

УДК 535.341

ФИЗИКА

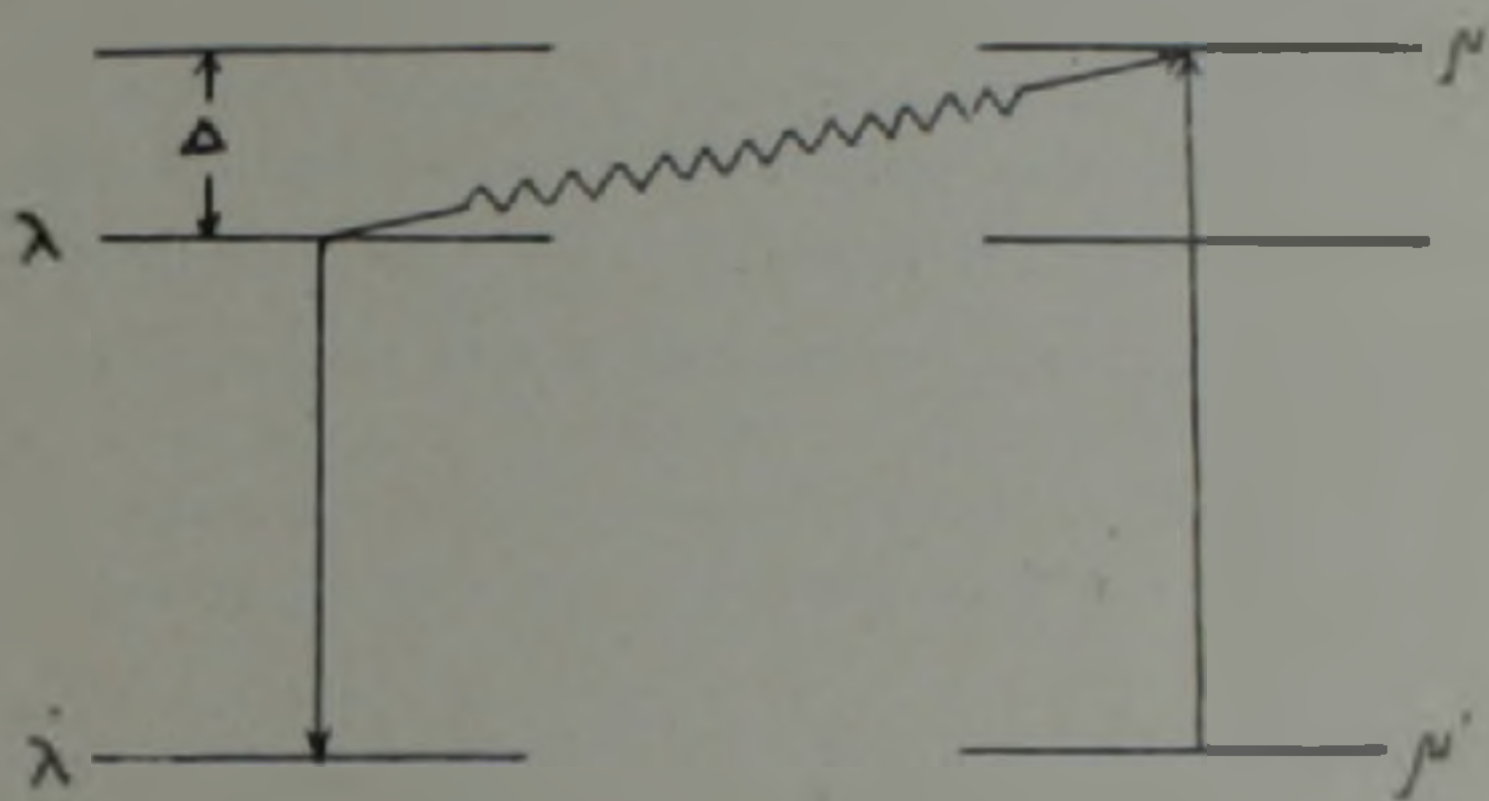
Ф. П. Сафарян

Электрон-фононный механизм безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения между примесными центрами в кристаллах

(Представлено чл. корр. АН Армянской ССР М. Л. Тер-Микаеляном 10/III 1980)

1. В температурном и концентрационном тушении люминесценции, а также в процессе стимулированного лазерного излучения активированных кристаллов играют важную роль безызлучательные переходы (БП) энергии электронного возбуждения между активными примесными центрами. Эти БП являются причиной передачи энергии: 1) от возбужденного иона (донора) к тушащему центру (акцептору); 2) между идентичными уровнями двух тождественных ионов (доноров). Первый механизм приводит к непосредственному тушению люминесценции, а второй — к миграции энергии электронного возбуждения по одинаковым примесным центрам в кристаллах. Если вероятность БП между примесными центрами больше, чем вероятность излучательных переходов в отдельном центре, то за счет миграции энергия электронного возбуждения «обобществляется» для всех примесных ионов и это, очевидно, косвенно способствует тушению люминесценции. Как в первом, так и во втором случаях важно изучение элементарного акта взаимодействия между примесными центрами, приводящими к БП. Известны следующие основные механизмы БП: 1) индуктивный механизм, учитывающий диполь-дипольное (или мультипольное) взаимодействие примесных ионов; 2) обменное взаимодействие между оптическими электронами примесных ионов; 3) электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ). Первым двум механизмам посвящены многие теоретические исследования (см. (1-3) и указанные там работы). Что касается роли электрон-фононного взаимодействия в безызлучательной передаче энергии между примесными центрами в кристаллах, то она в литературе изучена недостаточно хорошо. Известны работы (4), где авторы попытались получить качественные результаты, относящиеся к температурной и концентрационной зависимости вероятностей электрон-фононной БП. Однако, поскольку в этих работах не делается попытки вычисления матричных элементов ЭФВ, то прове-

денные там численные оценки кажутся слишком грубыми. Кроме того подробные вычисления вероятностей электрон-фоонного БП, проводимые нами, привели к формулам, которые отличаются от соответствующих формул, полученных в (4). Разными получаются также концентрационные и температурные зависимости вероятностей БП. В настоящей статье мы приводим вывод формулы электрон-фоонного БП между примесными центрами в кристаллах. Полученная общая формула справедлива как в случае донор-акценторного перехода, так и в случае донор-донорного перехода. Конкретные расчеты, основанные на детальном вычислении матричных элементов ЭФВ, проводятся в другом сообщении.



2. Допустим, что в момент времени $t=0$ возбужден примесный ион (I) на локальном электронном состоянии λ (рисунок). Так как оптические электроны этого иона взаимодействуют по закону Кулона с ионами решетки, то перераспределение электронного заряда в ионе I должно изменить колебательное состояние кристаллической решетки. Оптические электроны II иона, находящиеся от первого на расстоянии R , должны чувствовать это изменение. Таким образом, оптические электроны двух примесных центров связаны друг с другом через фононы решетки. Безызлучательный переход означает, что первый ион без излучения переходит в основное состояние (λ'), а энергия возбуждения передается ко второму иону, вследствие чего он переходит в возбужденное состояние (μ). Если разность энергий рассматриваемых электронных состояний ($\Delta = (e_{\mu} - e_{\lambda})/h$) равна нулю, то БП называется резонансным. Если $\Delta \neq 0$, то дефицит электронной энергии $h\Delta$ по-полняется из теплового резервуара фононов решетки и соответствующий БП называется нерезонансным.

Если уровень μ принадлежит иону другого сорта, то БП приводит к тому, что часть энергии электронного возбуждения от донорной системы безызлучательно переходит к акценторным ионам. При этом: а) если акценторы являются тушащими центрами в кристалле (т. е. имеются соответствующие каналы БП электронной энергии ак-

центра к тепловому резервуару фононов решетки), то БП приводят к непосредственному тушению люминесценции доноров; б) если акценторы являются излучательными центрами, то в результате БП можно ожидать возникновения люминесценции акценторных ионов. Нетрудно убедиться, что в основе указанных процессов лежит тот же механизм электрон-фононной БП энергии.

3. Общий гамильтониан ЭФВ рассматриваемой системы примесный ион + решетка можно представить в следующем традиционном виде:

$$H = \sum_i \varepsilon_i a_i^+ a_i + \sum_k \hbar \omega_k b_k^+ b_k + \sum_n \sum_{\nu, \nu'} \sum_{a_1, \dots, a_n} B_{a_1, \dots, a_n}^{(n)}(\nu, \nu') a_{\nu}^- a_{\nu'} (b_{a_1}^+ + b_{a_2}^+) \dots (b_{a_n}^+ + b_{a_n}), \quad (1)$$

где ε_i и $\hbar \omega_k$ — соответственно, энергии примесных ионов и фононов решетки; a_i^+ , a_i^- — операторы рождения и уничтожения электронов, b_k^+ , b_k^- — те же операторы для фононов; $B_{a_1, \dots, a_n}^{(n)}(\nu, \nu')$ — коэффициенты ЭФВ n -го порядка, которые связывают ионы, находящиеся в электронных состояниях ν и ν' , друг с другом.

Волновую функцию полной системы в момент времени $t=0$, когда возбужден первый ион в состоянии λ , можно представить в виде

$$|0\rangle = |n_\lambda + 1, n_{\lambda'} - 1, n_\mu, n_{\mu'}, v_s\rangle = \frac{a_\lambda^+ a_{\lambda'} |n_\lambda, n_{\lambda'}, n_\mu, n_{\mu'}, v_s\rangle}{\sqrt{n_\lambda (n_{\lambda'} + 1)}}, \quad (2)$$

где $|n_\lambda, n_{\lambda'}, n_\mu, n_{\mu'}, v_s\rangle$ — волновая функция системы в основном состоянии, n_λ и v_s — соответственно, числа заполнения электронов и фононов ($n_\lambda = (\exp\{\varepsilon_\lambda/kT\} + 1)^{-1}$), $v_s = (\exp\{\hbar \omega_s/kT\} - 1)^{-1}$.

Волновая функция через время t , когда возбужден второй ион в состоянии μ , будет

$$|t\rangle = |n_\lambda, n_{\lambda'}, n_\mu + 1, n_{\mu'} - 1, v_s - 1\rangle = \frac{a_\mu^+ a_{\mu'} b_s |n_\lambda, n_{\lambda'}, n_\mu, n_{\mu'}, v_s\rangle}{\sqrt{(1 + n_\mu) n_{\mu'} v_s}}, \quad (3)$$

Вероятность перехода системы из состояния $|0\rangle$ в состояние $|t\rangle$, тогда, очевидно, равна

$$W_{10}^{(1)} = |\langle t | 0 \rangle|^2 = \frac{|\langle a_\mu^+ a_{\mu'} b_s^+(t), a_\lambda^+ a_{\lambda'}(0) \rangle|^2}{(1 + n_\lambda)(1 + n_{\mu'}) n_\lambda n_{\mu'} v_s}, \quad (4)$$

где $\langle \dots \rangle = \langle n_\lambda, n_{\lambda'}, n_\mu, n_{\mu'}, v_s | \dots | n_\lambda, n_{\lambda'}, n_\mu, n_{\mu'}, v_s \rangle$ означает как квантово-механическое, так и статическое усреднение по каноническому ансамблю Гибса.

Таким образом, задача вычисления вероятности БП (4) сводится к вычислению временной корреляционной функции $\langle a_\mu^+ a_{\mu'} b_s^+(t), a_\lambda^+ a_{\lambda'} \rangle$ для решения которой развит аппарат двухвременных температурных функций Грина. Связь между этой корреляционной функцией и фурье-образом соответствующей двухвременной функции Грина

$\langle a_\mu^+ a_\mu b_\nu^+ | a_\lambda^+ a_\lambda \rangle_E$ дается с помощью следующей известной формулы (3):

$$\langle a_\mu^+ a_\mu b_\nu^+ (t), a_\lambda^+ a_\lambda (0) \rangle = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^\infty \frac{e^{\beta E}}{e^{\beta E} - 1} \left\{ \langle a_\mu^+ a_\mu b_\nu^+ | a_\lambda^+ a_\lambda \rangle_{E+\epsilon} - \langle a_\mu^+ a_\mu b_\nu^+ | a_\lambda^+ a_\lambda \rangle_{E-\epsilon} \right\} e^{-|E|} dE, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (5)$$

Известно, что уравнение движения для функции $\langle a_\mu^+ a_\mu b_\nu^+ | a_\lambda^+ a_\lambda \rangle_E$ имеет вид (3)

$$\langle a_\mu^+ a_\mu b_\nu^+ | a_\lambda^+ a_\lambda \rangle_E = \frac{i}{2\pi} \langle [a_\mu^+ a_\mu b_\nu^+, a_\lambda^+ a_\lambda] \rangle + \langle [a_\mu^+ a_\mu b_\nu^+, H] | a_\lambda^+ a_\lambda \rangle_E, \quad (6)$$

где [...] означает коммутатор.

Подставляя в формулу (6) выражение (1) для гамильтониана ЭФВ (1) и используя известные коммутационные соотношения для операторов a_μ^+, a_μ ; b_ν^+, b_ν , нетрудно получить уравнение

$$\begin{aligned} (E + \epsilon_\mu - \epsilon_\nu + \hbar\omega_\nu) \langle a_\mu^+ a_\mu b_\nu^+ | a_\lambda^+ a_\lambda \rangle_E = \\ = \sum_{\mu'} \sum_{\nu'} |B_{\mu'}^{(1)}(\mu, \nu)| \langle a_\mu^+ a_\mu b_\nu^+ (b_{\mu'}^+ + b_{\mu'}) | a_\lambda^+ a_\lambda \rangle_E - \\ - B_{\nu'}^{(1)}(\nu, \mu') \langle a_\mu^+ a_\mu b_\nu^+ (b_{\nu'}^+ + b_{\nu'}) | a_\lambda^+ a_\lambda \rangle_E. \end{aligned} \quad (7)$$

Затем можно использовать известное приближенное соотношение типа

$$\begin{aligned} \langle a_\mu^+ a_\mu b_\nu^+ b_\nu | a_\lambda^+ a_\lambda \rangle_E \approx \langle b_\nu^+ b_\nu \rangle \langle a_\mu^+ a_\mu | a_\lambda^+ a_\lambda \rangle_E = \\ = \delta_{\mu\lambda} v_\nu \frac{1/2\pi \delta_{\mu\lambda} \delta_{\nu\lambda} (n_\nu - n_\lambda)}{E + \epsilon_\mu - \epsilon_\nu + \hbar\omega_\nu} \end{aligned} \quad (8)$$

и расценить уравнение (7) в первом порядке теории возмущения. Однако, как следует из формулы (8) и аналогичного выражения для функции $\langle a_\mu^+ a_\mu b_\nu^+ b_\nu | a_\lambda^+ a_\lambda \rangle_E$, в первом порядке мы получим отличные от нуля решения лишь в том случае, когда состояния μ и λ или μ' и λ' одинаковые. Очевидно, для взаимодействующих двух примесных центров это совершенно разные состояния (хотя по энергии они могут совпадать друг с другом), и решения, пропорциональные коэффициентам первого порядка $|B_{\mu'}^{(1)}(\mu, \lambda)|^2$ или $|B_{\nu'}^{(1)}(\mu', \lambda')|^2$ в вероятности БП, должны отсутствовать^{*}.

Учитывая вышесказанное, мы вынуждены продолжать цепочку уравнений для функции $\langle a_\mu^+ a_\mu b_\nu^+ | a_\lambda^+ a_\lambda \rangle_E$ на следующий порядок

* Отметим, что для БП, происходящих в рамках одного центра (например в широчах спектральных линий) от таких членов получаются существенные вклады (см. например (4)).

теории возмущений. Выполняя эту процедуру обычным образом, для функции $\langle\langle a_p^\dagger a_p b_s^\dagger | a_\lambda^\dagger a_\lambda \rangle\rangle_E$ нетрудно получить следующее выражение

$$\langle\langle a_p^\dagger a_p b_s^\dagger | a_\lambda^\dagger a_\lambda \rangle\rangle_E = \frac{i/2\pi(n_{\lambda'} - n_\lambda)A_s(E)}{(E + \varepsilon_{\lambda'} - \varepsilon_\lambda)(E + \varepsilon_{\lambda'} - \varepsilon_p + \hbar\omega_s)}, \quad (9)$$

где

$$A_s(E) = 2 \sum_{\lambda} \left\{ B_T^{(1)}(\mu, \lambda) B_{sT}^{(2)}(\mu', \lambda') v_s \left(\frac{1 + v_T}{E + \varepsilon_{\mu'} - \varepsilon_\lambda + \hbar(\omega_s - \omega_T)} + \frac{v_T}{E + \varepsilon_{\mu'} - \varepsilon_\lambda + \hbar(\omega_s + \omega_T)} \right) + B_T^{(1)}(\mu', \lambda') B_{sT}^{(2)}(\mu, \lambda) \cdot v_s \cdot \left(\frac{1 + v_T}{E + \varepsilon_{\mu'} - \varepsilon_\lambda + \hbar(\omega_s - \omega_T)} + \frac{v_T}{E + \varepsilon_{\mu'} - \varepsilon_\lambda + \hbar(\omega_s + \omega_T)} \right) \right\}. \quad (10)$$

Подставляя формулу (9) в (5) и производя там интегрирование, с использованием при этом теоремы о вычетах, для временной корреляционной функции $\langle a_p^\dagger a_p b_s^\dagger(t), a_\lambda^\dagger a_\lambda(0) \rangle$ получим выражение

$$\langle a_p^\dagger a_p b_s^\dagger(t), a_\lambda^\dagger a_\lambda(0) \rangle = \frac{n_{\lambda'} - n_\lambda}{\hbar(\Delta - \omega_s)} \left\{ \frac{e^{i(\varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda'})}}{e^{i(\varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda'})} + 1} e^{i(\varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda'})t} + \frac{e^{i(\varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda'} - \hbar\omega_s)}}{e^{i(\varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda'} - \hbar\omega_s)} + 1} e^{i(\varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda'} - \hbar\omega_s)t} \right\} A_s(E_m), \quad (11)$$

где $E_m = \varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda'} - \hbar\omega_s$ максимум спектрального распределения для функции Грина $\langle\langle a_p^\dagger a_p b_s^\dagger | a_\lambda^\dagger a_\lambda \rangle\rangle_E$.

Подставляя формулу (11) в (4), для вероятности БП в единицу времени ($\dot{\omega} = d\omega/dt$), получаем выражение

$$\dot{\omega}_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{(n_{\lambda'} - n_\lambda)^2}{n_{\lambda'} n_\lambda} \sum_s [A_s(E_m)]^2 \frac{1}{v_s} \delta(\omega_s - \Delta). \quad (12)$$

4. Дальнейшее преобразование формулы (12) связано с нахождением явного выражения для коэффициентов ЭФВ $B_T^{(1)}(\nu, \nu')$ и $B_{sT}^{(2)}(\nu, \nu')$ для конкретных кристаллических структур. Для кристаллов типа граната, где примесный ион окружен восемью ионами кислорода, расположенными в вершинах слегка искаженного куба, в ⁽²⁾ для этих коэффициентов найдено выражение

$$B_{s_1 \dots s_n}^{(n)}(\nu, \nu') = \left(\frac{\hbar}{2Mv_0^2} \right)^{n/2} \prod_{i=1}^n \langle \nu | V^{(n)} | \nu' \rangle \sqrt{\omega_{s_i}} \sin \varphi_{s_i}, \quad (13)$$

где M — масса кристалла; v_0 — средняя скорость акустических волн в кристалле; ω_i — частота нормальных колебаний с волновым вектором $\vec{x}$; φ_i — случайная фаза нормальных колебаний.

$$V(\mathbf{r}) = \left(\frac{8ze^2}{R_0^3} \right)^2 \frac{2\pi}{15} \langle \lambda | U | \mu \rangle \langle \lambda' | U | \mu' \rangle \Phi_l^{(\lambda)}(\theta, \varphi), \quad (14)$$

где z и R_0 — соответственно, эффективный заряд ионов и радиус первой координационной сферы; $\Phi_l^{(\lambda)}(\theta, \varphi)$ — функции, зависящие от сферических координат (θ, φ) полного вектора $\vec{r}$; U — оператор, составленный из сферических функций $Y_{m,n}$ — оптического электрона:

$$U = r^2 [Y_{2,1} - Y_{2,-1} + i(Y_{2,2} - Y_{2,-2} - Y_{2,1} - Y_{2,-1})],$$

r — радиус оптического электрона примесного иона.

Подставляя формулу (13) в (12) и используя приближение Дебая для колебаний решетки, которое позволяет от сумм по фоновым состояниям $\mathbf{k}$ в формуле (12) перейти к соответствующим интегралам посредством $\sum_{\mathbf{k}} \dots \rightarrow 3V/2\pi v_0^3 \int_0^{\omega_D} \dots \omega^2 d\omega$ (где V — объем кристалла, ω_D — частота Дебая), для вероятности БИ окончательно получим

$$w_{\mu \rightarrow \mu'}^{(1)} = \frac{3}{2} \frac{(n_{\lambda} - n_{\lambda'})^2}{n_{\lambda} n_{\lambda'}} \frac{\omega_D^3}{\pi^5 \rho^3 v_0^{15}} \left(\frac{8ze^2}{R_0^3} \right)^4 \left(\frac{2\pi}{15} \right)^2 \overline{\sin^6 \theta_{\lambda}}, \quad (15)$$

$$\cdot \frac{(\overline{\Phi_l^{(1)} \Phi_l^{(2)}})^2 |\langle \lambda | U | \mu \rangle \langle \lambda' | U | \mu' \rangle|^2}{\exp \left| \frac{\hbar \Delta}{kT} \right| - 1},$$

где ρ — плотность кристалла; черточка над выражением $(\overline{\Phi_l^{(1)} \Phi_l^{(2)}})^2$ означает усреднение по θ и φ ($0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$). Для вероятности обратного перехода $w_{\mu' \rightarrow \mu}^{(1)}$, (когда $\Delta < 0$) нетрудно получить выражение

$$w_{\mu' \rightarrow \mu}^{(1)} = \exp \left\{ \frac{\hbar |\Delta|}{kT} \right\} \cdot w_{\mu \rightarrow \mu'}^{(1)} \quad (16)$$

Температурные зависимости вероятностей (15), (16) те же, что и в случае нерезонансных индуктивных и обменных механизмов. Что касается концентрационных зависимостей (зависимости от расстояния R между ионами) вероятностей (15) и (16), то их мы обнаружим только после вычисления матричных элементов ЭФВ. Конкретные вычисления для кристалла $NaF:Nd^{3+}$ мы приводим в другом сообщении.

Բյուրեղներում խառնուրդային իոնների միջև էլեկտրոնային զրգուման էներգիայի ոչ-ճառագայթային փոխանցման էլեկտրոն-ֆոնոնային մեխանիզմը

Քննարկվում է էլեկտրոն-ֆոնոն փոխազդեցության հետևանքով էլեկտրոնային էներգիայի ոչ-ճառագայթային փոխանցման հնարավորությունը երկու խառնուրդային իոնների միջև, որոնք որպես ազատ էլեկտրոններ գտնվում են լազերային ընդհանրում, խառնուրդների ձևով: Օգտվելով Գրինի ժամանակային ֆունկցիաների մեթոդից, հաշվված է ալգպիսի փոխանցման հավանականությունը, որը հնարավորություն է տալիս հայտնաբերելու ոչ-ճառագայթային անցման կախումը ջերմաստիճանից և խառնուրդային իոնների տեղումային պարունակությունից ընդհանուր: Բանաձևերը բերված են այնպիսի տեսքի, որոնք հնարավորություն են տալիս կատարելու քանակային հաշվարկ:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ М. Н. Толстой, в сб. Спектроскопия кристаллов, «Наука», М., 1970. ² В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов, в сб. Спектроскопия кристаллов, «Наука», М., 1970. ³ Г. М. Зверев, Н. Н. Куратов, А. М. Омищенко, в сб. Спектроскопия кристаллов, «Наука», М., 1975. ⁴ В. Р. Нагибаров, Н. А. Нагибарова, Опт и спектр., т. 20 (1966); в сб. Спектроскопия кристаллов, «Наука», М., 1970. ⁵ В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов, Метод функций Грина в статистической механике, Физматлит, М., 1961. ⁶ Ф. П. Сафарян, ФТТ, т. 19, № 7, (1977); ФТТ, т. 20, № 5, (1978). ⁷ Ф. П. Сафарян, «Известия АН АрмССР», Физика, т. 14, № 1 (1979).