

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ КВАДРАТИЧНОГО ЭЛЕКТРОН-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГЛУБОКИХ ДЕФЕКТАХ В СТЕКЛАХ

А. Л. Дийков, В. А. Машков

Исследовано влияние линейного и квадратичного электрон-колебательного взаимодействия на функцию формы линии (ФФЛ) оптических многофононных переходов в глубоких центрах в стеклах. Показано, что в области бесфононной линии могут наблюдаться осцилляции ФФЛ, связанные с большим частотным эффектом.

Одним из следствий структурного беспорядка в стеклообразных матрицах является возрастание роли частотного эффекта — изменения колебательных частот при электронном переходе — в формировании спектральных свойств локальных центров. Если относительная величина частотного эффекта в кристаллах, как правило, не превышает 20 % (см., например, [1, 2]), то в стеклах она может быть существенно больше.

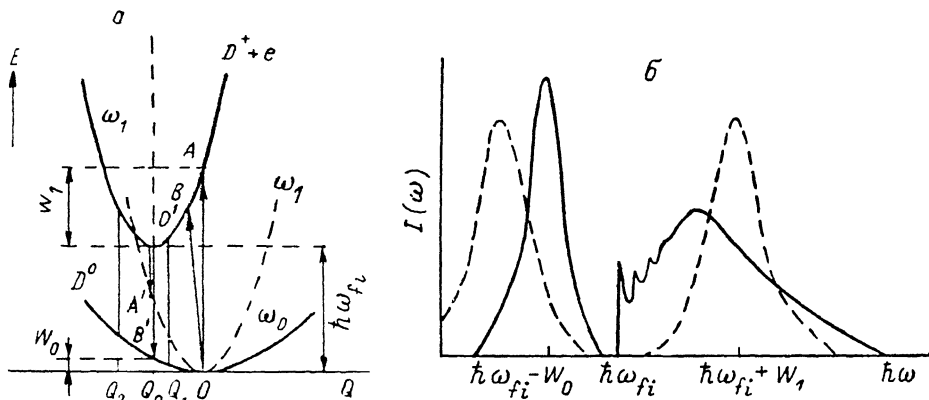


Рис. 1.

а — схема адиабатических потенциалов дефекта в состояниях D^0 и $D^+ + e$ в зависимости от конфигурационной координаты Q с учетом поляронных сдвигов W_0 , W_1 и частотного эффекта ($\omega_1 > \omega_0$). OA — «вертикальный» переход, OB — реальный переход со смещением ядер, соответствующий максимуму ФФЛ поглощения; б — ФФЛ поглощения и фотолюминесценции при большом частотном эффекте $\omega_1 > \omega_0$ (сплошные кривые). Для сравнения показан случай $\omega_1 = \omega_0$ (штриховые кривые).

Примером может служить центр немостикового атома кислорода в стеклообразном диоксиде кремния, которому соответствует красная линия фотолюминесценции 1.9 эВ, возбуждаемая в полосах поглощения с максимумом 2.0 и 4.75 эВ. При этом ширина линии фотолюминесценции является аномально узкой (0.17 эВ) при достаточно больших ширинах полос поглощения (0.44 эВ при 2.0 эВ и 1.05 эВ при 4.75 эВ) [3].

Для объяснения указанного несоответствия между малым стоксовым сдвигом (0.1 эВ) и ширинами полос поглощения (0.44 эВ) и фотолюминесценции (0.17 эВ) в настоящей работе исследованы особенности оптических многофононных переходов в зависимости от величины частотного эффекта в рамках точно решаемой модели дефекта с линейной и квадратичной

электрон-колебательной связью для синглет-синглетных переходов. Рассмотрение ограничено квантовым случаем жестких вибронных термов (или пределом низких температур) [4].

Оптические свойства глубокого центра в присутствии частотного эффекта можно описать двумя функциями формы линий для поглощения и испускания соответственно, имеющими различные положения и ширины [5] (о синглет-мультиплетных переходах в кристаллах см. также [1, 2, 6]). Для конкретности рассмотрим нетривиальный случай $\omega_1 > \omega_0$ (рис. 1) и обсудим ФФЛ поглощения.

Квантовомеханический расчет дает следующее точное выражение для нормированной ФФЛ поглощения при нулевой температуре [7, 8]:

$$I(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} K_n \delta(\omega - n\omega_1),$$

$$K_n = (1/2^n n!) \sqrt{1 - \gamma^2} \exp(-(1 + \gamma) S_1) \gamma^n H_n^2(\sqrt{(1 + \gamma)^2 S_1 / 2\gamma}), \quad (1)$$

где K_n — осцилляторное перекрытие n -фононного перехода, $\gamma = (\omega_0 - \omega_1) / (\omega_0 + \omega_1)$ — характерный параметр расстройки частоты в квантовой теории, $H_n(x)$ — полином Эрмита. Огибающая спектра (1) описывается дискретной последовательностью величин K_n / ω_1 . Необходимо подчеркнуть, что в отличие от случая чистого частотного эффекта (поляронный сдвиг отсутствует) [9] полуклассическое приближение дает хорошую аппроксимацию точной ФФЛ (1) и позволяет понять природу спектральных особенностей в рассмотренной модели дефекта (рис. 1). Действительно, в полуклассическом приближении в отличие от [10] разность энергий вибронных термов $U(Q)$ является квадратичной функцией конфигурационной координаты Q . Тогда, пользуясь методикой [10, 11], нормированную ФФЛ можно представить в виде ($T = 0$)

$$I(\omega) = \int dQP(Q) \delta(\omega - U(Q)/\hbar) = \left(\frac{a}{2\pi S_1}\right)^{1/2} \frac{1}{\omega_1 y} \left[\exp\left(-\frac{2aS_1}{\Delta^2}(y-1)^2\right) + \exp\left(-\frac{2aS_1}{\Delta^2}(y+1)^2\right) \right], \quad (2)$$

где $P(Q)$ — распределение вероятностей координат осциллятора, S_1 — константа тепловыделения (рис. 1), $\Delta = (\omega_1^2 - \omega_0^2) / \omega_1^2$ — расстройка частоты, $z = (\omega - S_1 \omega_1) / S_1 \omega_1$ — безразмерная частота перехода (в единицах поляронного сдвига), $a = (1 - \Delta)^{1/2}$, $y = (1 + \Delta z)^{1/2}$. Наличие двух экспонент в (2) связано с существованием двух различных конфигураций центра с координатами Q_1, Q_2 (рис. 1), которым соответствует одинаковая энергия перехода $\hbar\omega$.

Расчеты полосы поглощения на основе соотношений (1), (2), выполненные на ЭВМ, показали (рис. 2, 3), что различия между квантовым и полуклассическим описанием ФФЛ поглощения возникают в области $\gamma \approx -1$, в которой существенны квантовые эффекты: при большом частотном эффекте имеются осцилляции вероятности перехода вблизи порога термоионизации (рис. 3), что связано со свойством четности осцилляторных волновых функций. В предельном случае нулевого поляронного сдвига это обстоятельство приводит к тому, что фактор Франка—Кондона K_n отличен от нуля только при четных n [9]. В случае $\omega_1 > \omega_0$ проявление частотного эффекта особенно существенно в поглощении (рис. 3). Действительно, при уменьшении параметра γ от нуля в область отрицательных значений максимум ФФЛ соответствует не «вертикальному» переходу, а переходу с конечным смещением по конфигурационной координате центра (рис. 1). Таким образом, при частотном эффекте в вибронной системе дефекта оптическое поглощение всегда сопровождается структурной перестройкой и вероятностью в максимуме поглощения приобретает туннельную малость. При этом положение максимума смещается в красную сторону при соответствующем уширении полосы; первый момент ФФЛ, наоборот, возрастает, что определяет асимметрию полосы (рис. 2, 3). В слу-

чае $\omega_0 > \omega_1$ смещение максимума несущественно, но происходит уменьшение ширины полосы. Стоксов сдвиг равен сумме неравных поляронных сдвигов W_0 и W_1 основного и возбужденного состояний (рис. 1), что приводит к известному нарушению закона «зеркальной симметрии» полос поглощения и фотолюминесценции по отношению к линии бесфононного электронного перехода [1, 11]. Приведенные данные (рис. 2, 3) позволяют заключить, что в случае, когда ω_1 на порядок превосходит ω_0 , смещение максимума поглощения в красную сторону достигает пяти квантов $\hbar\omega_1$. Это можно интерпретировать как нарушение полуклассического принципа Франка—Кондона, который в нашем случае имеет место в одноосцилляторной модели для синглет-синглетных переходов. Причиной указа-

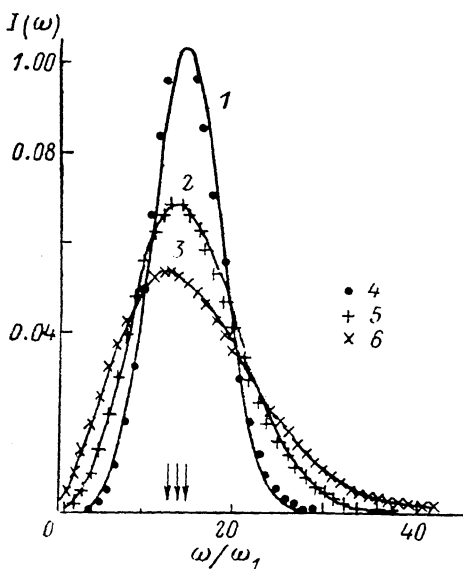


Рис. 2. ФФЛ поглощения при $S_1=15$, $\omega_1/\omega_0=4.0$ (1, 4), 2.3 (2, 5), 1.0 (3, 6). 1—3 — полуклассическое приближение, 4—6 — огибающая спектра в квантовом случае K_n . Смещение положения максимума полосы показано стрелками.



Рис. 3. Сильная асимметрия ФФЛ поглощения при $\omega_1/\omega_0=9$, $S_1=10$ (1, 4), 15 (2, 5), 20 (3, 6).

1—3 — полуклассическое приближение, 4—6 — огибающая спектра в квантовом случае K_n/ω_1 .

ного смещения максимума полосы является более слабое осцилляторное перекрытие при частотном эффекте.

Естественно предположить, что рассмотренная ситуация, характеризующаяся малым стоксовым сдвигом при большой ширине ФФЛ поглощения, реализуется в случае немостикового атома кислорода в стеллообразном диоксиде кремния и объясняется большим частотным эффектом. Проведенные нами оценки для величины последнего дали значения $\gamma = -(0.2 \div 0.3)$.

Результаты настоящей работы служат указанием на то, что при интерпретации данных оптической спектроскопии глубоких центров в стеклах необходим детальный учет частотного эффекта; при этом положение глубоких энергетических уровней дефектов в запрещенной зоне не связано напрямую с положением максимумов поглощения и фотолюминесценции. Особенности ФФЛ в оптических переходах при частотном эффекте определяются тем, что 1) наиболее вероятным является «нертикальный» переход, сопровождающийся смещением по конфигурационной координате центра; 2) ширины полос фотолюминесценции и поглощения различны, причем в области бесфононной линии возникают осцилляции ФФЛ с амплитудой, достаточной для их наблюдения. Кроме того, можно заключить, что нарушение закона «зеркальной симметрии» линий поглощения и испускания света дефектом определяется, как это обычно пред-

полагалось, не только тем, что стоксов сдвиг есть сумма неравных поляронных сдвигов основного и возбужденного состояний дефекта, но и «невертикальностью» перехода (согласно случаю «1»), т. е. нарушением принципа Франка—Кондона.

Авторы благодарят Ю. Е. Перлина и Б. С. Цукерблата за полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электрон-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев, 1974. 353 с.
- [2] Осадько И. С. // УФН. 1979. Т. 128. № 1. С. 31—67.
- [3] Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига, 1985. 244 с.
- [4] Bagraev N. T., Mashkov V. A. // Sol. St. Comm. 1984. V. 51. N 7. P. 515—520.
- [5] Перлин Ю. Е. // УФН. 1964. Т. 80. № 4. С. 553—595.
- [6] Перлин Ю. Е., Харченко Л. С., Май Суан Ли. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1976. Т. 40. № 9. С. 1857—1861.
- [7] Hatchisson E. // Phys. Rev. 1930. V. 36. N 3. P. 410—420.
- [8] Прэем Р. А. // Тр. ИФА АН ЭССР. 1961. № 16. С. 57—68.
- [9] Keil T. H. // Phys. Rev. 1965. V. 140. N 2A. P. A601—A617.
- [10] Lax M. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. N 1. P. 1752—1760. (Пер.: Проблемы физики полупроводников. М.: ИЛ, 1957. С. 407—423).
- [11] Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М., 1968. 232 с.

Поступило в Редакцию
7 июня 1989 г.
В окончательной редакции
15 ноября 1989 г.