

УДК 535.34

© 1990

ЭЛЕКТРОН-КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ${}^4T_1({}^4F)$ ТЕРМА Co^{2+} В CdTe

И. Н. Юрийчук, С. В. Мельничук, Ю. П. Гнатенко, П. Н. Букицкий

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование спектра внутрицентрового поглощения, обусловленного переходом ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ в $\text{CdTe} : \text{Co}^{2+}$. Численной диагонализацией матрицы гамильтониана, учитывающего сравнимые по величине электрон-колебательное и спин-орбитальное взаимодействия, найден вибранный спектр системы с электронным 4T -термом. Эффективные колебательные частоты определялись с помощью фононного спектра кристалла CdTe . Исследованием моментов экспериментальной полосы поглощения установлено, что Γ_3 колебания играют преобладающую роль в формировании спектра данного внутрицентрового перехода. Теоретически рассчитанный вибранный спектр в случае взаимодействия с колебательной модой Γ_3 симметрии с энергией $\hbar\omega_{\Gamma_3} = 38 \text{ см}^{-1}$ хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Оптические спектры поглощения примесного Co^{2+} в соединениях A_2B_6 исследовались в ряде работ [1-4]. Изучение спектра поглощения $\text{CdTe} : \text{Co}^{2+}$ до сих пор проводилось в рамках теории кристаллического поля [5]. Однако последовательная интерпретация экспериментальных результатов требует учета электрон-колебательного взаимодействия (ЭКВ) [6]. Величина и характер указанного взаимодействия оказывают существенное влияние на форму, структуру и частотное положение линий внутрицентровых переходов. Это делает интерпретацию спектра поглощения нетривиальной задачей, требующей своего решения в каждом конкретном случае.

В данной работе проведено теоретическое и экспериментальное исследование спектра внутрицентрового поглощения, обусловленного переходом ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ в $\text{CdTe} : \text{Co}^{2+}$. Большая величина постоянной спин-орбитального взаимодействия (СОВ) для иона Co^{2+} ($\lambda_0 = 178 \text{ см}^{-1}$), а также форма полосы поглощения [4] позволяют предположить, что ЭКВ сравнимо по величине с СОВ и наблюдается случай промежуточной вибранный связи.

Для последовательной интерпретации указанного спектра поглощения в первую очередь решается модельная задача определения вибранный спектра системы для случая сравнимых по величине СОВ и ЭКВ, далее определяются необходимые константы и проводится сравнение результатов расчета с экспериментальными данными.

Гамильтониан системы с учетом СОВ и ЭКВ для 4T_1 -терма имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{vib}} + \mathcal{H}_{\text{so}} + \mathcal{H}_{\text{JT}}, \quad (1)$$

где \mathcal{H}_{vib} — гамильтониан гармонических колебаний ядер [6]

$$\mathcal{H}_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{\Gamma} (P_{\Gamma}^2 + \omega_{\Gamma}^2 Q_{\Gamma}^2) \hat{C}_{A_1}, \quad (2)$$

Q_{Γ} — симметризованные координаты, преобразующиеся по строчке Γ неприводимого представления Γ ; P_{Γ} — сопряженные им импульсы; ω_{Γ} — частоты колебаний; C_{A_1} — единичная матрица. Гамильтониан ЭКВ в случае линейной вибранный связи

$$\mathcal{H}_{\text{JT}} = \sum_{\Gamma} V_{\Gamma} Q_{\Gamma} \hat{C}_{\Gamma}, \quad (3)$$

V_{Γ} — константа линейного ЭКВ; $\hat{C}_{\Gamma\gamma}$ — матрицы, составленные из соответствующих коэффициентов Клебша—Гордана. В случае T -терма активными в эффекте Яна—Теллера являются Γ_3 и Γ_5 колебания. Эффективный гамильтониан СОВ имеет вид [7]

$$\mathcal{H}_{so} = \xi (\mathbf{L}\mathbf{S}) + \mu (\mathbf{L}\mathbf{S})^2 + \rho (L_x^2 S_x^2 + L_y^2 S_y^2 + L_z^2 S_z^2), \quad (4)$$

где \mathbf{L} — оператор орбитального псевдospина ($\mathbf{L}=1$); \mathbf{S} — оператор спинового момента; ξ , μ , ρ выражаются через константу СОВ λ и параметр кристаллического поля Dq [7]

$$\xi = -\frac{3}{2}\lambda, \quad \mu = -\frac{15}{32}\frac{\lambda^2}{Dq}, \quad \rho = \frac{15}{16}\frac{\lambda^2}{Dq}. \quad (5)$$

Определение собственных значений гамильтониана (4) в случае, когда ЭКВ и СОВ — величины одного порядка, можно провести только численно. Для этого представим гамильтониан (4) в базисе слабой связи, в котором в качестве волновых функций нулевого приближения выберем собственные функции гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{vib}} + \mathcal{H}_{so}$. В случае 4T_1 базис представляет собой произведение 12 электронных волновых функций и собственных функций гармонического осциллятора.

В данном базисе (4) представляет собой матрицу, вообще говоря, бесконечного порядка. Для случая слабой и промежуточной вибронной связи можно ограничиться конечным числом колебательных состояний [6]. Однако и в этом случае для достижения необходимой точности результатов размерность матрицы для ${}^4T_1 - (\Gamma_3 + \Gamma_5)$ задачи остается чрезвычайно большой (порядка нескольких тысяч).

Для определения собственных значений больших матриц известно несколько методов [8]. В данной работе использован метод Ланцоша, который учитывает сильную разреженность матриц ян-теллеровских задач. Матрица полного гамильтониана строилась автоматически с использованием матричных элементов гамильтонианов (2)—(4). В рабочей памяти ЭВМ хранились только отличные от нуля матричные элементы. На рис. 1 в качестве примера представлены результаты расчета модельного вибронного спектра в случае ${}^4T_1 - \Gamma_3$ задачи для различной величины константы ЭКВ, которая представлена в безразмерном виде $k_{\Gamma_3} = V_{\Gamma_3} / (2\hbar\omega_{\Gamma_3}^2)^{1/2}$. Вычисления проведены для случая $\lambda = 95 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{\Gamma_3} = 38 \text{ см}^{-1}$ с учетом $n=20$ колебательных состояний, что вполне достаточно для сходимости результатов. Дальнейшее увеличение n приводит к изменению положения вибронных уровней на $1-3 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность поглощения при переходе на данный вибронный уровень определялась по величине электронного вклада в вибронную волновую функцию данного уровня. Как видно из рис. 1, с ростом ЭКВ наблюдается характерная перекачка интенсивности с электронным компонентом 4T_1 -терма на вибронные уровни.

Для расчета реального вибронного спектра 4T_1 -терма Co^{2+} в CdTe необходимо знать соответствующие константы ЭКВ, СОВ, параметр кристаллического поля Dq и частоты колебаний. В случае примеси в кристалле эффект Яна—Теллера является многомодовым. Вследствие сильной локализации оболочка $3d$ -электроны взаимодействуют в основном с колебаниями атомов ближайшего окружения, которые в силу упругого взаимодействия связаны с нормальными колебаниями всего кристалла.

Для расчета колебательного спектра CdTe использовалась усовершенствованная модель жестких ионов RIM-11 [9]. Анализ фононной плотности состояний позволяет выделить в ней зоны, отвечающие продольным и поперечным акустическим и оптическим фононам. В большинстве случаев ЭКВ примесного иона является преобладающим с одной или двумя фононными ветвями. Для T -терма, взаимодействующего с Γ_3 колебаниями, энергия Яна—Теллера имеет вид [10]

$$E_{JT}(\Gamma_3) = \frac{V_{\Gamma_3}^2}{2} \sum_{kj} \frac{|a_{\Gamma_3\Gamma}(kj)|^2}{\omega_j^2(k)}, \quad (6)$$

где $\omega_j(\mathbf{k})$ — собственные частоты колебаний идеального кристалла; $a_{\Gamma\gamma}(\mathbf{k}j)$ — коэффициенты ван Флека, которые для $\sqrt{2}$ решетки цинковой обманки определяются численно с использованием собственных векторов динамической матрицы. Анализ (6) показывает, что вклад в полную энергию Яна—Теллера от поперечных акустических колебаний является преобладающим и составляет 92%. Выражение для ян-теллеровской энергии для каждой ветви колебаний можно привести к виду, аналогичному кластерному подходу $E_{JT}^j = V_{\Gamma_3}^2 / 2\omega_{j,ef}^2$, если ввести эффективные колебательные частоты

$$\frac{1}{\omega_{j,ef}^2} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{|a_{\Gamma\gamma}(\mathbf{k}j)|^2}{\omega_j^2(\mathbf{k})}. \quad (7)$$

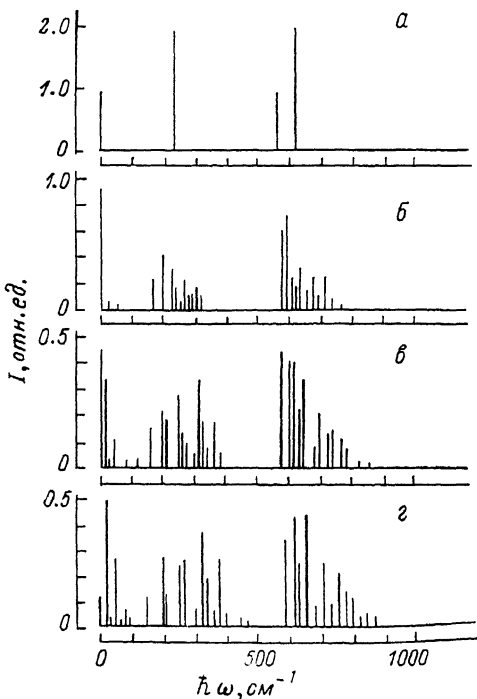


Рис. 1. Вибронный спектр ${}^4T_1 - \Gamma_3$ задачи для $k_{\Gamma_3} = 0$ (а), 2.0 (б), 2.8 (в), 3.0 (г). $\omega_{\Gamma_3} = 38 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = 95 \text{ см}^{-1}$, $Dq = 298 \text{ см}^{-1}$.

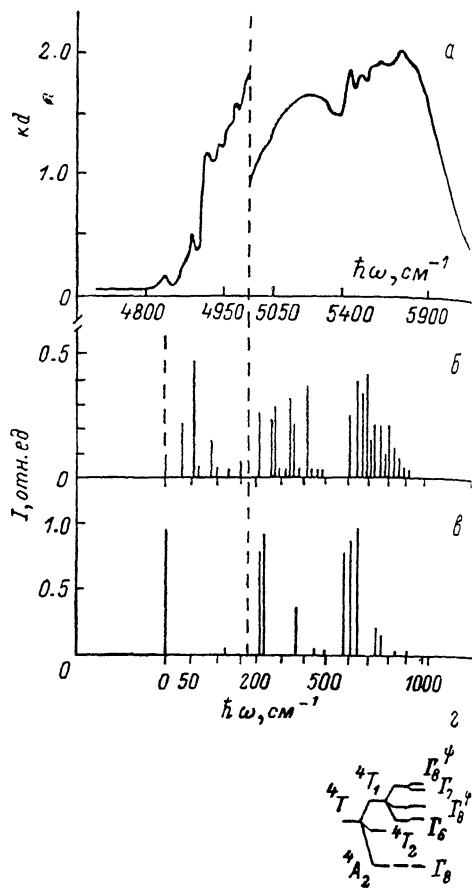


Рис. 2. Спектр внутривыделенного поглощения Co^{2+} в CdTe (переход ${}^4A_2 ({}^4F) - {}^4T_1 ({}^4F)$).

а — эксперимент; б — расчет для $k_{\Gamma_3} = 3.20$, $k_{\Gamma_5} = 0$, $k_{\Gamma_1} = 0$; в — $k_{\Gamma_3} = 0$, $k_{\Gamma_5} = 0.92$, $k_{\Gamma_1} = 0$; г — схема энергетических уровней. Свободный ион КП. ЛЛС.

Вычисленная эффективная частота для интересующего нас взаимодействия с поперечными акустическими колебаниями равна $\hbar\omega_{\Gamma_3} = 38 \text{ см}^{-1}$. Аналогичные расчеты для других типов колебаний дают $\hbar\omega_{\Gamma_5} = 142$, $\hbar\omega_{\Gamma_1} = 103 \text{ см}^{-1}$.

Константы вибронной связи с Γ_1 , Γ_3 , Γ_5 колебаниями определялись с помощью моментов экспериментальной полосы поглощения. Экспериментальные исследования кристаллов $\text{CdTe} : \text{Co}$ с различными концентрациями Co^{2+} ($N_{\text{Co}} = 5 \cdot 10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$), выращенных методом Бриджмена, проводились при температуре $T = 1.8 \div 4.5 \text{ К}$. Заданная температура поддерживалась универсальной терморегулирующей криостатной системой УТРЕИС с точностью $T = \pm 0.05 \text{ К}$. Спектры поглощения измерялись с помощью спектрометра СДЛ-1, спектральная ширина щели монохроматора которого не превышала 1 см^{-1} .

На рис. 2, а представлен соответствующий оптическому переходу ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4F)$ спектр внутрицентрового поглощения иона Co^{2+} в кристалле CdTe .

Центрированный момент n -го порядка спектрального распределения $F(\Omega)$

$$\langle \Omega^n \rangle = \langle \Omega^0 \rangle^{-1} \int F(\Omega) (\Omega - \langle \Omega \rangle)^n d\Omega, \quad \langle \Omega^0 \rangle = \int F(\Omega) d\Omega \quad (8)$$

в рамках матричного формализма метода моментов [11] в случае перехода с орбитального синглета ${}^{2S+1}A$ на триплет ${}^{2S+1}T$ выражается соотношением

$$\langle \Omega_\eta^n \rangle = \langle \Omega_\eta^0 \rangle^{-1} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \langle \hat{d}_\eta^\dagger (\hat{W} - \Delta \Omega_\eta \hat{C}_{A_1})^{n-k} \hat{c}_k \hat{d}_\eta \rangle_S, \quad (9)$$

$\binom{n}{k}$ — биномиальные коэффициенты; $\langle \Omega_\eta^0 \rangle = \hat{d}_\eta^\dagger \hat{d}_\eta$; \hat{d}_η — оператор дипольного момента; η — индекс поляризации света; \hat{W} — возмущение к вибронному гамильтониану; $\langle \dots \rangle_S$ означает суммирование по спиновым состояниям; \hat{c}_k — элементарные моменты, которые в случае линейного ЭКВ имеют вид

$$\hat{c}_0 = \hat{C}_{A_1}, \quad \hat{c}_1 = 0, \quad \hat{c}_2 = \sum_{\Gamma} \frac{V_{\Gamma}}{2\hbar} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{j}} \frac{|a_{\Gamma\Gamma}(\mathbf{k}\mathbf{j})|^2}{\omega_{\mathbf{j}}(\mathbf{k})} \text{cth} \left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{j}}(\mathbf{k})}{2k_{\text{B}}T} \right) \sum_{\gamma} \hat{C}_{\Gamma\gamma} \hat{C}_{\Gamma\gamma}. \quad (10)$$

Выражения для \hat{c}_3 и \hat{c}_4 приведены в [11]. Суммирование по Γ в (10) ведется по всем типам колебаний. Подставляя \hat{c}_k ($k=0, 1, 2, 3, 4$) в (9) и учитывая, что в нашем случае $\hat{W} = \mathcal{H}_{\text{vib}}^0/\hbar$, получаем выражение моментов $\langle \Omega^2 \rangle$, $\langle \Omega^3 \rangle$, $\langle \Omega^4 \rangle$ через константы V_{Γ} и λ . Используя безразмерные параметры $k_{\Gamma} = V_{\Gamma}/(2\hbar\omega_{\Gamma}^3)^{1/2}$, $l = \lambda/\hbar\omega_{\Gamma}$, где ω_{Γ} — определенные выше эффективные колебательные частоты, получаем

$$\langle \Omega^2 \rangle = \sum_{\Gamma} \alpha_{\Gamma} k_{\Gamma}^2 \omega_{\Gamma}^3 + \frac{45}{8} l^2 \omega_{\Gamma_s}^2,$$

$$\langle \Omega^3 \rangle = \sum_{\Gamma} k_{\Gamma}^2 \omega_{\Gamma}^3 - \frac{135}{32} l^2 \omega_{\Gamma_s}^3,$$

$$\begin{aligned} \langle \Omega^4 \rangle = & 3 \left(\sum_{\Gamma} \alpha_{\Gamma} k_{\Gamma}^2 \omega_{\Gamma}^3 \right)^2 + \sum_{\Gamma} \beta_{\Gamma} k_{\Gamma}^2 \omega_{\Gamma}^3 - \frac{135}{8} \alpha_{\Gamma_s} k_{\Gamma_s}^2 l^2 \omega_{\Gamma_s}^5 - \frac{135}{8} \alpha_{\Gamma_s} k_{\Gamma_s}^2 l^2 \omega_{\Gamma_s}^2 \omega_{\Gamma_s}^3 - \\ & - 3\alpha_{\Gamma_s} \alpha_{\Gamma_s} k_{\Gamma_s}^2 k_{\Gamma_s}^2 \omega_{\Gamma_s}^2 \omega_{\Gamma_s}^3 - \frac{1}{2} \alpha_{\Gamma_s}^2 k_{\Gamma_s}^4 \omega_{\Gamma_s}^6 + \frac{135}{4} \left(\sum_{\Gamma} \alpha_{\Gamma} k_{\Gamma}^2 \omega_{\Gamma}^3 \right) l^2 \omega_{\Gamma_s}^2 + \frac{6075}{128} l^4 \omega_{\Gamma_s}^4. \quad (11) \end{aligned}$$

Здесь

$$\alpha_{\Gamma} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{j}} \frac{|a_{\Gamma\Gamma}(\mathbf{k}\mathbf{j})|^2}{\omega_{\mathbf{j}}(\mathbf{k})} \text{cth} \left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{j}}(\mathbf{k})}{2k_{\text{B}}T} \right),$$

$$\beta_{\Gamma} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{j}} \omega_{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) |a_{\Gamma\Gamma}(\mathbf{k}\mathbf{j})|^2 \text{cth} \left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{j}}(\mathbf{k})}{2k_{\text{B}}T} \right). \quad (12)$$

Система (11) с определенными из экспериментальной полосы поглощения моментами (рис. 2, а и формула (8)) представляет собой систему трех нелинейных уравнений с неизвестными k_{Γ_1} , k_{Γ_s} , k_{Γ_5} и l . Фиксируя l , систему уравнений (11) можно решить аналитически. Величина константы СОВ при внесении иона в кристалл может заметно изменяться. Например, учет ковалентности связей в рамках теории кристаллического поля приводит к уменьшению СОВ [12]. В работе λ определялась из экспериментальной полосы поглощения для перехода ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4F)$.

Как следует из рис. 1, в вибронном спектре независимо от величины ЭКВ можно выделить группы уровней, лежащих в областях энергий, которые отвечают переходам на спин-орбитальные компоненты Γ_6 , Γ_8^{ψ} , Γ_7 , Γ_8^{ψ}

терма 4T_1 , рассчитанные без учета ЭКВ. Можно предположить, что поглощение в области $600-900 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, а) происходит на вибронные уровни, полученные смешиванием колебательных состояний с Γ_7 , Γ_8^{ψ} . Отметим, что положение уровня Γ_7 слабо зависит от величины ЭКВ и определяется в основном параметром СОВ. Это позволяет по пику полосы поглощения при 617 см^{-1} определить константу СОВ λ . Расчет дает $\lambda = 95 \text{ см}^{-1}$ ($l = 2.50$), что меньше, чем для свободного иона ($\lambda_0 = 178 \text{ см}^{-1}$). Параметр кристаллического поля Dq определен при исследовании переходов ${}^4A_2 \rightarrow ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4F)$, ${}^4T_2 ({}^4F)$ и равен 298 см^{-1} .

Для корректного вычисления моментов экспериментальной кривой поглощения необходимо выделить фоновое поглощение. В результате расчета находим: $\langle \Omega^2 \rangle = 9.97 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, $\langle \Omega^3 \rangle = 1.58 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$, $\langle \Omega^4 \rangle = 2.14 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-4}$. Подставляя найденные моменты и константу l в систему (11), находим значения вибронных констант: $k_{\Gamma_1} = 1.37$, $k_{\Gamma_3} = 3.20$, $k_{\Gamma_5} = 0.92$. Константы вибронной связи сравнимы по величине, но k_{Γ_3} в несколько раз превышает k_{Γ_1} и k_{Γ_5} .

На рис. 2, б, в представлены рассчитанные с полученными константами вибронные спектры ${}^4T_1 - \Gamma_3$ и ${}^4T_1 - \Gamma_5$ задач. Структура спектра в низкоэнергетической области значительно лучше соответствует результатам расчета при учете взаимодействия с Γ_3 , чем с Γ_5 колебаниями. В частности, экспериментально наблюдаемые максимумы, которые находятся на расстоянии $40, 53, 80, 220 \text{ см}^{-1}$ от первой бесфононной линии ($h\nu_0 = 4837 \text{ см}^{-1}$), могут быть отождествлены с линиями вибронной структуры $31, 55, 83, 209 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Структура спектра в области $600-900 \text{ см}^{-1}$ тоже находится в согласии с высказанным утверждением о преобладающей роли Γ_3 колебания с эффективной частотой $\hbar\omega_{\Gamma_3} = 38 \text{ см}^{-1}$ в формировании спектра поглощения. Однако детальное сравнение затруднено из-за сложностей выделения структуры в экспериментально наблюдаемой кривой. Последняя формируется как уширением большого числа линий вибронной структуры, так и линиями фононных повторений, связанных с взаимодействием с Γ_1 колебаниями. С этим же обстоятельством может быть связано и отсутствие структуры в области $200-500 \text{ см}^{-1}$. Энергия ян-теллеровской стабилизации в случае ${}^4T_1 - \Gamma_3$ задачи, оказывается равной $E_{JT} = 388 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, сопоставление экспериментально наблюдаемого спектра с результатами расчета подтверждает правильность выбранной модели и позволяет заключить, что для ${}^4T_1 ({}^4F)$ -терма в $\text{CdTe} : \text{Co}^{2+}$ ЭКВ и СОВ сравнимы по величине и преобладающую роль в формировании спектра поглощения играют тетрагональные колебания Γ_3 симметрии.

Авторы выражают благодарность А. И. Рыскину и В. З. Полингеру за интерес к работе и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Рыскин А. И., Натадзе А. Л., Казанский С. А. // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. № 3 С. 910—915.
- [2] Uba S. M., Baranowski J. M. // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. N 7. P. 69—84.
- [3] Koidl P., Schirmer O. F., Kaufmann U. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. N 11. P. 4926—4934.
- [4] Мельничук С. В., Юрийчук И. Н., Буквицкий П. Н. // Препринт ИФ АН УССР. Киев, 1988. № 32.
- [5] Weakliem H. A. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. N 8. P. 2117—2140.
- [6] Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М., 1983. 336 с.
- [7] Kanamori J. // Prog. Theor. Phys. 1957. V. 17. N 2. P. 177—196.
- [8] Pooler D. R. // The Dynamical Jahn—Teller Effect in Localized Systems / Ed. Yu. E. Perlin and M. Wagner. Amsterdam, 1984. P. 199—250.
- [9] Plumelle P., Vandevyver M. // Phys. St. Sol. (b). 1976. V. 73. N 1. P. 271—281.
- [10] Natadze A. L., Ryskin A. I., Vekhter B. G. // См. [8]. С. 347—381.
- [11] Perlin Yu. E., Tsukerblat B. S. // Ibid. P. 251—346.
- [12] Tovstyuk K. D., Deybuk V. G., Melnichuk S. V., Tovstyuk N. K. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 130. P. K153.