

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ С ПРИМЕСЯМИ И КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ *

К. К. РЕБАНЕ,

член-корреспондент Академии наук Эстонской ССР

Н. Н. КРИСТОФЕЛЬ, Е. Д. ТРИФОНОВ, В. В. ХИЖНЯКОВ

1. Введение

Проблема электронно-колебательных спектров кристаллов с примесями привлекает уже в течение продолжительного времени внимание исследователей твердого тела. Это обусловлено принципиальной важностью вопроса, тесно связанного с различными аспектами физики кристаллов, с одной стороны, и большой практической ценностью (в смысле использования в различных устройствах) разыгрывающихся процессов, с другой.

На II Совещании по физике щелочно-галогидных кристаллов был сделан обзор [1] по этим вопросам. За истекшие 2,5 года в этой области были достигнуты значительные успехи, главным образом связанные с тремя кругами вопросов. Во-первых, в результате теоретических исследований динамики кристаллической решетки, содержащей дефекты, в особенности характера искажения кристаллических колебаний около примесей, оказалось возможным уточнить понимание колебательного аспекта проблемы и предсказать характер проявления различного типа колебаний в электронно-колебательных и других родственных по существу процессах. Во-вторых, большой интерес к локальной динамике решетки возник в связи с эффектом Мессбауэра на примесных ядрах ([9, 13, 14, 108, 109, 111], см. также [1]). В этом направлении выполнен ряд интересных теоретических работ и стали появляться первые экспериментальные исследования. Этот цикл работ важен для теории эффекта Мессбауэра и, в особенности, для изучения локальной динамики решетки с помощью этого эффекта.

В-третьих, была понята тесная связь задачи взаимодействия с колебаниями электронного перехода с аналогичной задачей при γ -переходе в ядре атома, входящего в состав кристалла. Было показано, что чисто-электронная линия [33] является оптическим аналогом линии Мессбауэра [34], а локальные колебания проявляются одинаковым образом в эффекте Мессбауэра и в электронно-колебательных спектрах примесных кристаллов, в особенности, примесных молекул в молекулярных кристаллах (эффект Шпольского) [35]. Исходя из этой аналогии было достигнуто дальнейшее развитие теории колебательной структуры элек-

* Расширенный текст доклада, заслушанного на XII Совещании по люминесценции, г. Львов, январь 1964 г.

тронно-колебательных спектров, в особенности, теории формы и температурной зависимости отдельных квазилиний [27–29, 35–39]. Вопросы детальной колебательной структуры спектров примесных кристаллов стали весьма актуальными также в связи с разработкой кристаллических квантовых генераторов оптического диапазона, в которых рабочим телом является примесный кристалл, а спектральные линии, используемые для генерации суть линии (точнее — квазилинии) электронно-колебательного спектра. Именно поэтому в последние годы выполнено большое число точных определений низкотемпературных спектров этих кристаллов.

Квазилинейчатые электронно-колебательные спектры несут в себе информацию о свойствах самого центра свечения в менее усредненной форме, чем широкие полосы и это открыло новые возможности для восстановления некоторых характеристик центров на основе экспериментальных данных. Возросло число экспериментальных исследований, позволивших непосредственно изучить динамику решетки около дефектов кристалла, в том числе локальные колебания. Ниже мы остановимся на этих вопросах в том же плане, как в упомянутом обзоре * [1].

2. Локальные и псевдолокальные колебания

В ионных кристаллах часто встречаются центры малых электронных радиусов. Для их электронно-колебательных спектров, а также других процессов, разыгрывающихся в центре, существенно колебательное движение ближайшего окружения дефекта. Примесь в кристалле может вызвать появление локальных колебаний, частоты которых лежат в запретной для идеального кристалла области. Локальные колебания определяют существенно движение названных частиц решетки и поэтому, при наличии подходящей симметрии, существенно участвуют в рассматриваемом процессе. С изменением электронного состояния примеси равновесные значения нормальных координат и частоты локальных колебаний меняются на конечные величины. Частоты кристаллических колебаний изменяются под действием примеси бесконечно мало, так что сплошной фононный спектр кристалла с не слишком большим числом дефектов совпадает практически с таковым для идеального кристалла. Однако сам вид этих колебаний, т. е. соотношение амплитуды смещений различных атомов, в особенности около примеси-дефекта, может претерпевать коренные изменения и это имеет первостепенное значение [1, 2].

Возникновение локальных колебаний в реальных кристаллах требует обычно достаточно жестких условий: для возникновения локального колебания над наибольшей частотой сплошного фононного спектра требуется значительно более легкая примесь или большое увеличение упругих постоянных. Меньшие возмущения могут привести к локальным колебаниям, если в фононном спектре имеется запретная щель, но это имеет место редко, например, по расчетам [3] из щелочно-галогидных кристаллов только в LiCl, NaBr, NaI и KJ, где массы катионов и анионов заметно различные. Легко возникают локальные колебания только в случае примесных молекул, когда примесь обладает своими «внутренними» колебаниями, которые, вследствие слабого взаимодействия с остальным кристаллом, оказываются локальными, если частота этих «внутренних» колебаний лежит вне фононного спектра кристалла. Поэтому неудивительно, что в большом количестве случаев, например,

* Список литературы не претендует на полноту.

в кристаллофосфорах типа KCl-Tl, актуальные для электронно-колебательных переходов частоты лежат в области сплошного фононного спектра (см. подробнее [1]). Но тем не менее, соответствующие актуальные колебания могут обладать многими чертами, свойственными локальным колебаниям (конечное изменение средних частот соответствующего им волнового пакета нормальных колебаний при электронном переходе, локальный характер колебания в достаточно длительное время и т. д.). Возникает проблема «локального колебания, попавшего в зону» [1, 4]. Последовательное рассмотрение задачи приводит к необходимости исследовать искажение вида кристаллических колебаний примесью, именно они определяют локальную динамику. Неизменность частотного спектра кристалла отступает на задний план. В этом направлении в последние годы выполнено ряд работ [2, 5–20].

Эти исследования показывают, что искажение кристаллических колебаний около дефекта может быть весьма существенным. Общий характер явления, легко понимаемый физически, заключается в том, что при увеличении констант взаимодействия или уменьшении массы примеси в сравнении с замещенным ионом наиболее сильно возмущаются высокочастотные колебания («потенциальные кандидаты в локальные колебания») и наоборот в противном случае. Это возмущение происходит таким образом, что амплитуда высокочастотных колебаний около примеси возрастает, а низкочастотные колебания в этой области «гасятся».

Исследование вклада колебаний различных частот в смещение некоторого выделенного (n -го) иона решетки $\Psi_n(\omega)$ в присутствии дефекта, но в отсутствии локальных колебаний, приводит к существенному заключению. Оно состоит в том, что $\Psi_n(\omega)$ для примеси ($n=0$) или ее соседей ($n=1$) как функция частоты может во многих случаях обладать остро выраженными максимумами в области частот, где для идеального кристалла имело место «гладкое» распределение $\Psi_n(\omega)$. Частотные области, в которых можно ожидать возникновения этих дополнительных максимумов при заданном характере возмущения, определяются вышеуказанным правилом. По мере роста возмущения в известный момент может возникнуть локальное колебание, тогда будет существенным его вклад в Ψ_0 или Ψ_1 , а прежний максимум $\Psi_n(\omega)$ исчезает. При наличии неперекрывающихся колебательных зон изменение вида $\Psi_n(\omega)$ с параметрами дефекта происходит независимо для различных зон — для одних в $\Psi_n(\omega)$ могут существовать максимумы, в то время как из других уже «родились» локальные колебания. Если растущее возмущение со стороны примеси смещает максимум $\Psi_n(\omega)$ не в сторону запретной щели фононного спектра (включая его верхнюю границу), то локальное колебание вообще не возникает, а названный максимум становится все более резко выраженным.

Для различных процессов, разыгрывающихся в примесных центрах малого радиуса с участием колебаний окружающих частиц решетки, существенна линейная комбинация определенной симметрии $\Psi_s(\omega)$ смещений этих ионов

$$\Psi_s(\omega) = \sum_{n, \alpha} C_{n\alpha}^s \Psi_{n\alpha}(\omega), \quad (1)$$

где индекс α обозначает компонент вектора смещения. Это выражение можно также представить через нормальные координаты y_{rj} колебаний кристалла (r обозначает ветвь колебаний)

$$\Psi_S(\omega) = \sum_{n, \alpha} C_{n\alpha}^S A_{n\alpha, rj} y_{rj}, \quad (2)$$

где частотная зависимость определяется тем, что нормальной координате y_{rj} соответствует частота ω_{rj} . Если индекс n принадлежит атому, расположенному вдали от примеси в неискаженной области кристалла, то функция $\Psi_{n\alpha}(\omega)$ в (1) практически ничем не отличается от соответствующей функции для беспримесного кристалла. Однако для атомов вблизи примеси, как выше отмечалось, за счет искажения вида колебаний около дефекта, $\Psi_{n\alpha}(\omega)$ может обладать дополнительными резкими максимумами, которых нет у $\Psi_{n\alpha}(\omega)$, относящейся к атому n в неискаженной области кристалла. Это означает, что из элементов матрицы преобразования смещений атомов примесного центра к нормальным координатам $A_{n\alpha, rj}$ могут оказаться существенными только те, для которых частоты ω_{rj} попадают в узкий интервал частот $\Delta\omega$. Понятно, что и $\Psi_S(\omega)$ будет обладать некоторыми из подобных резких максимумов. В зависимости от рассматриваемой задачи и ее симметрии (фиксирующих конкретный набор коэффициентов $C_{n\alpha}^S$, тем самым и «условия интерференции» для вкладов в данное нормальное колебание от смещений различных атомов $\Psi_{n\alpha}(\omega)$) у линейной комбинации (1) как целой проявляются в несколько измененном виде максимумы функций $\Psi_{n\alpha}(\omega)$. Зависимость результата от набора $C_{n\alpha}^S$ соответствует тому, что в различных явлениях активны различного типа колебания.

С другой стороны, здесь существенно сказывается сам характер распределения частот нормальных колебаний. Если оно содержит участки, где число колебаний велико (многим значениям индексов r и j соответствует примерно одинаковая частота), то это может также привести к образованию максимума в $\Psi_S(\omega)$. Особенно наглядной становится картина, если заменить квазидискретный фононный спектр сплошным с функцией распределения частот $f(\omega)$ (последняя совпадает практически с таковой для идеального кристалла, за исключением возможного наличия локальных частот, от чего мы в данном месте отвлекаемся). Тогда необходимо рассматривать функцию $\Phi(\omega) = \Psi_S(\omega)f(\omega)$ — спектральную плотность рассматриваемой комбинации смещений ионов. Существенные для данного процесса пики в $\Phi(\omega)$ могут пронестекать как от пиков в $\Psi_S(\omega)$, так и от пиков в $f(\omega)$. Если примесь сильно возмущает окружающую решетку, то в $\Phi(\omega)$ могут проявляться максимумы, диктуемые зависимостью $\Psi_S(\omega)$, причем они могут быть особо четко выраженными, если попадают в область, где $f(\omega)$ мало или медленно меняется, либо при попадании в резонанс с максимумами $f(\omega)$. Очевидно, что положение этих пиков будет зависеть от адиабатического потенциала и тем самым от электронного состояния примеси. Если же возмущающее действие примеси слабое, то максимумы $\Phi(\omega)$ будут близкими к максимумам в $f(\omega)$.

Таким образом, существенное для рассматриваемого физического явления движение примеси и ее соседей может определяться в основном колебаниями из узкого интервала сплошного фононного спектра (из области максимума /-ов) функции $\Phi(\omega)$.

Максимумы функции $\Phi(\omega)$ должны себя проявлять в различных процессах во многом подобно узким колебательным зонам, а последние проявляются подобно локальным колебаниям. Колебательное состояние

* Такие максимумы могут образоваться, как хорошо известно, и за счет наложения нескольких колебательных ветвей r .

кристалла, соответствующее возбужденному колебательному движению его частиц около примеси с частотами из области пика функции $\Phi(\omega)$, может быть названо псевдолокальным колебанием*. Если рассматривать искажение кристаллических колебаний как процесс рассеяния на примеси, то псевдолокальным колебаниям, связанным с максимумами $\Psi_S(\omega)$, соответствуют особые состояния резонансного рассеяния. Аналогичные квазистационарные волновые пакеты, которым иногда полезно сопоставить псевдолокальные состояния, могут иметь место также в электронном спектре кристалла [1, 21].

Вокруг одного дефектного центра могут реализоваться различные псевдолокальные колебания, отличающиеся симметрией. Они будут обладать также различными эффективными частотами, которые, вообще говоря, изменяются на конечные величины с изменением электронного состояния примеси.

Наиболее простой случай реализуется в эффекте Мессбауэра: состав актуального колебательного волнового пакета определяется коэффициентами разложения смещения (в импульсном пространстве) только одного ядра (принимającego отдачу γ -кванта). Поэтому в суперпозиции (1) $C_{\alpha}^S = \delta_{n0}$. Кроме того, в металлах, по-видимому, в хорошем приближении можно считать, что тяжелая примесь влияет на колебания решетки только своей массой, а упругие постоянные не изменяются. В этом случае задача о псевдолокальном колебании решается до конца [13, 14, 9], что и послужило сильным толчком к развитию всей концепции о псевдолокальных колебаниях.

Необходимо подчеркнуть, что псевдолокальное колебание, в отличие от локального, не есть нормальное колебание кристалла. Его можно представить себе как волновой пакет из нормальных колебаний и, следовательно, оно нестационарно уже в приближении гармонических колебаний кристалла. Раз возникнув, оно распадается самопроизвольно, возбуждая колебания всего фононного спектра или соответствующей зоны. В то же время в гармоническом приближении отсутствует обмен энергией между локальными и кристаллическими (как и между кристаллическими) колебаниями. Для релаксации локального колебания требуется ангармонический процесс, в котором квант локального колебания должен распасться на два, три, или более фононов. Поэтому относительное (приведенное к одинаковой частоте колебаний) время жизни псевдолокального колебания меньше времени жизни локальных колебаний и следует ожидать, что в колебательной структуре электронно-колебательных и ядерно-колебательных спектров, особенно низкотемпературных, локальным колебаниям принадлежат заметно более узкие линии.**

Изучение релаксации*** первоначально сообщенного одному из соседей примеси, либо самой примеси смещения [8, 20, 23] показывает, что она может происходить существенно медленнее, чем в идеальной решетке. Время релаксации тем больше, чем уже, т. е. чем лучше выражен пик в функции спектральной плотности смещения, т. е. чем «ближе» псевдо-

* Псевдолокальные колебания можно также определить на основании пиков в функции $\Psi_S(\omega)$. В принятой терминологии псевдолокальные колебания могут быть обусловлены и просто максимумами $f(\omega)$ идеального кристалла.

** Для ориентировочной оценки относительного времени жизни τ можно взять $1/\tau = 2\pi/\omega_c t \approx \Delta\omega_c/\omega_c$, где t — время жизни в секундах, $\Delta\omega_c$ — полуширина колебательной линии, а ω_c — расстояние между линиями в серии, принадлежащей рассматриваемому локальному или псевдолокальному колебанию. При этом надо иметь в виду, что $\Delta\omega_c$ самых узких линий лимитируется уже не τ , а неоднородностями решетки.

*** См. в этой области также работу [24], содержащую дальнейшие ссылки.

локальное колебание к локальному. Оно может достигать порядка нескольких сот периодов колебаний (идеальной решетке характерно время порядка нескольких периодов). Все же это время остается существенно меньшим по сравнению с оптическим временем жизни возбужденных электронных состояний примеси.

Говоря о релаксации псевдолокального колебания, нельзя конечно забывать, что мы имеем дело с квазистационарным квантовомеханическим состоянием, релаксация которого определяется не только гамильтонианом системы и возмущениями, но также и начальными условиями (см. напр. [22]). Если ширина $\Delta\omega$ приготовленного колебательного волнового пакета существенно превышает уширение колебательных уровней, обусловленное ангармоничностью колебаний, неадиабатичностью и прочими взаимодействиями, которые при гармоническом описании колебаний следует рассматривать как возмущения, то существенные начальные стадии релаксации пакета* определяются именно внутренней квазистационарностью состояния, т. е. составом волнового пакета, построенного из собственных функций колебательного гамильтониана гармонического приближения. Иными словами, процесс релаксации определяется способом возбуждения. В нашем случае — колебательная релаксация в примесном центре зависит от вида возбуждения. В частности, при фотовозбуждении должна иметь место зависимость релаксации от спектрального состава возбуждающего света, точнее — от спектрального состава отдельно взятого фотона в световом потоке. Для возбуждения полного колебательного пакета, соответствующего псевдолокальному колебанию, нужны «достаточно белые» фотоны, имеющие спектральную ширину, превышающую ширину соответствующей колебательной зоны. В обратном случае, при возбуждении монохроматическими фотонами, можно в принципе возбудить колебательный уровень с одной вполне определенной колебательной энергией при любой частоте псевдолокального колебательного пакета. Соответствующее колебательное состояние стационарно и не будет распадаться в гармоническом приближении. Насколько нам известно, в настоящее время отсутствует теория, позволяющая надежно судить о степени монохроматичности отдельных фотонов реальных источников света, а также о поправках, вносимых в процесс возбуждения центра термостатирующим влиянием кристалла как целого.

Более подробное обсуждение этого исключительно интересного круга вопросов, связанного с актуальнейшей проблематикой квантовых биений [25, 26] и с принципиальными вопросами квантовой теории, увело бы нас в сторону от предмета настоящего обзора.

Для нашего рассмотрения важно подчеркнуть, что детальная теория имеет дело с более точным описанием колебательной ситуации в примесном центре, чем просто набор локальных и псевдолокальных колебаний. Отправной точкой теории являются выражения типа (1) и (2), которые приводят к вполне определенному частотному распределению, свойственному тому или иному физическому явлению — «функции взаимодействия» с колебаниями. В случае эффекта Мессбауэра таковой является функция распределения энергии отдачи по колебаниям, в случае электронно-колебательного фотоперехода — функция распределения стоксовых потерь по колебаниям. Концепция псевдолокальных колебаний является важным и весьма полезным для качественного понимания физической ситуации, но все же приблизительным, вспомогательным понятием. Она представляет собой, на наш взгляд, дальнейшее развитие и конкретизацию представлений, лежащих в основе квазимолекулярной модели описания колебаний примесного центра [1, 45–48].

* Возмущения начинают играть роль на более далеких стадиях релаксации, когда псевдолокальное колебание фактически уже распалось — колебательное возмущение почти полностью ушло из примесного центра. Некоторые оценки приведены в [23].

3. Электронно-колебательные переходы и локальная динамика решетки

Взаимодействие электронного перехода в примеси с колебаниями решетки определяется динамикой колебаний в некоторой сравнительно небольшой области около примеси. Характер колебаний кристаллооснования вдали от примесного центра непосредственно на электронный переход в локальном центре не влияет. Он сказывается через посредство локальной динамики колебаний в примесном центре, в определении которой он играет в случае примесей без внутренних колебательных степеней свободы главенствующую роль. С другой стороны, электронно-колебательные оптические спектры примеси доставляют информацию о локальной динамике решетки около этой примеси.

В центрах малого радиуса ионных кристаллов изменение электронного состояния повлечет за собой весьма существенные изменения положений равновесия нескольких ионов и нескольких упругих постоянных колебаний в примесном центре. Так как взаимодействие с колебаниями определяется адиабатическими потенциалами основного и возбужденного электронных состояний, между которыми совершается переход, то соответствующая линейная комбинация (1) или (2) имеет значительно более сложный вид, чем, например, в случае эффекта Мессбауэра, когда взаимодействие сводится к передаче импульса γ -кванта только одному ядру. Соответствующая функция, фигурирующая в определяющих колебательную структуру конечных формулах, может быть названа функцией распределения стоковых потерь $\varphi(\omega)$ [27, 28]. Ее вычисление требует преодоления значительных расчетных трудностей и, насколько нам известно, никто эту функцию для реальных примесных центров еще не вычислял. Существующие расчеты центров (см. обзоры [1, 47, 48]) основаны на упрощенном описании колебательной ситуации.

Мы увидим ниже, что они фактически соответствуют расчету частот и стоковых потерь, приходящихся на псевдолокальные колебания. Полная функция распределения стоковых потерь может быть определена из эксперимента. Как это делать, ясно пока только для простейшего случая, когда изменением упругих постоянных можно пренебречь. Несколько ниже мы обратимся к примеру ее конкретного нахождения, в этом случае для акустических колебаний.

Расчетам контуров широких бесструктурных электронно-колебательных полос, возникающих при наличии больших стоковых потерь или при высоких температурах, посвящено большое число исследований (см. [1], а также новые работы обзорного характера [30, 31]).

Существенно больше информации о локальной динамике решетки, чем бесструктурные полосы, содержат в себе электронно-колебательные спектры с достаточно ярко выраженной колебательной структурой. Как уже говорилось выше, интерес к ним в последние годы чрезвычайно возрос.

Теория этого класса электронно-колебательных спектров, также как сплошных полос, ведет начало от работ Пекара, и Кривоглаза и Пекара [32, 33]. В последнее время появилась серия новых работ, в которых теория развивается, исходя из аналогии электронно-колебательных оптических переходов с эффектом Мессбауэра. Целью их является выяснение детальных свойств отдельных квазилиний, в особенности — чисто-электронной линии [27, 28, 34, 35].

Согласно теории в электронно-колебательной полосе при низких температурах имеется оптический аналог линии Мессбауэра — δ -образная

особенность, соответствующая переходам без изменения колебательных квантовых чисел. Мощность ее очень быстро убывает с ростом стоксовых потерь и с повышением температуры. При больших стоксовых потерях эта линия, называемая чистоэлектронной, становится исключительно слабой и ее практически невозможно наблюдать. Например, при стоксовых потерях в 20 колебательных квантов особенность содержит, даже при $T=0$, всего лишь e^{-20} долю от всей площади под электронно-колебательной полосой. Ширина чистоэлектронной линии примеси в идеальной кристаллической матрице определяется радиационным временем жизни электронного уровня. Оценки показывают [40], что небольшие неоднородности, свойственные реальному кристаллу, увеличивают ширину ее в $10^3 - 10^4$ раз уже для разрешенных электронных переходов, но чистоэлектронная линия остается все же исключительно узкой (ширина порядка $0,1 - 1 \text{ см}^{-1}$). При малых и средних стоксовых потерях и достаточно низких температурах чистоэлектронная линия имеет заметную интегральную интенсивность и благодаря своей узости, весьма высокую интенсивность в максимуме.

Переходы, сопровождающиеся изменением числа фононов кристаллических колебаний, приводят к возникновению сплошного колебательного фона, аналога «крыла» мессбауэрской линии.

Существенно детально знать поведение чистоэлектронной линии. Зависимость электронного матричного элемента от координат колебаний не изменяет ее характера как δ -образной особенности на фоне остальных электронно-колебательной полосы. Однако изменение упругих постоянных при электронном переходе («перепутывание» нормальных координат) приводит к температурному уширению этой линии [39]. От изменения упругих постоянных возникает, наряду с температурным уширением, температурный сдвиг чистоэлектронной линии. Зависимость электронного матричного элемента от координат колебаний дает температурный рост интегральной интенсивности электронно-колебательной полосы, причем рост осуществляется в основном за счет переходов, сопровождающихся изменением колебательного состояния решетки.

Наличие локального колебания около примеси обуславливает появление, наряду с чистоэлектронной линией и сплошным фоном, серии узких эквидистантных квазилиний. Интегральная интенсивность этих колебательных повторений чистоэлектронной линии определяется величиной стоксовых потерь, приходящихся на данный локальный осциллятор. Ширина этих квазилиний определяется временем жизни относительно колебательной релаксации соответствующего колебательного подуровня. Оценки показывают (см. раздел 4), что ширина квазилиний, принадлежащих локальным колебаниям, достигает $0,1 - 1 \text{ см}^{-1}$.

Температурное поведение квазилиний имеет примечательную особенность: основным эффектом является перераспределение интенсивности между квазилиниями и фоном в пользу фона с ростом температуры. Именно это перераспределение, а не слияние квазилиний, вследствие размазывания каждой из них, является главной причиной исчезновения колебательной структуры.

Колебательный фон, обусловленный переходами с рождением и уничтожением фононов, может также иметь структуру. В фоне могут наблюдаться ярко выраженные достаточно узкие максимумы, обусловленные либо участками сгущения частот в фононном спектре кристалла-основания, либо сильным преобладанием взаимодействия с узким частотным участком кристаллических колебаний. Иными словами, структура

фона может быть обусловлена псевдолокальными колебаниями, сопоставляемыми либо острым максимумам фононного спектра, либо сильным искажениям картины кристаллических колебаний около примеси, которые проявляются в виде резких максимумов в функции распределения стоковых потерь $\varphi(\omega)$.

В простейшем случае, когда при электронном переходе изменяются только положения равновесия осцилляторов, последняя имеет простой смысл:

$$2\hbar\varphi(\omega) \equiv m(\omega)x^2(\omega)\omega f(\omega),$$

где $m(\omega)$ и $x^2(\omega)$ — масса и квадрат сдвига положения равновесия для осциллятора частоты ω *.

Была сделана попытка восстановить ее по экспериментальным данным [28], относящимся к участку спектра около линии люминесценции $\lambda = 4888,6 \text{ \AA}$ в кристалле CdS, приведенным на рис. 1** [41]. Использовалось интегральное уравнение, выведенное в [42] и условия связи между моментами спектральной кривой и функции $\varphi(\omega)$ [34, 28]. Решение привело к функции стоковых потерь $\varphi(\omega)$, изображенной на рис. 2.

Для характеристики погрешности восстановления $\varphi(\omega)$ были обработаны две экспериментальные кривые $\Phi(x, T)$, снятые при разных температурах. Главный ее максимум лежит около 6 см^{-1} , т. е. взаимодействие наиболее сильно с длинноволновыми акустическими колебаниями ($\lambda \approx 10\text{--}20$ постоянных решетки). Это согласуется с имеющимися представлениями о том, что дефект, ответственный за рассматриваемый участок спектра CdS, является центром большого радиуса. При 15 см^{-1} обе кривые имеют второй максимум. Но около него они сильно отличаются друг от друга, что указывает на низкую точность восстановления функции стоковых потерь в этой области. Если дальнейшее исследование подтвердит наличие второго максимума, его естественно толковать как результат взаимодействия с другой ветвью акустических колебаний [28].

Существенно подчеркнуть, что псевдолокальным колебаниям могут быть сопоставлены достаточно резкие максимумы $\varphi(\omega)$, а не непосредственно наблюдаемого спектра. Если стоковые потери средней величины и температура низка, более-менее ярко выраженное псевдолокальное колебание подходящей симметрии проявляется и в структуре спектра. При повышении температуры структура начинает исчезать, но $\varphi(\omega)$, являющаяся независимой от температуры функцией, и псевдолокальные колебания — ее максимумы — остаются неизменными***. Вполне четко выраженное псевдолокальное колебание подходящей симметрии себя, конечно, всегда проявит в низкотемпературном спектре, но все же из того факта, что центр люминесценции имеет, даже при гелиевых температурах, бесструктурную широкую спектральную полосу, не следует, что около этой примеси совсем нет сколько-нибудь четко выраженных псевдолокальных колебаний. Отсутствие структуры спектра здесь может быть следствием

* Обычно мы имеем дело с осцилляторами из одной ветви колебаний. Тогда данное определение функции распределения стоковых потерь достаточно. Если вклад при данном ω дают осцилляторы из разных ветвей, имеющие разные $m(\omega)$ и $x^2(\omega)$, то целесообразно разбить по ветвям и плотность частот $f(\omega)$, и рассматривать сумму $\varphi_r(\omega)$, где r — индекс колебательной ветви.

** По данным [38] для этого участка спектра хорошо соблюдается правило зеркальной симметрии спектра люминесценции и поглощения, сформулированное Левшиным [44]. Это показывает, что при электронном переходе действительно изменяются только положения равновесия системы осцилляторов.

*** Мы говорим здесь о простейшем виде $\varphi(\omega)$, разобранным выше и отвлекаемся от более сложных случаев, учитывающих ангармонизм и др. побочные эффекты, приводящие к зависимости частоты псевдолокальных (а также локальных) колебаний от температуры.

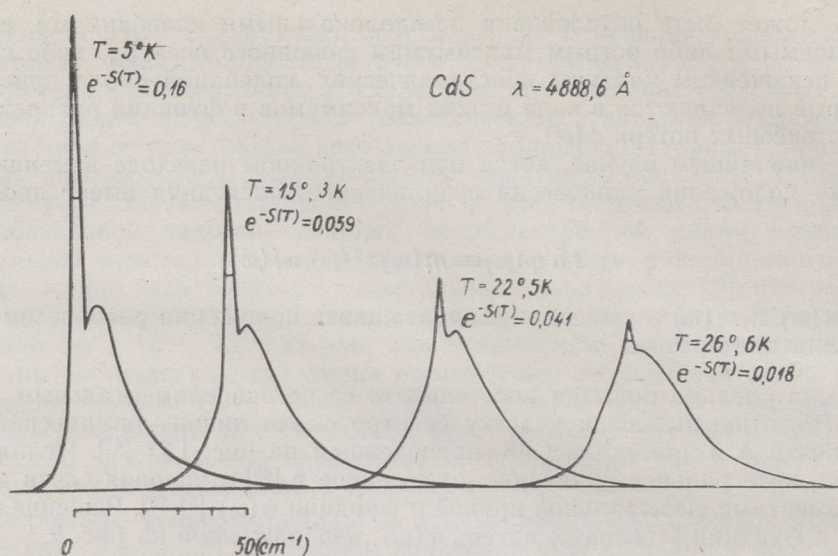


Рис. 1.

того, что стоксовы потери, приходящиеся на кристаллические колебания хотя бы одной из ветвей достаточно велики. Может быть и так, что стоксовы потери приходятся на ветвь, в которой псевдолокальное колебание хорошо заметно, но структура отсутствует из-за того, что стоксовы потери на псевдолокальное колебание велики (несколько десятков эффективных квантов) и в спектре проявляются только квазилинии с высокими номерами, ширина которых также велика (по сравнению с неопределенностью частоты самого псевдолокального колебания) и полностью сглаживает структуру. В спектрах комбинационного рассеяния и, тем более, в спектрах инфракрасного поглощения (другая симметрия актуального колебания!) псевдолокальное колебание для того же центра и при тех же температурах может вполне хорошо проявляться.

Обратимся далее к некоторым вопросам теории сплошных электронно-колебательных полос. В квазимолекулярной модели примесного центра * [45–48] адиабатические потенциалы рассматриваются в зависимости от смещений окружающих примесью ионов, для полного описания колебательного движения которых вводятся квазимолекулярные нормальные координаты, т. е. нормальные координаты для примеси и ее соседей подобно тому, как это делается для изолированной молекулы. Но при расчете соответствующих частот учитывается наличие остальных покоящихся кристалла. Частоты этих колебаний (последние, очевидно, представимы в виде линейной комбинации нормальных колебаний кристалла) указывают положение пиков спектральной плотности симметризованных комбинаций смещений соседей примеси, т. е. могут толковаться как частоты более или менее хорошо выраженных псевдолокальных колебаний (в отсутствие локальных колебаний).

Более точное рассмотрение колебаний ионов в этой задаче [49] подтвердило сделанные в квазимолекулярной модели [45–48] приближения и привело к мало отличающимся от полученных в [45] численным результатам для спектров поглощения и люминесценции KCl-Tl.

Учитывая вышесказанное, становится ясным, что в квазимолекулярной модели адиабатические потенциалы оказываются рассчитанными

* Указанные работы содержат ссылки на другие циклы работ в этой области.

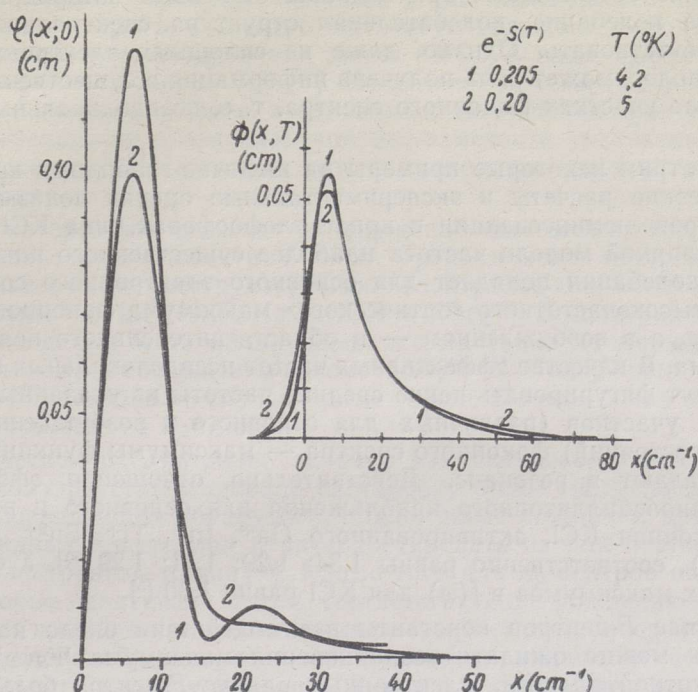


Рис. 2.

в зависимости от актуальных конфигураций ионов, автоматически учитывающих, вообще говоря, как кристаллические, так и локальные колебания. Вопрос заключается здесь в интерпретации колебаний квазимолекулы и их частот (рассчитанных, или определенных на основе некоторой модели из спектров) в терминах нормальных колебаний кристалла с дефектом.

Как уже отмечалось, эффективные частоты псевдолокальных колебаний, также как частоты локальных колебаний, изменяются при электронном переходе на конечные величины, если упругие постоянные около примеси изменяются на конечные величины. Вследствие этого полуширины сопряженных спектров поглощения и излучения могут оказаться существенно различными, даже в отсутствии локальных колебаний в примесном центре. В работах [1, 50] различие полуширин рассматривалось как решающее подтверждение того, что примесь взаимодействует в электронно-колебательном переходе с локальными колебаниями. В работе [1] этот вывод был получен на основе рассмотрения модели колебаний, в которой наряду со сдвигом положений равновесия учитывалось только изменение частот колебаний. Более подробное исследование показывает [51], что при конечных изменениях упругих постоянных по соседству с примесью в результате электронного перехода с необходимостью имеет место и изменение осей системы нормальных колебаний, так наз. «перепутывание» нормальных координат кристаллических колебаний. Именно это перепутывание, которое не учитывалось в рассмотренной в [1] модели, дает конечную разность полуширин спектров поглощения и излучения в отсутствии локальных колебаний. Если рассматривать локальную динамику в аспекте псевдолокальных колебаний, то «перепутывание» является выражением конечного изменения эффективных псевдолокальных частот. Поэтому из факта различия полуширин следует с несомненностью только факт конечного изменения упругих постоянных около примеси в результате электронного перехода.

Как уже объяснялось, при больших stokсовых потерях на псевдолокальное колебание, колебательная структура спектральной полосы может отсутствовать. Однако, даже из сплошных электронно-колебательных полос, может быть получена информация о существенных в данном случае участках фононного спектра, т. е. псевдолокальных колебаниях.

Рассмотрим некоторые примеры на щелочно-галлоидных кристаллах. Теоретические расчеты и экспериментальные оценки показывают, что для центров люминесценции в кристаллофосфорах типа KCl-Tl в квазимолекулярной модели частота наиболее существенного полносимметричного колебания попадает для основного электронного состояния в область высокочастотного «оптического» максимума фононного спектра основания, а в возбужденном — в область интенсивного центрального максимума. В качестве эффективных частот псевдолокальных колебаний здесь будут фигурировать некие средние частоты из указанных густозаселенных участков (различных для основного и возбужденного электронных состояний) фононного спектра — максимумы функций $\Psi_s(\omega)$ и $f(\omega)$ попадают в резонанс. Действительно, отношения эффективных частот одноосцилляторного приближения для основного и возбужденного состояния KCl, активированного Ga^+ , In^+ , Tl^+ , Sn^{2+} (переходы $^1S_0 \leftrightarrow ^3P_1$), соответственно равны 1,34; 1,29; 1,41; 1,29 [50], а отношение названных максимумов в $f(\omega)$ для KCl равно 1,30 [3].

В случае F -центров константы взаимодействия около него уменьшаются и можно ожидать возникновения максимума $\Psi_s(\omega)$ в более низкочастотной области. Электронный радиус F -центра больше чем у центров люминесценции в кристаллофосфорах типа KCl-Tl и изменения упругих постоянных с электронным состоянием должны здесь быть заметно меньшими, так что псевдолокальные колебания в обоих электронных состояниях могут оказаться связанными с одним и тем же максимумом $f(\omega)$ [19, 20].

Далее остановимся на экспериментальном материале по квазилинейчатым электронно-колебательным спектрам. Собственно наличие квазилинейчатой структуры в спектрах большого ряда самых разнообразных систем является давно и хорошо известным фактом. Первые спектры кристаллов с узкими линиями наблюдал Обреимов более 30 лет тому назад [52, 53]. В самое последнее время были проведены новые тщательные эксперименты, позволяющие провести более детальное сравнение теории с опытом и, в частности, обнаружить чистоэлектронные линии в спектрах, где их присутствие ранее не подозревалось.

Богатые наборы локальных колебаний в электронно-колебательных спектрах обнаружены в эффекте Шпольского [56].

Четко выраженные локальные колебания наблюдались также в спектрах люминесценции нитритов некоторых щелочных металлов, содержащих в качестве примеси молекулярные ионы NO_2^- [54].

Яркая картина проявления локального колебания наблюдалась в спектрах KJ и NaJ, активированных Sm^{2+} [55]. Эти спектры являются, насколько нам известно, наилучшим примером квазилинейчатых спектров примесей, не имеющих внутренних колебательных степеней свободы. Для f - d перехода проявляется строго эквидистантная серия из 15—20 тонких квазилиний, которые заметно более узкие, чем часто встречающиеся у редкоземельных активаторов квазилинии, обусловленные псевдолокальными колебаниями.

По-видимому и в спектрах редкоземельных ионов в кристаллах флюорита [57—61] также проявляются некоторые локальные колебания.

Из работ последнего времени отметим^[62], где наблюдалась чистоэлектронная линия в краевом спектре GaP, обусловленном, вероятно, связанными экситонами. Аналогичная линия 4888,6 Å наблюдается в спектре «примесных экситонов» CdS^[41]. Исследование температурной зависимости этой линии показало в согласии с теорией быстрое уменьшение ее интенсивности с температурой без заметного увеличения ширины ее (заметная доля стоксовых потерь приходится здесь на акустические колебания).

Весьма интересным является обнаружение чистоэлектронных линий в низкотемпературных спектрах таких традиционных центров окраски с «характерными бесструктурными» спектральными полосами, как R_2 - и N -центры* в LiF, NaF, NaCl, KCl и KBr^[63]. В спектрах кристаллов LiF уже давно были обнаружены весьма узкие линии, однако их природа оставалась совершенно непонятной^[64, 65]. Поляризационные исследования^[66] позволили определенные линии связать с тем же центром, ответственным за R_2 -полосу.

Теоретическое рассмотрение явления как оптического аналога эффекта Мессбауэра стимулировало постановку более тщательных экспериментов, позволивших обнаружить аналогичные линии и в других щелочно-галогидных кристаллах и интерпретировать их как соответствующие чистоэлектронные линии^[63]. Кроме того для R_2 -центров обнаружены и некоторые следующие линии, соответствующие рождению фононов с частотами, примерно равными предельным частотам поперечных акустических колебаний. Это позволяет сделать заключение о наличии псевдолокального колебания вокруг R_2 -центра, связанного, по всей видимости, с соответствующим пиком в $f(\omega)$. Из отношения интенсивностей чистоэлектронной линии и сплошной полосы (фона) при $T=0$ оказалось возможным легко определить стоксовые потери. Полученные значения не согласуются с определенными из разности максимумов спектров поглощения и излучения, из чего следует, что в поглощении и излучении участвуют различные возбужденные электронные уровни.

В спектрах центров люминесценции в щелочно-галогидных фосфорах типа KCl-Tl колебательная структура не обнаруживается. Но в фосфоре CaO-Bi при 100 °K имеется колебательная структура спектра возбуждения и спектра излучения, отсутствующая при комнатной температуре^[67, 68]. В спектре излучения колебательная структура выражена заметно лучше. Из расстояний между эквидистантными линиями определяется актуальная для основного состояния (1S_0) частота колебаний 481 см^{-1} и 436 см^{-1} для возбужденного (3P_0)^[68]. Обе эти частоты меньше предельной частоты оптических колебаний CaO, в связи с чем следует вывод о существенном нарушении кристаллических колебаний около примеси и о наличии соответствующих псевдолокальных колебаний в CaO-Bi. В согласии с теорией ширина квазилиний растет с удалением от чистоэлектронной линии. Средние стоксовые потери здесь малы — два, три кванта. В фосфоре CaS-Bi, где они составляют 5—6 квантов, колебательная структура спектров при 100 °K выражена гораздо хуже^[68].

Редкоземельные ионы в кристаллах типа флюорита дают квазилинейчатые спектры, в колебательных сериях которых среди прочих можно выявить некоторую частоту ω_0 . Детальный вид $f(\omega)$ для этих кристаллов не известен, но обычно в ней имеется интенсивный макси-

* Обнаружены также чистоэлектронные линии, принадлежащие некоторым другим центрам окраски (M -центры?), однако их приписание конкретным центрам затруднительно.

мум при предельной частоте поперечных оптических колебаний — при инфракрасной дисперсионной частоте ω_0 . Двухвалентные ионы редких земель отличаются, по-видимому, не слишком сильно по своему взаимодействию с окружением от катионов оснований этих фосфоров и можно ожидать проявления псевдолокального колебания около ω_0 в спектрах. Действительно, такое соответствие, которое становится более полным, если учесть рост ω_0 с температурой, как видно из приводимой таблицы, имеет место в ряде случаев (ω_0 получено из инфракрасных спектров [69, 70]).

Кристалл	Активатор	ω_0 (см ⁻¹)	T °K	Литература	$\bar{\omega}_0$ (77° K)
CaF ₂	Sm ²⁺	259	4,2	[57]	257
	Sm ²⁺	250	77		
	Eu ²⁺	261	4,2	[58]	
	Tm ²⁺	258	4,2	[59]	
SrF ₂	Sm ²⁺	216	77	[57]	217
	Sm ²⁺	227	4,2		
	Eu ²⁺	239	4,2	[58]	
BaF ₂	Sm ²⁺	186	77	[59]	184

В спектрах «краевого» излучения неактивированных кристаллов ZnS, CdS, ZnO имеется колебательная структура, причем проявляющиеся частоты могут быть отнесены к максимумам в функции распределения частот этих кристаллов [71]. Краевое излучение приписывается центру большого радиуса, мало влияющему на колебания решетки. (Понятно, что в этом случае стоксовы потери будут выделяться в основном просто в областях максимумов $f(\omega)$).

Как мы видели, детальная структура электронно-колебательного спектра теснейшим образом связана с видом функции спектральной плотности смещений. Последняя зависит в значительной степени от функции распределения собственных частот кристалла. Эта функция может обладать особенностями [72], с которыми могут быть связаны особенности $\varphi(\omega)$ [19, 73]. Можно показать [73], что эти особенности будут обуславливать особенности в производных функции спектральной кривой, т. е. разрыв ее в тех точках, а также в точках зеркально симметричных относительно частоты чистозлектронного перехода. Величина разрывов уменьшается с ростом температуры, при высоких температурах — экспоненциально.

4. Комбинационное рассеяние света

Локальная динамика решетки в окрестности примеси определяет колебательную структуру спектров и других процессов, разыгрывающихся в примесном центре. Одним из таковых является комбинационное рассеяние света на колебаниях примесного кристалла.

Соответствующие спектры могут иметь квазилинейчатую структуру, обусловленную локальными или псевдолокальными колебаниями [74–76].

Основные выводы теоретического рассмотрения сводятся к следующему [77].

Интегральная интенсивность бесфононной квазилинии (аналога линии Мессбауэра в комбинационном рассеянии) и ее колебательных повторений * слабо зависит от температуры. В зависимости от параметров кристалла и частоты рассеиваемого света она может как убывать, так и возрастать с температурой и иметь также немонотонную температурную зависимость. В целях наглядности можно упрощенно сказать, что относительное изменение интегральной интенсивности с температурой примерно такое же, как относительное смещение центра тяжести полосы поглощения. Так как квазилинии с повышением температуры, по видимому, всегда заметно уширяются, то должно иметь место заметное повышение их пиковой интенсивности с понижением температуры.

Колебательный фон возрастает быстро по мере повышения температуры. Поэтому квазилинейчатую структуру спектров комбинационного рассеяния следует искать по возможности при более низких температурах.

Интегральная интенсивность в серии колебательных повторений бесфононной квазилинии убывает по мере удаления от последней. Это убывание не обязательно быстрое. В отдельных случаях возможны и исключения: максимальную интегральную интенсивность может иметь не первое колебательное повторение.

Особенно благоприятны условия для наблюдения квазилинейчатой структуры в кристаллах, у которых спектр рассеяния первого порядка запрещен, например, щелочно-галоидных. Тогда локальные и псевдо-локальные колебания будут проявляться на сравнительно слабом фоне спектра второго порядка.

Искажение решетки и симметрии колебаний вокруг примеси снимет запрет со спектра первого порядка. Ясно, что проявляться будут только колебания ионов, около которых это искажение значительно, т. е. колебательное движение, определяемое локальной динамикой дефектной области.

Если есть локальные колебания, то они могут сами по себе обладать подходящей симметрией для проявления в спектрах комбинационного рассеяния. В остальном, эффект определяется искажением кристаллических колебаний около дефекта. Если оно значительно (только тогда следует ожидать сколько-нибудь заметного проявления спектра первого порядка), то, по всей вероятности, можно ввести в рассмотрение хорошо выраженные псевдолокальные колебания, которые и определяют квазилинейчатую структуру в отсутствие истинных локальных колебаний или дополнительные серии квазилиний к структуре, обусловленной локальными колебаниями. Не следует однако забывать, что псевдолокальное колебание — это волновой пакет, охватывающий в частотной шкале в принципе всю ширину колебательной зоны. Поэтому, даже при хорошо выраженном псевдолокальном колебании, у него имеется более или менее протяженное крыло, которое целесообразно от него отделить и трактовать его проявление в спектре как проявление наряду с псевдолокальным колебанием кристаллических колебаний. Ценой этого упрощения мы получаем хорошую аналогию с локальным колебанием,** наряду с которым в спектрах в принципе всегда проявляются кристалли-

* Природа квазилинии здесь в одном существенном пункте отличается от природы ее в электронно-колебательном спектре. Она складывается здесь из переходов между различными колебательными уровнями только основного электронного состояния и может иметь внутреннюю структуру лишь за счет ангармонизма колебаний в этом электронном состоянии.

** Деление волнового пакета на псевдолокальное колебание и «остаток» кристаллических колебаний, конечно, процедура в значительной степени произвольная, что является еще одним аспектом приближенности понятия псевдолокального колебания и различия между ним и истинным локальным колебанием.

ческие колебания. В рассматриваемом случае комбинационного рассеяния это означает, что наряду с псевдолокальными колебаниями, также как с локальными колебаниями, в спектре может наблюдаться фон рассеяния первого порядка ([78], ср. [1]) от кристаллических колебаний, причем, в отличие от идеального кристалла, не только предельных частот.

Экспериментальный материал по комбинационному рассеянию кристаллами, содержащими дефекты, незначителен [78, 79], но содержит, по видимому, данные, позволяющие судить о колебаниях вокруг ряда дефектов. Особенно интересна работа [80], в которой в спектре комбинационного рассеяния кристалла KCl с примесью лития обнаружена линия, обусловленная, по всей вероятности, этой примесью. Интенсивность этой линии, в отличие от поведения остальных участков спектра комбинационного рассеяния, возрастает с понижением температуры. Используя рассчитанное в работе [81] значение частоты полносимметричного квазимолекулярного колебания центра, где Li^+ заместил K^+ в узле решетки, можно думать, что названная линия соответствует рождению двух квантов псевдолокального колебания.

5. Инфракрасные спектры поглощения

Непосредственное поглощение света колебаниями кристаллов происходит в инфракрасной области. Здесь проявляются колебания, в процессе которых изменяется дипольный момент кристалла, т. е. нечетные колебания. При подходящих условиях могут быть обнаружены пики, соответствующие локальным и псевдолокальным колебаниям, максимумам* и особенностям фононной функции распределения [8, 20, 82–88]. Особенно благоприятны условия для наблюдения в инфракрасных спектрах локальных колебаний над границей фононного спектра, обусловленных внедрением более легких примесей в решетку. В последнее время были обнаружены локальные колебания U -центров H^- и D^- -типа также в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 [85]. В щелочно-галогенидных кристаллах исследовались U -центры, связанные с дейтерием [86, 87]. Теоретические расчеты частот локальных колебаний U -центров [82, 88, 89] дают согласующиеся с экспериментом результаты.

Облучение щелочно-галогенидных кристаллов, содержащих U -центры, ультрафиолетовым светом при низких температурах приводит к возникновению новых инфракрасных полос поглощения со сложной структурой. Они могут быть приписаны локальным колебаниям вокруг центров, образованных ионом H^- в междоузлии и анионной вакансией на различных расстояниях от него [90].

В работе [91] изучался инфракрасный спектр кристалла LiH в зависимости от концентрации примеси дейтерия. Обнаружено локальное колебание в щели между оптическими и акустическими колебаниями.

В нескольких работах исследован инфракрасный спектр алмаза, кремния и германия с различными примесями и дефектами. Однофононный спектр соответствующих идеальных кристаллов запрещен. Поэтому наблюдение его становится возможным, если создать в кристалле дефекты, которые привели бы к снятию запрета и искажению колебаний. Но при этом будут выступать естественно и изменения в фононном спектре, вызываемые дефектами.

В работе [84] был вычислен инфракрасный спектр поглощения крем-

* Как хорошо известно, эти максимумы обусловлены часто не одной ветвью, а комбинацией нескольких ветвей колебаний.

ния с примесями элементов третьей и четвертой групп (бор, фосфор, сурьма, алюминий, мышьяк, висмут). Вызываемые ими заряженные дефекты считались изотопическими, частотная зависимость смещения атома примеси рассчитывалась в дебаевской модели и для получения функции спектральной плотности (которой пропорционален коэффициент поглощения) множилась на рассчитанную ранее функцию плотности фононных состояний. В спектре появляются пики, связанные в основном с пиками * в $f(\omega)$. Легкие примеси (бор) вызывают локальное колебание над границей спектра. Похожий расчет для алмаза проведен в [92]. Экспериментальные исследования, подтверждающие с удовлетворительной точностью эти расчеты, проведены в работах [93, 94].

Интересное исследование было проведено по инфракрасному спектру кремния, облученного быстрыми нейтронами, генерирующими дефекты решетки [95]. Наблюдаемый одно- и двухфононный спектр позволяет в значительной степени восстановить $f(\omega)$, и, что особенно интересно, выявить ван-хововские особенности фононного спектра. Наблюдался также однофононный спектр от дефектов в алмазе, при облучении его нейтронами [96] и электронами [97]. Еще лучше выраженное локальное колебание, чем в случае примеси бора, в кремнии дает примесь кислорода [98]. Последний образует с двумя атомами основания сильную ковалентную связь, так что возникает некая молекула, а локальному колебанию сопоставляется ее внутреннее колебание с изменением длины связи Si—O. Частота этого колебания действительно получается весьма близкой к частоте аналогичного колебания в молекуле SiO₂. Колебательный спектр сплава германия и кремния содержит [99] наряду с пиками, проистекающими от максимумов функций распределения частот чистых Ge и Si, пики, расположенные в области поперечных оптических колебаний кремния и продольных акустических колебаний германия.

Интересным примером локальных колебаний в ионных кристаллах являются внутримолекулярные колебания примесной молекулы. Укажем на работу ([100], см. также [101]), в которой по инфракрасным спектрам были исследованы колебания иона N₃⁻ в ряде щелочно-галогидных кристаллов, замещающего анион в узле решетки (N₃⁻ ориентирован по оси третьего порядка). Теория, развитая в этой работе для расчета сдвигов частот примесной молекулы под действием остального кристалла, дает хорошо согласующиеся с опытом результаты.

В последнее время значительно возрастает число работ, в которых изучаются двухфононные (и более высоких порядков) инфракрасные спектры. Среди прочих отметим работы по алмазу [96, 102], германию [102] и кремнию [95, 102] и ионным кристаллам типа каменной соли [103]. Особенно перспективным представляется этот путь исследования фононных спектров в связи с возможностью применения мощного лазерного излучения, позволяющего без особого труда детектировать многофононные переходы, обладающие малой вероятностью.

Весьма интересным случаем многоквантового колебательного перехода является одновременное с рождением кванта локального колебания рождение или поглощение нескольких фононов кристаллических колебаний. Таковой оказалась природа сателлитов ** по обе стороны по-

* Все примеси дают пик в области поперечных акустических колебаний, смещающийся в сторону низких частот с ростом массы примеси. Интенсивные высокочастотные пики от оптических колебаний имеются только для примесей, достаточно близких по свойствам к Si.

** Небольшая доля этих полос может быть отнесена к влиянию примесей на центральную U-полосу.

досы от локального колебания U -центра в щелочно-галоидных кристаллах^[87]. Детальное изучение температурного поведения спектров позволило установить, что здесь имеет место ангармонический процесс третьего порядка с участием двух фононов.

Ангармонической связью локального колебания с кристаллическими объясняется температурное смещение, изменение полуширины и структуры инфракрасной линии, обусловленной локальным колебанием. Смещение линии и ее ширина определяются в основном процессом четвертого порядка с участием двух локальных и двух кристаллических квантов^[104]. Смещение линии происходит по закону $\sim T^3$ при малых, и $\sim T$ при высоких температурах, ширина же линии растет пропорционально T^7 при низких и $\sim T^2$ при высоких температурах (см. также^[105]). В работе^[106] рассматривался вопрос о времени жизни локального колебания при наличии межатомных сил, включающих ангармонические члены. Локальное в гармоническом приближении колебание смешивается с многофононными состояниями близких энергий. Чем больше ангармонизм, тем шире интервал смешивания, и тем меньше время жизни локального колебания. При этом ангармонизм может оказывать заметно большее влияние на локальное колебание (вследствие конечности смещений ионов в нем), чем на любое кристаллическое нормальное колебание в отдельности. Оценка времени жизни локального колебания^[107] относительно ангармонического процесса третьего порядка с рождением двух фононов привела к величине порядка 100 периодов колебаний. По всей вероятности эта оценка дает результат, заниженный до 10 раз.

6. Эффект Мессбауэра и некоторые другие явления

Многочисленные теоретические исследования по эффекту Мессбауэра указывают на интересные экспериментальные возможности исследования колебаний решетки^[108–111, 8–13, 48], в частности, локальной динамики около примесного γ -активного ядра. Например, расчеты показывают^[7–13], что при тяжелом изотопическом дефекте в спектре фононных переходов в эффекте Мессбауэра должно проявляться псевдолокальное колебание, возникающее при малых частотах. Аналогичную возможность^[16, 20] представляет псевдолокальное колебание, которое должно возникнуть в высокочастотной области, когда легкая примесь еще не способна вызвать локальное колебание (у большинства металлов с кубической структурой имеется пик в $f(\omega)$, близкий к максимальной частоте). Тогда расстояние между квазилиниями в крыле мессбауэровского спектра должно равняться примерно дебаевскому кванту основания. Можно надеяться на реализацию такой ситуации для примеси Fe^{57} в Sn . Однако, ввиду экспериментальных трудностей, по-видимому, прогресс в опытах этого направления пока отсутствует. В работе^[112] для вероятности эффекта Мессбауэра на ядрах Sn^{119} в ванадии обнаружено более быстрое уменьшение с температурой, чем в идеальной решетке с тем же фононным спектром. Это указывает на вероятное наличие псевдолокального колебания в низкочастотной области фононного спектра.

Обсужденные выше проблемы имеют первостепенное значение и для спектров рассеяния нейтронов кристаллами и диэлектрических потерь. Но в исследование колебаний кристаллов с дефектами эти методики внесли пока незначительный вклад. Весьма близкой к рассмотренным является и проблема парамагнитного резонанса, в спектре которого

должен также присутствовать аналог линии Мессбауэра^[113]. В теории спин-решеточной релаксации учет локальных колебаний оказался также существенным^[114, 115].

Следует отметить, что начинается также изучение влияния локальных и псевдолокальных колебаний на теплоемкость твердых тел^[116], а также теплопроводность^[15, 17, 117]. Например, объяснение получили аномалии в низкотемпературной теплопроводности KCl, содержащего U-центры^[15], KCl с примесью ионов Na^+ либо J^- ^[118] и примесными молекулами NO_2^- ^[119]. Здесь имеет место не чистое рассеяние фононов релеевского типа, а добавляется время релаксации резонансного характера от неупругого рассеяния фононов на локальных и псевдолокальных колебаниях. При этом, в случае псевдолокальных колебаний, может иметь место процесс второго порядка, дающий независимое от температуры время релаксации. Процессы более высоких порядков уже дают такую зависимость. В данной проблеме основную роль играют псевдолокальные колебания акустической области.

Мы не имеем здесь возможности остановиться на многочисленных новых работах по теории локальных колебаний,* кроме вышецитированных см., например, ^[4, 120–127]. Отметим лишь, что в основном ведется уже рассмотрение более или менее реалистичных моделей трехмерных кристаллов. Интересно, что в этих задачах начинает использоваться методика и соображения симметрии, весьма похожие на использованные для расчета колебаний вокруг дефектов ранее в квазимолекулярной модели теории центра люминесценции^[45–48].

Большой интерес представляют начинающиеся работы по расчетам колебаний около линейных и поверхностных дефектов кристаллов^[128–130]. Этот вопрос должен иметь большое значение для теории металлов, в определении механических свойств которых первостепенную роль играют дислокации, а следовательно и вызываемые ими изменения в колебаниях кристалла.

В последнее время были рассмотрены влияния различных более или менее значительных факторов на электронно-колебательные спектры^[131]. В основном они связаны с эффектом Яна-Теллера, невыполнимостью приближения Кондона и неадиабатичностью. Вызываемые ими довольно тонкие спектральные эффекты должны быть, по-видимому, наиболее легко наблюдаемы в квазилинейчатых спектрах, и не только кристаллов с дефектами. Можно показать^[132], что для электронных состояний малых радиусов (узкие зоны) идеальных кристаллов, таких как, например, поляронов и экситонов малого радиуса, «внутримолекулярных» — и т. д. при рассмотрении их взаимодействия с колебаниями решетки применима квазимолекулярная модель**. Поэтому у таких центров следует ожидать спектральные свойства, весьма сходные с наблюдающимися у примесных центров. В частности, для них должен иметь место эффект Яна-Теллера^[132]. Помимо электронного расщепления и расщепления частот вырожденных колебаний в вырожденных электронных состояниях, вследствие электрон-фононного взаимодействия^[133], в качестве тонкого явления, связанного с эффектом Яна-Теллера, отметим ожидаемое проявление неадиабатического расщепления колебательных уровней ориентационно-вырожденных низкосимметричных конфигураций ядер, которое должно иметь следствием расщепление 0—0 линии в спектре. Для линий 0—1, 0—2 и т. д. будет повторяться ана-

* В [1] содержится библиография более ранних работ в этой области, в частности, основополагающих работ И. М. Лифшица.

*** Для этих центров сначала следует рассмотреть взаимодействие электронного состояния одной ячейки с колебаниями и лишь затем учесть трансляционное взаимодействие различных ячеек.

логичная структура, но со все возрастающей величиной расщепления [132]. Отметим также исследование по возможному проявлению внутренней структуры квазилиний, расщепляющихся в результате слабого электрон-фононного взаимодействия [134].

7. Заключительные замечания

В заключение мы остановимся на некоторых проблемах, являющихся, по нашему мнению, в настоящее время актуальными.

Принципиальный интерес представляет дальнейшая разработка теории чистоэлектронной линии и проведение точных экспериментов с целью выяснения, насколько узкими они могут быть и насколько далеко простирается аналогия между линией Мессбауэра и чистоэлектронной линией. Наряду с чистоэлектронной линией и линией Мессбауэра необходимо экспериментальное исследование других особенностей (в колебательном фоне) электронно-колебательных и мессбауэровских спектров. Необходимо продолжать развивать теорию ширины квазилиний в связи с изучением проблемы колебательной релаксации. Ценным методом изучения локальной динамики кристаллов может служить эффект Шпольского. Поэтому необходимо развить теорию для колебаний примесных молекул в кристалле, чтобы из сравнения свойств свободной и примесной молекулы получить информацию о характере сил взаимодействия в кристалле и т. д. По-прежнему актуальным остается изучение характера проявления колебаний решетки в различных физических процессах, причем особый интерес представляет изучение различных температурных зависимостей.

Необходимо развернуть экспериментальные работы по изучению колебаний кристаллов при помощи эффекта Мессбауэра, в особенности в системах, обладающих богатым колебательным спектром с узкими колебательными уровнями (например, системы Шпольского). В теории колебаний кристаллов с дефектами необходимо изучение локальной динамики в области линейных и поверхностных дефектов и продолжение развития теории для реальных трехмерных кристаллов. Практически важной задачей является детальная интерпретация экспериментального материала (как существующего, так и нового) на основе развитой теории.

Для того, чтобы в полной мере использовать данные по электронно-колебательным спектрам для нахождения характеристик локальной динамики в центрах малого радиуса, необходимо уточнить смысл и разработать методы определения функций стоксовых потерь с учетом изменения упругих постоянных в электронном переходе.

Проблема колебательной структуры в спектрах различных процессов твердых тел и связанные вопросы динамики решетки остаются в настоящее время одними из важнейших в теории примесных кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кристофель Н. Н., Ребане К. К., Физика щелочно-галонидных кристаллов, Рига, 1962, стр. 32.
2. McCombie C., Matthew J., Murray A., J. Appl. Phys., 33, Suppl. No. 1, 359 (1962).
3. Kago A., J. Chem. Phys., 31, 1489 (1959); 33, 7 (1960).
4. Grimhansl J., J. Appl. Phys., 33, Suppl. No. 1, 307 (1962).
5. Кристофель Н. Н., ФТТ, 4, 52 (1962).
6. Завт Г. С., ФТТ, 5, 1946 (1963).

7. Завт Г. С., Труды ИФА АН ЭССР, № 27 (1964).
8. Dawber P., Elliott R., Proc. Roy. Soc., A 273, 222 (1963).
9. Brout R., Vissler W., Phys. Rev. Lett., 9, 54 (1962).
10. Vissler W., Phys. Rev., 129, 28 (1963).
11. Lehman G., Phys. Rev. Lett., 9, 344 (1962).
12. Lehman G., De Wames R., Phys. Rev., 131, 1008 (1963).
13. Каган Ю., Иосилевский Я. А., ЖЭТФ, 42, 259 (1962); 44, 284 (1963).
14. Каган Ю., Иосилевский Я. А., ЖЭТФ, 44, 1375 (1963).
15. Klein M., Phys. Rev., 131, 1500 (1963).
16. Takeno S., Progr. Theor. Phys., 29, 191 (1963).
17. Krumhansl J., Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963.
18. McCombie C., Matthew J., Slater J., Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963.
19. Кристофель Н. Н., Завт Г. С., Опт. и спектр., 16, 266 (1963).
20. Kristoffel N., Zavt G., Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963.
21. Wolff R., Phys. Rev., 124, 1030 (1961).
22. Фок В. А., Крылов Н. С., ЖЭТФ, 17, 93 (1947).
23. Пурга А. П., Труды ИФА АН ЭССР, № 27 (1964).
24. Takeno S., Progr. Theor. Phys., Suppl. No. 23, 185 (1963).
25. Подгоречный М. И., Хрусталева О. А., УФН, 81, 217 (1963).
26. Александров Е. Б., Опт. и спектр., 14, 436 (1963).
27. Презм Р. А., Пурга А. П., Ребане К. К., Трифонов Е. Д., Хижняков В. В., Матер. XV Совещания по спектроскопии, Минск, 1963.
28. Ребане К. К., Трифонов Е. Д., Хижняков В. В., Доклад на XI Международном коллоквиуме по спектроскопии, Белград, 1963.
29. Свиридов Д. Т., Опт. и спектр., 13, 532 (1962).
30. Перлин Ю. Е., УФН, 80, 553 (1963).
31. Ребане К. К., Сильд О. И., Техвер И. Ю., Труды ИФА АН ЭССР, № 27 (1964).
32. Пекар С. И., УФН, 50, 197 (1953).
33. Кривоглаз М. А., Пекар С. И., Труды ИФ АН Укр. ССР, в. 4, 37 (1953).
34. Трифонов Е. Д., ДАН СССР, 147, 826 (1962).
35. Ребане К. К., Хижняков В. В., Опт. и спектр., 14, 362 (1963); 14, 491 (1963).
36. Хижняков В. В., Труды ИФА АН ЭССР, № 19, 143 (1962).
37. Ребане К. К., Хижняков В. В., Труды ИФА АН ЭССР, № 20, 153 (1963).
38. Norfield J., Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys., Exeter, p. 75, 1963.
39. Silsbee R., Phys. Rev., 128, 1726 (1962).
40. Ребане К. К., Техвер И. Ю., Хижняков В. В., Труды ИФА АН ЭССР, № 27 (1964).
41. Гросс Е. Ф., Разбирин Б. С., Пермогоров С. А., ДАН СССР, 147, 338 (1962); 154, 1306 (1964).
42. Кукушкин Л. С., ФТТ, 5, 2170 (1963).
43. Авармаа Р. А., Ребане К. К., Хижняков В. В., Труды ИФА АН ЭССР (в печати).
44. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
45. Кристофель Н. Н., Труды ИФА АН ЭССР, № 7, 85 (1958); № 10, 3 (1959); № 11, 180 (1960); Опт. и спектр., 9, 615 (1960); Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 533 (1961).
46. Абаренков И. В., Кристофель Н. Н., Петрашень М. И., Опт. и спектр., 10, 487 (1961).
47. Kristoffel N., Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore II, S. 5, AV Berlin, 1962*.
48. Кристофель Н. Н., Ребане К. К., Cs. Cas. Fys., 13, 241 (1963)*.
49. Сильд О. И., Опт. и спектр., 15, 478 (1963).
50. Лущик Ч. Б., Лущик Н. Е., Шварц К. К., Труды ИФА АН ЭССР, № 8, 3 (1958).
51. Кристофель Н. Н., Ребане К. К., Сильд О. И., Хижняков В. В., Опт. и спектр., 15, 569 (1963).
52. Обреимов И. В., ЖРФХО, 59, 548 (1927).
53. Obreimov I. V., Shabalas C. G., Journ. Phys. USSR, 7, 168 (1943).
54. Яценко А. Ф., Кулюпин Ю. А., Матер. XV Совещания по спектроскопии, Минск, 1963.
55. Каплянский А. А., Феофилов П. П., Опт. и спектр., 16, 264 (1963).
56. Шпольский Э. В., УФН, 71, 215 (1960); 77, 32 (1962); 80, 255 (1963).

* Содержит список литературы относительно других работ в этой области.

57. Wood D., Kaiser W., Phys. Rev., **126**, 2079 (1962).
58. Каплянский А. А., Феофилов П. П., Опт. и спектр., **13**, 235 (1962).
59. Kiss Z., Phys. Rev., **127**, 718 (1962).
60. Феофилов П. П., Изв. АН СССР, сер. физ., **26**, 435 (1962).
61. Каплянский А. А., Медведев В. Н., Феофилов П. П., Опт. и спектр., **14**, 664 (1963).
62. Гросс Е. Ф., Недзвецкий Д. С., ДАН СССР, **196**, 1017 (1962).
63. Fitchen D., Silsbee R., Fulton T., Wolff E., Phys. Rev. Lett., **11**, 275 (1963).
64. Delbecq C., Pringsheim P., J. Chem. Phys., **21**, 794 (1953).
65. Каплянский А. А., Опт. и спектр., **6**, 424 (1959).
66. Феофилов П. П., Опт. и спектр., **6**, 426 (1959).
67. Ewles J., Proc. Roy. Soc., **A 167**, 34 (1938).
68. Лушик Ч. Б., Лушик Н. Е., Мууга И. А., Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 22 (1963).
69. Kaiser W., Spitzer W., Kaiser R., Howarth L., Phys. Rev., **127**, 1950 (1962).
70. Ganesan S., Srinivasan R., Can. J. Phys., **40**, 74, 91 (1962).
71. Кюри Д., Люминесценция кристаллов, ИИЛ, Москва, 1961.
72. van Hove L., Phys. Rev., **89**, 1189 (1953).
73. Трифонов Е. Д., ФТТ, **6**, 462 (1964).
74. Преэм Р. А., Ребане К. К., Хижняков В. В., Труды ИФА АН ЭССР, № 20, 157 (1963). Преэм Р. А., Труды ИФА АН ЭССР, № 25 (1964).
75. Лубченко А. Ф., Павлик Б. М., ФТТ, **5**, 1714 (1963).
76. Кристофель Н. Н., Труды ИФА АН ЭССР, № 18, 149 (1962).
77. Ребане К. К., Техвер И. Ю., Труды ИФА АН ЭССР, подготовлено к печати.
78. Гросс Е. Ф., Павинский П. П., Стеханов А. И., УФН, **43**, 536 (1951).
79. Стеханов А. И., Физика щелочно-галогидных кристаллов, Рига, 1962, стр. 83.
80. Стеханов А. И., Элиашберг М. Б., ФТТ, **5**, 2985 (1963).
81. Годкалнс А. К., Труды ИФА АН ЭССР, № 20, 148 (1963).
82. Wallis R., Maradudin A., Progr. Theor. Phys., **24**, 1055 (1960).
83. Szigeti B., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 225 (1963).
84. Dawber P., Elliott R., Proc. Phys. Soc., **81**, 453 (1963).
85. Elliott R., Hayes W., Jones G., Sennett C., Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963.
86. Mitsuishi A., Yoshinaga H., Progr. Theor. Phys., Suppl. No. 23, 241 (1962).
87. Fritz B., Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963.
88. Завт Г. С., ФТТ, **5**, 1086 (1963).
89. Завт Г. С., Кристофель Н. Н., Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 3 (1963).
90. Fritz B., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 375 (1962).
91. Montgomery D., Hardy J., Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963.
92. Elliott R., Dawber P., Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963.
93. Smith S., Angress J., Phys. Letters, **6**, 131 (1963).
94. Angress J., Smith S., Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963.
95. Balkanski M., Nazarewicz W., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 573 (1962).
96. Smith S., Hardy J., Phil. Mag., **5**, 1311 (1960).
97. Smith S., Disc. Farad. Soc., **31**, 254 (1961).
98. Kaiser W., Keck P., Lange C., Phys. Rev., **101**, 1264 (1956).
99. Braunstein R., Phys. Rev., **130**, 879 (1963).
100. Bryant J., Turrell G., J. Chem. Phys., **37**, 1069 (1962).
101. Wagner M., Phys. Rev., **131**, 2520 (1963).
102. Bilz H., Geick R., Renk K., Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963.
103. Smart C., Wilkinson G., Karo A., Hardy J., Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963.
104. Elliott R., Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963.
105. Hanamura E., Inui T., J. Phys. Soc. Japan, **18**, 690 (1963).
106. Вишер В., Всесоюз. конф. по теории твердого тела, Москва, 1963, стр. 112.
107. Klemens P., Phys. Rev., **122**, 443 (1961).
108. Малеев С. В., ЖЭТФ, **39**, 891 (1961).
109. Maradudin A., Flinn P., Phys. Rev., **126**, 2059 (1962).
110. Dinhover C., Phys. Rev., **131**, 535 (1963).
111. Хижняков В. В., Труды ИФА АН ЭССР, № 19, 143 (1962); № 20, 67 (1963).
112. Брюханов В. А., Делягин Н. Н., Каган Ю., ЖЭТФ, **45**, 1372 (1963).
113. Володичева М. И., Трифонов Е. Д., ФТТ, **5**, 3333 (1963).
114. Ройцин А. Б., ФТТ, **3**, 2879 (1961).
115. Klemens P., Phys. Rev., **125**, 1795 (1962).

116. Каган Ю., Иосилевский Я. А., ЖЭТФ, 45, 819 (1963).
117. Wagner M., Phys. Rev., 131, 1443 (1963).
118. Walker C., Pohl R., Phys. Rev., 131, 1433 (1963).
119. Pohl R., Phys. Rev. Lett., 8, 481 (1962).
120. Maradudin A., Montroll E., Weiss G., Solid State Phys., Suppl. No. 3, (1963).
121. Maradudin A., 1962 Brandeis Lectures, 2, 107, W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam, 1963.
122. Lengeler B., Ludwig W., Zs. Phys., 171, 273 (1963).
123. Litzman O., Klavna F., Phys. status sol., 2, 42 (1962).
124. Nardelli G., Tettamanzi N., Phys. Rev., 126, 1283 (1962).
125. Takeno S., Progr. Theor. Phys., Suppl. No. 23, 94 (1963).
126. Asahi T., Progr. Theor. Phys., Suppl. No. 23, 59 (1963).
127. Takeno S., Hori J., Progr. Theor. Phys., Suppl. No. 23, 177 (1963).
128. Lengeler B., Ludwig W., Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963.
129. Asahi T., Hori J., Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963.
130. Марадудин А. А., Всесоюзная конф. по теории твердого тела, Москва, 1963, стр. 115.
131. Кристофель Н. Н., Завт Г. С., ФТТ, 5, 1279 (1963).
132. Кристофель Н. Н., ФТТ (в печати).
133. Кристофель Н. Н., Труды ИФА АН ЭССР, № 21, 3 (1962).
134. Кристофель Н. Н., Труды ИФА АН ЭССР, № 26 (1964).

Поступила в редакцию

12. III 1964

DEFEKTSE KRISTALLVÖRE DÜNAAMIKA JA KRISTALLIDE KVASIJOONSPEKTRID

K. K. Rebane,

ENSV TA korrespondentliige

N. Kristoffel, J. Trifonov, V. Hižnjakov

Resümee

Autorite ja nende kaastöötajate uurimistulemuste ning viimasel ajal ilmunud kirjanduse alusel antakse ülevaade küsimusest, mis kuulub tahke keha füüsika aktuaalsete probleemide valdkonda.

Saabus toimetusse

12. III 1964

IMPERFECT LATTICE DYNAMICS AND QUASILINEAR VIBRONIC SPECTRA OF CRYSTALS

K. K. Rebane,

Corresponding Member of the Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.

N. Kristoffel, Y. Trifonov, V. Khizhnyakov

Summary

On the basis of the results obtained by the authors and their collaborators, and with reference to recent data published, a review of the subject is presented, which belongs to the most topical problems of the physics of solid bodies.

Received

March 12th, 1964