

О. В. Алифанов (Москва, НИУ МЭИ). **Аналог закона смещения Вина в оптических спектрах кристаллов.**

УДК 538.94+535.37

DOI https://doi.org/10.52513/08698325_2023_30_2_1

Резюме: Представлены результаты исследования температурной зависимости максимума оптической полосы поглощения (люминесценции), возникающей при *электронно-колебательных* (ЭК) переходах между электронными состояниями примесного центра в диэлектрическом кристалле. Показано, что зависимость частоты максимума Ω_{\max} полосы от температуры T имеет вид, аналогичный закону смещения Вина для теплового излучения. Полученный результат может быть использован для оценки параметров колебательных спектров кристаллических образцов, в том числе наноразмерных.

Ключевые слова: закон смещения Вина, оптические полосы кристаллов, электронно-колебательные переходы.

1. При создании и анализе эффективности новых оптико-электронных устройств (например, твердотельных лазеров) часто необходимо предварительное исследование характеристик рабочего тела среды — диэлектрического кристалла с примесями. В условиях отсутствия или недостаточного полного объема данных о параметрах нового соединения важную роль играют простые и надежные теоретические оценки. В частности, речь идет о вероятностях оптических и безызлучательных переходов между электронными состояниями примесного *локального центра* (ЛЦ). В свою очередь, вероятности переходов (времена жизни состояний) критически зависят от информации о спектре колебательных состояний кристалла. Последний, как правило, известен не для всех частот, в результате чего для оценки фоновых параметров приходится прибегать к различным моделям, что снижает их надежность. В такой ситуации имеет смысл использовать оценки, не связанные с детальным знанием спектра фоновых состояний. В докладе, представленном настоящем сообщении, изложен подход к этой проблеме, основанный на полученном соотношении между частотой максимума Ω_{\max} оптической полосы, возникающей при многофононном ЭК переходе между электронными состояниями ЛЦ, и абсолютной температурой T . Как показано, это соотношение имеет вид, аналогичный закону смещения Вина для теплового излучения черного тела, т. е. $\Omega_{\max} \sim T$, и может быть использовано для оценки выражений, содержащих суммирование по колебательным модам с частотой ω_{\varkappa} (индекс \varkappa включает в себя волновой вектор фонона и ветвь колебаний кристалла). При этом сведений о спектре фоновых частот не требуется. В последующем изложении мы ограничимся переходами между невырожденными электронными состояниями двухуровневого ЛЦ, которые приводят к бесструктурным полосам с единственным максимумом.

2. В теории оптических ЭК переходов состояния примесного центра рассматриваются на основе адиабатического приближения, а наблюдаемые полосы поглощения и люминесценции интерпретируются как переходы между поверхностями адиабатических потенциалов, у которых равновесные значения нормальных координат $q_{\varkappa}^{(0)}$ смещены друг относительно друга (см. рис.).

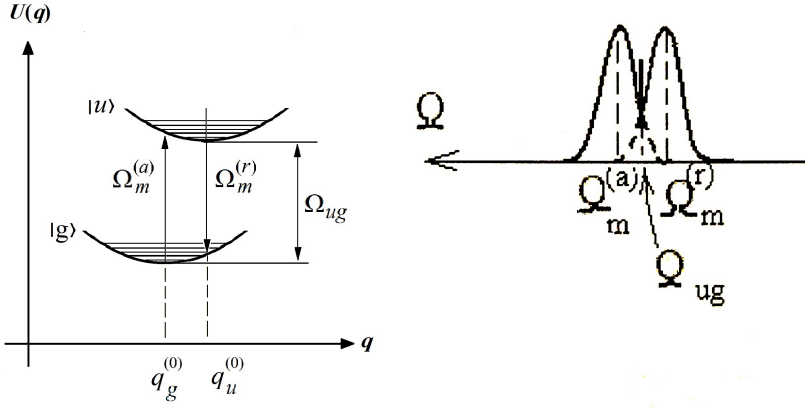


Рис. Адиабатические потенциалы и оптические полосы в одноосцилляторной двухуровневой модели ЛЦ

Исходное выражение для вероятности оптического перехода между электронными состояниями $|u\rangle$ и $|g\rangle$ в примесном ЛЦ имеет вид [1, 2]:

$$W_{u \rightarrow g} = \frac{4}{3\hbar c^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \Omega n(\Omega) F(\Omega) d\Omega, \quad (1)$$

где $n(\Omega)$ — показатель преломления кристалла на частоте Ω , \hbar — постоянная Планка, c — скорость света в вакууме. В формуле (1) основной вклад в частотную зависимость вносит функция $F(\Omega)$, поскольку множитель $[\Omega n(\Omega)]$ слабо зависит от Ω :

$$F(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\Omega t} I_{gu} dt, \quad (2)$$

где $I_{gu}(t)$ — так называемая производящая функция перехода — имеет вид [3]:

$$I_{gu}(t) = \langle M_{gu}^*(q_{\varkappa}) \exp\{i\hat{H}_g t/\hbar\} M_{gu}(q_{\varkappa}) \exp\{-i\hat{H}_u t/\hbar\} \rangle, \quad (3)$$

где $\langle \dots \rangle$ — символ усреднения с равновесной функцией распределения по фоновой подсистеме начального состояния. Гамильтонианы колебательной подсистемы \hat{H}_g , \hat{H}_u начального и возбужденного состояний, соответственно, в (3) могут быть произвольного вида. Здесь $M_{gu}(q_{\varkappa})$ — матричный элемент проекции электрического дипольного момента ЛЦ на направление поляризации световой волны. Пренебрегая зависимостью M_{gu} от колебательных координат q_{\varkappa} (кондоновское приближение) и выбирая оператор ЭК взаимодействия в линейном (по q_{\varkappa}) виде, для производящей функции $I_{gu}(t)$ получим:

$$I_{gu}(t) = |M_{gu}|^2 \exp\{-i\Omega_{gu} t\} + f(t), \quad (4)$$

$$f(t) = -\frac{1}{2} \sum_{\varkappa} (\Delta_{\varkappa})^2 \operatorname{cth} \vartheta_{\varkappa} + \frac{1}{2} \sum_{\varkappa} (\Delta_{\varkappa})^2 \frac{\cos(\omega_{\varkappa} t - i\vartheta_{\varkappa})}{\operatorname{sh} \vartheta_{\varkappa}}, \quad (5)$$

где $\Delta_{\varkappa} = q_{\varkappa u}^{(0)} - q_{\varkappa g}^{(0)}$ — сдвиг равновесных нормальных координат при переходе и (здесь и далее)

$$\vartheta_{\varkappa} = \frac{\hbar\omega_{\varkappa}}{2kT}, \quad k — \text{постоянная Больцмана.}$$

При выводе (5) также использовано гармоническое приближение для колебаний решетки. Чтобы найти форм-функцию полосы $F(\Omega)$ в явном виде с функцией (4), необходимо выполнить интегрирование по времени в (2).

Это удается сделать в аналитическом виде лишь для частных случаев. Например, если пренебречь дисперсией частот фононов, т. е. положить $\omega_{\kappa} \approx \omega_{\circ}$ (одноосцилляторная модель ЛШ), что оправданно для оптических ветвей колебаний кристалла, тогда имеем:

$$F(\Omega) = \exp \left\{ -\frac{a}{2} \operatorname{ctg} \vartheta_{\circ} \right\} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{n\vartheta_{\circ}} I_n \left(\frac{a}{2 \operatorname{sh} \vartheta_{\circ}} \right) \delta(\Omega - \Omega_{gu} - n\omega_{\circ}), \quad (6)$$

где $a = \sum_{\kappa} (\Delta_{\kappa})^2$ — константа тепловыделения, $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака, $I_n(z)$ — модифицированная функция Бесселя порядка n .

Каждое слагаемое в формуле (6) описывает δ -образную линию (при учете естественной ширины электронных состояний — лоренцевскую кривую), соответствующую переходу с генерацией n колебательных квантов. Согласно (6), частота Ω оптического излучения линейно зависит от числа n :

$$\Omega = \Omega_{gu} + n\omega_{\circ}. \quad (7)$$

Интенсивность J_n каждой линии с данным значением n определяется в соответствии с выражением (6) в виде:

$$J_n = \int_{-\infty}^{\infty} F(\Omega) d\Omega = e^{n\vartheta_{\circ}} I_n \left(\frac{a}{2 \operatorname{sh} \vartheta_{\circ}} \right). \quad (8)$$

При достаточно высоких температурах огибающая дискретного спектра, описываемого выражением (6), близка к гауссовой кривой с небольшой асимметрией и имеет единственный максимум.

3. Для нахождения максимума оптической полосы в аналитическом виде удобно воспользоваться известным методом моментов спектрального распределения [3]. Суть метода следующая. Будем считать в (8) индекс n непрерывным параметром, что оправданно, если полоса не разрешается на отдельные линии. Функция $I_{gu}(t)$ в (2) представляет собой Фурье-образ спектрального распределения:

$$I_{gu}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\Omega) e^{-i\Omega t} d\Omega. \quad (9)$$

Дифференцируя выражение (9) по времени до n -го порядка, находим:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Omega^n F(\Omega) e^{-i\Omega t} d\Omega = i^n \frac{d^{(n)} I_{gu}(t)}{dt^{(n)}}. \quad (10)$$

Выражение слева в (10) совпадает (при $t=0$) с определением моментов спектральной полосы:

$$\bar{\Omega}^n = \int_{-\infty}^{\infty} \Omega^n F(\Omega) d\Omega. \quad (11)$$

Поэтому из (10) и (11) следует взаимосвязь между моментами $\bar{\Omega}^n$ спектрального распределения и производными n -го порядка по времени от функции $I_{gu}(t)$:

$$\bar{\Omega}^n = i^n \frac{d^{(n)} I_{gu}(t)}{dt^{(n)}} \Big|_{t=0}. \quad (12)$$

В частности, из (12) и из (3) следует выражение для 1-го момента (максимума полосы):

$$\bar{\Omega}^1 \equiv i \frac{dI_{gu}(t)}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{1}{\hbar} \langle M_{ug}^* H_u M_{ug} - H_g | M_{ug} |^2 \rangle. \quad (13)$$

Дальнейший расчет не может быть выполнен в общем виде, и используются различные теоретические методы и модели, однако, в разных вариантах теории имеет место одинаковая зависимость первого момента полосы от температуры, содержащая функцию $\text{cth } \vartheta_{\kappa}$ под знаком суммы по колебательным модам κ кристалла. Она имеет следующий вид [4, 5]:

$$\bar{\Omega}^1 \cong \Omega_{ug} + \sum_{\kappa} A_{\kappa ug} \text{cth } \vartheta_{\kappa}, \quad (14)$$

в котором величины Ω_{ug} и $A_{\kappa ug}$ не зависят от температуры. В тех случаях, когда оптическую полосу можно рассматривать как непрерывную кривую (т. е. при достаточно высоких температурах), аргумент гиперболического котангенса мал, и в первом приближении можно положить:

$$\text{cth } \vartheta_{\kappa} = \frac{1}{\vartheta_{\kappa}}. \quad (15)$$

Это приближение соответствует случаю сильного тепловыделения, т. е. больших значений константы a в (6) или высоких температур. Из (14) с учетом (15) находим, что зависимость максимума оптической полосы от температуры имеет линейный вид:

$$\bar{\Omega}^1 = \tilde{\Omega}_{ug} + \frac{2kT}{\hbar} \sum_{\kappa} \frac{A_{\kappa ug}}{\omega_{\kappa}}, \quad (16)$$

где $\tilde{\Omega}_{ug}$ есть перенормированная частота бесфононной линии, величины $\tilde{\Omega}_{ug}$ и $A_{\kappa ug}$ не зависят от температуры. Таким образом мы получили выражение, аналогичное закону смещения Вина, если отсчитывать частоту максимума полосы от частоты чисто электронного перехода с $n=0$ в (6).

Зависимость (16) предоставляет возможность для оценки суммы $\sum_{\kappa} A_{\kappa ug} / \omega_{\kappa}$ по фоновым состояниям в кристалле, исходя из наблюдаемой температурной зависимости частоты максимума оптической полосы при высоких температурах (т. е. когда выполняется условие (15)). Теоретический расчет этой суммы является сложной задачей, поскольку необходимо знание закона дисперсии кристаллических колебаний, который, как правило, точно не известен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перлин Ю. Е.* Современные методы теории многофононных процессов. — Успехи физ. наук, 1963, т. 80, № 4, с. 553–595. // *Perlin Yu. E.* Modern methods in the theory of many-phonon processes. — Sov. Phys. Usp. (Physics–Uspekhi), 1964, v. 6, is. 4, p. 542–565.
2. The Dynamical Jahn–Teller Effect in Localized Systems. / Ed. by Yu. E. Perlin, M. Wagner. Amsterdam–N. Y.: North Holland, 1984, x+908 p. (Ser. Modern Problems in Condensed Matter Sciences. V. 7.)
3. *Lax M.* The Frank–Condon principle and its application to crystals. — J. Chem. Phys., 1952, v. 20, is. 11, p. 1752–1760.
4. *Тябликов С. В., Москаленко В. А.* Метод квантовых функций Грина в теории оптических полос в кристаллах. — Докл. АН СССР, 1961, т. 139, № 4, с. 851–854. // *Tyablikov S. V., Moskalenko V. A.* The method of quantum Green functions in the theory of optical bands in crystals. — Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1961, v. 139, № 4, p. 851–854. (In Russian.)
5. *Перлин Ю. Е., Цукерлат Б. С.* Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев: Штиинца, 1974, 376 с. // *Perlin Yu. E., Tsukerlat B. S.* Vibronic Interaction Effects in Optical Spectra of Impurity Paramagnetic Ions. Chisinau: Stiinte, 1974, 376 p. (In Russian.)

Поступила в редакцию
19.XI.2023

UDC 538.94; 535.37

DOI https://doi.org/10.52513/08698325_2023_30_2_1

Alifanov O. V. (Moscow, National Research University Moscow Power Engineering Institute). **Wien's displacement law analog in optical spectra of crystals.**

Abstract: The temperature dependence of the first moment (the maximum) of the optical band that arises upon vibronic transitions in a local center of crystal is studied. It is shown that the frequency of the band maximum and absolute temperature are linked with each other by a relation that is analogous to the Wien's displacement law for equilibrium radiation. This result can be used for evaluation of phonon parameters in the crystal species including nanocrystals.

Keywords: optical bands of crystals, vibronic transitions, Wien's displacement.