

УДК 535.373.2

© 1992

ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫЙ ЗАХВАТ ОПТИЧЕСКИХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ЛОКАЛЬНЫМИ ЛОВУШКАМИ В СИСТЕМАХ С НЕОДНОРОДНЫМ УШИРЕНИЕМ

В. А. Малышев

Проведен детальный анализ температурной зависимости средней скорости диффузии оптических возбуждений локальных центров в условиях неоднородного уширения линий оптических переходов. Рассмотрен случай, когда перескоки возбуждения с одного локального центра на другой инициируются их резонансным мультипольным взаимодействием.

Оптические возбуждения (ОВ) взаимодействующих локальных центров (ЛЦ) при низкой температуре сосредоточены в длинноволновом крыле распределения ЛЦ по энергии перехода и малоподвижны, так как невелико число мест ниже по энергии, на которые они могут прыгнуть [1]. Подъем температуры разрешает прыжки с повышением энергии и активизирует подвижность ОВ.

В настоящей работе проведен детальный анализ температурной зависимости средней скорости диффузии ОВ для случая слабого межцентрового взаимодействия электростатического типа. Рассмотрены как квазирезонансные перескоки возбуждения между ЛЦ (в пределах перекрытия однородных ширин индивидуальных ЛЦ), так и нерезонансные (с рождением кванта колебаний матрицы). Подобная задача исчерпывающим образом решена в теории прыжковой проводимости легированных полупроводников, когда перескоки носителей из одного локализованного состояния в другое имеют характер туннелирования с экспоненциальной зависимостью скорости прыжка от расстояния [2]. Автору не известны сколь-нибудь подробные аналогичные исследования для случая степенного спадания скорости перескока с расстоянием, характерного для ОВ, кроме единичных работ, которые будут упомянуты ниже при обсуждении результатов, полученных в настоящем сообщении. Между тем температурная зависимость средней скорости диффузии ОВ содержит вполне определенную информацию о параметрах элементарного процесса перескока возбуждения, которая может дополнять аналогичные данные, полученные традиционными методами спектроскопии межцентрового взаимодействия [1, 3]. Кроме того, в связи с недавним сообщением о наблюдении аномального температурного поведения средней скорости диффузии ОВ ионов Cr^{3+} в лазерных кристаллах галлий-гадолиниевого граната [4] (в экспериментах [4] с ростом температуры эта величина уменьшалась) важно представлять, какими могут быть «нормальные» температурные зависимости средней скорости диффузии и какими температурно-зависящими величинами они определяются.

Как известно, для ОВ, не переносящих тока, температурная зависимость средней скорости диффузии может быть исследована в опытах по температурному тушению люминесценции. При этом измеряемой величиной является квантовый выход или закон затухания люмине-

сценции. В задачу теории входит установление связи между этими величинами и средней скоростью диффузии ОБ, которая определяется соотношением параметров элементарных процессов диффузии и тушения и в общем случае включает в себя оба параметра [3]. Исключение составляет ситуация, когда тушитель представляет собой такой же центр, как и те, по которым возбуждение диффундирует, но с аномально большой константой релаксации ОБ (много большей скорости перескока на соседа). Тогда характеристики тушения выражаются только через скорость диффузии и концентрацию тушителя. Ниже будет рассмотрена именно такая (точечная) модель тушителя-ловушки в приближении бесконечно большой константы релаксации. Этот случай предположительно реализуется в кристалле разупорядоченного тисонита SrYb_2F_8 , где наблюдается эффективное температурное тушение люминесценции ансамбля ионов Yb^{3+} [5, 6].

1. Самосогласованная теория

захвата оптических возбуждений локальными ловушками

Пусть имеется ансамбль N двухуровневых ЛЦ, занимающих случайные позиции в объеме V . Энергии перехода этих ЛЦ также являются случайными величинами, распределенными по закону $g(E)$ и не коррелирующими с местоположением ЛЦ. Из этих N центров M имеют бесконечную скорость безызлучательной релаксации, так что с вероятностью $c = M/N$ наугад выбранный ЛЦ является ловушкой для ОБ. В дальнейшем будет предполагаться $c \ll 1$.

Диффузия и захват возбуждений в такой системе управляются уравнением

$$\dot{P}_{x_i x_j}(t) = -\frac{1}{\tau} P_{x_i x_j}(t) - \Gamma_i P_{x_i x_j}(t) + \sum_{k=1}^N [w_{x_i x_k} P_{x_k x_j}(t) - w_{x_k x_i} P_{x_i x_j}(t)];$$

$$P_{x_i x_j}(0) = \delta_{ij}, \quad (1)$$

где индексы i, j, k нумеруют ЛЦ; x_i — координата ЛЦ с номером i , под которой подразумевается совокупность декартовой координаты x_i и энергии E_i ; $P_{x_i x_j}(t)$ — вероятность перехода возбуждения с j -го ЛЦ на i -й за время t (функция Грина); τ — время жизни ОБ; $w_{x_i x_j}$ — скорость перескока ОБ из точки x_j в точку x_i , которая в случае электростатического межцентрового взаимодействия имеет вид

$$w_{x_i x_j} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{|x_i - x_j|} \right)^l I(E_i - E_j), \quad l = 6, 8, 10, \dots, \quad (2)$$

где R_0 — радиус Фёрстера, а функция $I(E_i - E_j)$ описывает зависимость $w_{x_i x_j}$ от энергетического зазора. Для квазирезонансных перескоков возбуждения с одного ЛЦ на другой

$$I(E_i - E_j) = \frac{\delta^2}{\delta^2 + (E_i - E_j)^2}, \quad (3)$$

для нерезонансных

$$I(E_i - E_j) = I_0 (|E_i - E_j|) \left\{ \begin{array}{l} 1 + \bar{n}(E_j - E_i), \quad E_j > E_i, \\ \bar{n}(E_i - E_j), \quad E_j < E_i. \end{array} \right. \quad (4)$$

Здесь δ — однородная ширина линии индивидуального ЛЦ, $\bar{n}(|E_i - E_j|) = [\exp(|E_i - E_j| / k_B T) - 1]^{-1}$, функция $I_0(|E_i - E_j|)$ определяется микромеханизмом взаимодействия ЛЦ с колебаниями. В частности, если в качестве ЛЦ выступают редкоземельные ионы с незаполненными f -оболочками, а в процессах перескока возбуждения участвуют акустические фононы, то $I_0(|E_i - E_j|)$ степенным образом зависит от энергетического зазора $E_i - E_j$ [7]. Отметим также, что зависимость (3) соответствует случаю высоких температур ($k_B T \gg \Delta$, где Δ^2 — дисперсия $g(E)$). При умеренных ($k_B T \sim \Delta$) и низких ($k_B T \ll \Delta$) температурах в (3) следует учесть фактор в фигурной скобке (4).

Необходимая нам информация содержится в усредненной функции Грина (УФГ), которая определяется соотношением

$$G_{xx'}(t) = n^{-1}(x') \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta_{xx_i} P_{x_i x_j}(t) \delta_{x_j x'} \right\rangle, \quad G_{xx'}(0) = \delta_{xx'}, \quad (5)$$

где $n(x') = (N/V)g(E')$, $\delta_{xx'} = \delta_{xx} \delta_{EE'}$ — четырехмерная дельта-функция, а угловыми скобками обозначена процедура усреднения по возможным пространственным и энергетическим конфигурациям ансамбля ЛЦ. В предположении низкой концентрации ЛЦ эта процедура заключается в интегрировании по координатам всех ЛЦ с весом $\prod_{i=1}^N n(x_i)$.

Используя самосогласованный подход, развитый в работах [8, 9], для нахождения УФГ в системах с пространственным беспорядком, а также его обобщения на случай энергетического беспорядка [10–12], для фурье-лапласовского образа $G_{xx'}(t)$ можно получить следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{EE'}(\mathbf{k}, s) - \delta_{EE'} = & -\frac{1}{\tau} \tilde{G}_{EE'}(\mathbf{k}, s) - \tilde{\sigma}_E(s) \tilde{G}_{EE'}(\mathbf{k}, s) + \\ & + \int dE'' \left[\frac{N}{V} g(E) \tilde{\Sigma}_{EE'}(\mathbf{k}, s) \tilde{G}_{E'E'}(\mathbf{k}, s) - \frac{N}{V} g(E'') \tilde{\Sigma}_{E'E'}(\mathbf{k}, s) \tilde{G}_{EE'}(\mathbf{k}, s) \right], \end{aligned} \quad (6)$$

в котором $\tilde{\sigma}_E(s)$ — обобщенная парциальная скорость захвата ОВ ловушками, $(N/V) \tilde{\Sigma}_{EE'}(\mathbf{k}, s)$ — обобщенная скорость диффузии ОВ. Последняя представляется рядом типа кластерного разложения, члены которого отвечают вкладу в диффузионное движение ОВ кластеров из двух, трех и более ЛЦ. В двухчастичном самосогласованном приближении

$$\tilde{\Sigma}_{EE'}^{(2)}(\mathbf{k}, s) = \int dx' e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x}-\mathbf{x}')} \frac{w_{x'x}}{1 + w_{xx'} \frac{\tilde{G}_{E'}^d(s)}{1-c} + w_{x'x} \frac{\tilde{G}_E^d(s)}{1-c}}, \quad (7)$$

$$\frac{1}{\tilde{G}_E^d(s)} = s + \frac{1}{\tau} + \tilde{\sigma}_E(s) + \int dE' g(E') \frac{N}{V} \tilde{\Sigma}_{E'E}^{(2)}(0, s), \quad (8)$$

$$\tilde{\sigma}_E(s) = \frac{c}{\tilde{G}_E^d(s)}. \quad (9)$$

Здесь $\tilde{G}_E^d(s)$ — диагональная часть УФГ, описывающая уход ОВ из состояния E . При $k=0$ интегрирование в (7) с учетом зависимости $w_{xx'}$ вида (2) выполняется в элементарных функциях

$$\tilde{\Sigma}_{E',E}^{(2)}(0,s) = \frac{4\pi}{3} R_0^3 \frac{3\pi/l}{\sin(3\pi/l)} \frac{1}{\tau^{3/l}} \frac{I(E-E')}{\left[I(E-E') \frac{\tilde{G}_E^d(s)}{1-c} + I(E'-E) \frac{\tilde{G}_{E'}^d(s)}{1-c} \right]^{1-3/l}}. \quad (10)$$

Рассмотрим квазистационарные условия возбуждения, которые описываются уравнениями (6), (7) при $s=0$. Наблюдаемой величиной в этом случае является квантовый выход люминесценции

$$\eta = \frac{1}{\tau} \frac{\int dE f(E)}{\int dE \Lambda(E)}, \quad (11)$$

где $f(E) = \int dE' \tilde{G}_{E'E}(0,0) \Lambda(E')$ — стационарное распределение ОВ по энергии при спектре накачки $\Lambda(E)$.

Определим среднюю скорость захвата ОВ ловушками как $\bar{Q} = (1/\tau) (1/\eta - 1)$, так что $\eta = (1 + \tau \bar{Q})^{-1}$. Эту величину наряду с η также можно считать наблюдаемой. Используя (6), нетрудно выразить \bar{Q} через $f(E)$

$$\bar{Q} = \frac{\int dE Q(E) f(E)}{\int dE f(E)}, \quad (12)$$

$$Q(E) = \tilde{\sigma}_E(0).$$

Введем по аналогии с \bar{Q} среднюю скорость диффузии \bar{W}

$$\bar{W} = \frac{\int dE W(E) f(E)}{\int dE f(E)},$$

$$W(E) = \int dE' g(E') \frac{N}{V} \tilde{\Sigma}_{E'E}^{(2)}(0,0). \quad (13)$$

Уравнение (8) дает необходимую нам связь средней скорости диффузии \bar{W} с наблюдаемой средней скоростью захвата \bar{Q}

$$\bar{Q} = \frac{c}{1-c} \left(\frac{1}{\tau} + \bar{W} \right) \approx c \left(\frac{1}{\tau} + \bar{W} \right). \quad (14)$$

Как видно из (14), для рассматриваемой модели средние скорости диффузии и захвата пропорциональны друг другу, так что наблюдаемая экспериментально температурная зависимость \bar{Q} отражает одновременно и аналогичную зависимость \bar{W} .

2. Зависимость скорости захвата от температуры при резонансной диффузии

Для резонансной диффузии ОВ зависимость $w_{\text{хх}}$ от энергетического зазора определяется лоренцевским фактором (3), а уравнение (8) с учетом (10) имеет вид

$$\frac{1}{R(E)} = \frac{1}{\tau} + \frac{C'_0}{\tau^{3/l}} \int_{-\infty}^{\infty} dE' g(E') \left[\frac{\delta^2}{\delta^2 + (E - E')^2} \right]^{3/l} [R(E) + R(E')]^{3/l-1},$$

$$R(E) = \bar{G}_E^d(0)/(1 - c),$$

$$C'_0 = \frac{4\pi}{3} \frac{N}{V} R_0^3 \frac{3\pi/l}{\sin(3\pi/l)}. \quad (15)$$

В актуальном случае быстрой диффузии $w(\bar{R}, \Delta) \gg 1/\tau$ (где $\bar{R} = (4\pi/3)(N/V)^{-1/3}$ — типичное расстояние между ЛЦ, $\Delta^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dE (E - \bar{E})^2 g(E)$, Δ — типичный дефект резонанса $|E - E'|$) можно опустить аддитивное слагаемое $1/\tau$ в (15), что и будет сделано в дальнейшем.

Уравнение (15) будем решать в предположении $\delta \ll \Delta$. Рассмотрим прежде всего взаимодействие ЛЦ высших мультипольностей ($l > 6$). При $l > 6$ в знаменателе лоренцевского множителя в (15) можно пренебречь δ^2 по сравнению с $(E - E')^2 \sim \Delta^2$. Получающаяся при этом функция, несмотря на особенность, интегрируема, что дает основания для подобных действий (при $l = 6$ этого делать нельзя в силу логарифмической расходимости). Принятые приближения позволяют обезразмерить уравнение (15) подстановкой $R(E) = \tau \delta^{-2} (C'_0)^{-1/3} F(E)$. При этом новая функция $F(E)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{F(E)} = \int_{-\infty}^{\infty} dE' g(E') |E - E'|^{-6/l} [F(E) + F(E')]^{3/l-1}, \quad (16)$$

не содержащему температурно-зависящих параметров. Таким образом, температурная зависимость $R(E)$ целиком определяется квадратом однородной ширины δ^2 .

Для парциальной скорости захвата ОВ получаем выражение

$$Q(E) = \frac{c}{R(E)} = \frac{c}{\tau} (C'_0)^{1/3} \delta^2 F^{-1}(E). \quad (17)$$

Учитывая, что при быстрой диффузии ОВ их стационарное распределение по энергии $f(E) = \bar{\tau} g(E)$, где $\bar{\tau} = \int dE f(E)$, на основании определения (11) находим наблюдаемую скорость захвата

$$\bar{Q} = \int_{-\infty}^{\infty} dE g(E) Q(E) = \frac{c}{\tau} (C'_0)^{1/3} \delta^2 \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{g(E)}{F(E)}. \quad (18)$$

Поскольку $(C'_0)^{1/3} \sim R_0^l \sim \delta^{-1}$, то $\bar{Q} \sim \delta$ и $\bar{W} \sim \delta$. Таким образом, средние скорости захвата и диффузии увеличиваются с температурой так же, как однородная

ширина линии. Данный результат имеет простое объяснение. Обратим внимание на то, что

$$\frac{1}{\tau} (C_0')^{1/3} \sim \frac{1}{\tau} \left(\frac{4\pi}{3} \frac{N}{V} R_0^3 \right)^{1/3} = w(\bar{R}, E - E' = 0).$$

Тогда для средней скорости диффузии \bar{W} можно написать $\bar{W} \sim w(\bar{R}, 0) (\delta^2/\Delta^2) = w(\bar{R}, \Delta)$, т. е. \bar{W} определяется типичным значением скорости диффузии $w(\bar{R}, \Delta)$, что вполне естественно, так как при быстрой диффузии ($C_0' \gg 1$) типичные значения длины прыжка в пространстве и по спектру есть R и Δ .

Перейдем теперь к рассмотрению случая диполь-дипольного взаимодействия центров ($l=6$). Логарифмическая расходимость ядра данного уравнения при $l=6$ и $\delta \rightarrow 0$ означает, что главная часть этого ядра пропорциональна $\ln \delta$. Для выделения главного логарифма в (15) следует разбить промежуток интегрирования на две части $[-\infty, E]$ и $[E, +\infty]$ и проинтегрировать по частям. Удержание только главного логарифмического члена превращает уравнение (15) из интегрального в алгебраическое, решение которого есть

$$\frac{1}{R(E)} = \frac{2}{\tau} (C_0')^2 \delta^2 \ln^2 \delta g^2(E). \quad (19)$$

Тогда для парциальной скорости захвата получаем

$$Q(E) = \frac{c}{R(E)} = \frac{2c}{\tau} (C_0')^2 \delta^2 \ln^2 \delta g^2(E). \quad (20)$$

Полная скорость захвата \bar{Q} , следовательно, равна

$$\bar{Q} = \frac{2c}{\tau} (C_0')^2 \delta^2 \ln^2 \delta \int_{-\infty}^{\infty} dE g^2(E). \quad (21)$$

Таким образом, при диполь-дипольном взаимодействии ЛЦ $\bar{W} \sim \delta \ln^2 \delta$.

Сравнение (21) с (18) показывает, что из-за наличия дополнительного множителя $\ln^2 \delta$ средние скорости захвата \bar{Q} и диффузии \bar{W} при диполь-дипольном взаимодействии центров резко зависят от температуры, чем при взаимодействии высшей мультипольности. Логарифмический множитель обязан своим происхождением вкладу в среднюю скорость диффузии расстояний, больших среднего (\bar{R}), и энергетических зазоров, меньших типичного (Δ). При увеличении расстояния $w(R, E-E')$ падает. Однако это падение может быть компенсировано уменьшением $|E-E'|$. Это эффективно увеличивает число центров, на которые возбуждение может перескочить. Подчеркнем, что подобное увеличение имеет место только при диполь-дипольном взаимодействии.

На пропорциональность средней скорости диффузии однородной ширине линии указывалось в работе [13], однако безотносительно к мультипольности взаимодействия. В этой же работе сообщалось о наблюдении подобной зависимости в кристаллах иттрий-алюминиевого граната с ионами Yb^{3+} и Eu^{3+} .

3. Зависимость скорости захвата от температуры при нерезонансной диффузии

Высокие температуры ($k_B T \gg \Delta$). В случае нерезонансной диффузии зависимость $w(R, E-E')$ от энергетического зазора определяется фактором (4), в котором при высокой температуре ($k_B T \gg \Delta$) можно положить

$$\bar{n}(|E-E'|) + 1 + \bar{n}(|E-E'|) \simeq k_B T / |E-E'|.$$

Тогда

$$I(E-E') = k_B T I_0(|E-E'|) / |E-E'|$$

и уравнение для $R(E) = \bar{G}_E^d(0) / (1-c)$ принимает вид

$$\frac{1}{R(E)} = C_0' \left(\frac{k_B T}{\tau} \right)^{3/l} \int_{-\infty}^{\infty} dE' g(E') \frac{I_0^{3/l}(|E-E'|)}{|E-E'|^{3/l}} [R(E) + R(E')]^{3/l-1}. \quad (22)$$

Подстановкой $R(E) = \tau F(E) / (C_0')^{1/3} k_B T$ оно приводится к безразмерному виду

$$\frac{1}{F(E)} = \int_{-\infty}^{\infty} dE' g(E') \frac{I_0^{3/l}(|E-E'|)}{|E-E'|^{3/l}} [F(E) + F(E')]^{3/l-1}. \quad (23)$$

В результате для парциальной скорости захвата получаем выражение

$$Q(E) = \frac{c}{\tau} (C_0')^{1/3} k_B T F^{-1}(E). \quad (24)$$

Как видно, температурная зависимость $Q(E)$ определяется линейным множителем $k_B T$, поскольку все остальные температурно-независимы. Так как при $k_B T \gg \Delta$ распределение возбуждений по энергии $f(E) = \bar{\tau} g(E)$, то аналогичную зависимость будет обнаруживать и средняя скорость захвата

$$\bar{Q} = \int_{-\infty}^{\infty} dE Q(E) g(E) = \frac{c}{\tau} (c_0')^{1/3} k_B T \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{g(E)}{F(E)}. \quad (25)$$

Интерпретация полученного результата подобна случаю резонансной диффузии. Замечая, что

$$(C_0')^{1/3} \sim \left(\frac{4\pi}{3} \frac{N}{V} R_0^3 \right)^{1/3} = \left(\frac{R_0}{R} \right)^l, \quad n(\Delta) \simeq k_B T / \Delta,$$

мы можем вместо (25) написать $\bar{Q} \sim c w(\bar{R}, \Delta)$. Т. е. эффективная скорость захвата определяется типичным для высокотемпературной области значением скорости диффузии.

Таким образом, в области $k_B T \gg \Delta$ $\bar{Q} \sim \bar{W} \sim T$. Линейное возрастание \bar{W} и \bar{Q} с температурой при этом обусловлено линейным же увеличением чисел заполнения фононов с энергиями, равными типичному дефекту резонанса Δ .

Промежуточные температуры ($k_B T \leq \Delta$). При понижении температуры ($k_B T < \Delta$) распределение ОВ по энергии смещается на низкоэнергетический край $g(E)$, оставаясь в некотором интервале температур равновесным. Нижняя граница этого интервала определяется шириной распределения $f(E)$ при $T=0$. Обозначим ее Δ_0 . Тогда при $k_B T > \Delta_0$

$$f(E) = \bar{\tau} \rho_0(E),$$

$$\rho_0(E) = \frac{1}{\lambda} \exp\left(\frac{\mu - E}{k_B T}\right) g(E), \quad (26)$$

где λ — доля возбужденных центров; μ — химпотенциал, определяемый как функция T и λ из условия нормировки $\int_{-\infty}^{\infty} dE \rho_0(E) = 1$.

Учитывая (26), для средней скорости захвата можно написать

$$\bar{Q} = \int_{-\infty}^{\infty} dE Q(E) \rho_0(E) = c \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\rho_0(E)}{R(E)}. \quad (27)$$

Таким образом, по-прежнему основной задачей является интегрирование уравнения для $R(E)$. Однако ее решение в данном температурном диапазоне в общем случае уже невозможно. Тем не менее можно предположить некую качественную безмодельную схему оценки $\bar{Q}(T)$.

Существо предлагаемой схемы рассуждений состоит в следующем. Интеграл в (27) в соответствии с (13) и (14) есть средняя скорость диффузии \bar{W} . Очевидно, эту величину можно оценить как скорость ухода из состояния E_0 , соответствующего максимуму (или центру тяжести) энергетического распределения $\rho_0(E)$. Следовательно, задача оценки $\bar{Q}(T)$ сводится к отысканию условия, определяющего положение равновесного распределения возбуждений $\rho_0(E)$.

Для возбуждений, находящихся по энергии выше точки E_0 , более вероятными являются процессы переноса с испусканием фонона, а для тех из них, которые имеют энергии ниже E_0 , — с поглощением. Поэтому положение E_0 на энергетической шкале может быть оценено из равенства средних скоростей диффузии с испусканием и поглощением фонона.

Рассмотрим процесс переноса с испусканием фонона, причем для простоты пренебрежем индуцированными переходами (пропорциональным числом заполнения n). В этом случае уход из состояния E происходит только на низлежащие по энергии состояния. Характерным расстоянием прыжка здесь будет среднее расстояние между центрами с энергиями $E' < E$, определяемое из условия

$$\bar{R}_1^{-3} = (4\pi/3) (N/V) \cdot \int_{-\infty}^E dE' g(E'),$$

а скорость ухода из данного состояния w_1 можно оценить как скорость элементарного прыжка на расстояние \bar{R}_1

$$w_1 = (1/\tau) (R_0/\bar{R}_1)'$$

В процессе диффузии с поглощением фонона участвуют центры с энергиями $E' > E$ в полосе $E' - E \leq k_B T$. Среднее расстояние в ансамбле таких центров оценивается как

$$\bar{R}_\dagger^{-3} = (4\pi/3) (N/V) \int_E^{E+k_B T} dE' g(E').$$

Соответственно этому имеем следующую оценку для скорости ухода из состояния E с поглощением фотона

$$w_\dagger = (1/\tau) (R_0/\bar{R}_\dagger)'.$$

Приравнявая w_\downarrow и w_\dagger , находим условие для определения E_0

$$\int_{-\infty}^{E_0} dE' g(E') = \int_{E_0}^{E_0+k_B T} dE' g(E'). \quad (28)$$

После того как E_0 найдена, искомую среднюю скорость диффузии можно отождествить с $w_\dagger(E_0)$. Таким образом, $\bar{W} \simeq w_\dagger(E_0)$.

Проиллюстрируем изложенную схему на примере, взяв в качестве $g(E)$ гауссов контур: $g(E) = (1/2\pi\Delta^2)^{1/2} \exp(-E^2/2\Delta^2)$. Для получения результатов в аналитической форме будем считать, что $k_B T$ составляет малую долю от Δ . В этом случае энергетическое распределение возбуждений $\rho_0(E)$ сосредоточено на низкоэнергетическом крыле контура $g(E)$ и при вычислении интегралов, определяющих \bar{R}_\dagger и \bar{R}_\downarrow , можно воспользоваться асимптотической формулой

$$\int_{-\infty}^E dE' g(E') \simeq -(\Delta^2/E) g(E).$$

Тогда для E_0 из (28) найдем

$$E_0 = -(\Delta^2/k_B T) \ln 2.$$

Истинное положение равновесного распределения возбуждений $\rho_0(E)$ в рассмотренном примере центрированного около точки $E_0 = -\Delta^2/k_B T$ [14]. Откуда следует, что оценочное значение E_0 довольно хорошо соответствует истинному.

Суммируя полученные результаты, для эффективной скорости захвата $\bar{Q} = c\bar{W} \simeq c w_\dagger(E_0)$ получаем

$$\bar{Q} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{2\sqrt{2\pi}}{3} \frac{N}{V} R_0^3 \frac{k_B T}{\Delta} \right)^{1/3} \exp \left[-\frac{1}{6} \ln^2 2 \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \right]. \quad (29)$$

Таким образом, при гауссовой форме неоднородного контура $g(E)$ температурная зависимость \bar{Q} и \bar{W} носит активационный характер, но с энергией активации, изменяющейся обратно пропорционально T (аналогичная зависимость была установлена в результате численных расчетов в [15] для экспоненциально спадающей с расстоянием скорости перескока). Температурно-зависящему предэкспоненциальному множителю в (29) не следует придавать серьезного значения. Он наверняка получен неверно, так как в ходе оценки не учитывалась спектральная зависимость $w_{xx'}$, которая существенно на него влияет.

Низкие температуры ($k_B T < \Delta_0$). Низкотемпературную поправку $\delta Q(T) = \bar{Q}(T) - \bar{Q}(0)$ к эффективной скорости захвата при нулевой температуре $\bar{Q}(0)$ оказывается возможным вычислить при самых общих предположениях. Исходя из формулы (12), для нее можно написать следующее выражение:

$$\bar{\delta Q}(T) = \frac{\int dE \delta Q_T(E) f_{T=0}(E)}{\int dE f_{T=0}(E)} + \frac{\int dE [Q_{T=0}(E) - \bar{Q}(0)] \delta f_T(E)}{\int dE f_{T=0}(E)}, \quad (30)$$

в котором через $f_T(E)$ и $Q_T(E)$ обозначены распределения ОВ по энергии и парциальная скорость захвата при конечной температуре; $f_{T=0}(E)$ и $Q_{T=0}(E)$ — те же величины при $T = 0$; $\delta f_T(E) = f_T(E) - f_{T=0}(E)$ и $\delta Q_T(E) = Q_T(E) - Q_{T=0}(E)$ — их приращения.

Из приведенной формулы видно, что существуют два вклада в среднюю скорость захвата: 1) $\delta Q_T(E)$, 2) из-за изменения энергетического распределения ОВ $\delta f_T(E)$. В низкотемпературном пределе ($k_B T < \Delta_0$) эти приращения могут быть вычислены по теории возмущений как первые поправки к соответствующим величинам при $T = 0$. Малым параметром разложения при этом будет отношение тепловой энергии $k_B T$ к ширине Δ_0 распределения $f_{T=0}(E)$.

Поскольку $\delta Q_T(E) = -c R_{T=0}^{-2}(E) \delta R_T(E)$, то необходимо вычислить $\delta R_T(E)$ и $\delta f_T(E)$, используя уравнения для $R_T(E)$ и $f_T(E)$ — (8) и (6) соответственно. Опуская довольно громоздкие вычисления, приведем окончательный результат

$$\begin{aligned} \delta R_T(E) &= F_1(E) \left(\frac{k_B T}{\Delta} \right)^{\frac{3m}{T}+1}, \\ \delta f_T(E) &= F_2(E) \left(\frac{k_B T}{\Delta} \right)^{\frac{3m}{T}+1}. \end{aligned} \quad (31)$$

Здесь m — показатель степенной зависимости скорости перескока $w(E-E', R)$ от энергетического зазора, определяемой множителем $I_0(|E-E'|) = (|E-E'|/\Delta)^m$. Функции $F_1(E)$ и $F_2(E)$ не зависят от температуры и определяются распределениями $R_{T=0}(E)$ и $f_{T=0}(E)$. Таким образом, температурная зависимость поправки к средним скоростям захвата и диффузии при $T = 0$ определяется температурно-зависящим множителем в (31)

$$\delta \bar{Q} \sim \delta \bar{W} \sim \left(\frac{k_B T}{\Delta} \right)^{\frac{3m}{T}+1}. \quad (32)$$

Данному результату можно дать физическую интерпретацию. Для этого вспомним, что температурные добавки (32) связаны с возможностью ОВ прыгнуть вверх по шкале энергий. Пусть около возбужденного центра с энергией E на расстоянии R расположен невозбужденный, энергия которого $E' > E$ лежит в допустимой полосе $E' - E \leq k_B T$ (вклад от больших зазоров экспоненциально мал). Определим эффективный радиус переноса $R_{3\phi}$ между центрами с допустимым зазором $E' - E \leq k_B T$ как $w(R_{3\phi}, k_B T) = 1/\tau$. Тогда, очевидно, процесс $E' \rightarrow E$ идет, если $R \leq R_{3\phi}$. В случае мультипольного межцентрового взаимодействия для $R_{3\phi}$ имеем $R_{3\phi}^3 = R_0^3 I^{3I}(k_B T) \sim R_0^3 (k_B T/\Delta)^{3mI}$. Теперь среднюю скорость диффузии $\delta \bar{W}$ можно оценить как произведение вероятности попадания центра с энергией $E' \leq E + k_B T$ в сферу радиуса $R_{3\phi}$ (эта вероятность равна $(4\pi/3)(N/V) g(E') k_B T R_{3\phi}^3$) и скорости перескока на расстояние $R_{3\phi}$, которая, согласно определению, есть $1/\tau$. Т. е.

$$\delta \bar{W} \sim \frac{4\pi}{3} \frac{N}{V} g(E') k_B T R_{3\phi}^3 \frac{1}{\tau} \sim \left(\frac{k_B T}{\Delta} \right)^{\frac{3m}{T}+1},$$

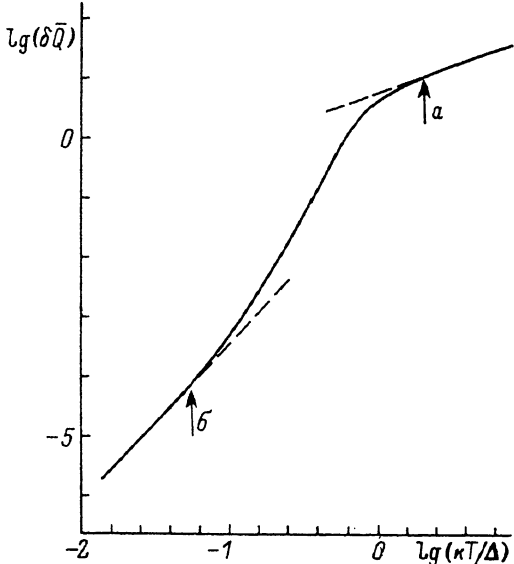
Температурно-зависимая часть средней скорости захвата $\delta\bar{Q}$.

Параметры нерезонансной диффузии: $C_0 = 20$, $l = 6$, $m = 3$, концентрация ловушек $c = 0.01$, $k_B T = 2\Delta$ (а) и 0.06Δ (б).

где E' расположена в области максимума распределения $f_{T=0}(E)$. Таким образом, имеем функциональное совпадение оценки с аналитическим результатом.

Численные расчеты. С целью оценить положения границ температурных интервалов, в которых действуют полученные выше зависимости, был произведен численный расчет $\delta\bar{Q}(T)$ во всем диапазоне изменения температуры. В расчете были приняты следующие значения параметров, характеризующих нерезонансную диффузию и ловушки: $C_0 = [4\pi/3 N/V] R_0^3 = 20$, $l = 6$, $m = 3$; $c = 0.01$. Неоднородный контур $g(E)$ брался гауссовской формы с дисперсией $\Delta^2 = 1$.

Результаты расчета представлены на рисунке. Как видно из этого рисунка, низкотемпературная зависимость $\delta\bar{Q}(T)$, задаваемая формулой (32), для приведенных значений параметров имеет место в достаточно узком температурном интервале $k_B T < 0.1 \Delta$. Высокотемпературная зависимость $\delta\bar{Q}(T) \sim T$ начинается с $k_B T > 2 \Delta$. Промежуточную квазиактивационную зависимость $\delta\bar{Q}(T)$ в данном расчете не удалось уверенно идентифицировать, так как положение энергетического распределения ОВ при $T = 0$ и эффективности диффузии $C_0 = 20$ смещено относительно центра распределения $g(E)$ на величину $\sim \Delta$. В то же время обсуждаемая зависимость была получена в предположении, что это смещение много больше Δ . Реализация такой ситуации уже представляет определенную вычислительную проблему.



Список литературы

- [1] Basiev T. T., Malyshev V. A., Przewuski A. A. // Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions / Ed. A. A. Kaplyanski and R. M. Macfarlane. North-Holland, 1987. P. 275—341.
- [2] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [3] Бурштейн А. И. // УФН. 1984. Т. 143. № 4. С. 553—600.
- [4] Suchocki A., Powell R. C. // Chem. Phys. 1988. V. 128. P. 59—71.
- [5] Овсянкин В. В., Федоров А. А. // Опт. и спектр. 1980. Т. 49. № 1. С. 195—198.
- [6] Ovsyankin V. V. // Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions / Ed. A. A. Kaplyanski and R. M. Macfarlane. North-Holland, 1987. P. 343—480.
- [7] Мальшев В. А. // Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1985. С. 100—117.
- [8] Gochanour C. R., Andersen H. C., Fayer M. D. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. N 9. P. 4254—4271.
- [9] Loring R. F., Andersen H. C., Fayer M. D. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N 4. P. 2015—2027.
- [10] Бодунов Е. Н., В. А. Мальшев // ФТТ. 1985. Т. 27. № 12. С. 3642—3652.
- [11] Parson R. P., Kopelman R. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. N 8. P. 3692—3704.
- [12] Бодунов Е. Н. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1990. Т. 54. № 3. С. 402—405.
- [13] Басиев Т. Т., Воронько Ю. К., Мамедов Т. Г., Осико В. В., Щербаков И. А. // Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. С. 155—192.

[14] Мусин И. Ш., Трифонов Е. Д., Трошин А. С. // Теоретическая физика и астрономия. Л., ЛГПИ, 1974. С. 50—58.

[15] Grünewald M., Pohlmann B., Movaghar B., Würtz D. // Phil. Mag. 1984. V. 49. N 4. P. 341—356.

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

Поступило в Редакцию
19 сентября 1991 г.
