражения, позволяющего вычислять скорости многофононных переходов в рамках нелинейного механизма. Решение этой задачи было найдено в работе [23], где к гамильтониану электрон-фононного взаимодействия было применено преобразование Фурье. Дальнейшее развитие нелинейный механизм получил в работе [24]. В работах [23, 24] учитывалось только кулоновское взаимодействие между РЗ-ионом и ближайшими лигандами, однако указывалось на необходимость учета некулоновского (обменного) взаимодействия. В работах [25, 26] разными методами был учтен вклад некулоновского (обменного) взаимодействия, а в работе [26] формула для скорости МР была доведена до конструктивного выражения (подробнее см. монографию [27]).

Линейное по смещениям \mathbf{u} электронно-колебательное взаимодействие (диполь-дипольное, квадруполь-дипольное и т. п.) и ангармоничность колебаний матрицы могут индуцировать многофононный безызлучательный переход даже в том случае, если колебательные состояния матрицы не меняются при таком переходе [28–33]. Особенно эффективен такой процесс может быть в кристаллах и стеклах, содержащих высокочастотные молекулярные группировки типа OH , H_2O , NO_3 , WO_4 , VO_4 и т. п., с сильной ангармоничностью. Процессы многофононной релаксации в этом случае естественно интерпретировать как процессы передачи энергии в духе теории Ферстера–Декстера, выражая вероятность многофононного перехода (в полной аналогии с теорией передачи энергии) через интеграл перекрытия спектра люминесценции РЗ-иона со спектром поглощения молекулярных группировок (индуктивно-резонансный механизм многофононной релаксации) [28, 29, 31, 32].

В рамках нелинейной теории многофононной релаксации и гармонического приближения колебаний решетки вероятность $W_{J \rightarrow J'}(p)$ p -фононного перехода между J -мультиплетами $4f^N$ -состояний трехвалентных редкоземельных ионов в кристалле может быть представлена в форме, аналогичной форме известного выражения Джадда–Офельта для вероятности межмультиплетного излучательного электродипольного перехода [23, 26, 34]:

$$W_{J \rightarrow J'}(p) = \sum_{k=2,4,6} \omega_1^2(k, p) (LSJ || U^{(k)} || L'S'J')^2 \times \frac{J^{(p)}(\Omega_{JJ'})}{2J' + 1}. \quad (2)$$

Здесь $\omega_1^2(k, p)$ зависит от параметров статического кристаллического поля, $(LSJ||U^{(k)}||L'S'J')$ — приведенные матричные элементы единичного тензорного оператора $U^{(k)}$ k -го ранга, (величины $(LSJ||U^{(k)}||L'S'J')^2$ приведены в работе [35]), частота $\Omega_{JJ'} = \Delta E_{JJ'}/\hbar$, а $\Delta E_{JJ'}$ — энергетический зазор между нижним штарковским уровнем мультиплета J и верхним штарковским уровнем мультиплета J' . Спектральная функция $J^{(p)}(\Omega)$ равна

$$J^{(p)}(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\Omega t} [K(t)]^p dt, \quad (3)$$

где

$$K(t) = \langle \mathbf{u}(t) \mathbf{u} \rangle / 3R \quad (4)$$

есть корреляционная функция смещений. В выражении (4) символ $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение по тепловым колебаниям решетки, R — равновесное расстояние между редкоземельным ионами и ближайшими лигандами, $\mathbf{u} = \mathbf{u}_L - \mathbf{u}_{RE}$; \mathbf{u}_L и \mathbf{u}_{RE} — соответственно, смещения лиганда и редкоземельного иона относительно их положения равновесия. Следует заметить, что функция $J^{(p)}(\Omega)$ зависит только от R и характеристик фононной подсистемы.

Комбинированный электронный фактор $\omega_1^2(k, p)$ учитывает как кулоновское, так и некулоновское взаимодействия между редкоземельным ионом и ближайшими лигандами и может быть представлен как [23, 26]

$$\omega_1^2(k, p) = \omega_{PC}^2(k, p) + \omega_{EX}^2(k, p), \quad (5)$$

где

$$\omega_{PC}^2(k, p) = z \left(\frac{a_k^0}{4\pi\hbar} \right)^2 \begin{pmatrix} l & l & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times \\ \times (2l+1)^2 (2k+1) \frac{(2p+2k)!}{(2k)! p! 2^p}, \quad (6)$$

$$\omega_{EX}^2(k, p) = z \left(\frac{b_k^0}{4\pi\hbar} \right)^2 \begin{pmatrix} l & l & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times \\ \times (2l+1)^2 (2k+1) F_{kp}. \quad (7)$$

В выражениях (6) и (7) z — число анионов, ближайших к редкоземельному иону, l — угловой орбитальный момент оптических электронов ($l = 3$ для $4f$ -электронов), $\begin{pmatrix} l & l & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ — $3j$ -символ. В выражении (6) a_k^0 обозначает параметр кулоновского кристаллического поля лигандов, рассматриваемых как точечные заряды:

$$a_k^0 = \frac{4\pi e q}{2k+1} \frac{\bar{\xi}^k}{R^{k+1}}, \quad (8)$$

где e — заряд электрона, q — эффективный заряд лиганда, $\bar{\xi}^k$ — среднее значение k -й степени радиуса ξ оптического $4f$ -электрона. В выражении (7) b_k^0 — параметр некулоновского кристаллического поля:

$$b_k^0 = \frac{8\pi e^2}{(2l+1)R} (G_s |S_s(R)|^2 + G_\sigma |S_\sigma(R)|^2 + \\ + \gamma_k G_\pi |S_\pi(R)|^2). \quad (9)$$

Здесь G_s , G_σ , G_π — безразмерные параметры кристаллического поля в рамках модели «обменных зарядов» [36], которые определяются из подгонки рассчитанных и измеренных штарковских расщеплений мультиплетов редкоземельных ионов, (обычно для иона Nd^{3+} их значения лежат в пределах 5–10);

$$\gamma_k = 2 - k(k+1)/12, \quad (10)$$

$$S_\nu(r) = S_\nu^0 \exp(-\alpha_\nu r) \quad (11)$$

— интегралы перекрытия волновых функций $4f$ -электронов с волновыми функциями внешних электронных оболочек лигандов. Параметры α_ν и S_ν^0 определяются из зависимости от r интегралов перекрытия $S_\nu(r)$. Функция $S_\nu(r)$ рассчитывается на основании известных радиальных волновых функций Хартри–Фока для редкоземельных ионов и лигандов. Для важных практических случаев (хлоридное, серное, фторидное и кислородное окружение трехвалентных редкоземельных ионов) это p_σ -, p_π - и s -орбитали лигандов; $F_{kp} = \Phi_{kp}/(b_k^0)^2$, а функция Φ_{kp} может быть рассчитана из следующих выражений, представленных в работах [26, 37]:

$$\Phi_{kp} = \sum_{\nu\nu'} b_{k\nu}^0 b_{k\nu'}^0 (\tau_\nu \tau_{\nu'})^p \times \\ \times \sum_{j=0}^{\text{Int}(p/2)} \frac{2p-4j+1}{(2j)!! (2p-2j+1)!!} \times \\ \times T_{p-2j}(\tau_\nu) T_{p-2j}(\tau_{\nu'}), \quad (12)$$

где

$$\tau_\nu = 2\alpha_\nu R, \quad \nu = s, \sigma, \pi, \quad (13)$$

$$T_{p-2j}(x) = \sum_{m=0}^{p-2j} \frac{(p-2j+m)!}{m! (p-2j-m)! (2x)^m}, \quad (14)$$

$\text{Int}(p/2)$ есть целая часть от $p/2$,

$$(2p)!! = 2 \cdot 4 \cdot \dots \cdot 2p, \quad (2p+1)!! = 1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2p+1).$$

Наибольшие трудности возникают в случае расчета спектральной плотности $J^{(p)}(\Omega)$. Самой простой моделью кристаллических колебаний является одночастотная фононная модель (так называемая модель «эффективного фонона»).

Для одночастотной фононной модели спектральная плотность определяется как [23]

$$J^{(p)}(\Omega_{JJ'}) = 2\pi [K(0)]^p \frac{\bar{n}([\omega_{eff}/T] + 1)^p}{\omega_{max}} = 2\pi [2\eta]^p \frac{\bar{n}([\omega_{eff}/T] + 1)^p}{\omega_{max}}. \quad (15)$$

Здесь $p = \Omega_{JJ'}/\omega_{eff}$,

$$\eta = \frac{K(0)}{2} = \frac{\langle \mathbf{u}^2 \rangle}{6R^2} = \frac{\langle (\mathbf{u}_L - \mathbf{u}_{RE})^2 \rangle}{6R^2} \quad (16)$$

является параметром одночастотной фононной модели,

$$\bar{n}(\omega/T) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1} \quad (17)$$

— населенность фононной моды с частотой ω при температуре T , описываемая распределением Планка. Таким образом, для одночастотной фононной модели имеем

$$W_{J \rightarrow J'}(p, T) = W_{J \rightarrow J'}^0(p) \eta^p [\bar{n}(\omega_{eff}/T) + 1]^p, \quad (18)$$

где

$$W_{J \rightarrow J'}^0(p) = \frac{2\pi}{\omega_{max}(2J+1)} \times \sum_{k=2,4,6} \omega_1^2(k, p) (LSJ \parallel U^{(k)} \parallel L'S'J')^2 2^p. \quad (19)$$

3. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для трех переходов иона Nd^{3+} в кристаллах LaF_3 и PbGa_2S_4 с числом p_{eff} «эффективных фононов» от трех до пяти была проведена попытка найти соответствие скоростей МР, рассчитанных теоретически и измеренных авторами экспериментально. Расчет и подгонка скоростей проводились при помощи выражения (18), справедливого для одночастотной модели колебаний кристаллической решетки. При низких температурах (до 100 К) влияние температурного члена несущественно. В качестве подгоночного параметра был использован только фононный фактор η . В отличие от работ [37, 38] при расчете скорости МР учитывались все переходы с нижнего состояния возбужденного мультиплета на все состояния ближайшего лежащего ниже мультиплета. Параметры моделей кулоновского и обменного

Таблица 1. Параметры точечной и обменной моделей кристаллического поля иона Nd^{3+} в кристаллах PbGa_2S_4 и LaF_3 , используемые для расчета скоростей многофононной релаксации

Атомные параметры	$\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$ $q = 2, z = 8,$ $R = 3.12 \text{ \AA},$ $\hbar\omega_{max} = 400 \text{ см}^{-1}$	$\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ $q = 1, z = 8,$ $R = 2.50 \text{ \AA},$ $\hbar\omega_{max} = 400 \text{ см}^{-1}$
$\langle \xi^2 \rangle$ [39]	1.0010	1.0010
$\langle \xi^4 \rangle$ [39]	2.4010	2.4010
$\langle \xi^6 \rangle$ [39]	12.396	12.396
S_s^0	-1.1368	2.0851
S_σ^0	0.3978	0.5344
S_π^0	0.9663	1.3144
α_s	0.8585	1.0742
α_σ	0.6030	0.7241
α_π	0.8333	1.0094

взаимодействий примесного редкоземельного иона и ближайших лигандов, используемые при расчетах скоростей МР, приведены в табл. 1.

Для обоих кристаллов по данным, представленным в табл. 1, были вычислены величины комбинированного электронного фактора $\omega_1^2(k, p)$ (выражение (5)), связанного со скоростью МР линейной зависимостью. Величины скоростей МР определяются, во-первых, слагаемым $\omega_{PC}^2(k, p)$ (выражение (6)), связанным с кулоновским взаимодействием РЗ-ион-лиганд, и, во-вторых, слагаемым $\omega_{EX}^2(k, p)$ (выражение (7)), связанным с обменным взаимодействием. Зависимость первого слагаемого от типа кристаллической матрицы, активированной РЗ-ионами, определяется параметром a_k^0 (выражение (8), где $k = 2, 4, 6$), который зависит от эффективного заряда q лиганда, среднего значения k -й степени радиуса $4f$ -электрона и от $(k+1)$ -й степени равновесного расстояния R между РЗ-ионом и лигандом. Величины параметра a_k^0 для двух матриц отличаются мало (табл. 2), а параметр a_2^0 , который согласно работе [34] вносит наибольший вклад в скорость от трех- до пятифононных переходов, несмотря на большее расстояние R даже больше в кристалле $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$ благодаря удвоенному эффективному заряду q лиганда.

Аналогичный анализ члена b_k^0 (выражение (9)),

Таблица 2. Рассчитанные параметры кристаллического поля в модели обменных и кулоновских зарядов в кристаллических матрицах, активированных ионами Nd³⁺

			Параметры кристаллического поля обменных зарядов			Параметры кристаллического поля кулоновских зарядов		
Матрица	<i>R</i> , Å	<i>G</i>	<i>b</i> ₂ ⁰ , см ⁻¹	<i>b</i> ₄ ⁰ , см ⁻¹	<i>b</i> ₆ ⁰ , см ⁻¹	<i>a</i> ₂ ⁰ , см ⁻¹	<i>a</i> ₄ ⁰ , см ⁻¹	<i>a</i> ₆ ⁰ , см ⁻¹
LaF ₃	2.5	5	552	430	240	5237	313	50
		10	1103	861	480			
PbGa ₂ S ₄	3.12	5	171	132	70	5388	206	21
		10	343	264	141			

Таблица 3. Изменение фононного фактора η с ростом числа p_{eff} фононов в рамках одночастотной модели «эффективного фонона» в кристалле PbGa₂S₄:Nd³⁺

	<i>U</i> ⁽²⁾	<i>U</i> ⁽⁴⁾	<i>U</i> ⁽⁶⁾	ΔE_{min} , см ⁻¹	p_{eff}	τ_{meas}^{MR}	<i>G</i> , параметр кристаллического поля обменных зарядов	Фононный фактор η , 10 ⁻⁴
² G _{7/2} → ² H _{11/2}	0.0066	0.3467	0.3467	1110	3	156 нс [1] <i>T</i> = 14 К	5	1.73
							10	1.48
⁴ G _{7/2} → ⁴ G _{5/2}	0	0.2246	0.0503	1500	4	46 мкс [1] <i>T</i> = 77 К	5	0.87
							10	0.78
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{13/2}	0.0196	0.1189	1.4511	1680	5	970 мкс [1] <i>T</i> = 14 К	5	1.76
							10	1.59

Таблица 4. Изменение фононного фактора η с ростом числа p_{eff} фононов в рамках одночастотной модели «эффективного фонона» во фторидных кристаллах, активированных ионами Nd³⁺

	<i>U</i> ⁽²⁾	<i>U</i> ⁽⁴⁾	<i>U</i> ⁽⁶⁾	ΔE_{min} , см ⁻¹	p_{eff}	τ_{meas}^{MR}	<i>G</i>	η , 10 ⁻⁴
² G _{7/2} → ² H _{11/2}	0.0066	0.3467	0.3467	1200	3	29 нс (LaF ₃) <i>T</i> = 77 К [40]	5	1.78
							10	1.2
⁴ G _{7/2} → ⁴ G _{5/2}	0	0.2246	0.0503	1546	4	110 нс (LaF ₃) <i>T</i> = 77 К [40]	5	2.96
							10	2.22
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{9/2}	0.0195	0.1073	1.1653	1360	4	> 5 нс (SrF ₂) <i>T</i> = 300 К [41]	5	9.27
							10	8.00

обусловленного вкладом некулоновского (обменно-го) взаимодействия РЗ-ион–лиганд, показывает, что он может уменьшаться в пределах одного порядка величины при переходе от кристалла LaF₃:Nd³⁺ к кристаллу PbGa₂S₄:Nd³⁺, что связано с сильным

ростом *R* (табл. 2). Параметр кристаллического поля обменных зарядов *G_ν* считался независимым от *ν*. Для обоих кристаллов расчет проводился при двух значениях *G* = 5, 10. Это давало возможность определить изменение параметра η при значитель-

ном изменении вклада обменного взаимодействия в суммарную скорость МР. Значения величины фононного фактора, полученные из сравнения измеренной и теоретически рассчитанной скоростей МР для трех переходов иона Nd^{3+} ${}^2G_{7/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ и ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, представлены для кристалла $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$ в табл. 3 и для кристалла $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ в табл. 4. Видно, что при фиксированном G для кристалла $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$ параметр η практически не меняется с ростом числа p_{eff} «эффе́ктивных фононов» от трех до пяти, а для четырехфононного перехода даже меньше, чем для трех- и пятифононного. Последнее, по-видимому, связано с переоценкой значения радиационного времени жизни высоколежащего уровня ${}^4G_{7/2}$ при определении скорости МР из измеренного времени жизни [1], полученного с помощью теории Джадда–Офельта. Напротив, для кристалла $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ наблюдается значительный рост подгоночного параметра η в два раза при увеличении числа «эффе́ктивных фононов» безызлучательного перехода от трех до четырех. К сожалению, для уровня ${}^4I_{15/2}$ в кристалле $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ отсутствует измеренное время распада. В литературе удалось найти только время распада ($\tau > 5$ нс) для уровня ${}^4I_{11/2}$ в кристалле $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$ [41], который с точки зрения расчета величины комбинированного электронного фактора $\omega_1^2(k, p)$ является аналогом кристалла $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$. Если положить время жизни уровня ${}^4I_{11/2}$ равным 10 нс, то значения подгоночного параметра η в зависимости от значения параметра G получается еще в 3–4 раза больше, чем для упомянутого выше четырехфононного перехода с уровня ${}^4G_{7/2}$ в кристалле $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$. Полученные зависимости скорости МР от числа p_{eff} «эффе́ктивных фононов» ($W_{MR}(p)$) для кристаллов $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ и $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$ аналогичны результату, полученному авторами для ряда фторидных кристаллов со структурой флюорита CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Nd^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} [42], и для кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ [34] и $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ [38], где также наблюдался плавный рост подгоночного параметра η с ростом числа p_{eff} «эффе́ктивных фононов» от 4 до 7. Важно отметить, что учет реального спектра колебаний кристаллической решетки для кристаллов со структурой флюорита также приводит к плавному росту параметра η [42], тем самым подтверждая правомерность использования модели «эффе́ктивного фонона». Другими словами, для фторидных кристаллов наблюдается плавное уменьшение наклона зависимости $W_{MR}(p)$, тогда как наклон аналогичной зависимости для

тройных сульфидных кристаллов не уменьшается, а его величина значительно больше, чем во фторидных кристаллах. Аналогичный результат, который здесь не приводится из-за экономии места, был получен нами и для кристалла $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$. Видно (табл. 3, 4), что искусственное изменение вклада обменного взаимодействия в скорость МР не приводит к изменению поведения наклона указанной зависимости в обоих типах кристаллов, что дает повод исключить из дальнейшего рассмотрения возможность неправильного учета вклада обменного взаимодействия при расчете скоростей МР. По-видимому, во фторидных кристаллах существует дополнительный механизм МР, который связан с существенно меньшим, чем в сульфидных кристаллах, расстоянием РЗ-ион–лиганд, и вклад которого увеличивается с ростом числа p_{eff} «эффе́ктивных фононов» (с ростом энергетического зазора ΔE_{min}), что увеличивает значение подгоночного параметра η при совпадении рассчитанных и экспериментально измеренных значений скорости МР.

В результате разница между скоростями МР во фторидных и сульфидных кристаллах увеличивается с ростом числа p_{eff} «эффе́ктивных фононов». Если для $p_{eff} = 3$ эта разница составляет всего полпорядка величины скорости МР в пользу фторидных кристаллов, для $p_{eff} = 4$ — два с половиной порядка, то для $p_{eff} = 5$ эта разница может составлять уже 3–4 порядка величины (см. табл. 3, 4).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для тройных сульфидных кристаллов с ионами Nd^{3+} показано, что фононный фактор η , определенный из сравнения рассчитанных теоретически и измеренных экспериментально скоростей многофононной релаксации, не увеличивается с ростом числа p_{eff} «эффе́ктивных фононов» безызлучательного перехода, а его величина значительно меньше, чем у растущей с ростом p_{eff} величины η , полученной при исследовании безызлучательных переходов во фторидных кристаллах. Это приводит к замедлению на 3–4 порядка величины скорости многофононной релаксации для переходов среднего ИК-диапазона в активированных ионами Nd^{3+} кристаллах титгаллата свинца и кальция по сравнению с фторидными кристаллами, что позволяет ожидать получения на них лазерной генерации в области пяти микрон.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты №№ 05-02-17447а, 07-02-12104офи), а также CRDF (проект RUP2-1517-МО-06).

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu. V. Orlovskii, T. T. Basiev, K. K. Pukhov et al., *Opt. Mater.* **29**, 1115 (2007).
2. J. Frenkel, *Phys. Rev.* **37**, 17 (1931).
3. Я. Френкель, *ЖЭТФ* **6**, 647 (1936).
4. K. Huang and A. Rhys, *Proc. Roy. Soc. A* **204**, 406 (1950).
5. А. С. Давыдов, *ЖЭТФ* **24**, 197 (1953).
6. М. А. Кривоглаз, *ЖЭТФ* **25**, 191 (1953).
7. R. Kubo and Y. Toyozawa, *Progr. Theor. Phys. (Kyoto)* **13**, 160 (1955).
8. Ю. Е. Перлин, *УФН* **80**, 533 (1963).
9. R. Englman, *Non-Radiative Decay of Ions and Molecules in Solids*, North-Holland, Amsterdam, New York, Oxford (1979).
10. F. K. Fong, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North-Holland, Amsterdam (1979), Vol. 4, p. 317.
11. B. Di Bartolo, in: *Advances in Nonradiative Processes in Solids*, ed. by B. Di Bartolo, Plenum Press, New York, London, (1991), p. 29.
12. F. Auzel, in: *Advances in Nonradiative Processes in Solids*, ed. by B. Di Bartolo, Plenum Press, New York, London (1991), p. 135.
13. R. H. Bartram, *J. Phys. Chem. Sol.* **51**, 641 (1990).
14. T. Miyakawa and D. L. Dexter, *Phys. Rev. B* **1**, 2961 (1970).
15. L. A. Riseberg and H. W. Moos, *Phys. Rev.* **174**, 429 (1968).
16. M. J. Weber, *Phys. Rev. B* **8**, 54 (1973).
17. А. А. Каминский, Ю. Е. Перлин, в кн. *Физика и спектроскопия лазерных кристаллов*, под ред. А. А. Каминского, Наука, Москва (1986), с. 125.
18. R. L. Kronig, *Physica* **6**, 33 (1939).
19. J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **57**, 426 (1940).
20. W. E. Hagston and J. E. Lowther, *Physica* **70**, 40 (1973).
21. J. E. Lowther and W. E. Hagston, *Physica* **65**, 172 (1973).
22. J. E. Lowther and W. E. Hagston, *Physica* **70**, 27 (1973).
23. K. K. Pukhov and V. P. Sakun, *Phys. Stat. Sol. (b)* **95**, 391 (1979).
24. Ю. Е. Перлин, А. А. Каминский, М. Г. Блажа и др., *ФТТ* **24**, 685 (1982).
25. Ю. Е. Перлин, А. А. Каминский, О. В. Алифанов, *ФТТ* **29**, 3296 (1987).
26. К. К. Пухов, *ФТТ* **31**, 144 (1989); К. К. Пухов, А. А. Каминский, Институт кристаллографии АН СССР, Препринт № 8, Москва (1989).
27. А. А. Каминский, Б. М. Антипенко, *Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров*, Наука, Москва (1989).
28. J. Heber, *Phys. Kondens. Materie* **6**, 381 (1967).
29. V. P. Garontsev, M. R. Sirtlanov, and W. Yen, *J. Luminescence* **31/32**, 201 (1984).
30. О. В. Балагура, А. И. Иванов, *Опт. и спектр.* **62**, 1043 (1987).
31. В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Е. Н. Бодунов, *УФН* **166**, 279 (1996).
32. S. A. Payne and C. Bibeau, *J. Luminescence* **79**, 143 (1998).
33. K. K. Pukhov, F. Pellé, and J. Heber, *Mol. Phys.* **101**, 1001 (2003).
34. Yu. V. Orlovskii, R. J. Reeves, R. C. Powell et. al., *Phys. Rev. B* **49**, 3821 (1994).
35. W. T. Carnall, Hannah Crosswhite, and H. M. Crosswhite, *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Aragon Nat. Lab., Internal Rep. (1977).
36. B. Z. Malkin, *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions*, ed. by A. A. Kaplyanskii and R. M. Macfarlane, North-Holland, Amsterdam (1987), Ch. 2, p. 13.
37. Yu. V. Orlovskii, K. K. Pukhov, T. T. Basiev et al., *Opt. Mater.* **4**, 583 (1995).
38. Т. Т. Басиев, Yu. V. Orlovskii, K. K. Pukhov et al., *J. Luminescence* **68**, 241 (1996).
39. J. Freeman and R. E. Watson, *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1962).
40. Т. Т. Басиев, А. Ю. Дергачев, Е. О. Кирпиченкова и др., *КЭ* **14**, 2021 (1987).
41. C. Bibeau, S. A. Payne, and H. T. Powell, *J. Opt. Soc. Amer. B* **12**, 1981 (1995).
42. Yu. V. Orlovskii, T. T. Basiev, K. K. Pukhov et al., in *Proc. Advanced Solid-State Photonics 2004*, ed. by G. Quarles, Opt. Soc. Amer., Washington (2004), Vol. 94, p. 440.