

ЛОКАЛЬНАЯ ВИБРОННАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ ЦЕНТРОВ¹

В. Л. Голман, А. Б. Ройцин, А. Б. Брик

Найден адиабатический потенциал примесного центра ромбической симметрии с трехкратно квазивырожденным основным термом. Показано, что конфигурационная неустойчивость связана с псевдоэффектом Яна—Теллера. Результаты аналитических вычислений сопоставлены с численными расчетами для алюминиевого центра в кварце и с экспериментальными данными для этого и других примесных центров в различных кристаллах.

1. В кристаллах имеется обширный класс примесных центров, которые, как показывают эксперименты, могут быть локализованы в нескольких структурных позициях (либо быть делокализованы по этим позициям). Кроме янтеллеровских центров, обладающих орбитальным вырождением основного терма [1], к указанным центрам можно отнести нецентральные ионы [2, 3], реориентирующиеся электронные и ионные центры [4, 5], а также другие центры, с которыми связано движение электронов или ионов в кристалле. Изучение свойств указанных центров позволяет исследовать характеристики процессов туннелирования [6], выяснять механизмы релаксации [7], исследовать магнитоэлектрические эффекты, связанные с влиянием электрических полей на магнитные характеристики данных систем [8].

Природа конфигурационной неустойчивости центров, не обладающих орбитальным вырождением, а также характеристики их адиабатического потенциала изучены мало. При этом обычно рассматриваются высокосимметричные, как правило кубические, центры. Вместе с тем в связи с расширением класса изучаемых веществ в последнее время стали активно исследоваться низкосимметричные центры (см., например, обзор [9]). Особенностью этих систем являются наличие у них адиабатического потенциала с небольшим количеством ям и отсутствие традиционного орбитального вырождения уровней, приводящего к эффекту Яна—Теллера. Наличие малого количества ям позволяет рассматривать их в качестве удобных модельных систем. В то же время большое число параметров, характеризующих влияние внешних воздействий, может приводить к широкому набору различных физических явлений. В данной работе изучена природа конфигурационной неустойчивости низкосимметричных примесных центров и показано, что она носит достаточно общий характер.

2. Отвлекаясь от конкретного кристалла и примеси, рассмотрим следующую вибронную задачу: примесный атом с трехкратно вырожденным основным термом помещен в кристаллическое окружение симметрии C_{2v} . Подобная ситуация часто возникает в результате искажения более высокой симметрии, например кубической. Именно такой случай и будет рассмотрен ниже.

¹ Доложена на XXX Всесоюзном семинаре по моделированию дефектов в твердых телах (Одесса, май—июнь, 1990 г.).

Если искажение кубической симметрии незначительно, вместо орбитально вырожденного основного терма возникает система близко расположенных уровней. Энергетические зазоры между ними могут быть меньше или порядка энергии вибронного взаимодействия, приводящего в случае вырождения к эффекту Яна—Теллера. При таком квазивырождении может возникнуть псевдоэффект Яна—Теллера. Рассмотрение последнего более сложно, так как при низкой симметрии увеличивается число параметров теории. Но если искажение кубической симметрии достаточно мало, задачу можно разбить на два этапа. На первом этапе (нулевое приближение) рассчитывается адиабатический потенциал в предположении строгой кубической симметрии; на втором этапе рассматриваются поправки к энергии, вызванные понижением симметрии, и уточняются новые равновесные положения атомов. В этой схеме и был проведен расчет адиабатического потенциала, причем без существенного ограничения теории в качестве конкретной кубической симметрии выбрана группа T_d , а в качестве ближайшего окружения примесного атома для определенности (но не обязательно) — тетраэдр.

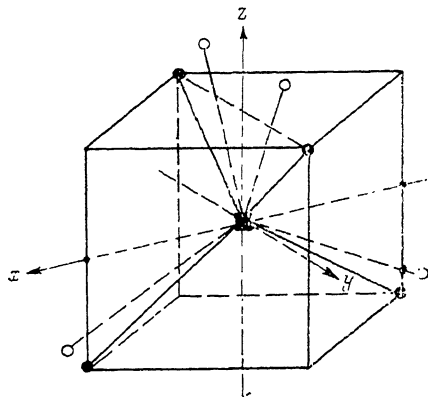


Рис. 1. Атомная конфигурация вблизи примесного иона (квадрат) и система координат.

Темными кружочками обозначены позиции ионов, соответствующие симметрии T_d ; светлыми — симметрии C_{2v} .

Следуя модели [10], оператор электронно-колебательной энергии W был представлен в виде ряда по степеням смещений центрального иона r из положения равновесия (центра тетраэдра) с точностью до членов, квадратичных по r ; при этом положения остальных ионов кристалла предполагались неизменными. Методами теории групп [11] для симметрии C_{2v} была построена следующая матрица оператора возмущения W :

$$\begin{aligned} W_{ii} &= \gamma_i r^2/2 + \gamma_{ix} x^2 + \gamma_{iy} y^2 + \alpha_i z + \Delta_i, \\ W_{12} &= W_{21} = \beta_1 x, \\ W_{13} &= W_{31}^* = i\beta_2 y, \quad W_{23} = W_{32} = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

В нее в качестве параметров теории вошли как приведенные матричные элементы оператора W (γ_i , β_i , α_i), так и положения уровней Δ_i , возникших в результате расщепления вырожденного терма низкосимметричными компонентами кристаллического поля. Индекс $i=1, 2, 3$ нумерует одномерные неприводимые представления (НП) группы C_{2v} . Отметим, что вид матрицы (1) не зависит от типа исходного трехмерного НП группы T_d , несмотря на то, что возникающий от них набор одномерных НП несколько различен. Система координат выбрана вдоль характерных кубических осей (рис. 1) неискаженного тетраэдра, x и y — вдоль осей типа (110), z — вдоль оси (001).

Матрица нулевого приближения (для симметрии T_d) получается из (1) при следующих значениях параметров:

$$\begin{aligned} \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma, \quad \gamma_{ix} = \gamma_{iy} = 0, \quad \alpha_2 = -\alpha_3 = \alpha, \quad \alpha_1 = 0, \\ |\beta_1| = |\beta_2| = |\beta_3| = \alpha, \quad \Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 = \Delta. \end{aligned} \quad (2)$$

Уровни энергии ϵ для этого случая определяются уравнениями

$$\varepsilon = y + \frac{\gamma r^*}{2}, \quad y^3 - \alpha^2 r^2 y + \alpha^3 z (x^2 - y^2) = 0. \quad (3)$$

Анализ уравнений (3) показывает, что при $\alpha < 0$ смещение центрального иона осуществляется вдоль четырех направлений типа [111], характеризующихся полярными θ и азимутальными φ углами: $\varphi_0 = 0$ и 180° при $\cos \theta_0 = -1/\sqrt{3}$; $\varphi_0 = 90^\circ$ и 270° при $\cos \theta_0 = 1/\sqrt{3}$. При $\alpha > 0$ смещения осуществляются вдоль других четырех направлений типа [111]. В обоих случаях положения минимумов адиабатического потенциала и их энергии определяются выражениями

$$r_{\min}^{(0)} = 2 |\alpha| / \gamma \sqrt{3}, \quad \varepsilon_{\min}^{(0)} = -2\alpha^2 / 3\gamma. \quad (4)$$

В случае симметрии C_{2v} приближенное решение секулярного уравнения, соответствующего матрице (1), представим в виде ряда $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \dots$, где ε_0 — выражение, соответствующее симметрии T_u , а $\varepsilon_{i \geq 1}$ — малые добавки, обязанные низкосимметричным компонентам внутрикристаллического поля. Для определенности и упрощения расчетов рассмотрим ситуацию, при которой $\Delta_1 \neq \Delta_2 \neq \Delta_3 \neq \Delta_4$, а параметры α , β , γ удовлетворяют соотношениям из (2). Иначе говоря, из низкосимметричных эффектов мы учтем здесь наиболее актуальный случай — расщепление термов. В этом случае

$$\varepsilon = -\frac{2|\alpha|rc}{\sqrt{3}} + \frac{\gamma r^2}{2} + \frac{1}{3}(\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3) + \frac{2|\alpha|ac/\sqrt{3} - b}{\alpha^2(4c^2 - 1)}, \quad (5)$$

где

$$c = \cos \frac{\Psi}{3},$$

$$\cos \Psi = \frac{3\sqrt{3}}{2} |\cos \theta \sin^2 \theta \cos 2\varphi|,$$

$$a = \alpha \Delta_{32} \cos \theta,$$

$$b = \frac{\alpha^2}{3} [(\Delta_{31} + \Delta_{32}) \cos^2 \varphi \sin^2 \theta + (\Delta_{23} + \Delta_{21}) \sin^2 \varphi \sin^2 \theta + (\Delta_{12} + \Delta_{13}) \cos^2 \theta],$$

$$\Delta_{i,j} = \Delta_i - \Delta_j.$$

Минимизация (5) с учетом введенного выше приближения предполагает нахождение добавок Δr , $\Delta \varphi$, $\Delta \theta$ к полученным выше значениям $r_{\min}^{(0)}$, θ_0 и φ_0 . В результате получим $\Delta r = \Delta \varphi = 0$, а $\Delta \theta$ определяется выражениями

$$\Delta \theta^{(1)} = \sqrt{2} \gamma (\Delta_{13} + \Delta_{23}) / 4\alpha^2 \text{ для } \varphi_0 = 0^\circ, 180^\circ \text{ и } \cos \theta_0 = -\frac{1}{\sqrt{3}},$$

$$\Delta \theta^{(2)} = \sqrt{2} \gamma (\Delta_{23} + \Delta_{21}) / 4\alpha^2 \text{ для } \varphi_0 = 90^\circ, 270^\circ \text{ и } \cos \theta_0 = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Соответственно для положений минимумов имеем

$$\varepsilon_{\min}^{(1)} = -\frac{2}{3} \frac{\alpha^2}{\gamma} + \frac{1}{9} (4\Delta_3 + 3\Delta_1 + 2\Delta_2) - \frac{\gamma}{18\alpha^2} (\Delta_{13} + \Delta_{23})^2,$$

$$\varepsilon_{\min}^{(2)} = -\frac{2}{3} \frac{\alpha^2}{\gamma} + \frac{1}{9} (4\Delta_2 + 3\Delta_1 + 2\Delta_3) - \frac{\gamma}{18\alpha^2} (\Delta_{23} + \Delta_{21})^2, \quad (6)$$

откуда

$$|\varepsilon_{\min}^{(1)} - \varepsilon_{\min}^{(2)}| = \frac{2}{9} |\Delta_{32}| \left[1 - \frac{3}{4} \frac{\gamma}{\alpha^2} (\Delta_{21} + \Delta_{31}) \right]. \quad (7)$$

Обратим внимание на то, что уровни Δ_1 в формулах выделен. Он отличается от уровней Δ_2 и Δ_3 законом преобразования их волновых функций χ_i при повороте на 180° . Именно $C_2\chi_1 = \chi_1$ и $C_2\chi_{2,3} = -\chi_{2,3}$. Критерием применимости формул, как следует из (4) и (7), является соотношение $[(\Delta_{21} + \Delta_{31})/2]^{(1)} \ll 1$. Формулы (6), (7) показывают, что учет низкосимметричных параметров матрицы возмущения приводит к снятию вырождения, связанного с эквивалентностью четырех ям. Возникают две неэквивалентные пары ям, отличающиеся энергией; при этом в каждой паре ямы эквивалентны.

3. Переходя к обсуждению результатов теории и сравнению ее с экспериментом, прежде всего отметим, что кристаллическая решетка многих твердых тел в качестве фрагмента структуры включает в себя тетраэдры [12]. При этом наряду с правильными кристаллы часто содержат различным образом искаженные тетраэдры. Центральные ионы последних могут быть замещены примесными ионами, последние часто проявляют конфигурационную неустойчивость. Таким образом, круг объектов, к которым может быть применена теория, достаточно широк. Сопоставим теоретические результаты с экспериментальными данными для кристаллов кварца с различными примесями и алмаза с примесью азота.

Структуру кварца можно представить как завитые в спирали тетраэдры; при этом в высокотемпературном β -кварце SiO_4 -тетраэдры являются правильными, а в низкотемпературном α -кварце они искажены [12]. Эти искажения можно пояснить с помощью рис. 1, считая, что в центре тетраэдра находится ион Si^{4+} , а в вершинах — ионы O^{2-} . Тетраэдры в α -кварце имеют две пары $\text{Si}-\text{O}$ связей, отличающихся между собой длиной и величиной полярного угла этих связей [13]. Кремний в центре тетраэдра может замещаться на Al , Ti , Ge и другие примеси. Кроме того, при наличии вакансии Si образуются парамагнитные центры O_3^- , связанные с потерей электрона парой эквивалентных кислородов в таком дефектном тетраэдре. Для перечисленных выше центров имеется набор экспериментальных данных [5, 13-15], которые могут быть поняты и объяснены лишь исходя из их конфигурационной неустойчивости. Ниже мы будем рассматривать подробно алюминиевые центры, которые наиболее детально изучены экспериментально. Однако полученные выводы могут быть использованы для объяснения экспериментов и на других центрах.

Алюминиевый центр в кварце можно рассматривать как AlO_4 -тетраэдр, в центре которого находится ион алюминия. Согласно экспериментам [5, 6, 13], неспаренный носитель этого центра в основном локализован на одном из двух эквивалентных ионов кислорода и осуществляет между последними туннелирование. Поэтому алюминиевый центр часто представляют как $\text{Al}^{3+}-\text{O}^-$ центр. Однако для установления природы неустойчивости за исходную модель центра можно принять тетраэдр, в центре которого находится ион Al^{4+} , а в вершинах — ионы O^{2-} . Основной терм иона Al^{4+} , имеющего электронную конфигурацию фтора, трехкратно вырожден. Симметрия позиции Si^{4+} в кварце (и соответственно исходная позиция Al^{4+}) соответствует точечной группе C_2 . Однако если ограничиться только ближайшим окружением, ее можно считать соответствующей группе C_{2v} , т. е. симметрии рассмотренной нами модели.

На эксперименте максимальное количество различных сигналов ЭПР, которые связаны с одним AlO_4 -комплексом, может быть равно четырем [5, 14]. Эти сигналы можно разделить на две пары. Одна пара относится к центрам в основном состоянии, другая пара — к центрам в возбужденном состоянии.

² Во избежание недоразумений подчеркнем, что введение исходного иона Al^{4+} (вместо Si^{4+}) можно трактовать и как локализацию дырки на ионе Al^{3+} . Но эта ситуация не является альтернативной локализации дырки на двух ионах O^{2-} . Последняя, как видно из расчетов и дальнейшего обсуждения, является лишь следствием неустойчивости, вызванной вырождением термина центрального иона Al^{4+} . Местоположение иона O^{2-} с локализованной на нем дыркой в силу симметричных соображений не может служить источником неустойчивости.

Пара сигналов ЭПР, относящаяся к центрам, находящимся в основном (либо в возбужденном) состоянии, имеет одинаковую интенсивность и одинаковые величины параметров спин-гамильтониана, хотя и различные направления магнитных осей. При повороте на 180° относительно оси второго порядка кристалла эти центры переходят друг в друга, т. е. два центра, относящихся к основному (либо возбужденному) состоянию, являются магнитно-неэквивалентными центрами. Центры, относящиеся к основному и возбужденному состояниям, физически неэквивалентны, они имеют различные параметры спин-гамильтониана. Отношение интенсивностей сигналов ЭПР центров, относящихся к различным парам, существенно отличается от единицы и зависит от температуры. Из температурных экспериментов установлено, что зазор между основным и возбужденным состояниями AlO_4 -комплекса равен 30 мэВ [14].

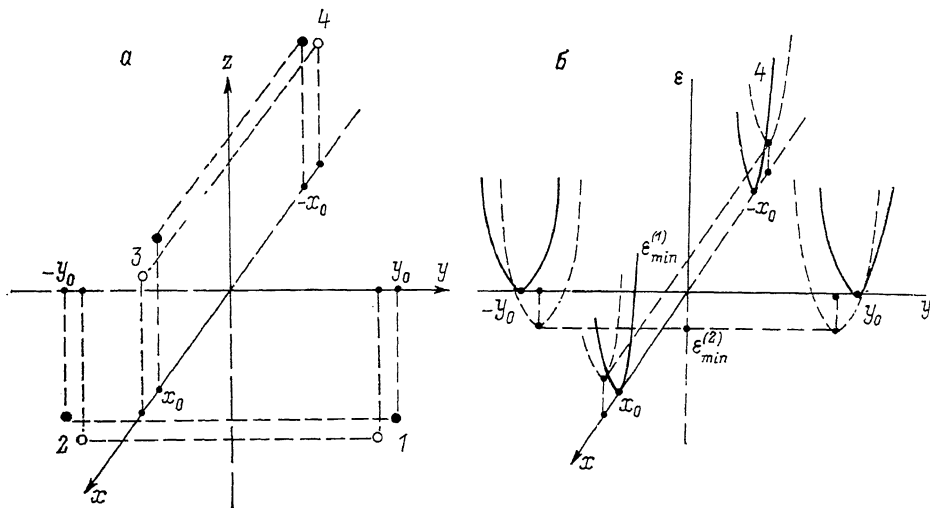


Рис. 2. Положения смещений примесного иона (а) и минимумов адиабатических потенциалов (б).

Темные кружочки и сплошные линии соответствуют симметрии T_d , светлые кружочки и штриховые линии — C_{2v} .

На рис. 2 в соответствии с выражениями (4)—(6) проиллюстрированы изменения смещений центрального иона (при $\alpha > 0$) и многоямного потенциала при понижении симметрии центра от T_d к C_{2v} . Показаны изменения смещений, вызванные изменениями полярного угла смещений на $\Delta\theta^{(1)}$ и $\Delta\theta^{(2)}$; x_0 и y_0 — проекции r_{\min} из (4) при $|\cos\theta_0| = 1/\sqrt{3}$. Соответственно на рис. 2, б дана зависимость энергии центра от величины проекции смещения иона на плоскость xy . Центры, связанные с ямами 1 и 2 (а также 3 и 4), физически эквивалентны и могут отличаться только направлением магнитных осей. Интенсивности сигналов ЭПР этих центров одинаковы. Центры, связанные с локализацией центрального иона в ямах 1 и 2, физически неэквивалентны центрам, связанным с локализацией иона в ямах 3 и 4; они не преобразуются операциями симметрии друг в друга. Соотношение интенсивностей центров, связанных с ямами 1, 2 и 3, 4, определяется соотношением населенности центрами ям разных типов, которое зависит от температуры. Сопоставляя выражение (7) с экспериментально найденным расщеплением многоямного потенциала, можно оценить расщепление $|\Delta_{32}| = 135$ мэВ.

В работе [16] проведен численный расчет структуры алюминиевого центра в кварце в предположении локализации его в одной из ям. При этом найдено, что основные и возбужденные минимумы энергии этого центра возникают при

конфигурациях, когда расстояния между ионами кислорода и алюминия оказываются больше равновесных расстояний между ионами Si и O в идеальной решетке. Удлинения расстояний для различных пар Al—O связей оказались равными $\Delta R_1 = 0.28 \text{ \AA}$ и $\Delta R_2 = 0.30 \text{ \AA}$. В наших расчетах это соответствует случаю $\alpha > 0$, при котором ион алюминия смещается в направлении от иона кислорода. Сопоставляя выражения для r_{\min} из (4) с ΔR , получаем оценку $\alpha/\gamma = -0.25 \text{ \AA}$. В данной оценке мы пренебрегали небольшим различием в расстояниях, возникающих за счет смещений углов $\Delta\theta^{(1)}$ и $\Delta\theta^{(2)}$.

В работе [17] приведены экспериментальные данные по конфигурационной неустойчивости азотного центра в алмазе. В обычной ситуации N, заместивший C₂, находится в правильном тетраэдрическом окружении и его симметрия соответствует точечной группе T_d . При наличии осевых давлений на кристалл имеет место искажение тетраэдра с понижением симметрии до C_{2v} . При этом четырехъямный адиабатический потенциал центра в соответствии с изложенной выше теорией распадается на два двухъямных потенциала. Последнее проявляется в изменении интенсивности сигналов ЭПР центров, локализованных в разных ямах. Подчеркнем, что изучение зависимости величины зазора между ямами от давления открывает возможности для определения изменений параметров теории, фигурирующих в (1), при искажениях тетраэдра давлениями.

В заключение отметим, что использование предложенной (и обоснованной) в [19] относительно простой модели для изучения эффекта и псевдоэффекта Яна—Теллера позволило выяснить природу вибронной неустойчивости рассмотренных ранее и в данной статье высоко- и низкосимметричных систем, а также объяснить существующие экспериментальные данные. Достоинством модели является возможность провести весь анализ в аналитическом виде и получить формулы замкнутого вида. В этом модели центральный атом из-за специфики связи с окружением выделяется естественно, а детальная структура атомного окружения несущественна (важна лишь локальная симметрия).

Тем не менее, строго говоря, следует учитывать возможность одновременного относительного смещения атомов всего комплекса, а в случае кристалла — атомов нескольких координационных сфер. И хотя проблема выделения актуальных координационных сфер сама по себе точно не разрешима, уже в простейшем случае так называемой $(T-e+t_2)$ задачи (для октаэдра) определение аналитического вида поверхности адиабатического потенциала в пятимерном пространстве невозможно [1]. Аналогичная ситуация имеет место и в случае тетраэдра [18, 19], выбранного в качестве единственной координационной сферы. В результате возникает (также и здесь) необходимость задачу существенно упрощать, в частности рассматривать отдельно влияние каждой различающейся по типу симметрии моды. Но и в этом простейшем случае даже для одного тетраэдра задача уже является многомодовой $(T-a_1+e+2t_2)$. К счастью, качественные выводы о свойствах адиабатических потенциалов, в том числе и о характере их экстремумов в сложных случаях многомодовых систем, такие же, как и у простейших (одномодовых) систем [20]. Поэтому не случайно, что результаты расчетов, приведенные на основании модели [10] для высокосимметричных систем, подтверждаются расчетами других авторов, использовавших другие модели и приближения. В случае симметрии T_d , например, актуальной в обоих случаях является одна колебательная t мода, что как бы выравнивает приближения.

Заметим также, что роль спин-орбитального взаимодействия в случае T_d симметрии для вибронной задачи достаточно подробно изучена в [10]. Его вклад определяется слагаемыми уравнения (7) из [10], содержащими в качестве множителя зазор между уровнями, характеризующимися НП Γ_6 и Γ_8 (здесь мы его обозначим через λ). В соответствии с использованной в данной работе схемой расчета для симметрии C_{2v} в первом порядке теории спин-орбитального взаимо-

действие приводит лишь к постоянному сдвигу всех четырех минимумов адиабатического потенциала на величину $\lambda/3$. Во втором порядке теории поправки к энергии определяются величиной отношения $\lambda^2/6\epsilon_{\min}^0$ и приводят лишь к одинаковым изменениям всех четырех равновесных положений минимумов, не разделяя их на две пары, как другие слагаемые из (1).

Полученные в данной статье результаты могут служить основой для изучения как статических, так и динамических характеристик низкосимметричных центров, проявляющих конфигурационную неустойчивость. В частности, они могут быть использованы для изучения различных параметров спин-гамильтониана центров, локализованных в разных ямах. Полученные данные можно использовать для изучения туннелирования (либо термически активированных прыжков) центра между разными ямами, а также для изучения механизма релаксационных процессов, которые для центров с конфигурационной неустойчивостью часто связаны с их движением в многоямном потенциале. Используемый же в работе метод расчета может быть распространен на другие симметричные и объекты.

Выражаем благодарность М. Д. Глинчук за обсуждение работы.

Список литературы

- [1] Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986. 287 с.
- [2] Дейген М. Ф., Глинчук М. Д. // УФН. 1974. Т. 114. № 2. С. 185—211.
- [3] Вихнин В. С., Сочава Л. С., Толпаров Ю. Н. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 6. С. 1789—1797.
- [4] Глинчук М. Д., Грачев В. Г., Дейген М. Ф., Ройцин А. Б., Суслин Л. А. // Электрические эффекты в радиоспектроскопии. М.: Наука, 1981. 332 с.
- [5] Матяш Й. В., Брик А. Б., Заяц А. П., Мазыкин В. В. Радиоспектроскопия кварца. Киев: Наукова думка, 1987. 165 с.
- [6] Ройцин А. Б., Брик А. Б., Гохман В. Л. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 5. С. 194—203.
- [7] Вихнин В. С. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 3. С. 825—833.
- [8] Брик А. Б. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 156—161.
- [9] Roitsin A. B. // Phys. Stat. Sol. (6). 1981. V. 104. N 1. P. 11—35.
- [10] Ройцин А. Б. // УФЖ. 1963. Т. 8. № 10. С. 1085—1091.
- [11] Ройцин А. Б. Некоторые применения теории симметрии в задачах радиоспектроскопии. Киев: Наукова думка, 1973. 100 с.
- [12] Современная кристаллография. Т. 2. / Под ред. В. К. Вайнштейна. М.: Наука, 1973. 355 с.
- [13] Nuttala R. H. D., Weil J. A. // Can. J. Phys. 1981. V. 59. N 11. P. 1696—1708.
- [14] Schanadt R., Scheneider J. // Phys. Kond. Mater. 1970. V. 11. N 1. P. 19—42.
- [15] Weil J. A. // Phys. Chem. Miner. 1984. V. 10. N 1. P. 149—165.
- [16] Mombourquette M. J., Weil J. A., Mezey P. G. // Can. J. Phys. 1984. V. 62. N 1. P. 21—34.
- [17] Aammerlaan C. A. J., Burgemeister E. A. // Industrial diamond review. 1980. N 40. P. 128—132.
- [18] Верлан Э. М. // Опт. и спектр. 1968. Т. 24. № 3. С. 378—387.
- [19] Шульман Л. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2193—2201; Сверхтвердые материалы. 1989. № 5. С. 15—19.
- [20] Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. 336 с.

Институт полупроводников
АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
22 января 1991 г.
В окончательной редакции
21 августа 1991 г.