

# Optical echo spectroscopy and phase relaxation of $\text{Nd}^{3+}$ ions in $\text{CaF}_2$ crystals

T. T. Basiev, A. Ya. Karasik, and V. V. Fedorov

*Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, 117942 Moscow, Russia*

K. W. Ver Steeg

*Microelectronics Research Center, Iowa State University, Ames, Iowa 50011, U.S.A.*

(Submitted 18 June 1997)

Zh. Éksp. Teor. Fiz. 113, 278–290 (January 1998)

Accumulated photon echoes have been used to investigate the mechanisms of optical dephasing in  $\text{CaF}_2$  crystals activated by  $\text{Nd}^{3+}$  ions. Tunable picosecond laser radiation, which permits the selective excitation of various  $\text{Nd}^{3+}$  optical centers in the  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  transition, is used. The optical phase relaxation times measured at temperatures from 9 to 50 K permit determination of the homogeneous widths of the transitions between the low-lying  ${}^4I_{9/2}$  Stark level and three excited  ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  levels, and calculation of the constants of the inter-Stark relaxation transitions in the ground and excited multiplets for the rhombic  $N$  and  $M$   $\text{Nd}^{3+}$  centers in  $\text{CaF}_2$  crystals. An analysis of the temperature dependence of the homogeneous linewidth of the transitions between low-lying Stark levels of the ground and excited states shows that the mechanism of optical dephasing in the crystals investigated is described well by direct relaxation processes with resonant inter-Stark absorption of one phonon in the ground and excited states. At  $T=9$  K, the homogeneous linewidth  $\Gamma_h$  in  $\text{CaF}_2$  crystals is almost an order of magnitude smaller than  $\Gamma_h$  in disordered  $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$  crystals. This difference can be attributed to the significantly greater spectral phonon density of states in disordered crystals.  
© 1998 American Institute of Physics. [S1063-7761(98)01901-5]

## 1. INTRODUCTION

The investigation of fundamental optical dephasing processes in organic and inorganic glasses and crystals activated by trivalent rare-earth ions has been the subject of numerous investigations,<sup>1,2</sup> since understanding the relaxation processes of excited states of impurity ions in a solid is not only a very important scientific problem, but also a necessary condition for creating efficient solid-state lasers. In the present work the optical phase relaxation of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in  $\text{CaF}_2$  crystals was investigated using accumulated photon echoes.<sup>3,4</sup>

The structure of the optical  $\text{Nd}^{3+}$  centers in  $\text{CaF}_2$  crystals was fully investigated in earlier studies. In Refs. 5–7 the concentration method and selective laser excitation were successfully employed to elucidate the composition of the  $\text{Nd}^{3+}$  centers in  $\text{CaF}_2$  and to determine the positions of the Stark sublevels for each type of center. In Refs. 8 and 9 the symmetry of the principal  $\text{Nd}^{3+}$  centers in  $\text{CaF}_2$  crystals was investigated using ESR.

Accumulated photon echoes permit direct measurement of the phase relaxation kinetics and determination of the homogeneous linewidth  $\Gamma_h$  of a transition, which is not distorted by the inhomogeneous broadening of the spectra  $\Gamma_{ih}$ . In the present work we investigate the temperature dependence of the homogeneous linewidth of the  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  transition in the dimeric and trimeric  $\text{Nd}^{3+}$  cluster centers in the temperature range 9–50 K. The experimental plot of  $\Gamma_h(T)$  can be described within terms of direct relaxation transitions between Stark sublevels of the ground and excited states, with the absorption and emission of one phonon.

## 2. INHOMOGENEOUS SPLITTING AND BROADENING OF THE ABSORPTION LINES OF $\text{Nd}^{3+}$ IN $\text{CaF}_2$ CRYSTALS

The  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  crystals were grown by a modified Bridgeman method in a metered fluorine atmosphere in the absence of oxygen-bearing compounds.<sup>5</sup> The concentration of  $\text{NdF}_3$  was varied from 0.1 to 7 wt. %. In the cubic fluorite structure  $\text{Nd}^{3+}$  ions can be distributed among sites of differing structure, which have different spectra.<sup>5–7</sup> According to Ref. 7, triply charged  $\text{Nd}^{3+}$  ions replace doubly charged  $\text{Ca}^{2+}$  ions during growth in a fluorinating atmosphere, and the crystal is saturated by interstitial fluorine ions to maintain electroneutrality. At very low  $\text{Nd}^{3+}$  concentrations, the charge compensation can be nonlocal (it can be effected by distant interstitial  $\text{F}_i^-$  ions) and can leave the original cubic symmetry of the ligand field around each  $\text{Nd}^{3+}$  ion unchanged. As the concentration of impurity  $\text{Nd}^{3+}$  ions and, therefore, of the  $\text{F}_i^-$  ions compensating them rises, they are attracted to one another to form dipoles, and the symmetry of the local environment of each  $\text{Nd}^{3+}$  ion changes from cubic to tetragonal (an  $L$  center forms, in which the  $\text{F}_i^-$  ion occupies a nearby interstitial site<sup>7</sup>). As the concentration is further increased, the mutual attraction of the  $\text{Nd}^{3+}\text{-F}_i^-$  dipoles leads to the formation of dimeric  $(\text{Nd}^{3+}\text{-F}_i^-)_2$  clusters or  $M$  centers and tetrameric  $(\text{Nd}^{3+}\text{-F}_i^-)_4$  clusters or  $N$  centers with rhombic symmetry. In these clusters two (or four)  $\text{Nd}^{3+}$  ions replace two (or four)  $\text{Ca}^{2+}$  ions. In this case two or four fluorine ions occupy nearby free interstitial sites to achieve local charge compensation.

The relative concentration of particular optical centers in  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  crystals depends primarily on the total concen-

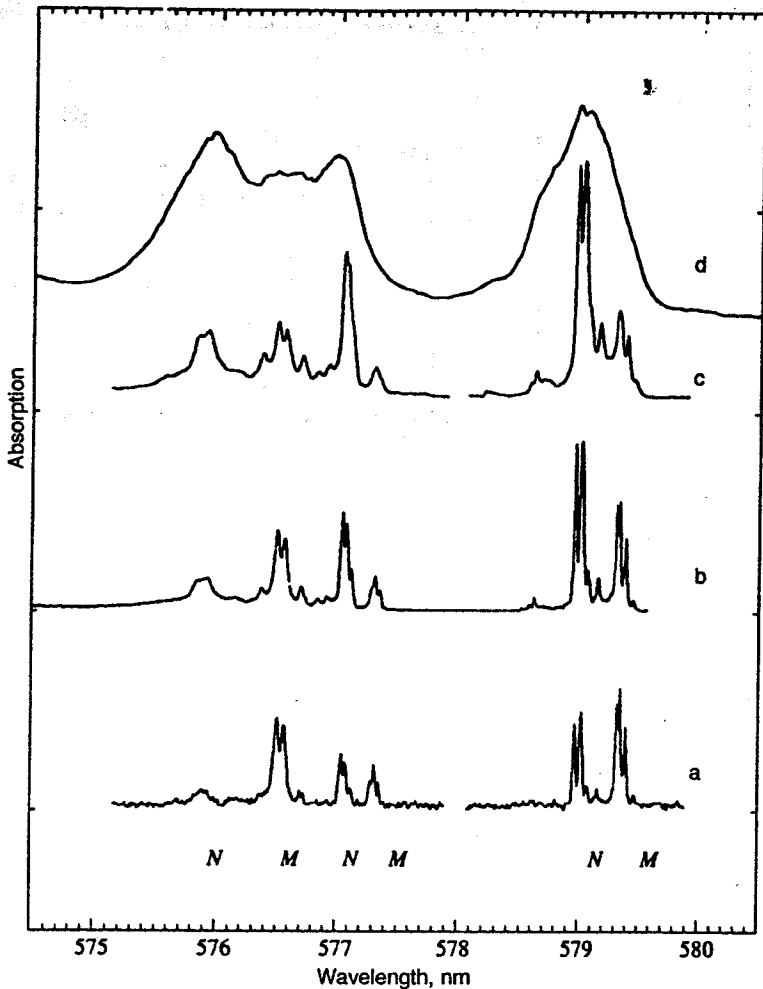


FIG. 1. Absorption spectra of the  $M$  and  $N$   $\text{Nd}^{3+}$  centers in  $\text{CaF}_2$  crystals in the  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  transition at  $T=9$  K for various concentrations of  $\text{NdF}_3$ , wt. %: a) 0.1, b) 0.3, c) 1, d) 7.

tration of  $\text{NdF}_3$  introduced into the  $\text{CaF}_2$  crystal during its synthesis. Figure 1 presents the absorption spectra of neodymium ions between the low-lying Stark sublevels of the  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  transition in a  $\text{CaF}_2$  crystal at  $T=9$  K. According to Refs. 5–7, absorption at these wavelengths corresponds to a transition between the ground  ${}^4I_{9/2}$  level and the first three Stark sublevels of the  ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  multiplets of the  $M$  and  $N$  centers. It is clear from the figure that the absorption associated with  $M$  centers dominates at an  $\text{NdF}_3$  concentration equal to 0.1%. Increasing the  $\text{NdF}_3$  concentration from 0.1 to 1.0 wt. % results in an increase in the concentration of the tetrameric  $N$  centers in comparison with the dimeric  $M$  centers.<sup>7</sup> When the  $\text{NdF}_3$  concentration is increased significantly (to more than 1 wt. %), the system should be treated as a crystalline solid solution. In this case  $\text{NdF}_3$  is regarded not as an impurity, but as one of the components of the solid solution.

Solid solutions are characterized by statistical disorder, under which it becomes difficult to speak about order in distant coordination spheres. A significant increase in the concentration of  $\text{NdF}_3$  to 7 wt. % is manifested by an increase in the number of centers, and passage from inhomogeneous line splitting to inhomogeneous broadening of the spectra (Fig. 1, curve d), where weakly structured broad bands appear instead of sets of narrow lines. In this case, the concentrations of the various components of the solid solu-

tion are already comparable, and the  $M$  and  $N$  cluster centers enlarge, possibly forming tetrameric, pentameric, and more aggregated clusters. The symmetry of the new clusters can be lower than that of the  $M$  and  $N$  cluster centers, and the statistics of the  $\text{Nd}^{3+}$  states in crystal fields of different symmetry and strength lead to considerable inhomogeneous broadening of the lines (comparable to glasses), amounting  $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 1, curve d).

Figure 2 presents the absorption spectra of the  $\text{CaF}_2 \cdot \text{Nd}^{3+}$  crystals investigated in the  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  transition between the low-lying Stark levels as the  $\text{NdF}_3$  concentration is varied from 0.1 to 1 wt. % at  $T=9$  K, which were recorded with a resolution of  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ . As seen from the figure, the absorption spectra consist of two groups of lines with  $\lambda = 579.4$  and  $579.0$  nm. The minimum values of the linewidth in Fig. 2 are determined by the spectral resolution. It can be seen from the figure that varying the  $\text{NdF}_3$  concentration from 0.1 to 1 wt. % results in variation of the specific concentrations of the  $M$  and  $N$  centers toward the more aggregated  $N$  centers, while the relative splitting of the absorption coefficients within each group of lines remains constant. In the figure, each of these groups corresponds to four lines with splitting for the  $M$  centers ranging from 0.9 to  $4.3 \text{ cm}^{-1}$  (between the outermost lines) and splitting for the  $N$  centers ranging from  $\sim 1.8$  to  $6 \text{ cm}^{-1}$ . The lack of similar splitting in the absorption spectra in other transitions sug-

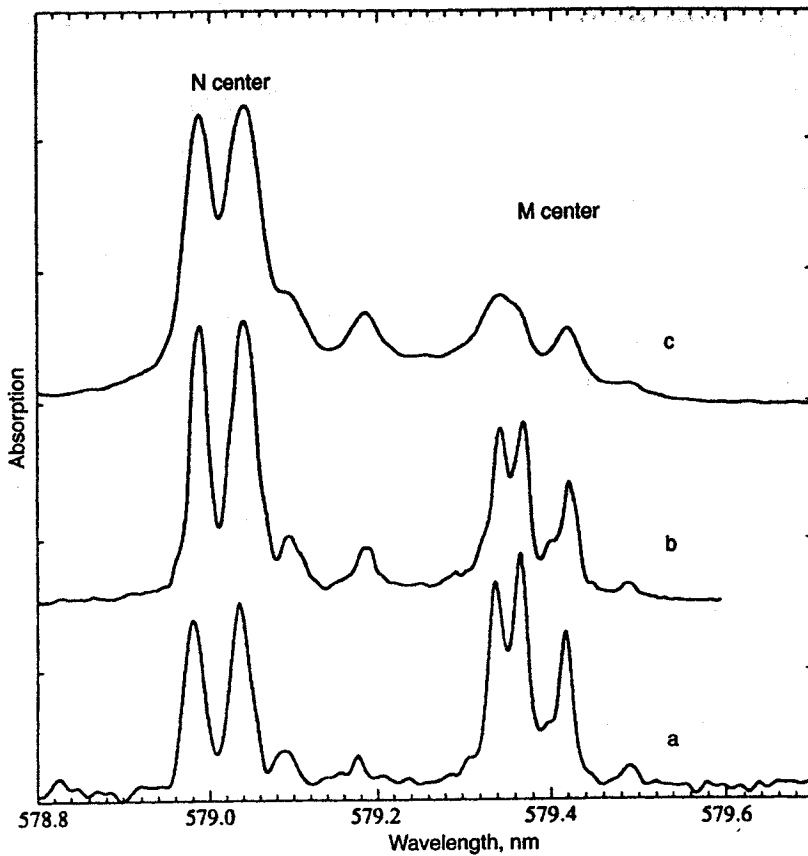


FIG. 2. Fragments of the absorption spectra of the  $M$  and  $N$   $\text{Nd}^{3+}$  centers in  $\text{CaF}_2$  crystals in the  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  transition at  $T=9$  K for various concentrations of  $\text{NdF}_3$ , wt. %: a) 0.1, b) 0.3, c) 1.

gests that the complex structure of each group of lines is a consequence of the splitting of the  ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  excited state of the  $\text{Nd}^{3+}$  ion in the dimeric and tetrameric cluster centers. This conclusion is supported by Ref. 6, in which splitting of the low-lying levels of the  ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  multiplet of the  $\text{Nd}^{3+}$  ions in  $N$  and  $M$  centers was observed with a magnitude of the order of  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$  (the first three sublevels for the  $M$  centers and the first two for the  $N$  centers). In Ref. 10 we showed that the splitting of the levels can be attributed to a coherent interaction of paired  $\text{Nd}^{3+}$  ions in  $M$  and  $N$  cluster centers. Figure 3 presents energy diagrams of the Stark levels of an  $\text{Nd}^{3+}$  ion, which were obtained from the absorption spectra of the crystals investigated. The positions of the levels are consistent with the data presented in Refs. 5–7.

### 3. ACCUMULATED PHOTON ECHOES IN CALCIUM FLUORIDE CRYSTALS

Accumulated photon echoes,<sup>3,4</sup> which are based on nonlinear resonant four-wave mixing, were used to measure the phase relaxation time  $T_2$ . The resonant excitation of  $\text{Nd}^{3+}$  ions was effected in the  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  transition using a Rhodamine 6G dye laser that is tunable in the range 560–600 nm. The dye laser was synchronously pumped by the second-harmonic emission ( $\lambda_p=532$  nm) of a  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$  laser operating in an active mode-locking regime with a frequency of 82 MHz. Compression of the pump laser pulses using a fiber-grating compressor was employed to shorten the duration of the output pulses of the dye laser from  $\tau=18$  to 0.5 ps. When the duration of the output pulses was  $\tau=18$  ps, the width of the spectrum of the pulses was

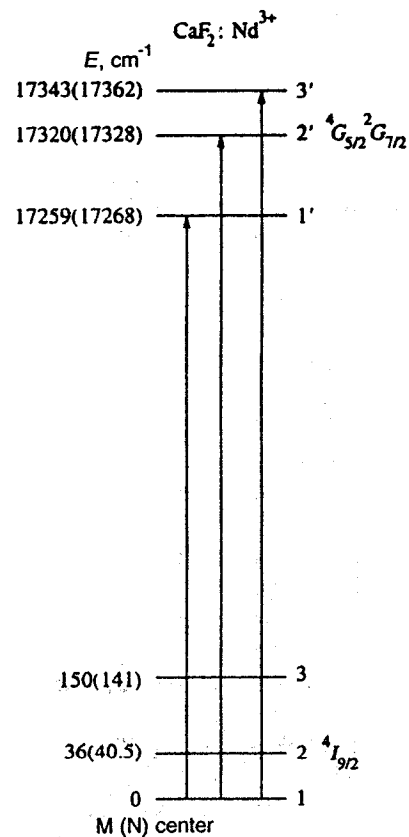


FIG. 3. Energy diagrams of the low-lying Stark levels of the  ${}^4I_{9/2}$  and  ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  multiplets of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in the  $M$  and  $N$  centers in a  $\text{CaF}_2$  crystal.

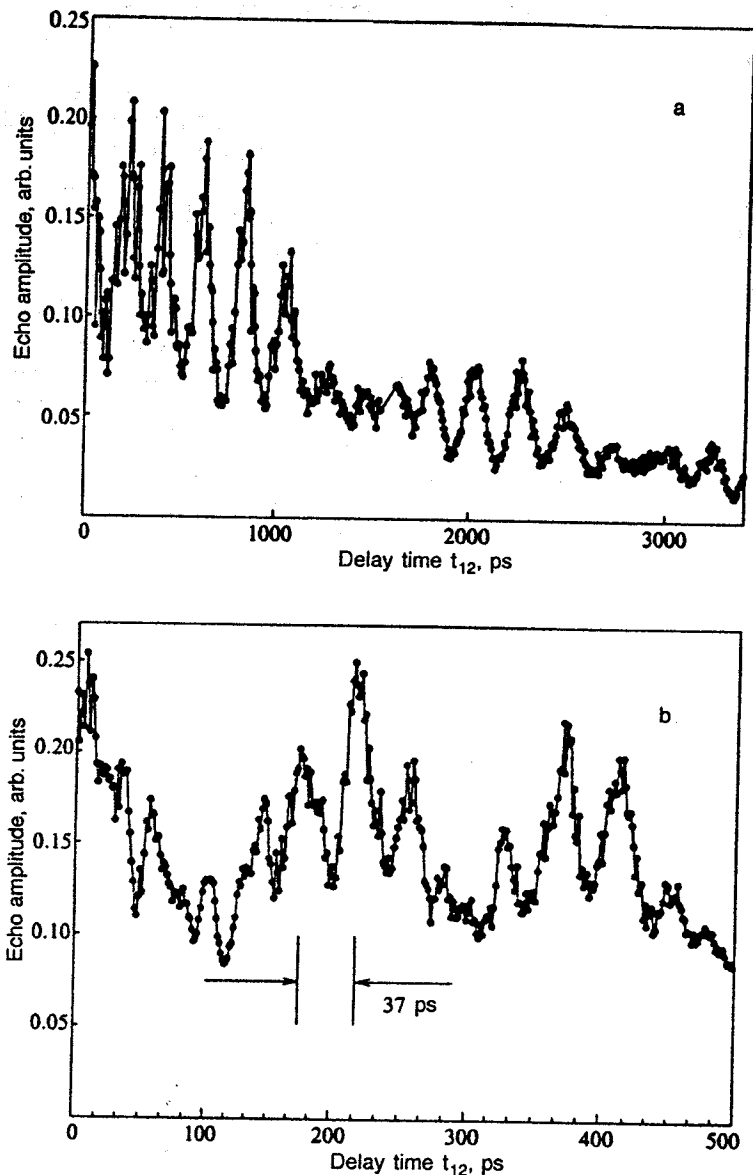


FIG. 4. Kinetics of the accumulated photon-echo signal (a) upon excitation of  $M$  centers ( $\lambda=579.36$  nm) in a  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 wt. %) crystal at  $T=9$  K; b) sample of the kinetics of accumulated photon echoes.

$\Delta\nu=1$   $\text{cm}^{-1}$ , and for  $\tau=0.5$  ps it was  $\Delta\nu=40$   $\text{cm}^{-1}$ . The emission of the 20–100 mW dye laser was divided into orthogonally polarized pump beams and a probe beam in a 7:1 ratio. The probe pulses were delayed relative to the pump pulses by a time  $t_{12}$  ranging from 0 to 3.4 ns using an optical delay line. The pump beam was modulated by an acousto-optical modulator with a modulation frequency of 4 MHz. The pump beam and the probe beam then converged at a  $1.5^\circ$  angle and were focused onto the sample. The amplitude of the photon echo pulses was recorded in the direction of the probe beam using synchronous detection at the modulation frequency of the pump beam.

After excitation, the  $\text{Nd}^{3+}$  ions undergo rapid radiationless relaxation through several multiplets to the metastable  $^4F_{3/2}$  level. The lifetime of the metastable  $^4F_{3/2}$  level in the crystals investigated is long (hundreds of microseconds) in comparison with the time between pairs of exciting pulses (12 ns). This very relationship is responsible for accumulation of the echo signal. In the experiment, the amplitude of the accumulated photon-echo signal was investigated as a

function of the delay between the probe pulses and pump pulses. In the experimental geometry, the echo signal decays according to  $S \propto \exp(-2t_{12}/T_2)$ , where  $t_{12}$  is the delay between the probe and pump pulses, and  $T_2$  is the phase relaxation time ( $T_2=1/(\pi\Gamma_h)$ ).<sup>3</sup>

Figure 4 presents the dependence of the accumulated photon-echo signal on the delay  $t_{12}$  for a  $\text{CaF}_2$  crystal containing 0.3 wt. %  $\text{NdF}_3$  at  $T=9$  K and an excitation wavelength  $\lambda=579.36$  nm. This wavelength falls between the two strongest absorption peaks assigned to the  $M$  centers (Fig. 2). As we see from the figure, the kinetics of the accumulated photon-echo signal exhibit pronounced amplitude modulation. The oscillations with a period of 37 ps correspond to the splitting between the absorption peaks of the  $M$  centers ( $0.9$   $\text{cm}^{-1}$ ), which can be seen in the absorption spectrum (Fig. 2). Oscillations at a longer period correspond to smaller splitting values and cannot be seen in the absorption spectrum due to the inhomogeneous broadening of the lines and the limited spectral resolution of the monochromator. As we showed in Ref. 10, such modulation of the

TABLE I. Phase relaxation times  $T_2$  and homogeneous linewidths [ $\Gamma_h = (\pi T_2)^{-1}$ ] of the  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  transitions of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in the  $M$  and  $N$  centers in a  $\text{CaF}_2$  crystal.

Transition (center)	$T_2$ , ps	$\Gamma_h$ , GHz	Wavelength, nm	$T$ , K
$1 \rightarrow 1'(M)$	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

accumulated photon-echo signal is due to fine splitting ( $0.1\text{--}1\text{ cm}^{-1}$ ) of the ground  ${}^4I_{9/2}$  and excited  ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  multiplets as a result of the coherent exchange, magnetic dipole-dipole, and electric quadrupole-quadrupole interactions of the  $\text{Nd}^{3+}$  ions in the dimeric  $M$  and tetrameric  $N$  centers. The beat contrast in the kinetics depended on the excitation wavelength and decreased with increasing temperature or increasing concentration of the  $\text{Nd}^{3+}$  ions. At the same time, no variation of the decay time of the accumulated photon-echo signal was noted in the present experiments (for concentrations of  $\text{NdF}_3$  equal to 0.3 and 1.0 wt. %). The decrease in the oscillation amplitude as the impurity-ion concentration increases might result from variation of the fine splittings in the centers that emerges as the inhomogeneous linewidth increases. Variation of the splittings leads to variation of the oscillation periods and, as a result of averaging, to a decrease in the oscillation amplitude. In addition, as can be seen from Fig. 4, the high-frequency modulation depth decreased as the delay  $t_{12}$  increased.

The echo kinetics measured in the experiment at  $T=9\text{ K}$  were not exponential. The reasons for this nonexponential behavior were discussed in Refs. 11 and 12, and might be associated with saturation effects at high laser pump power, as well as with the simultaneous excitation of several optical centers having different values of  $T_2$ . To minimize the influence of saturation effects, we selected a low radiated pump power of  $\sim 20\text{ mW}$ . In particular, we controlled and monitored the excitation selectivity of the centers and the transitions by varying the width of the laser excitation spectrum.

The influence of the optical density can also lead to distortion of the initial stage of decay of accumulated photon echoes.<sup>13</sup> It is difficult to determine the optical density of  $\text{CaF}_2$  crystals, since the spectral width of the absorption line at  $T=9\text{ K}$  (Fig. 1) is less than the spectral resolution of the monochromator. Taking into account all the facts just cited, we measured the dephasing time  $T_2$  in the final stage of decay of the accumulated photon-echo signal. In addition, to minimize the influence of oscillations and reduce the influence of optical density, the  $M$  and  $N$  centers were excited at the edge of the absorption band of each center (Fig. 2).

Table I lists  $T_2$  and the linewidth  $\Gamma_h$  for transitions from the ground-state  ${}^4I_{9/2}$  multiplet to the low-lying Stark sublevels of the  ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  multiplet. As can be seen from the

table, there is a sharp increase in linewidth in the transitions to the high-lying Stark sublevels. For example, the linewidth of the transition to the third Stark sublevel (7 GHz for the  $M$  centers) is more than two orders of magnitude greater than the width of the line corresponding to the transition between the low-lying Stark sublevels (0.05 GHz for the  $M$  centers). In addition, a slight difference is observed between the values of  $\Gamma_h$  for the  $N$  and  $M$  centers.

The dependence of the decay time of the kinetics of the  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  transition between the low-lying Stark levels in a  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  crystal was investigated in this work in the temperature range 9–50 K. Figures 5 and 6 show the experimental kinetics of the accumulated photon echoes for the excitation of  $M$  and  $N$  centers in a  $\text{CaF}_2$  crystal (with excitation wavelengths  $\lambda=579.09\text{ nm}$  and  $\lambda=579.43\text{ nm}$  for the  $N$  and  $M$  centers, respectively) with a concentration of  $\text{NdF}_3$  equal to 0.3 wt. % at  $T=9$  (a) and 18 K (b). Measurements of the dephasing time and the values of the homogeneous width of the spectrum calculated from them are presented as a function of temperature for the  $N$  and  $M$  centers in  $\text{CaF}_2$  in Fig. 7. As is seen from the figure, the widths of the  $N$  and  $M$  lines are similar over the measured temperature range, and increase monotonically with increasing temperature. At the same time, it should be noted that at  $T=10\text{ K}$ , the homogeneous linewidth  $\Gamma_h$  for the  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  transition of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in  $\text{CaF}_2$  crystals ( $\Gamma_h \sim 0.05\text{ GHz}$ ) is almost an order of magnitude less than  $\Gamma_h$  in the disordered  $\text{CaF}_2\text{--YF}_3:\text{Nd}^{3+}$  crystals ( $\Gamma_h \sim 0.05\text{ GHz}$ ) that we investigated in Ref. 12.

#### 4. MECHANISM OF OPTICAL DEPHASING IN CALCIUM FLUORIDE CRYSTALS

To ascertain the mechanism of optical dephasing in these media, we analyzed the temperature dependence of the homogeneous linewidth (Fig. 7) in direct relaxational transitions between Stark sublevels involving the resonant absorption and emission of one phonon. In this approximation, the equation for the homogeneous linewidth  $\Gamma_{11'}$  of the  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  transition between the low-lying Stark levels of the ground and excited multiplets (Fig. 6) can be written in the form<sup>14</sup>

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

where  $W_{12}^0$ ,  $W_{13}^0$ ,  $W_{1'2'}^0$ , and  $W_{1'3'}^0$  are amplitude parameters that characterize the rates of radiationless relaxation between levels 1 and 2 and between levels 1 and 3 of the ground  ${}^4I_{9/2}$  multiplet and between levels 1' and 2' and between levels 1' and 3' of the excited  ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  multiplet;  $\Delta E_{ij}$  is the energy gap between the corresponding Stark sublevels (Fig. 3); and  $T_1$  is the relaxation time of the population of the excited level. It was shown in Ref. 15 that the

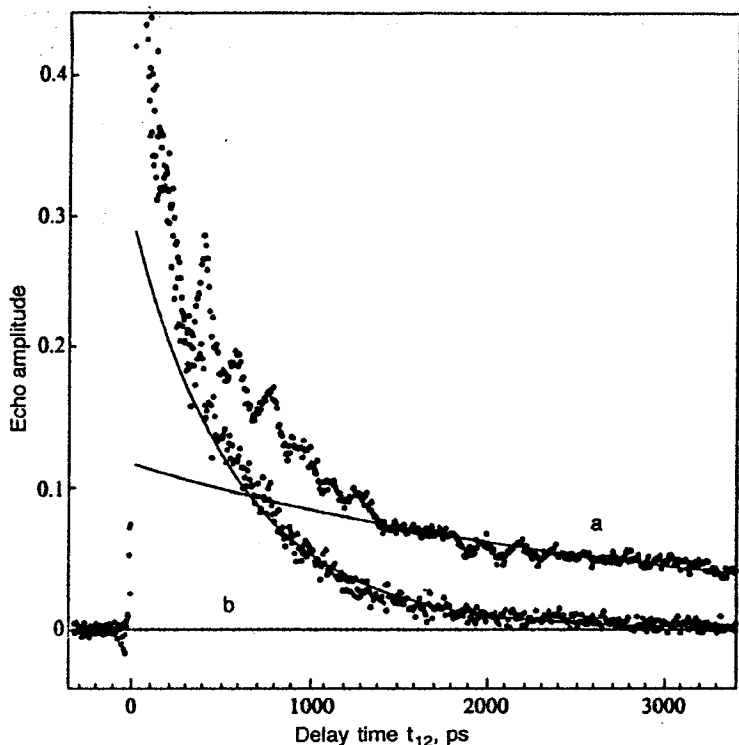


FIG. 5. Kinetics of the accumulated photon-echo signal upon excitation of the  $M$  centers ( $\lambda = 579.43$  nm) in a  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 wt. %) crystal at  $T = 9$  K (a) and  $T = 18$  K (b). The solid lines correspond to exponential decay of the accumulated photon-echo signal;  $T_2 = 6.3$  ns (a) and  $T_2 = 1.2$  ns (b).

multiphonon relaxation rate  $(2\pi T_1)^{-1}$  varies only slightly between liquid helium and liquid nitrogen temperatures. For this reason, we assume that the multiphonon relaxation rate  $(2\pi T_1)^{-1}$  is the same for the first three Stark sublevels of the  ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  multiplet. Thus, in Eq. (1) the temperature-dependent terms describe only processes involving the absorption of a phonon.

We confined ourselves to transitions between three low-lying Stark sublevels, whose transition rates can dominate the relaxation process at  $T < 50$  K. In analyzing Eq. (1) we also neglected transitions within the system of the fine-structure splitting of the  $M$  and  $N$  centers with  $\Delta E < 1$   $\text{cm}^{-1}$ , since the phonon density of states at energies  $h\nu = \Delta E < 1$   $\text{cm}^{-1}$  is low. While we only consider processes

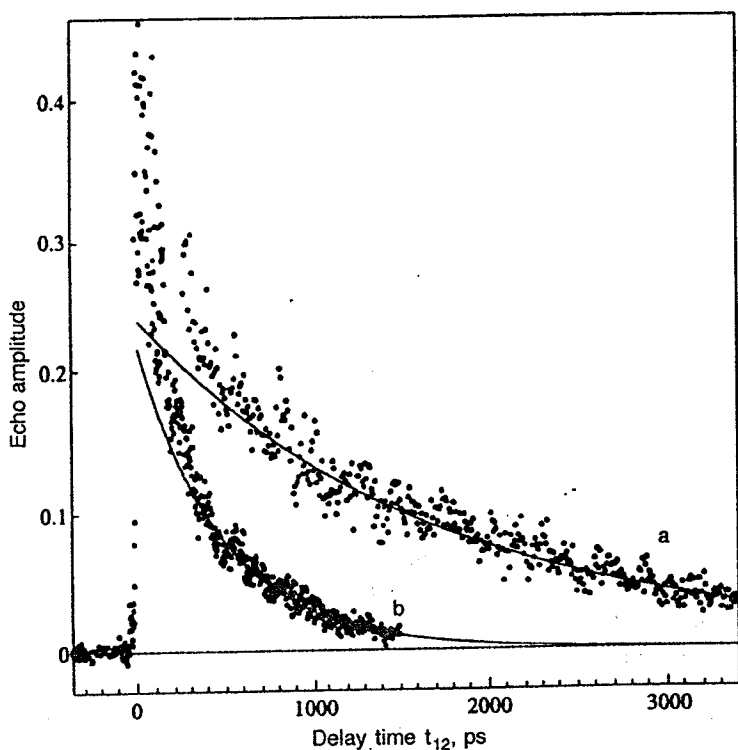


FIG. 6. Kinetics of the accumulated photon-echo signal upon excitation of the  $N$  centers ( $\lambda = 579.09$  nm) in a  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 wt. %) crystal at  $T = 9$  K (a) and  $T = 18$  K (b). The solid lines correspond to exponential decay of the accumulated photon-echo signal;  $T_2 = 3.5$  ns (a) and  $T_2 = 1.0$  ns (b).

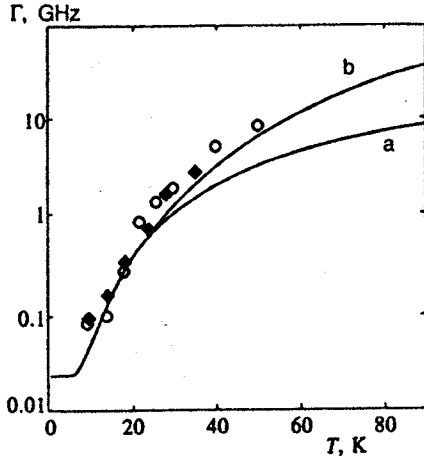


FIG. 7. Temperature dependence of the homogeneous linewidth  $\Gamma_h$  of the  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  transition between low-lying Stark sublevels of the  $M$  and  $N$   $\text{Nd}^{3+}$  centers (O and  $\blacklozenge$ , respectively) in a  $\text{CaF}_2$  crystal. The solid curves are theoretical plots obtained without (a) and with (b) consideration of  $W_{13}^0$ .

involving the absorption of a single phonon when a low-lying Stark sublevel of the  ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  state is excited, we should take processes that entail phonon emission when high-lying Stark sublevels of this compound are excited into account. For example, for the  $1 \rightarrow 2'$  transition to the second Stark component, we can write

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

Here, along with terms that describe processes involving the absorption of a single phonon, the third term describes the spontaneous and stimulated emission of one phonon in the  $2' - 1'$  transition. The expression for the homogeneous linewidth  $\Gamma_{13'}$ , upon excitation of the third Stark component (the  $1' - 3'$  transition, Fig. 3) has the form

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

In Eqs. (1), (2), and (3), the energy gaps and the amplitude terms are symmetric under interchange of the level indices:  $W_{ij} = W_{ji}$ . This greatly simplifies the solution of the problem. Because of the exponentially small term  $1/[\exp(\Delta E/kT) - 1]$  at  $T = 9$  K ( $kT = 6.3 \text{ cm}^{-1}$ ), Eqs. (2) and (3) can be simplified for Stark splittings  $\Delta E > 30 \text{ cm}^{-1}$  (Fig.

3). In particular, all terms except the third in (2) and the third and fourth in (3) can be neglected. In this approximation,  $\Gamma_{12'}$  is equal to  $W_{1'2'}^0$ , since the ratio between the exponential terms in the third term in (2) for  $T = 9$  K and the energy gaps given is 1.

Hence, using the data in Table I, we at once obtain the radiationless relaxation constants  $W_{1'2'}^0 = 3$  GHz (for the  $M$  centers) and  $W_{1'2'}^0 = 2.1$  GHz (for the  $N$  centers). For this same reason, from (3) we obtain the expression  $\Gamma_{13'} = W_{3'1'}^0 + W_{3'2'}^0$ . For subsequent evaluations we need the relationship between  $W_{3'1'}^0$  and  $W_{3'2'}^0$ . According to the theory of electron-phonon interactions,  $W_{ij}$  is proportional to the product of the square of the matrix element of the electron-phonon interaction and the spectral phonon density of states. In the Debye approximation, the latter is proportional to the cube of the frequency of the phonon participating in the interaction. On this basis we can estimate the ratio  $W_{3'2'}^0/W_{3'1'}^0 = (\Delta E_{2'3'}/\Delta E_{1'3'})^3$ , which is equal to 0.02 and 0.06 for the  $M$  and  $N$  centers, respectively. As a result of the evaluations made, in (3) we can neglect the term containing  $W_{3'2'}^0$  and determine the constants  $W_{3'1'}^0 = \Gamma_{13'}$ , which are 7 and 10 GHz for the  $M$  and  $N$  centers, respectively. The ratios between the resulting values are  $W_{3'1'}^0/W_{2'1'}^0 = 2.3$  (4.3) for the  $M$  ( $N$ ) centers. A comparison of these ratios with the ratio  $(\Delta E_{3'1'}/\Delta E_{2'1'})^3 = 2.7$  (4.3) exhibits good agreement with the Debye approximation.

The significant difference between  $\Delta E_{12}$  ( $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $\Delta E_{13}$  ( $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ ) for the ground-state  ${}^4I_{9/2}$  multiplet causes the second term in (1) to be negligible in comparison with the first at  $T < 20$  K. It should be noted that the determination of  $W_{12}^0$  from (1) at  $T = 9$  K is very sensitive to the accuracy of the measurements. First, the maximum delay between the pump pulses and probe pulses in the experimental system is  $t_{12} = 3.4$  ns, and this complicates the determination of a damping decrement of an accumulated photon-echo signal that is comparable to this time. Second, the values of  $T_1$  obtained in Ref. 16 were 7.2 ns and 3.3 ns for the  $M$  and  $N$  centers in a  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  crystal, respectively; therefore, a difference between two similar values (for example,  $T_1(M) = 7.2$  ns and  $T_2(M) = 6.3$  ns, see Table I) must be taken to calculate  $W_{12}^0 \sim (\Gamma_{11'} - (2\pi T_1)^{-1})$ . Consequently, we used the results of kinetic measurements of the decay of the accumulated photon-echo signal at  $T = 18$  K, where  $T_2(M) = 1.2$  ns, to calculate  $W_{12}^0$ . The value of  $\Gamma_{11'}$  in these experiments was 0.27 (0.30 GHz) for the  $M$  ( $N$ ) centers. As a result,  $W_{12}^0$  calculated from Eq. (1) was 3.4 and 5.9 GHz for the  $M$  and  $N$  centers, respectively.

In Fig. 7 (curve a) the solid line shows the dependence of  $\Gamma(T)$  obtained from Eq. (1) for the  $M$  centers in a  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  crystal with exact consideration of the transitions to the second and third Stark levels of the excited state and to the second level of the ground state, but without considering the relaxation processes associated with phonon absorption between levels 1 and 3 of the ground state ( $W_{13}^0 = 0$ ). The figure reveals a sharp increase in the difference between the experimental points and the theoretical curve at  $T > 30$  K. This difference may be associated with neglect of relaxation processes between levels 1 and 3 of the ground state, which

becomes unjustified as the temperature rises. In order to take these processes into account, we determined  $W_{13}^0$  by assuming that the phonon density of states has a Debye distribution. This assumption enables us to determine the relationship between  $W_{13}^0$  and  $W_{12}^0$  as  $W_{13}^0 = W_{12}^0 (\Delta E_{13} / \Delta E_{12})^3$  ( $W_{13}^0 = 260$  (270) GHz for the  $M$  ( $N$ ) centers). A theoretical curve that takes these parameters into account is depicted in Fig. 7 (curve b). The experimental values clearly correspond to a direct relaxational dephasing process in the temperature range considered.

Thus, the mechanism of optical dephasing in multicenter ordered crystals over the range  $T = 10$ – $50$  K is described well by a single-phonon resonant relaxation process. We previously showed that the temperature dependence of optical dephasing in disordered  $\text{CaF}_2$ – $\text{YF}_3$  crystals is also described by single-phonon processes.<sup>12</sup> The tenfold difference between the relaxation rate in disordered  $\text{CaF}_2$ – $\text{YF}_3$ (10%): $\text{Nd}^{3+}$  crystals with  $\Gamma_h = 0.5$  GHz and in ordered  $\text{CaF}_2$ : $\text{Nd}^{3+}$  crystals ( $\Gamma_h = 0.05$  GHz) at  $T = 9$  K can be associated with the difference between the probabilities  $W_{ij}^0$  (Eq. (1)). In Ref. 17 we measured the absorption spectra of these crystals in the far infrared ( $10$ – $100$   $\text{cm}^{-1}$ ), and showed that the absorption coefficient in the frequency range corresponding to direct single-phonon transitions ( $10$ – $100$   $\text{cm}^{-1}$ ) increases by about an order of magnitude upon passage from an ordered crystal of fluorite,  $\text{CaF}_2$ , to disordered crystals of yttrifluorite,  $\text{CaF}_2$ – $\text{YF}_3$  (12 wt. %). Assuming that there is a correlation between the IR absorption coefficient and the density of the phonon states participating in direct single-phonon transitions (which was previously demonstrated for amorphous semiconductors<sup>18</sup>), we can thus explain the indicated difference between the values of the probabilities  $W_{ij}^0$ , and therefore between  $\Gamma_h$  and the relaxation rates in ordered and disordered media.

## 5. CONCLUSIONS

Picosecond accumulated photon echoes have been used to investigate the temperature dependence of the homogeneous width of the spectrum of the  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$  transition of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in ordered  $\text{CaF}_2$  crystals in the range  $9$ – $50$  K with selective excitation of rhombic  $M$  and  $N$  centers. The homogeneous linewidths of the transitions between the low-lying Stark level of the ground  $^4I_{9/2}$  multiplet and three levels of the excited  $^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$  multiplet have been measured, permitting calculation of the force constants of the relaxational single-phonon inter-Stark transitions in the

ground and excited multiplets. An analysis of temperature dependence has shown that optical dephasing in the ground and excited states of the ordered crystals investigated is described well by direct relaxation processes that involve resonant inter-Stark absorption of one phonon. At  $T = 9$  K, the homogeneous linewidth  $\Gamma_h$  in the disordered crystals is almost an order of magnitude greater than the analogous value in the ordered crystals. This difference can be accounted for by a significantly higher spectral phonon density of states in the disordered crystals.

This research was performed with support from the Russian Fund for Fundamental Research (Project 95-02-04328-a).

<sup>1</sup>R. M. Macfarlane and R. M. Shelby, in *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions*, A. A. Kaplyanski and R. M. Macfarlane (eds.), Elsevier, Amsterdam (1987), Vol. 21, p. 51.

<sup>2</sup>O. K. Alimov, T. T. Basiev, and S. B. Mirov, *Selective Laser Spectroscopy (Proceedings of the Institute of General Physics of the Academy of Sciences of the USSR, Vol. 9)* [in Russian], Nauka, Moscow (1987).

<sup>3</sup>W. H. Hesselink and D. A. Wiersma, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1991 (1979).

<sup>4</sup>H. de Vries and D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **80**, 657 (1984).

<sup>5</sup>Yu. K. Voron'ko, A. A. Kaminskii, and V. V. Osiko, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **49**, 420 (1965) [*Sov. Phys. JETP* **22**, 295 (1966)].

<sup>6</sup>T. P. J. Han, G. D. Jones, and R. W. Syme, *Phys. Rev. B* **47**, 14 706 (1993).

<sup>7</sup>V. V. Osiko, Yu. K. Voron'ko, and A. A. Sobol, in *Crystals: Growth, Properties and Applications, Vol. 10*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1984), pp. 37–86.

<sup>8</sup>N. E. Kask, L. S. Kornienko, and E. G. Lariontsev, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **8**, 2572 (1966) [*Sov. Phys. Solid State* **8**, 2058 (1967)].

<sup>9</sup>N. E. Kask, L. S. Kornienko, and M. Fakir, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **6**, 549 (1964) [*Sov. Phys. Solid State* **6**, 430 (1964)].

<sup>10</sup>V. V. Fedorov, T. T. Basiev, A. Ya. Karasik et al., in *Conference Handbook ICL '96*, Prague (1996), p. 12.

<sup>11</sup>K. W. Ver Steeg, A. Ya. Karasik, R. J. Reeves et al., *J. Lumin.* **60/61**, 741 (1994).

<sup>12</sup>K. W. Ver Steeg, A. Ya. Karasik, R. J. Reeves et al., *Phys. Rev. B* **51**, 6085 (1995).

<sup>13</sup>S. Saikan, H. Miyamoto, Y. Tosaki et al., *Phys. Rev. B* **36**, 5074 (1987).

<sup>14</sup>*Laser Spectroscopy of Solids*, W. M. Yen and P. M. Selver (eds.), Springer-Verlag, Berlin (1981).

<sup>15</sup>T. T. Basiev, A. Yu. Dergachev, Yu. V. Orlovskii et al., in *Kinetic Laser-Fluorescence Spectroscopy of Laser Crystals (Proceedings of the Institute of General Physics of the Russian Academy of Sciences, Vol. 46)* [in Russian], Nauka, Moscow (1994).

<sup>16</sup>Y. V. Orlovskii, S. B. Abalakin, and I. N. Vorob'ev, in *Abstracts of DPC-97: 11th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids*, Mittelberg, Austria-Germany (1997).

<sup>17</sup>A. Ya. Karasik, T. T. Basiev, A. A. Volkov et al., in *Conference Handbook ICL '96*, Prague (1996), p. 2.

<sup>18</sup>*Light Scattering in Solids I (Topics in Applied Physics, Vol. 8)*, M. Cardona (ed.), Springer, Berlin (1975).

Translated by P. Shelnitz



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

---

ЖУРНАЛ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ  
И  
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ  
ФИЗИКИ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

МОСКВА

ОПТИЧЕСКАЯ ЭХО-СПЕКТРОСКОПИЯ И ФАЗОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ  
ИОНОВ  $\text{Nd}^{3+}$  В КРИСТАЛЛАХ  $\text{CaF}_2$ 

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

Институт общей физики Российской академии наук  
117942, Москва, Россия

К. В. Вер Стиг\*

Microelectronics Research Center Iowa State University Ames, 50011 USA

Поступила в редакцию 18 июня 1997 г.

Метод аккумулированного фотонного эха использован для исследования механизмов оптической дефазировки в кристаллах  $\text{CaF}_2$ , активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ . Использовалось перестраиваемое пикосекундное лазерное излучение, позволяющее селективно возбуждать различные оптические центры  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$ . 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  $\Gamma_h$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  почти на порядок меньше величины  $\Gamma_h$  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 аккумулированного фотонного эха (АФЭ) [3, 4] исследовался процесс оптической фазовой релаксации ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$ .

Структура оптических центров ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  интенсивно исследовалась ранее. В работах [5–7] при помощи концентрационного метода и метода селективного лазерного возбуждения удалось выяснить центральный состав ионов неодима в  $\text{CaF}_2$  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  $\text{CaF}_2$ .

Метод АФЭ позволяет прямо измерять кинетику фазовой релаксации и определять однородную ширину линии перехода  $\Gamma_h$ , не искаженную неоднородным уширением спектров  $\Gamma_{ih}$ . 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 $\text{Nd}^{3+}$ В КРИСТАЛЛАХ $\text{CaF}_2$

Кристаллы  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  были выращены при помощи модифицированного метода Бриджмэна в дозированной атмосфере фтора в отсутствие кислородных соединений [5]. Концентрация  $\text{NdF}_3$  варьировалась от 0.1 до 7 вес.%. В кубической решетке флюорита ионы  $\text{Nd}^{3+}$  могут распределяться по центрам различной структуры, обладающим различными спектрами [5–7]. Согласно [7] в процессе роста во фторирующей атмосфере трехзарядные ионы  $\text{Nd}^{3+}$  замещают двухзарядные ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и для сохранения электронейтральности, кристалл насыщается межузельными ионами фтора. Компенсация заряда при очень малой концентрации  $\text{Nd}^{3+}$  может происходить нелокально (удаленными межузельными ионами  $\text{F}_i^-$ ) с сохранением исходной кубической симметрии поля лигандов вокруг иона  $\text{Nd}^{3+}$ . С ростом концентрации примесных ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , а значит и компенсирующих их  $\text{F}_i^-$ , они притягиваются друг к другу, образуя диполь, а симметрия окружения иона  $\text{Nd}^{3+}$  меняется с кубической на тетрагональную ( $L$ -центр, в котором ион  $\text{F}_i^-$  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  $\text{Nd}^{3+}$  замещают два (или четыре) ближайших иона  $\text{Ca}^{2+}$ . 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  $\text{NdF}_3$ , вводимого при синтезе в кристалл  $\text{CaF}_2$ . 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  $\text{CaF}_2$  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  $\text{NdF}_3$  равной 0.1% преобладает поглощение, связанное с  $M$ -центрами. Увеличение концентрации  $\text{NdF}_3$  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  $\text{NdF}_3$  (более 1 вес.%) необходимо говорить о твердом кристаллическом растворе. В этом случае  $\text{NdF}_3$  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  $\text{NdF}_3$  до 7 вес.% проявляется

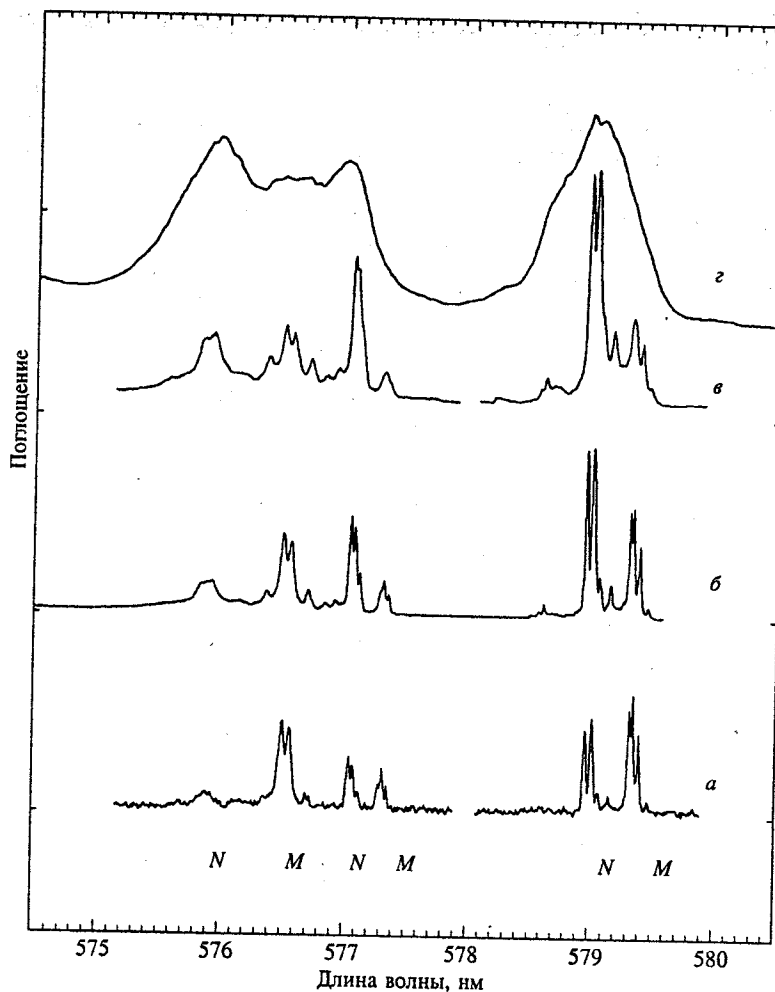


Рис. 1. Спектры поглощения  $M$ - и  $N$ -центров ионов  $\text{Nd}^{3+}$  на переходе  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$  при  $T = 9$  К и концентрациях  $\text{NdF}_3$ : а) 0.1, б) 0.3, в) 1, г) 7 вес.%

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  $\text{Nd}^{3+}$  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 штарковскими уровнями при изменении

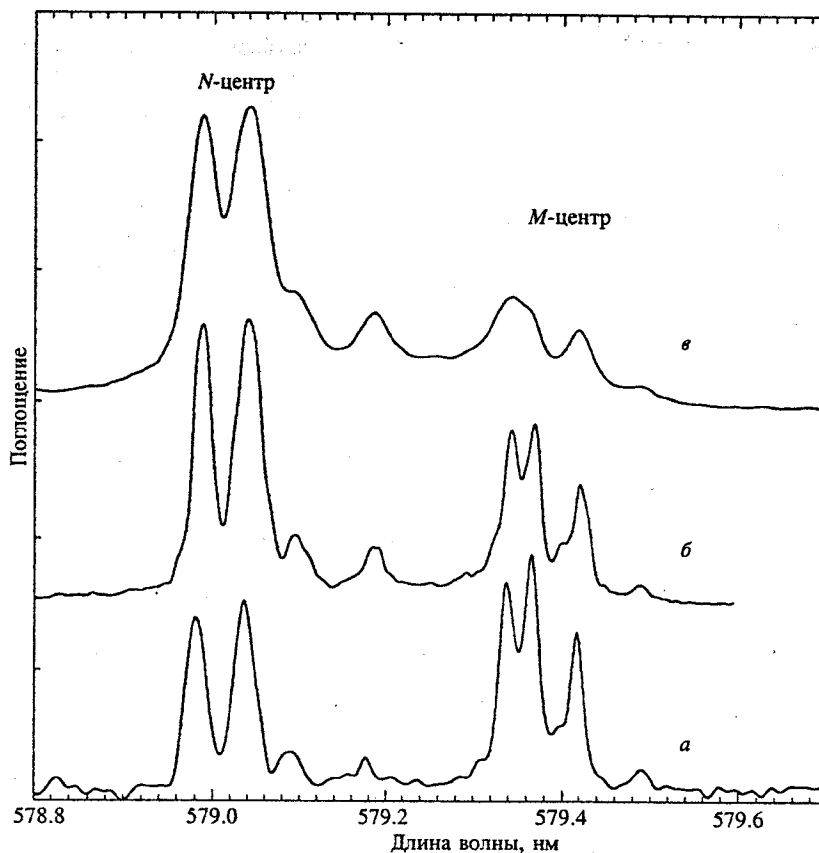


Рис. 2. Фрагменты спектров поглощения  $M$ - и  $N$ -центров ионов  $Nd^{3+}$  на переходе  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  в кристалле  $CaF_2$  при  $T = 9$  К и концентрациях  $NdF_3$ : а) 0.1, б) 0.3, в) 1 вес.%

концентрации  $NdF_3$  от 0.1 до 1 вес.% и температуре  $T = 9$  К, снятый с разрешением  $0.22 \text{ см}^{-1}$ . 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  $4.3 \text{ см}^{-1}$  (между крайними линиями), а для  $N$ -центров — от  $\sim 1.8$  до  $6 \text{ см}^{-1}$ . 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

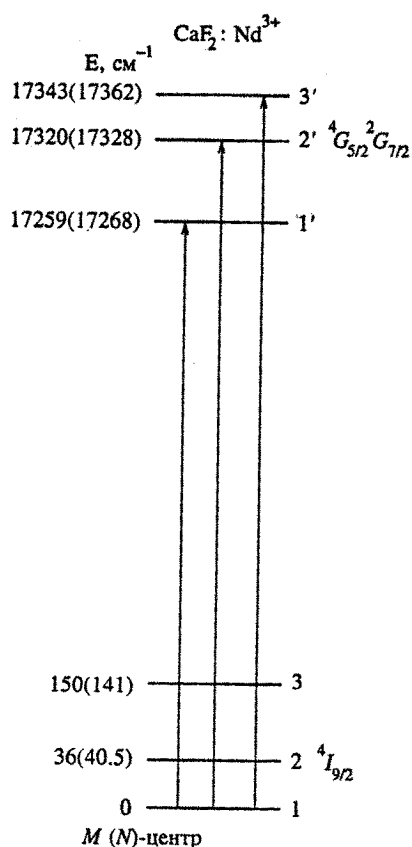


Рис. 3. Энергетические диаграммы нижних штарковских уровней мультиплетов <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> и <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>, <sup>2</sup>G<sub>7/2</sub> ионов Nd<sup>3+</sup> для M- и N-центров в кристалле CaF<sub>2</sub>

ся когерентным взаимодействием парных ионов Nd<sup>3+</sup> в M- и N-кластерах. На рис. 3 приведены энергетические диаграммы штарковских уровней иона Nd<sup>3+</sup>, 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 смешении. Резонансное возбуждение ионов Nd<sup>3+</sup> осуществлялось на переходе <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>, <sup>2</sup>G<sub>7/2</sub> 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<sup>3+</sup>-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<sup>-1</sup>, а при  $\tau = 0.5$  пс —  $\Delta\nu = 40$  см<sup>-1</sup>. 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  $1.5^\circ$  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  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{CaF}_2$  с концентрацией  $\text{NdF}_3$  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 ( $0.9 \text{ см}^{-1}$ ), 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 взаимодействиях ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в парных  $M$ - и квартетных  $N$ -центрах. Контраст биений в кинетике зависит от длины волны возбуждения и уменьшался с ростом температуры или повышением концентрации примесных ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . В то же время изменения времени затухания кинетики сигнала АФЭ (для концентраций  $\text{NdF}_3$  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  $\sim 20$  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

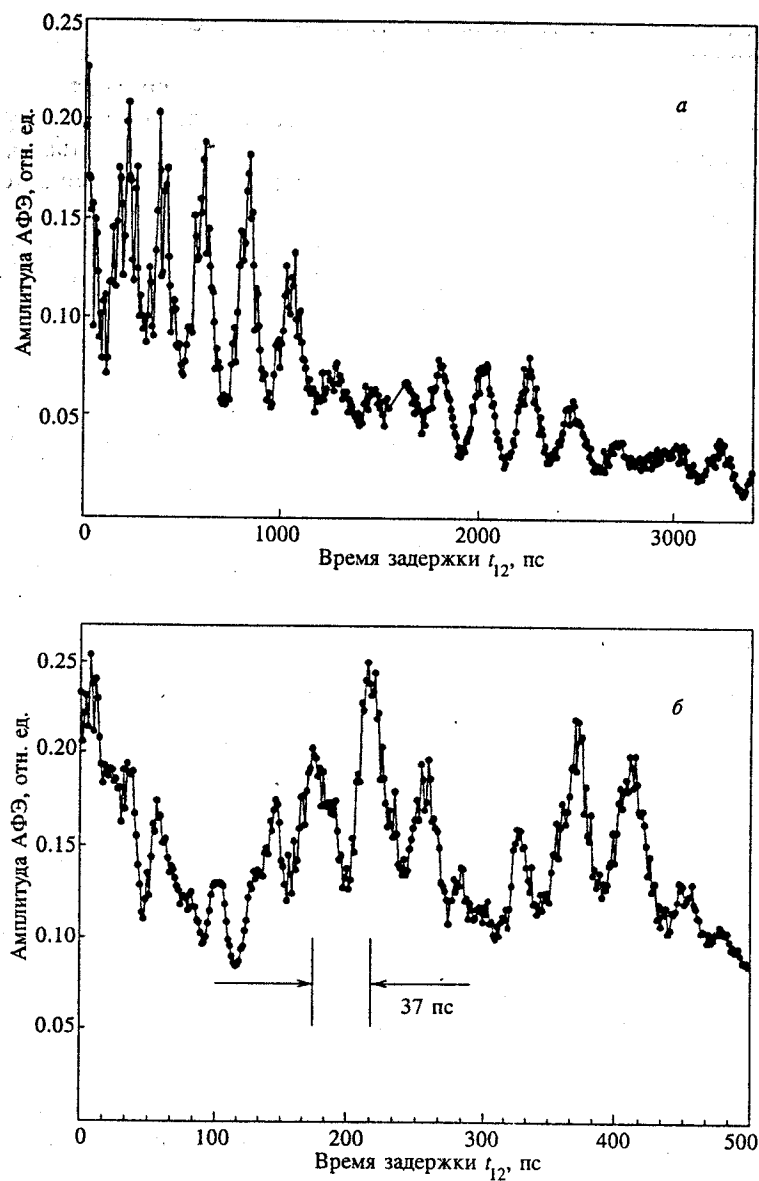


Рис. 4. Кинетика сигнала АФЭ (а) при возбуждении  $M$ -центра ( $\lambda = 579.36$  нм) в кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 вес.%),  $T = 9$  К; б — фрагмент кинетики АФЭ

искажению начальной стадии затухания АФЭ [13]. Для кристаллов  $\text{CaF}_2$  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  $\Gamma_h$  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  $\Gamma_h$  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  $\text{CaF}_2$  (с длинами волн возбуждения  $\lambda = 579.09$  нм и  $\lambda = 579.43$  нм соответственно для  $N$ - и  $M$ -центров) с концентрацией  $\text{NdF}_3$  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  $\text{CaF}_2$  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  $\Gamma_h$  перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ ,  ${}^2G_{7/2}$  иона  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  ( $\Gamma_h \sim 0.05$  ГГц) почти на порядок меньше величины  $\Gamma_h$  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,  $\Delta E_{ij}$  — 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  $\text{Nd}^{3+}$  для  $M$ - и  $N$ -центров в кристалле  $\text{CaF}_2$

Переход (центр)	$T_2$ , пс	$\Gamma_h$ , 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

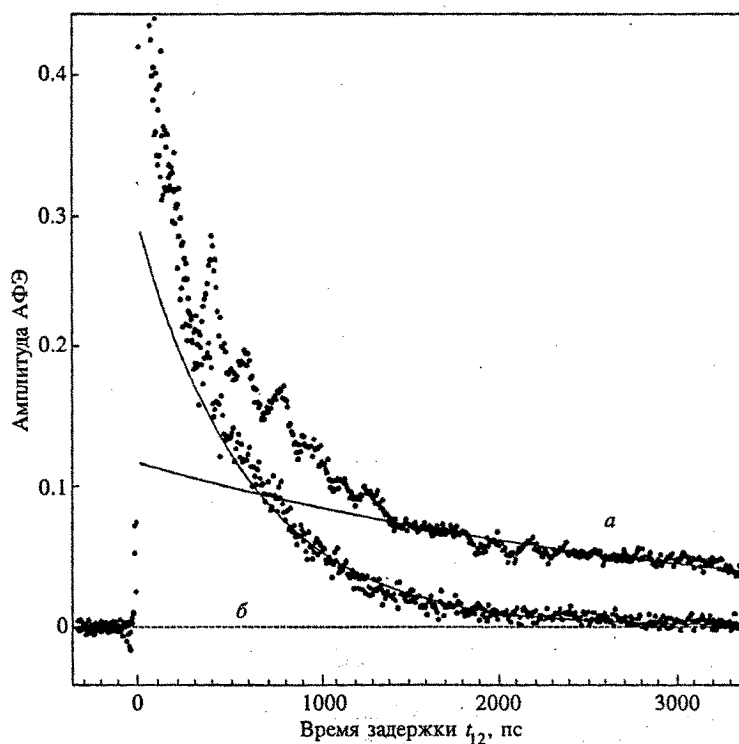


Рис. 5. Кинетика сигнала АФЭ при возбуждении  $M$ -центра ( $\lambda = 579.43$  нм) в кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 вес.%) при  $T = 9$  К (а) и  $T = 18$  К (б). Сплошные линии соответствуют экспоненциальному затуханию сигнала АФЭ;  $T_2 = 6.3$  нс (а) и  $T_2 = 1.2$  нс (б)

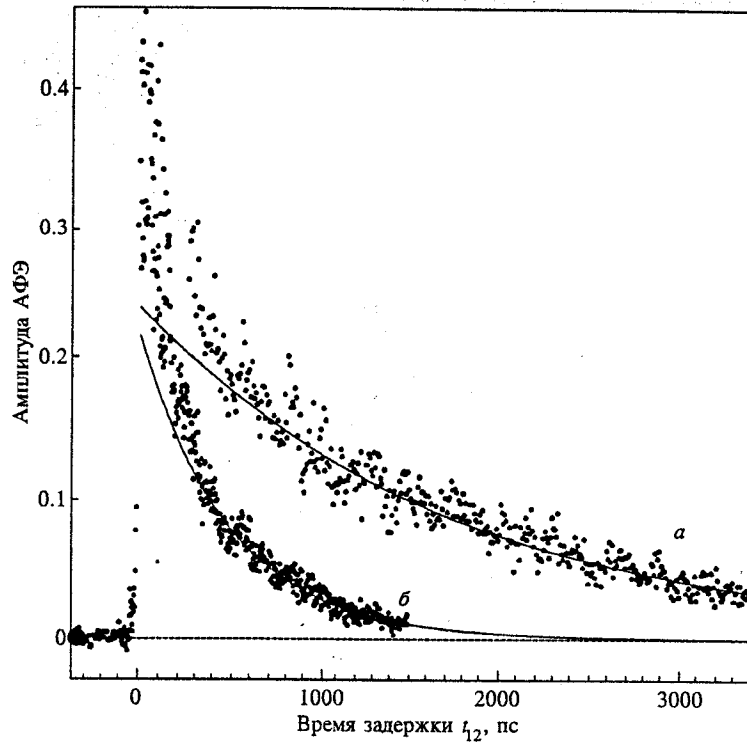


Рис. 6. Кинетика сигнала АФЭ при возбуждении *N*-центра ( $\lambda = 579.09$  нм) в кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 вес.%) при  $T = 9$  К (*a*) и  $T = 18$  К (*b*). Сплошные линии соответствуют экспоненциальному затуханию сигнала АФЭ;  $T_2 = 3.5$  нс (*a*) и  $T_2 = 1.0$  нс (*b*)

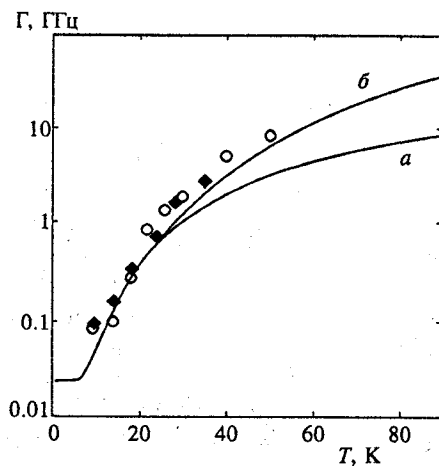


Рис. 7. Температурная зависимость однородной ширины  $\Gamma_h$  перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  между нижними штарковскими подуровнями *M*- и *N*-центров (соответственно  $\circ$  и  $\blacklozenge$ ) ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$ . Сплошной линией представлены теоретические зависимости, полученные из (*a*) без учета  $W_{13}^0$  и (*b*) 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 фоновых 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 фоновых 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  $\Delta E_{12}$  ( $\sim 35 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\Delta E_{13}$  ( $\sim 150 \text{ см}^{-1}$ ) 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  $\text{CaF}_2$  к разупорядоченным кристаллам иттрофлюорита  $\text{CaF}_2\text{--YF}_3$  (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  $\Gamma_h$  и скоростях релаксации в упорядоченных и разупорядоченных средах.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода пикосекундного аккумулярованного 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  $\text{Nd}^{3+}$  в упорядоченных кристаллах  $\text{CaF}_2$ . 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 мультиплетах. 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  $\Gamma_h$  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. Kaplyanskiy, 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. А. Я. Карасик, Т. Т. Басиев, А. А. Волков et al., *Conference Handbook ICL'96. Prague* (1996), p. 2.
18. *Рассеяние света*, под ред. М. Кордоны, Мир, Москва (1979).