

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛОКАЛЬНОГО ЦЕНТРА КРИСТАЛЛА В ПРИСУТСТВИИ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Э. С. Медведев

Неустойчивость Йана - Теллера, возникающая в возбужденном F -терме октаэдрического локального центра благодаря взаимодействию с тетрагональными (E) колебаниями, приводит к появлению трех эквивалентных минимумов адиабатического потенциала в двумерном пространстве E -координат¹⁾. Мы покажем, что из измерений температурной зависимости линейного дихроизма люминесценции, вызванного одноосной упругой деформацией кристалла, можно непосредственно извлечь важную характеристику электронно-колебательного взаимодействия - квадрат интеграла перекрытия $e^{-\sigma}$ волновых функций основных колебательных состояний, относящихся к разным минимумам адиабатического потенциала (см. (9) и (11)).

Рассмотрим оптический переход типа $F \rightarrow A$. В случае деформации $\langle 110 \rangle$ гамильтониан можно записать следующим образом:

$$H = H_0 + V + W, \quad (1)$$

$$H_0 = \sum_{i=2,6}^{\infty} \left(\frac{P_i^2}{2N} + \frac{1}{2} \kappa_i C_i^2 \right) + \rho t_2 Q_2, \quad (2)$$

$$V = \gamma t_6 C_6, \quad W = -FC_6 \quad (3)$$

(члены, зависящие от C_3, C_4, C_5 , не дают вклада в дихроизм). Здесь C_i - нормальные координаты октаэдрического комплекса по Йан - Флеку [1], ρ и γ - константы связи с E - и T -колебаниями соответственно, F пропорционально деформации, t_i - электронные операторы на волновых функциях возбужденного состояния:

$$t_2 = \begin{bmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & 0 & \end{bmatrix}, \quad t_6 = \begin{bmatrix} & 1 \\ 1 & \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Интенсивность люминесценции с поляризацией η дается формулой:

$$I_\eta = Z^{-1} S_P \rho \left(\frac{1}{kT} \right) P_\eta^+ P_\eta, \quad Z = S_P \rho \left(\frac{1}{kT} \right), \quad (5)$$

¹⁾ Взаимодействие с тригональными (T) колебаниями относительно мало. Это связано с тем, что электронные волновые функции F -терма "ориентированы" по осям четвертого порядка, и потому радиальные (типа E) смешения ядер приводят к большему изменению энергии, чем тангенциальные (типа T ; подробнее см. в обзоре [1]).

где P_η – оператор дипольного момента. Рассматривая $V + \psi$ как возмущение, разложим матрицу плотности $\rho(\lambda)$ в ряд до членов второго порядка включительно и воспользуемся координатным представлением для $\rho_0(\lambda) = \exp(-\lambda H_0)$ [2]. Тогда для отношения интенсивностей параллельной и перпендикулярной компонент свечения получим формулу:

$$r = \frac{I_{II}}{I_I} = 1 - 2F_y \Delta, \quad (6)$$

$$\Delta = \frac{1}{\kappa_T kT} \int_0^1 \exp \left[- \frac{2\sigma \sinh \xi(1-x) \sinh \xi x}{\sinh \xi} \right] dx, \quad (7)$$

$$\xi = \frac{\hbar \omega_E}{2kT}, \quad \sigma = \frac{2\beta^2}{\hbar \omega_E \kappa_E} = \frac{3\xi}{\hbar \omega_E}, \quad (8)$$

где ξ – ян-теллеровская энергия E -колебания. Температурная зависимость Δ , описываемая формулой (7), имеет следующий вид:

$$\Delta = \frac{e^{-\sigma}}{\kappa_T kT} \quad (T \ll T_1), \quad (9)$$

$$\Delta = \frac{\kappa_E}{\beta^2 \kappa_T} \quad (T_1 \ll T \ll T_2), \quad (10)$$

$$\Delta = \frac{1}{\kappa_T kT} \quad (T \gg T_2), \quad (11)$$

$$kT_1 = \frac{1}{2} \hbar \omega_E \sigma e^{-\sigma}, \quad kT_2 = \frac{1}{2} \hbar \omega_E \sigma. \quad (12)$$

Формула (10) (без пределов применимости) была получена в работе Шимада и Ишигуро [3], которые учитывали лишь статический эффект поворота дипольных моментов перехода, полностью пренебрегая движением ядер. При высоких и при низких температурах основной вклад дает расщепление электронного уровня, и формулу (6) можно представить в виде: $r = 1 - (\delta E / kT)$. Величина расщепления $\delta E = (2E_y / \kappa_T) S$, где S – квадрат интеграла перекрытия колебательных функций. При $T \gg T_2$ главную роль играют высоко возбужденные колебательные состояния, для которых $S = 1$, и мы приходим к формуле

ле (11). При $T \ll T_1$, заселен только основной колебательный уровень, для которого $S = e^{-\sigma}$, что приводит к формуле (9). Происходит как бы уменьшение величины возмущения (а значит и расщепления δE), вызванное наличием ян-тэллеровского взаимодействия [4]. Таким образом, наиболее существенные отклонения от формулы (10), связанные с учетом кинетической энергии в гамильтониане [2], возникают при высоких и при низких температурах.

Мы произвели численные расчеты для КД: 11^+ , используя следующие данные [3]: $|\rho| = 0,28 \text{ эв}$, λ , $\kappa_E = 2,7 \nu \text{ эв}/\text{Å}^2$, $\kappa_T = 1,2 \nu \text{ эв } \text{Å}^2$, где ν — число порядка единицы. Если положить $\nu = 1$ и $N_E = N_T = 2,1 \cdot 10^{-22} \text{ л}$, то $\hbar \omega_E / k = 110^\circ\text{K}$ и $\sigma = 6$. Тогда $T_1 = 0,8^\circ\text{K}$, $T_2 = 330^\circ\text{K}$. В условиях эксперимента [3] $20^\circ\text{K} \leq T \leq 70^\circ\text{K}$ и, следовательно, справедливо статическое приближение (10). Наблюдение температурной зависимости Δ , обусловленной динамическими эффектами, значительно облегчается для центров с более слабой связью $|\rho|$ и с большей частотой ω_F . Так например при $|\rho| = 0,20 \text{ эв}/\text{Å}$ и неизменных остальных параметрах $\sigma = 3$, $T_1 = 8,2^\circ\text{K}$, $T_2 = 165^\circ\text{K}$.

Поступила в редакцию
27 октября 1970 г.

После переработки
9 ноября 1970 г.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Литература

- [1] M.G.Sturge. Solid State Phys., 20, 91, 1967.
- [2] R.Kubo. Phys. Rev., 86, 929, 1952 (см. перевод в сб. "Проблемы физики полупроводников", М., ИЛ., 1957, стр. 427).
- [3] I.Shimada, M.Ishiguro. Phys. Rev., 187, 1089, 1969.
- [4] F.S.Ham. Phys. Rev., 138, A1727, 1965.