

УДК 535.33

© 1992

О НОВОМ МЕХАНИЗМЕ НЕОДНОРОДНОГО УШИРЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ГЛУБОКИХ ДЕФЕКТОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

В. А. Машков, А. Л. Дийков

Предложен новый механизм неоднородного уширения в оптической спектроскопии многофононных переходов при перезарядке глубоких дефектов в диэлектрических стеклах, природа которого связана с частотным эффектом и локальными флуктуациями напряжений в материале.

Принято считать, что неоднородное уширение оптических спектров, соответствующих перезарядке глубоких центров в аморфных и стеклообразных материалах, обусловлено статистическим распределением энергии электронного перехода, линейно зависящей от потенциалов термоионизации I_n (n — номер зарядового состояния). Природа такого беспорядка, который обычно связывают с известной работой Андерсона [1], хорошо изучена — это следствие квазистатических флуктуаций локальных электрических и деформационных полей в стеклах [2, 3]. В настоящей работе предложен новый механизм неоднородного уширения оптических полос многофононных переходов в глубоких центрах, эффективный в условиях постоянства I_n либо дающий аддитивный вклад в моменты функции формы линии (ФФЛ) в случае разброса I_n .

Данный механизм неоднородного уширения связан со значительными квазистатическими флуктуациями плотности (свободного объема) и локальных напряжений в диэлектрических стеклах, которые приводят к изменению адиабатических вибронных термов дефекта и, в частности, к частотному эффекту — изменению частот локальных колебаний, соответствующих различным зарядовым состояниям дефекта n . Особую роль при этом играет распределение частот ω_n локальных фононов, обусловленное наличием случайных локальных деформаций в неупорядоченной атомной сетке стекла: как показано ниже, оно приводит к разбросу энергетических поляронных и биполяронных сдвигов $W_n = S_n \hbar \omega_n$ (S_n — константа тепловыделения для многофононного перехода) на глубоком дефекте и существенно изменяет ФФЛ для процессов поглощения и испускания света дефектом по сравнению с обычным пекарианом [4].

Исследованная в настоящей работе точно решаемая модель неоднородного уширения указанного типа основана на следующих положениях: 1) координатные поляронные (биполяронные) сдвиги фиксируются только зарядом дефекта, т. е. различные зарядовые состояния глубокого дефекта в стекле соответствуют одной и той же системе «узел—междуузлие» [5]; 2) разброс по локальным частотам основного ω_0 и ионизованного ω_1 состояний дефекта возникает вследствие флуктуаций плотности и напряжений в стекле за счет изменения крутизны вибронных термов (локальные изменения силовых констант) [6]. Таким образом, в силу квадратичной зависимости энергетических поляронных сдвигов W_n от соответствующих частот ($W_n = (1/2) M \omega_n^2 Q_0^2$, $n = 0, 1$; M — эффективная масса центра) при фиксированном координатном поляронном сдвиге Q_0 частотную зависимость

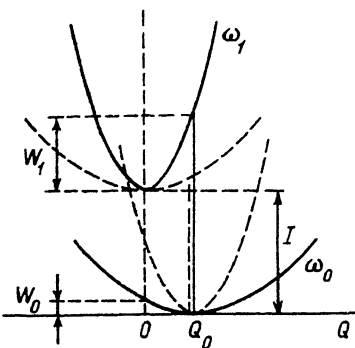


Рис. 1. Модель неоднородного уширения ФЛ в стеклах: схематически изображены связанные со структурной неупорядоченностью флуктуации энергетических поляронных сдвигов W_n ($n = 0, 1$) при $Q_0 = \text{const}$ за счет изменения упругих констант адиабатических термов дефекта.

Сплошные и штриховые кривые — две возможные конфигурации системы термов. Вертикальными стрелками показаны квантовые переходы при фотоионизации дефекта. Потенциал термоионизации $I = \text{const}$.

номера зарядового состояния. При этом изменение потенциалов термоионизации I_n является эффектом более высокого порядка малости.

Необходимо подчеркнуть, что предсказанная в данной работе возможность неоднородного уширения оптических полос дефектов относится только к широкозонным диэлектрическим (или изолирующим) стеклам, так как именно в таких стеклах возможно существование интенсивных случайных деформационных и электростатических полей (стекольный беспорядок). При этом большие локальные напряжения в основном возникают в областях положительных флуктуаций плотности стекла и в областях оборванных связей, образованных локальными сдвигвыми деформациями. Стабильность таких флуктуаций в диэлектрических стеклах (типа кварцевых или силикатных стекол) по сравнению, например, с полупроводниковыми стеклами определяется большими временами структурной релаксации (малой самодиффузией). В дальнейшем для краткости под термином «стекло» везде подразумевается диэлектрическое стекло.

Для выяснения влияния флуктуаций плотности в стеклах на функцию формы оптических полос, соответствующих перезарядке глубокого центра, необходимо усреднить общее выражение для ФЛ с учетом частотного эффекта [7] по распределению частот локальных фононов ω_n основного и возбужденного состояний дефекта. Однако для оценки величины эффекта неоднородного уширения достаточно усреднить известные выражения для первого момента $\langle \Omega \rangle$ и дисперсии Σ^2 ФЛ. Например, в случае ФЛ для процесса многофононной фотоионизации $I_a(\Omega)$ (о точной ФЛ при частотном эффекте (частоты $\omega_1 \neq \omega_0$ фиксированы) и ее свойствах см. [7]) последние с учетом полученного выше представления для константы тепловыделения имеют вид ($\hbar\omega_0, \hbar\omega_1 \gg k_B T$)

$$\langle \Omega \rangle = \int_0^{\infty} d\Omega \Omega I_a(\Omega) = S \frac{\omega_1^2}{\omega_1} + \frac{(\omega_0 - \omega_1)^2}{4\omega_0}, \quad (1)$$

$$\Sigma^2 = \int_0^{\infty} d\Omega (\Omega - \langle \Omega \rangle)^2 I_a(\Omega) = S \frac{\omega_1^4}{\omega_1 \omega_0} + \frac{(\omega_0^2 - \omega_1^2)^2}{8\omega_0^2}. \quad (2)$$

Чтобы осуществить процедуру усреднения указанного типа, необходимо выбрать достаточно реалистическую плотность распределения частот ω_0 и ω_1 в соотношениях (1), (2). Для этого учитывалось, что эти частоты не только положительны, но в случае жестких центров [5] всегда превышают некоторую минимальную частоту ω_{\min} , которая по порядку величины равна характерной частоте акустических колебаний в стекле, а именно дебаевской частоте ω_D . Это

позволяет не только избежать расходимостей для обратных моментов, которые возникают при усреднении (1) и (2) при малых ω_n , но и оправдать квантовое приближение, использованное при получении данных соотношений. Кроме того, существенна статистическая независимость флуктуаций частот ω_0 и ω_1 , обусловленная большой величиной поляронного сдвига Q_0 (предел сильной вибронной связи). Это предположение отражает различия в симметрии и динамике ближайшего окружения дефекта в основном и ионизованном состояниях, возникающие вследствие локальных атомных перестроек при его перезарядке.

Указанным критериям удовлетворяет нормированное смещенное гамма-распределение вида

$$P(\omega) = \left\{ \frac{\beta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} x^{\alpha-1} \exp(-\beta x), \quad x > 0; \quad 0, \quad x < 0 \right\}, \quad (3)$$

где $x = \omega - \omega_{\min}$, $\omega = (\omega_0 \text{ или } \omega_1)$; $\Gamma(\alpha)$ — гамма-функция. В общем случае параметры этого распределения $\alpha = (\bar{\omega} - \omega_{\min})^2 / \sigma^2 \approx \bar{\omega}^2 / \sigma^2$ и $\beta = (\bar{\omega} - \omega_{\min}) / \sigma^2 \approx \bar{\omega} / \sigma^2$, так же как его первый момент $\bar{\omega}$ и дисперсия σ , зависят от номера зарядового состояния n (здесь использовано условие $\bar{\omega} \gg \omega_{\min}$). Такова, например, введенная выше величина $\bar{\omega}_n$. Чертой сверху обозначается результат усреднения по распределению (3). Заметим, что распределение типа (3) впервые использовались Дайсоном [8] для моделирования разброса по частотам локальных фононов в неупорядоченных системах.

Рассмотрим простейшую нетривиальную ситуацию, когда зависимость от номера n отсутствует ($\bar{\omega}_n = \bar{\omega}$, $\sigma_n = \sigma$, $n = 0, 1$); при учете существенных флуктуаций локальных частот ω_0 и ω_1 этот случай соответствует отсутствию частотного эффекта в среднем. При $\bar{\omega} \gg \omega_{\min}$ имеем следующие выражения для моментов распределения (3) ($\sigma^2 = \bar{\omega}^2 - \bar{\omega}^2$):

$$\bar{\omega}^m \approx \bar{x}^m = \frac{\Gamma(\alpha + m)}{\Gamma(\alpha)} \beta^{-m}, \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad (4)$$

$$\bar{\omega}^{-k} = \beta^k z^{\alpha-k} \Psi(\alpha, \alpha + 1 - k; z), \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (5)$$

т. е. обратные моменты выражаются через вырожденную гипергеометрическую функцию 2-го рода $\Psi(\alpha, \gamma; z)$; в пределе сильного беспорядка ($\alpha \approx 1$, $\sigma \approx \bar{\omega}$) величина $z = \beta \omega_{\min} \ll 1$ является малым параметром задачи. Усредненные по распределению (3) первый момент (1) и дисперсия (2) ФФЛ принимают вид

$$\begin{aligned} \langle \Omega \rangle &= S \frac{\bar{\omega}^2}{\bar{\omega}} + \frac{1}{4} (\bar{\omega}^2 \bar{\omega}^{-1} - \bar{\omega}) = \\ &= S \bar{\omega} (1 + \alpha^{-1}) + \frac{1}{4} \bar{\omega} [(\alpha + 1) z^{\alpha-1} \Psi(\alpha, \alpha; z) - 1], \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \bar{\Sigma}^2 &= S \frac{\bar{\omega}^4 \bar{\omega}^{-1}}{\bar{\omega}} + \frac{1}{8} (\bar{\omega}^4 \bar{\omega}^{-2} - \bar{\omega}^2) = S \bar{\omega}^2 \frac{\Gamma(\alpha + 4)}{\Gamma(\alpha + 1)} \frac{z^{\alpha-1}}{\alpha^2} \Psi(\alpha, \alpha; z) + \\ &+ \frac{1}{8} \bar{\omega}^2 \left[\frac{\Gamma(\alpha + 4)}{\Gamma(\alpha + 1)} \frac{z^{\alpha-2}}{\alpha} \Psi(\alpha, \alpha - 1; z) - (1 + \alpha^{-1}) \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

При выполнении условия $\bar{\omega} \gg \omega_{\min}$ или, что эквивалентно, $\alpha \gg z$ моменты ФФЛ в основном слабо зависят от величины граничной частоты ω_{\min} в распределении $P(\omega)$ (3). При этом распределение $P(\omega)$ не обязательно достаточно

узкое, т. е. неравенство $\alpha = \bar{\omega}^2/\sigma^2 \gg 1$ не является необходимым. В этих условиях для гипергеометрической функции $\Psi(\alpha, \gamma; z)$ нужно использовать предельное выражение при $\alpha, \gamma \gg z$ вида [9]

$$\Psi(\alpha, \gamma; z) \approx \frac{\Gamma(\gamma - 1)}{\Gamma(\alpha)} z^{1-\gamma}. \quad (8)$$

При этом формулы (6), (7) преобразуются следующим образом:

$$\langle \Omega \rangle = \bar{\omega} \left[S(1 + \alpha^{-1}) + \frac{1}{2} \frac{1}{\alpha - 1} \right], \quad (9)$$

$$\langle \Sigma^2 \rangle = \bar{\omega}^2 \frac{1 + \alpha^{-1}}{\alpha - 1} \left[S \frac{\alpha^2 + 5\alpha + 6}{\alpha} + \frac{\alpha + 1/2}{\alpha - 2} \right]. \quad (10)$$

В отсутствие беспорядка ($\alpha \rightarrow \infty$) моменты ФФЛ не зависят от параметров распределения (3) и сводятся к известным соотношениям для гауссовых полос при сильной вибронной связи [4]: $\langle \Omega \rangle = S\bar{\omega}$, $\langle \Sigma^2 \rangle = S\bar{\omega}^2$ ($\bar{\omega} = \omega_0 = \omega_1$, $\sigma = 0$). При увеличении ширины σ распределения (3) (росту беспорядка соответствует уменьшение параметра α) моменты (9), (10) монотонно возрастают, однако в случае предельно сильного беспорядка ($\bar{\omega}^2 \approx \sigma^2$) приближенные выражения (9), (10), в которых зависимость от ω_{\min} отсутствует, теряют смысл из-за наличия полюсных слагаемых.

Чтобы показать непротиворечивость предложенной точно решаемой модели неоднородного уширения в стеклах, достаточно рассмотреть точные выражения (6), (7) в практически недостижимом, но теоретически принципиальном случае предельно сильного беспорядка $\alpha \approx 1$ ($\sigma \approx \bar{\omega}$). Область $0 < \alpha < 1$ является нефизической, так как при этом нельзя говорить о плотности распределения $P(\omega)$ с определенным первым моментом $\bar{\omega}$ ($\sigma > \bar{\omega}$). Как можно ожидать из общих соображений, при $\alpha \rightarrow (1 + 0)$ зависимость моментов (6), (7) от граничной частоты ω_{\min} становится существенной. Однако расходимостей типа (9), (10) не возникает. Действительно, входящие в (6), (7) вырожденные гипергеометрические функции сводятся к следующим выражениям [9]: $\Psi(1, 1; z) \approx \ln(z^{-1}) + C$, $\Psi(1, 0; z) \approx 1$ ($C = 0.5772$ — постоянная Эйлера). Поэтому при $\alpha = 1$, $z \approx \omega_{\min}/\bar{\omega} \approx 0.1$ получаем следующую оценку: $\langle \Omega \rangle/\bar{\omega} \approx 21.19$, $\langle \Sigma^2 \rangle^{1/2}/\bar{\omega} \approx 26.85$. Следует отметить, что выполненные нами расчеты функции $\Psi(\alpha, \gamma; z)$ на ЭВМ выявили достаточно большую погрешность ее аналитических аппроксимаций в [9], которая может достигать 10%. В частности, точные значения двух указанных безразмерных моментов при $\alpha = 1$ составляют $\langle \Omega \rangle/\bar{\omega} = 20.75$, $\langle \Sigma^2 \rangle^{1/2}/\bar{\omega} = 22.52$.

На рис. 2 представлены результаты численных расчетов моментов ФФЛ (в единицах $\bar{\omega}$) на основе точных соотношений (6) и (7), которые демонстрируют хорошее согласие с полученными выше аналитическими результатами в области $1 < \alpha < 10$. При $\alpha > 10$ аппроксимация (9), (10) является точной.

Представление о величине эффекта неоднородного уширения оптических полос за счет частотного эффекта в стеклах дает следующие оценки, полученные на основе (9), (10). При этом нужно отметить, что в области применимости соотношений (9) и (10) ($\alpha > 2$) основную роль играют поляронные слагаемые (пропорциональные эффективной константе тепловыделения S), в вторые слагаемые в квадратных скобках, связанные, согласно (1) и (2), непосредственно с частотным эффектом, не дают существенного вклада. В результате при значениях параметров $S = 10$ и $\alpha = 10$ отсюда получаем, что первый момент ФФЛ увеличивается на один усредненный квант $\bar{\omega}$, а среднеквадратичное отклонение

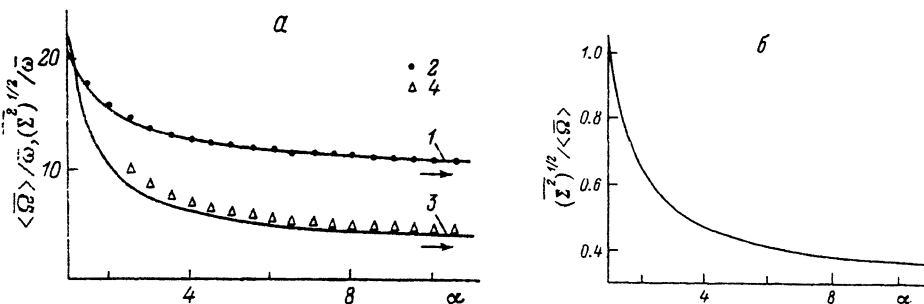


Рис. 2. Усредненные по распределению $P(\omega)$ первый момент ФФЛ $\langle \bar{\Omega} \rangle / \bar{\omega}$ (1, 2) и среднее квадратичное отклонение $(\Sigma^2)^{1/2} / \bar{\omega}$ (3, 4) (а) и их отношение $(\Sigma^2)^{1/2} / \langle \bar{\Omega} \rangle$ (б) в зависимости от параметра $\alpha = \bar{\omega}^2 / \sigma^2$.

$S = 10$, $\omega_{\min} / \bar{\omega} = 0.1$. 1, 3 — точные выражения (6), (7); 2, 4 — аппроксимация (9), (10) при $\alpha > 2$. Стрелки указывают асимптотические значения при $\sigma \rightarrow 0$, равные S и $S^{1/2}$ соответственно для кривых 1, 2 и 3, 4.

$(\Sigma^2)^{1/2}$ интенсивности в полосе возрастает в 1.4 раза по сравнению с соответствующим значением в случае $\sigma = 0$ (рис. 2, а). Соответственно при $\alpha = 4$ величина $\langle \bar{\Omega} \rangle$ увеличивается на более чем два кванта $\bar{\omega}$, а $(\Sigma^2)^{1/2}$ — более чем в два раза (рис. 2, а).

Как было показано [7], в стеклообразных структурах может наблюдаться частотный эффект в явном виде при фиксированных частотах локальных фононов $\bar{\omega}_1 \neq \bar{\omega}_0$. Можно ожидать, что при усреднении по флуктуациям в стеклах условие $\bar{\omega}_1 \neq \bar{\omega}_0$ может приводить к еще более существенному отклонению ФФЛ от гауссовой формы, чем это установлено выше.

В заключение необходимо отметить два обстоятельства — по поводу величины эффекта и его возможной экспериментальной идентификации. Во-первых, частотный эффект в диэлектрических стеклах имеет не поляронное, а деформационное происхождение и в силу этого может быть достаточно большим [7]. В поляронных задачах это, конечно, не так. Именно случайные деформации в ближайшем окружении примесного или структурного дефекта в стекле могут изменять (уменьшать) приходящийся на него атомный объем в основном или возбужденном электронных состояниях и тем самым увеличивать частотный эффект и порождать добавочное неоднородное уширение соответствующих оптических полос. Во-вторых, физической причиной обсуждаемого вклада в неоднородное уширение фактически являются флуктуации энергетического поляронного сдвига при фиксированной (зарядовыми состояниями дефекта) величине координатного поляронного сдвига, характеризующей оптический квантовый переход на данном дефекте (рис. 1). Как указано выше, данный механизм неоднородного уширения вносит аддитивный и независимый вклад по сравнению с обычным механизмом, связанным с флуктуациями потенциалов термоионизации дефекта. Для разделения этих двух механизмов на опыте нужно исследовать ширины двух сопряженных неоднородно-уширенных полос оптического поглощения и фотолюминесценции дефекта либо а) в зависимости от времени отжига стекла, т. е. при уменьшении степени локального деформационного беспорядка в стекле, либо б) в зависимости от времени фотоперезарядки основных заряженных дефектов в стекле, т. е. при изменении величины флуктуаций потенциалов термоионизации.

Таким образом, анализ соотношений (6), (7) показал, что усреднение по частотам локальных фононов в стеклах приводит к существенным изменениям ФФЛ, ее среднего значения и ширины. При $\bar{\omega} > \sigma$ основной вклад связан с изменением поляронного сдвига за счет разброса частот, а при $\bar{\omega} \approx \sigma$ необходим

учет слагаемых, возникающих от собственно частотного эффекта. С точки зрения возможных спектроскопических проявлений, предложенный новый механизм неоднородного уширения может приводить к существенным изменениям ФФЛ глубоких дефектов в стеклах по сравнению с аналогичными данными для кристаллов. Данный механизм наряду с упомянутым выше уширением из-за разброса потенциалов термоионизации, по-видимому, является наиболее вероятным объяснением наблюдаемых неоднородно-уширенных оптических спектров стекол и других материалов с интенсивными мелкомасштабными флуктуациями внутренних напряжений, например керамик.

Список литературы

- [1] Anderson P. W. // Phys. Rev. 1958. V. 109. N 6. P. 1492—1515.
- [2] Redfield D. // Phys. Rev. 1963. V. 130. N 3. P. 914—915, 916—918.
- [3] Dow J. D., Redfield D. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 2. P. 594—610.
- [4] Перлин Ю. Е. // УФН. 1963. Т. 80. № 4. С. 553—595.
- [5] Bagraev N. T., Mashkov V. A. // Solid State Commun. 1984. V. 51. N 7. P. 515—520.
- [6] Баграев Н. Т., Дийков А. Л., Клячкин Л. Е., Машков В. А., Суханов В. Л. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 12. № 17. С. 1025—1029.
- [7] Дийков А. Л., Машков В. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 1216—1219; № 12. С. 3654—3658.
- [8] Dyson F. J. // Phys. Rev. 1953. V. 92. N 6. P. 1331—1338.
- [9] Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами: Пер. с англ. М.: Наука, 1979. 832 с.

Государственный оптический институт
им. С. И. Вавилова
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
7 июня 1991 г.
В окончательной редакции
13 февраля 1992 г.