

СВЕРХБЫСТРАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ГОРЯЧАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Tl^+ -ЦЕНТРОВ В KI

Г.С.Завт, В.Г.Плеханов, В.В.Хижняков, В.В.Шенелев

В кристаллах KI – Tl обнаружены полосы горячей люминесценции, которые интерпретированы как излучение из первой классической точки поворота в процессе релаксации конфигурационной координаты, представляющем собой сложный немарковский процесс с характерным временем $\sim 0,5$ пс.

1. Одноатомные примесные центры в ионных кристаллах характеризуются сильным вибронным взаимодействием с ионами ближайшего окружения и большой энергией и скоростью колебательной релаксации¹. Изучение законов этой релаксации представляет интерес как пример немарковского процесса в простой, но нетривиальной, системе, понимание которого не может быть основано на кинетических уравнениях. Более того, неприменимы здесь и обобщенные кинетические уравнения Накаджимы и Цванцига, поскольку оказывается невозможным задать начальное состояние: из-за большой скорости релаксации создания неравновесного состояния и его релаксация перекрываются во времени. Адекватным подходом здесь является рассмотрение колебательной релаксации как фоновый отклик на возбуждающий импульс, т. е. включение в рассмотрение процессов взаимодействия центра с фотонным пакетом и вызванного этим взаимодействием разбегания (дефазировки) фононов². Используя этот подход, в данной работе исследованы колебательная релаксация в возбужденном (3p) состоянии Tl^+ -центров в KI и ее проявления в спектре горячей люминесценции (ГЛ).

2. В рассматриваемых центрах ширина спектра ГЛ велика по сравнению с характерной частотой фононов ($\bar{\omega}$). Это позволяет ограничиться рассмотрением огибающей спектра, описываемой при импульсном квазимонохроматическом возбуждении частоты ω_1 формулой²

$$I(\omega, t) = \int dq \rho(q, t) \delta(\omega - V_q). \quad (1)$$

Здесь $V_q = H_1 - H_0$ – разность колебательных гамильтонианов возбужденного и основного электронных состояний, $\hbar = 1$, q – конфигурационная координата, выбранная таким образом, чтобы точно учесть линейную часть вибронного взаимодействия $V_q^{(0)} = V_0 + aq$,

$$\rho(q, t) = \text{const} \int_0^\infty d\tau \Delta_\tau^{-1/2} \exp\left[-\gamma\tau - \frac{(q - q\tau)^2}{2\Delta_\tau}\right] I(t - \tau). \quad (2)$$

функция распределения q в момент времени t , γ – константа затухания возбужденного состояния; $q_{0t} = q_t + (\omega_1 - V_0) \langle \{q_t, q\} \rangle_0 / 2a \langle (q - q_0)^2 \rangle_0$, где $q_t = \langle q(t) \rangle_0$ – классический закон релаксации конфигурационной координаты ($q(t)_n = \exp(iH_n t) q \exp(-iH_n t)$, $n = 0, 1$; $\hat{q}_t = q(t)_1 - q_t$, $\Delta_t = \langle \hat{q}_t^2 \rangle_0 - \langle \{ \hat{q}_t, q \} \rangle_0^2 / 4 \langle (q - q_0)^2 \rangle_0$ – дисперсия „мгновенного” распределения q , $\langle \hat{q}_t^2 \rangle_0$ – временное поведение квадратичной флуктуации конфигурационной координаты, $\langle \{ \hat{q}_t, q \} \rangle_0$ – функция корреляции процессов возбуждения колебаний и их релаксации; $I(t)$ – интенсивность возбуждения в момент времени t (при стационарном возбуждении $I(t) = \text{const}$). Функция распределения (2) и спектр (1) точно выражаются² через фурье-образ ($G(\omega)$) колебательной функции Грина $G(t) = -i\theta(t) \langle [q(t)_0, q] \rangle_0$ при учете как линейного, так и квадратичного вибронного взаимодействия. Расчеты проводились в модели взаимодействия с ближайшими соседями. Для описания динамики системы использовалась оболочечная модель.

3. Формулы (1), (2) справедливы для невырожденных электронных состояний. В изучаемых центрах в начальной полностью симметричной конфигурации возбуждаемый $^3T_{1u}$ уровень трехкратно вырожден и сильно взаимодействует с a_{1g} , e_g и t_{2g} колебаниями. Однако в хо-

де релаксации вырождение снимается за счет эффекта Яна — Теллера. Поэтому, если пренебречь небольшой частью спектра излучения, перекрывающейся с поглощением (т. е. резонансным комбинационным рассеянием), то основное влияние вырождения сводится к возможности релаксации по разным каналам, приводящим к сосуществованию тетрагональных (T) и тригональных (X) искажений центра³ и двух (A_T и A_X) полос люминесценции (переходы 1 и 2 на рис. 1,б). Таким образом, необходимо просуммировать два канала релаксации, при-

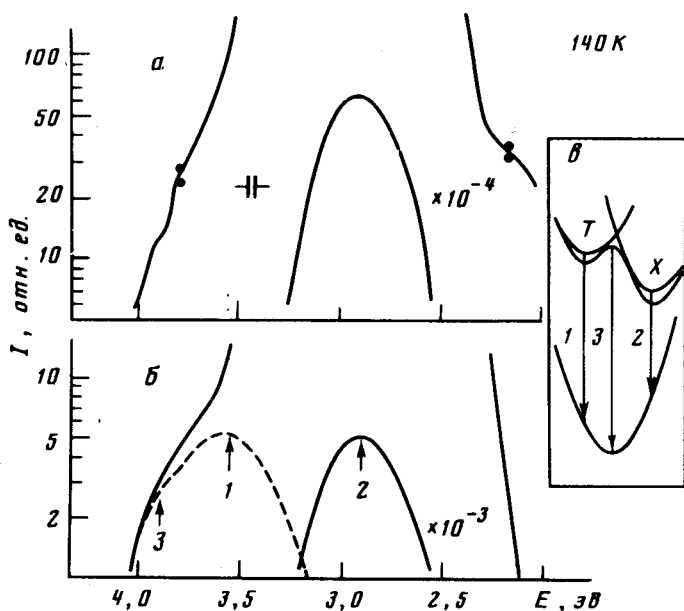


Рис. 1. Спектр излучения (a — эксперимент, b — теория) и сечение ($в$) АП основного и возбужденного состояния по линии, соединяющей тетрагональный (T) и тригональный (X) минимумы. Пунктиром показан спектр суммарного 1+3-излучения, рассчитанный в модели синусоидальной формы сечения излучающего листа АП.

чем в T -канале релаксация осуществляется за счет взаимодействия с a_{1g} и e_g колебаниями решетки, а в X -канале — с a_{1g} и t_{2g} колебаниями. Кроме того, следует учесть, что каждый минимум адиабатической поверхности (АП)³ p -состояния содержит излучающий дублет и расположенный под ним метастабильный синглет⁴ (см. рис. 1в). Это приводит, вместе с возможностью переходов между излучающими состояниями, к сильному температурному изменению квантового выхода, длительности излучения и относительной интенсивности A_T и A_X полос обычной люминесценции (ОЛ)⁵. Поэтому параметры γ (γ_T и γ_X), определяющие интенсивность ГЛ по отношению к ОЛ в двух каналах, зависит от условий эксперимента.

4. Измерения спектров проводились на установке, описанной ранее⁶. Образцы представляли собой свежесколотые пластинки совершенных монокристаллов с концентрацией Tl^+ менее 10^{-3} моль/ %.

Наблюдающийся при 4,2К спектр излучения при возбуждении (через двойной монохроматор ДМР-4) в A -полосе (4,4эВ) приведен на рис. 2. Максимумы 3,69 и 2,86 эВ — известные A_T и A_X полосы⁵. Особенности 3,15 и 2,2 эВ впервые обнаружены в данной работе. Спектры их возбуждения — те же, что и основных полос, а интенсивности практически не зависят от температуры, откуда можно заключить, что эти особенности представляют собой ГЛ. Такая интерпретация подтверждается расчетами суммарного спектра ОЛ + ГЛ (кривая 2, рис.2).

Необходимые для расчета параметры линейного вибронного взаимодействия определялись из независимых экспериментальных данных методом, описанным в ⁷. Изменение силовых постоянных в возбужденном состоянии определялось по температурной зависимости ширины A_T и A_X полос, а в основном состоянии — по данным комбинационного рассеяния ⁸ и оказалось соответственно равным $\Delta k_1/k = -0,4$; $\Delta k_0/k = -0,1$ для T -минимумов и $\Delta k_0 \sim \Delta k_1 \sim 0$ для X -минимумов (k — центральная силовая постоянная в идеальной решетке). Константы распада в (2) найдены по соотношению интенсивностей в наблюдаемых спектрах: при 4,2К $\gamma_T^{-1} \sim 0,5$ нс, $\gamma_X^{-1} \sim 0,02$ нс; при 140К $\gamma_T^{-1} \sim 2 \cdot 10^{-3}$ нс, $\gamma_X^{-1} \sim 6$ нс. Проведенные расчеты закона релаксации $q_t = \pi^{-1} \text{Im}G(\omega) \cos \omega t d\omega$ показывают, что основная доля колебательной энергии передается решетке за время порядка половины периода актуальных колебаний, т. е. $\sim 0,5$ пс, поэтому особенности в спектре ГЛ связаны только с первой классической точкой поворота и расположены на длинноволновых крыльях ОЛ.

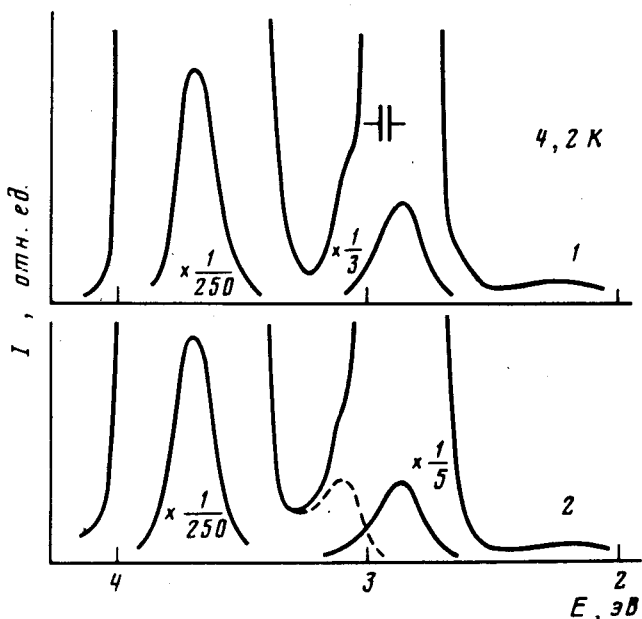


Рис. 2. Спектр излучения: 1 — эксперимент, 2 — теория. Указано спектральное разрешение

При повышении температуры вид спектра кардинально меняется в связи с экспоненциальным тушением A_T и разгоранием A_X -полосы. При 140К наблюдались две особенности в области 3,7 — 3,9 эВ (рис. 1). В соответствии с изложенной моделью особенность 3,7 эВ следует понимать как излучение из T -минимумов сильно потушенное, а плечо 3,9 эВ как излучение из ромбических седловых точек АП (переход 3 на рис. 1). Спектры возбуждения, температурная зависимость интенсивности, а также оценки положения и ширины этих особенностей согласуются с такой интерпретацией. Это говорит о том, что T - и X -минимумы АП действительно возникают при ян-теллеровских искажениях центра в одном и том же электронном состоянии.

Авторы благодарны А.А.Маароосу за предоставление образцов.

Литература

1. Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М.: Наука, 1974.
2. Хижняков В.В., Известия АН ЭССР, физ.-мат., 1982, 31, 106; Solid State Comm., 1982 (in press).
3. Тринклер М.Ф., Золовкина И.С. Известия АН Лат. ССР, сер. физ., и техн. наук, 1975, 4, 117.
4. Hizhnyakov V., Zazubovich S., Soovik T. Phys. stat. sol. (b), 1974, 66, 727.

5. *Edgerton R., Teegarden K.* Phys. Rev., 1964, 136A, 1091, *Fukuda A.* Phys. Rev., 1970, B1, 4161.
6. *Hizhnyakov V.V., Plekhanov V.G., Shepelev V.V., Zavyt G.S.* Phys. stat. sol. (b), 1981, 108, 531.
7. *Benedek G., Terzi N.* Phys. Rev., 1973, B8, 1746.
8. *Harley R.T., Page J.B., Walker C.T.* Phys. Rev., 1971, B3, 1365.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29 июня 1982 г.
После переработки
20 августа 1982 г.