

Бондарев В. Н., Пихица П. В.

Научно-исследовательский институт физики Одесского государственного университета им. И. И. Мечникова

ФЛУКТУАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ КИНЕТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ОБУСЛОВЛЕННОЙ ПРИМЕСНЫМИ ИОНАМИ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ

Предложена самосогласованная количественная флуктуационная теория затянутого спада люминесценции от захваченных на ионах Cr^{3+} экситонов в $\text{Na}_x\text{Ag}_{(1-x)}$ бета-глиноземе. Сравнение с экспериментом (Hattori T., Yugami H., Ishigame M. // Solid State Ionics. — 1994. — V. 70/71. — P. 471—475) позволяет указать величину характерных параметров, определяющих степень неупорядоченности исследуемой структуры бета-глинозема.

Введение

Хорошо известно, что релаксационные (электрические, механические и т.д.) явления в неупорядоченных средах носят существенно недебаевский характер, и для их описания часто привлекаются эмпирические закономерности типа “затянутой” во времени t экспоненты Кольрауша $\exp[-(t/\tau_\kappa)^\beta]$, где τ_κ и $\beta < 1$ — характерные время и показатель Кольрауша (см., например, [1], где также подробно обсуждается вопрос о дробно-степенных вкладах в функции частотного отклика подобных сред). Достаточно давно было замечено также, что сходные закономерности проявляются и в оптических экспериментах. Так, при исследовании люминесценции стеклообразного As_2S_3 было показано, что ее временной спад носит “затянутый” характер и не может быть описан обычной экспонентой, однако проблема создания адекватной теоретической картины явления осталась неразрешенной (см. соответствующее обсуждение в [2]).

Недавно аналогичные временные зависимости интенсивности люминесценции $I(t)$ были зафиксированы и при лазерном возбуждении смешанных кристаллов типа $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x$, $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x$ бета-глинозема ($0 < x < 1$), легированных ионами Cr^{3+} [3]. Подобные материалы имеют слоистую структуру, в которой шпинельные блоки из Al_2O_3 разделены плоскостями проводимости ионов Na. Существенно, что благодаря нестехиометричности уже самого Na бета-глинозема (в [3] сообщалось о соединении с формулой $1.16\text{Na}_2\text{O}-11\text{Al}_2\text{O}_3$), являющегося исходным для приготовления смешанных материалов указанных выше типов, подобные материалы заведомо содержат элементы структурного беспорядка, который и вызывает качественные изменения протекающих в них кинетических процессов.

В соединениях ионной природы, к которым относятся материалы типа бета-глинозема, структур-

ная неупорядоченность обуславливает появление случайных кулоновских полей, изменяющих локальные значения характерных параметров (например, активационных барьеров для подвижных частиц), определяющих кинетику процесса. При достаточно низких температурах эти поля можно рассматривать как статические, т. е. несущие информацию о беспорядке, существовавшем в системе при температуре “вымораживания” трансляционных степеней свободы ионов. В этом случае результирующая кинетика изучаемого процесса может быть получена путем надлежащего усреднения локальных процессов по статическому (“замороженному”) беспорядку.

При этом неминуемо возникает проблема построения адекватной процедуры усреднения. В предыдущих работах авторов [4—6] была предложена последовательная, основанная на общих принципах статистики кулоновских флуктуаций, теория недебаевского отклика неупорядоченных проводников, позволившая дать количественную интерпретацию широкого круга динамических явлений как во временном (долговременная, типа Кольрауша, релаксация), так и в частотном (наличие протяженной, расширяющейся с увеличением степени неупорядоченности системы, частотной области роста проводимости по типу дробно-степенного эмпирического закона Йоншера) представлении.

Недавно сходные идеи были положены нами в основу теории донорно-акцепторной люминесценции полупроводниковых соединений типа ZnSe:N , также демонстрирующих существенно неэкспоненциальное поведение $I(t)$ [7]. Реализация идеи о влиянии флуктуационных полей заряженных доноров и акцепторов на энергетические положения электронов на них позволила дать прецизионное количественное описание экспериментальных данных для ZnSe:N в широком временном диапазоне

и продемонстрировать существование асимптотического поведения $I(t)$, даже более медленного, чем определяемое функцией Колярауша.

В настоящей работе представляются результаты теоретического рассмотрения кинетики люминесценции, обусловленной примесями типа Cr^{3+} в неупорядоченных ионных проводниках типа бета-глинозема при низких температурах. В таких системах, в отличие от рассмотренной в [7, 8] донорно-акцепторной люминесценции, излучательная рекомбинация происходит на примесных центрах, параметры которых испытывают флуктуации за счет случайных кулоновских полей потенциально проводящих катионов, чьи трансляционные степени свободы при температуре эксперимента (~ 10 K) оказываются “замороженными”. Как будет показано, на этом пути удастся получить теоретические зависимости $I(t)$, содержащие небольшое число параметров с четким физическим смыслом и хорошо аппроксимирующие соответствующие экспериментальные данные при реалистических значениях этих параметров.

Расчет кинетики “примесной” люминесценции неупорядоченных сред

Экспериментальные данные [3] свидетельствуют о наличии в спектрах люминесценции $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x$ бета-глинозема, легированного ионами Cr^{3+} , (в дальнейшем $\beta\text{Na-Ag:Cr}$) бесфононной ($14\,280\text{ см}^{-1}$) и сопровождаемой испусканием фонона ($13\,950\text{ см}^{-1}$) полос, соотносимых с ионами Cr^{3+} в центрах шпинельных блоков, а также полосы на $14\,130\text{ см}^{-1}$, порождаемой ионами Cr^{3+} вблизи проводящих плоскостей. Для конкретизации задачи мы рассмотрим здесь лишь бесфононную полосу (в [3] именно полоса на $14\,280\text{ см}^{-1}$ подверглась наиболее полному экспериментальному исследованию).

Качественный анализ результатов [3] по разрешенной во времени люминесценции (РВЛ) $\beta\text{Na-Ag:Cr}$ при 15 K приводит к выводу о протекании процесса в масштабе времен порядка миллисекунд и более. Наличие столь длительных времен можно рассматривать как свидетельство туннельного характера механизма излучательной рекомбинации. Подобный механизм хорошо известен в литературе и давно привлекался к описанию кинетических явлений в системах с дефектами, в том числе — в аморфных средах (см., например, [2]). В применении к “примесной” РВЛ последняя является результатом следующих процессов: а) фото-возбуждения электрона из основного состояния на примеси в зону проводимости; б) его локализации на ловушке, отделенной барьером от ближайшей ионизированной примеси; в) его туннелирования через этот барьер в возбужденное состояние на примеси; г) его перехода в основное состояние на примеси с испусканием кванта люминесценции. При этом, фактически, состояние электрона на ловушке является поляронным.

Поскольку, как это обычно имеет место, процесс собственно излучательной рекомбинации протекает гораздо быстрее, чем процесс туннелирования, именно последний и будет лимитировать РВЛ. Это означает, что за исходное выражение для интенсивности РВЛ, нормированной на ее значение в начальный момент времени, в описанной постановке задачи можно принять обычную экспоненциальную зависимость

$$I_0(t) = \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где “время туннелирования” при $T = 0$ [2]

$$\tau = \tau_\infty \exp\left[\frac{4W}{\hbar\omega}\right] \quad (2)$$

выражается через “высоту барьера” W и квант $\hbar\omega$ фононных нулевых колебаний, сопровождающих процесс туннелирования; $\tau_\infty \sim 10^{-14} - 10^{-12}$ с — характерное колебательное время. Идея последующих построений заключается в учете того обстоятельства, что в неупорядоченной системе типа $\beta\text{Na-Ag:Cr}$ величина W является случайной (обусловленной кулоновскими флуктуациями) функцией координаты $\vec{r}$ люминесцирующей примеси и определяется, по сути, случайной разностью потенциалов на половине длины туннелирования ($2|\vec{a}|$) электрона

$$W = W_0 + e[\phi(\vec{r} + \vec{a}) - \phi(\vec{r})], \quad (3)$$

где W_0 — невозмущенное (в отсутствие флуктуаций) значение высоты барьера, e — заряд электрона, $\phi(\vec{r})$ — локальное значение потенциала флуктуационного электрического поля. В этом случае результирующее выражение для интенсивности $I(t)$ РВЛ может быть получено по схеме [4—6], предложенной нами ранее и заключающейся в усреднении (обозначено угловыми скобками) локальных величин (1) (с учетом (2), (3)) по вероятности распределения кулоновских флуктуаций

$$I(t) = \langle \exp(-t/\tau) \rangle = \int D\phi \exp\left[-t/\tau - F\{\phi; T_g\}/T_g\right] / \int D\phi \exp\left[-F\{\phi; T_g\}/T_g\right],$$

где $D\phi$ — символ функционального интегрирования. Эта вероятность задается флуктуационной свободной энергией системы при температуре T_g “вымораживания” трансляционных степеней свободы подвижных ионов

$$F\{\phi; T_g\} = \frac{1}{2} \int dV \left[\rho\phi + \frac{4\pi}{\epsilon} R^2(T_g) \rho^2 \right],$$

где ϵ — “фоновая” диэлектрическая проницаемость, $R(T_g)$ — радиус экранирования в “плазме” ионов, “вымороженных” при температуре T_g , а флуктуационная плотность заряда ρ связана с ϕ уравнением Пуассона

$$\nabla^2 \phi = -4\pi\rho/\epsilon.$$

Прежде чем представить результирующее выражение для $I(t)$, заметим, что, в отличие от [4—6], в нынешней постановке задачи рассматривается предел $T \rightarrow 0$. При этом, однако, имеется формальная аналогия между выражением (2) и активационной температурной зависимостью удельного сопротивления, подвергавшегося усреднению в [4—6]. Это означает, что выражение для $I(t)$ можно получить из функции временной релаксации [4—6], если заменить в ней реальную температуру T на эффективную $T_{\text{eff}} = \hbar\omega/4$. В результате находим выражение

$$I(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} du \exp \left[-u^2 - (t/\tau_0) \exp(\sqrt{v}u) \right], \quad t \geq 0. \quad (4)$$

В него входит “невозмущенное” время релаксации

$$\tau_0 = \tau_{\infty} \exp \left[\frac{4W_0}{\hbar\omega} \right]$$

и безразмерный параметр

$$v = \frac{4T_*^2}{T_{\text{eff}}^2},$$

выражающийся через характеристическую температуру T_* , несущую информацию о степени беспорядка системы [4—6]. В предположении о не слишком сильном беспорядке, что эквивалентно условию $a \ll R(T_g)$ (это условие будет оправдано при сравнении расчетов с экспериментальными данными), имеем (ср. [5])

$$T_*^2 = \frac{e^2 T_g a}{2\epsilon R^2(T_g)}.$$

Анализ выражения (4) показывает, что в общем случае произвольных v и τ_0 поведение $I(t)$ оказывается недебаевским (подробное обсуждение его свойств см. в [5]). Лишь в предельном случае $v \rightarrow 0$ (отсутствие беспорядка) из (4) следует обычное экспоненциальное затухание $I(t)$.

Обсуждение экспериментальных данных

Для иллюстрации предложенной теории применим выражение (4) к описанию экспериментально наблюдаемого [3] временного спада интенсивности “примесной” (обусловленной ионами Cr^{3+}) люминесценции на $14\,280\text{ см}^{-1}$ в нестехиометрическом кристалле $\beta\text{Na-Ag:Cr}$ с $x = 0.6$ при 15 К . На рис. 1 квадратиками изображены экспериментальные данные [3], а сплошной линией — результаты расчета по нашей формуле (4) с $v \approx 1$ и $\tau_0 \approx 8,83\text{ мс}$. Существенно, что хорошего согласия теории с экспериментом удается достигнуть при вполне реалистических значениях параметров, входящих в v и τ_0 . Так, полагая e равным заряду электрона,

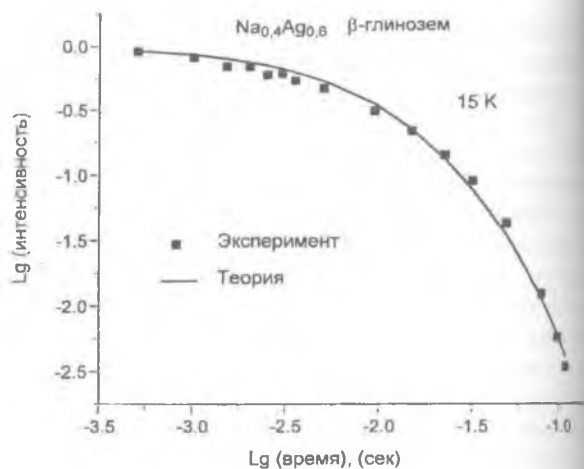


Рис. 1. Экспериментальный [3] (квадратики) временной ход интенсивности люминесценции $\beta\text{Na-Ag:Cr}$ на $14\,280\text{ см}^{-1}$ и наш расчет (сплошная кривая) по формуле [4] (значение параметров — в тексте)

$\epsilon = 10$ и выбирая $a = 2.4\text{ Э}$, $\tau_{\infty} = 10^{-14}\text{ с}$ (характерное колебательное время [2]), $\hbar\omega = 5 \cdot 10^{-2}\text{ эВ}$ (характерная фононная энергия), находим, что для согласования с указанными выше значениями v и τ_0 достаточно задать $W_0 = 0.3\text{ эВ}$, $T_* = 60\text{ К}$, $R(T_*) = 25\text{ А}$, $T_g = 125\text{ К}$. Полезно отметить, что последняя величина имеет естественный порядок температуры “вымораживания” трансляционных степеней свободы проводящих ионов $\beta\text{Na-Ag:Cr}$. Таким образом, можно полагать, что примененный в настоящей работе подход может быть взят за основу количественной теории РВЛ неупорядоченных материалов. Остановимся кратко на возможности его дальнейшего развития. Оно касается, прежде всего, вопроса о спектральных характеристиках РВЛ, на котором мы здесь не останавливались. Этот вопрос представляет существенный интерес, о чем свидетельствуют экспериментальные данные [3]. В нашей статье [7] было показано, как, исходя из принципов статистики кулоновских флуктуаций в полупроводниках с донорно-акцепторными примесями, можно построить временные зависимости РВЛ при произвольных энергиях излучения (см. также [8], где дана теория, описывающая спектры люминесценции сильно легированных компенсированных полупроводников при постоянном возбуждении). В настоящей работе постановка задачи о спектрах РВЛ существенно отличается от рассматривавшейся в [7,8], что не позволяет непосредственно воспользоваться полученными там энергетическими зависимостями кривых кинетики люминесценции. Мы надеемся дать полное теоретическое исследование спектральных характеристик РВЛ неупорядоченных ионных проводников позднее.

Авторы признательны В. М. Белоусу за полезное обсуждение модели стадий примесной люминесценции.

Список литературы

1. *Jonscher A. K.*, Universal relaxation law. — London: Chelsea Dielectric Press, 1996. — 415 p.
2. *Мотт Н., Дэвис Э.*, Электронные процессы в некристаллических веществах: В 2-х тт. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — 664 с.
3. *Hattori T., Yugami H., Ishigame M.* // Solid State Ionics. — 1994. — V. 70/71. — P. 471—475.
4. *Bondarev V. N., Pikhitsa P. V.* // Phys. Lett. A. — 1994. — V. 196. — P. 247—252.
5. *Bondarev V. N., Pikhitsa P. V.* // Phys. Rev. B. — 1996. — V. 54, № 6. — P. 3932—3945.
6. *Bondarev V. N., Pikhitsa P. V.* // J. Phys.: Condens. Matter. — 1998. — V. 10, № 30. — P. 6735—6747.
7. *Kuskovsky I., Neumark G. F., Bondarev V. N., Pikhitsa P. V.* // Phys. Rev. Lett. — 1998. — V. 80, № 11. — P. 2413—2416.
8. *Kuskovsky I., Li D., Neumark G. F., Bondarev V. N., Pikhitsa P. V.* // Applied Physics Lett. — 1999. — V. 75, № 9. — P. 1243—1245.
9. *Bondarev V. N., Pikhitsa P. V.* // Solid State Ionics. — 1999. — V. 119. — P. 337—343.