

ФОТОИОНИЗАЦИЯ ИОНА  $Fe^{2+}$  В  $ZnS$ : РЕЛАКСАЦИЯ РЕШЕТКИ

А. В. Васильев, Г. М. Зингер, Ю. Б. Розенфельд, А. И. Рыскин

Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова, 199034, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 16 декабря 1992 г. Принята к печати 24 декабря 1992 г.)

Предложен метод определения вибронного вклада в сечение фотоионизации иона переходного металла в полупроводнике (вибронная функция формы спектра). Метод основан на переходе из спектрального во временное представление.

*Введение.* Положение энергетического уровня иона переходного металла (ИПМ) в запрещенной зоне полупроводника определяется пороговой энергией  $E_0$  донорного ( $0/+$ ), акцепторного ( $0/-$ ) или двойного акцепторного ( $-/2-$ ) перехода, приводящего к увеличению или к уменьшению числа электронов  $n$  в  $3d$ -оболочке ИПМ.

Процесс фотоионизации сопровождается релаксацией решетки, обусловленной изменением зарядового состояния ИПМ (рис. 1). Эта релаксация происходит из-за того, что перезаряженный ион оказывается в высоком возбужденном состоянии по определенной колебательной координате. Тип колебаний, которые взаимодействуют с фотоионизационным переходом, зависит от симметрии начального  $\Gamma$  ( $d^n$ ) и конечного  $\Gamma$  ( $d^{n\pm 1}$ ) электронных состояний ИПМ. Он определяется симметризованными прямыми произведениями соответствующих неприводимых представлений:

$$\{\Gamma(d^n) \times \Gamma(d^n)\} = \sum_k \Gamma_k,$$

$$\{\Gamma(d^{n\pm 1}) \times \Gamma(d^{n\pm 1})\} = \sum_{k'} \Gamma_{k'}. \quad (1)$$

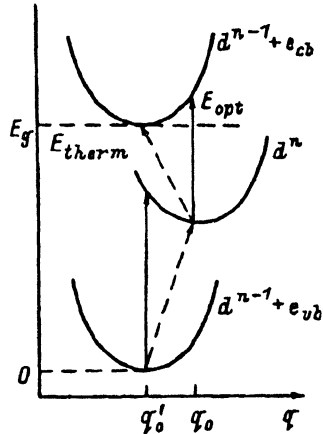
Все моды  $\Gamma_k$ ,  $\Gamma_{k'}$  взаимодействуют с переходом.

Предположим, что начальное состояние перехода невырождено или подвержено статическому эффекту Яна—Теллера. Тогда в адиабатическом приближении сечение фотоионизации  $\sigma(\hbar\omega)$  является сверткой электронного сечения  $\sigma_{ei}(\hbar\omega)$  и вибронной функции формы спектра  $f(\hbar\omega)$ . Последняя представляет квадрат интеграла перекрывания колебательных волновых функций в начальном и конечном состояниях перехода.

$$\sigma(\hbar\omega) = \int d(\hbar\omega') f(\hbar\omega') \sigma_{ei}(\hbar\omega - \hbar\omega'), \quad (2)$$

$$\sigma_{ei}(\hbar\omega) = C \cdot \omega \int_0^{\infty} dE \cdot \rho(E) \cdot M^2(E) \cdot \delta(\hbar\omega - E - E_0). \quad (3)$$

В (3)  $C$  — постоянная,  $\rho(E)$  — плотность электронных состояний кристалла с примесью (в соответствующей зоне),  $M(E)$  — матричный элемент оптического



перехода  $3d$ -электрона в зону проводимости или из валентной зоны на  $3d$ -уровень,  $E_0$  — пороговая энергия фотоионизации. Электронное сечение фотоионизации было рассмотрено в [1-3]. Релаксация решетки была учтена в [4] в полуклассическом приближении. Теория была применена к системе  $\text{CdF} : \text{In}$  с сильной релаксацией решетки [5]. Квантово-механическое вычисление вибронной функции формы спектра было выполнено для системы  $\text{GaP}$ ; О при некоторых предположениях об актуальных колебаниях и о параметрах вибронного взаимодействия с ними [6].

В настоящей работе предлагается процедура, которая позволяет получать вибронную функцию формы спектра непосредственно из экспериментально определенного сечения фотоионизации в рамках самой общей модели вибронного взаимодействия.

### Лаплас-анализ сечения фотоионизации

Метод основан на лаплас-анализе сечения фотоионизации. Он использует тот факт, что лаплас-образ свертки есть произведение лаплас-образов сворачиваемых функций

$$\sigma(\tau) = f(\tau) \cdot \sigma_{el}(\tau), \quad (u(\tau) = \int_0^{\infty} d\omega \cdot u(\omega) e^{-\omega\tau}). \quad (4)$$

Рассмотрим влияние температуры  $T$  на сечение фотоионизации. Очевидно, что  $T$  сильно влияет на  $f(\hbar\omega)$ . Что же касается  $\sigma_{el}(\hbar\omega)$ , то изменение температуры в первом приближении приводит только к сдвигу  $\delta$  пороговой энергии:

$$E_0(T) = E_0(0\text{K}) - \delta(T).$$

Соответственно

$$\sigma_{el}^T(\hbar\omega) = \sigma_{el}^0[\hbar\omega + \delta(T)]$$

и

$$\sigma_{el}^T(\tau) = \sigma_{el}^0(\tau) e^{-\delta(\tau)}.$$

Отношение лаплас-образов сечений фотоионизации при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ :

$$\frac{\sigma^{T_1}(\tau)}{\sigma^{T_2}(\tau)} = \frac{f^{T_1}(\tau)}{f^{T_2}(\tau)} e^{-\delta(T_2 - T_1)\tau}. \quad (5)$$

Из этого отношения выпадает электронное сечение  $\sigma_{el}(\tau)$  (за исключением сдвига  $E_0$ ).

Производящая функция вибронного перехода в локальном центре  $f(\tau)$  была рассмотрена в [7] в самой общей модели вибронного взаимодействия, включающей

смещение положений равновесия ядер и изменение частот и осей координат при электронном переходе. В рамках этой модели гамильтонианы начального ( $H$ ) и конечного ( $H'$ ) состояний перехода даются выражениями

$$H = \frac{1}{2} \sum_x (\dot{q}_x^2 + \omega_x^2 \cdot q_x^2),$$

$$H' = \frac{1}{2} \sum_x (\dot{q}_x^2 + \omega_x^2 \cdot q_x^2) + \alpha \sum_x \alpha_x \cdot q_x + \frac{1}{2} \gamma \sum_{xx'} \alpha_x \alpha_{x'} q_x q_{x'}, \quad (6)$$

$\alpha$  и  $\gamma$  — линейный и квадратичный параметры вибронного взаимодействия,  $\alpha_x$  — коэффициенты Ван-Флека, связывающие нормальные и симметрические координаты (симметрии  $\Gamma$ ). Спроектированная плотность этих колебаний

$$\mathcal{E}_\Gamma(\omega^2) = \sum_x |\alpha_x|^2 \delta(\omega - \omega_x).$$

Удобно разложить  $\ln f(\tau)$  в ряд по  $\tau$  [7]:

$$f(\tau) = f(0) \exp \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Lambda_n (-\tau)^n}{n!} \right). \quad (7)$$

Коэффициенты  $\Lambda_n$  — семи-инварианты вибронной функции формы спектра, которые связаны с ее моментами определенными соотношениями. Следуя [7] и ограничиваясь членами, линейными по вибронному взаимодействию, получаем следующие выражения для  $\Lambda_1$  и  $\Lambda_2$ :

$$\Lambda_1 = E_0(T) + \frac{1}{2} \alpha^2 \int \frac{\mathcal{E}(\omega^2) d\omega^2}{\omega^2} = E_0(T) + \frac{1}{2} \alpha^2 \langle \omega_0^{-2} \rangle, \quad (8a)$$

$$\langle \omega_0^{-2} \rangle \equiv \int \frac{\mathcal{E}(\omega^2) d\omega^2}{\omega^2},$$

$$\Lambda_2 = \frac{\hbar \alpha^2}{2} \int \frac{\mathcal{E}(\omega^2) d\omega^2}{\omega} \operatorname{cth} \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right). \quad (8b)$$

В дальнейшем мы будем использовать безразмерный параметр вибронного взаимодействия  $\tilde{\alpha}$ , определяемый соотношением

$$\alpha^2 = \tilde{\alpha}^2 \langle \omega_0^{-2} \rangle^{-3/2} \hbar.$$

Предлагаемая процедура определения  $f(\omega)$  состоит в следующем.

1. Определяем экспериментальное отношение сечений фотоионизации при двух температурах.
2. Берем лаплас-образ этого отношения.
3. Используя (5), (7), (8), определяем расчетное отношение лаплас-образов сечений фотоионизации (лаплас-образ отношения сечений) при тех же температурах.
4. Сравнивая 2 и 3, находим параметры задачи  $\tilde{\alpha}$  ( $\alpha$ ) и  $\delta$ .
5. Зная  $\tilde{\alpha}$ , восстанавливаем вибронную функцию формы спектра  $f(\omega)$  (см. [8]).

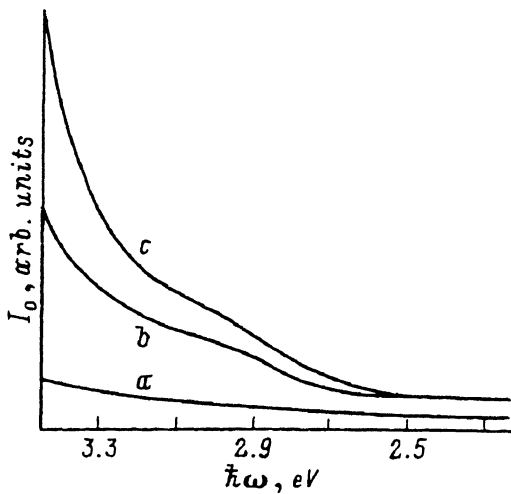


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов ZnS при  $T=5$  К (a) и ZnS:Fe при  $T=5$  К (b) и 300 К (c).

### Экспериментальные результаты

В качестве модельной системы для апробации предлагаемого метода был выбран кристалл ZnS:Fe.

Основное состояние  ${}^5E$  тетраэдрально координированного иона  $Fe^{2+}$  взаимодействует с полносимметричными ( $a_1$ ) и тетрагональными ( $e$ ) колебаниями, однако последнее взаимодействие крайне слабо [ ${}^9$ ], и им можно пренебречь. Таким образом, основное состояние иона  $Fe^{2+}$  можно считать синглетным. Для этого иона в соединениях II—VI реализуется донорный переход [ ${}^{10}$ ]. Основное состояние  ${}^6A_1$  иона  $Fe^{3+}$  взаимодействует с полносимметричными колебаниями. Из этого следует, что  $a_1$ -колебания доминируют в вибронном взаимодействии при фотоионизационном переходе в рассматриваемой системе.

Использовался кристалл ZnS:Fe, выращенный из расплава. Он имел структуру сфалерита и содержал примерно 10% дефектов упаковки. Спектры поглощения снимались в интервале температур  $5 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ . Коэффициент поглощения  $K(\hbar\omega)$  определяется выражением

$$I = I_0 (1 - R)^2 e^{-Kt},$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивность падающего и прошедшего через образец излучения,  $R$  — коэффициент отражения от поверхности,  $t$  — толщина образца. Сечение фотоионизации

$$\sigma(\hbar\omega) = N^{-3} K(\hbar\omega).$$

Спектры поглощения при  $T=5$  К и 300 К показаны на рис. 2.

### Обсуждение результатов

Для перехода из спектрального во временное представление следует выбрать интервал времен, в котором лаплас-анализ дает надежные результаты. Для того чтобы выбрать этот интервал, мы должны определить соответствующий спектральный интервал. Высокоэнергетическая граница этого интервала определяется сильным фундаментальным поглощением, маскирующим полосу переноса заряда,

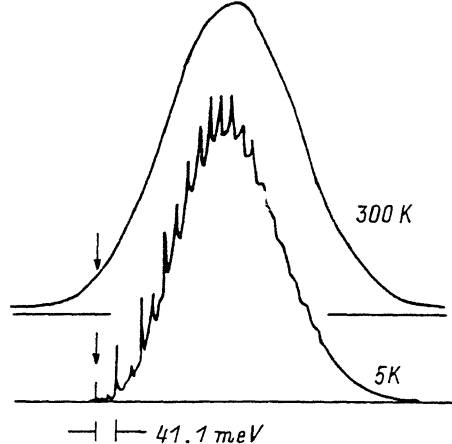
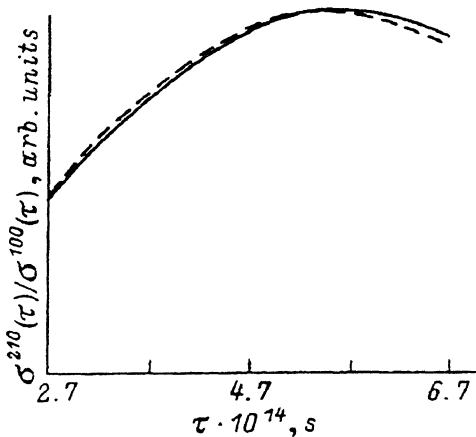


Рис. 3. Лаплас-компонента отношения сечений фотонионизации при  $T = 210$  и  $100$  К, определенная по экспериментальным спектрам (сплошная линия) и вычисленная по (5), (7) и (8) (штриховая линия).

Рис. 4. Вибронная функция формы спектра при  $T = 5$  и  $300$  К. Стрелки указывают положение бсфононной линии.

низкоэнергетическая граница — область малой надежности определения  $\sigma(\hbar\omega)$  в начальной части полосы переноса заряда [из-за малости  $K(\hbar\omega)$ , наличия хвоста плотности состояний, высоколежащих возбужденных состояний иона  $\text{Fe}^{2+}$ , которые могут смешиваться с зонными состояниями и т. п.]. Обозначим соответствующие границы  $\hbar\omega_{\max}$  и  $\hbar\omega_{\min}$  и разделим область интегрирования по частоте на три интервала

$$\frac{\sigma^{T_1}(\tau)}{\sigma^{T_2}(\tau)} = \int_0^{\omega_{\min}} d\omega \cdot \frac{\sigma^{T_1}(\hbar\omega)}{\sigma^{T_2}(\hbar\omega)} e^{-\omega\tau} + \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} d\omega \cdot \frac{\sigma^{T_1}(\hbar\omega)}{\sigma^{T_2}(\hbar\omega)} e^{-\omega\tau} + \int_{\omega_{\max}}^{\infty} d\omega \cdot \frac{\sigma^{T_1}(\hbar\omega)}{\sigma^{T_2}(\hbar\omega)} e^{-\omega\tau}. \quad (9)$$

Для определения  $\omega_{\max}$  использовались два способа достройки  $K(\hbar\omega)$  при  $\omega > \omega_{\max}$ . В одном из них эта функция аппроксимировалась функцией  $\rho(E)$  в соответствующем интервале энергий, в другом — прямоугольником с площадью, равной площади под  $\rho(E)$  в этом интервале. Эти два способа достройки приводили к несколько различающемуся ходу (9) в области малых значений  $\tau \leq \tau_0$ . Значение  $\omega_{\max}$  определялось соотношением  $\omega_{\max} = 2\pi/\tau_0$ .

Мы предполагали, что  $\hbar\omega_{\min} = 0.15$  эВ ввиду малой интенсивности полосы переноса заряда в области энергии, отстоящей на указанную энергию от ее условного начала (2.5 эВ при  $T = 5$  К).

Искомый интервал времен  $\tau_{\min} \leq \tau \leq \tau_{\max}$  определялся из условия, чтобы вклад второго интеграла в (9) для любого значения  $\tau$  в этом временном интервале составлял бы не менее 70%.

Как показывает анализ спектров комбинационного рассеяния кристаллов  $\text{ZnS} : \text{Fe}$ , введение примеси Fe весьма незначительно перенормирует спектр полностью симметричных относительно катионной позиции колебаний кристалла [11, 12]. Поэтому мы пренебрегли этой перенормировкой и при вычислении решеточных сумм, входящих в (8), использовали спектр полностью симметричных колебаний регулярного кристалла, рассчитанный в модели оболочек. Отношение лаплас-

образов  $\sigma^{210}(\hbar\omega)/\sigma^{100}(\hbar\omega)$  (верхние индексы указывают температуру в К) в указанном временном интервале определялось с использованием экспериментальных значений сечений фотоионизации  $\sigma(\hbar\omega)$ . Это же отношение рассчитывалось по (5), (7), (8), при этом  $\tilde{\alpha}$  и  $\delta$  варьировались до получения наилучшего согласия с отношением, восстановленным из эксперимента. Таковое было достигнуто при значениях  $\tilde{\alpha} = 3.66$ ,  $\delta = 255 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 3). Далее в соответствии с описанной выше процедурой восстанавливалась  $f(\hbar\omega)$ . Результаты восстановления показаны на рис. 4 для двух температур  $T = 5 \text{ К}$ ,  $300 \text{ К}$ . Параметр Хуанга-Рис вибронной функции формы спектра  $S = \tilde{\alpha}^2/2 = 6.7$ . Энергия релаксации центра в процессе фотоионизации  $E_{\text{rel}} = E_{\text{opt}} - E_{\text{therm}} = \hbar \langle \omega_0^{-2} \rangle^{-1/2} \tilde{\alpha}^2/2 = 0.25 \text{ эВ}$ .

*Заключение.* Переход из спектрального во временное представление позволяет восстановить вибронную функцию формы спектра из экспериментального сечения фотоионизации. Знание этой функции создает принципиальную возможность определения электронного сечения фотоионизации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] J. W. Allen. J. Phys. C, 2, 1077 (1969).
- [2] J. M. Langer. Phys. St. Sol., 47, 443 (1971).
- [3] V. N. Fleurov, K. A. Kikoin. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 15, 3523 (1982).
- [4] J. M. Langer. J. Phys. Soc. Japan, 49, Suppl. A. 207 (1980).
- [5] U. Piekara, J. M. Langer, B. Krukowska-Fulde. Sol. St. Commun., 34, 583 (1977).
- [6] B. Monemar, L. Samuelsen. Phys. Rev. B, 18, 809 (1978).
- [7] R. Kubo, Y. Toyozawa. Progr. Theor. Phys., 13, 160 (1955).
- [8] Ю. Е. Перлин, Б. С. Цукерблат. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев (1974).
- [9] P. Bouville, C. Garsin, A. Gerard, B. Imbert, H. Heinrich. Phys. Rev. B, 23, 4293 (1981).
- [10] J. M. Langer, C. Delerue, M. Lanoo, H. Heinrich. Phys. Rev. B, 38, 7723 (1988).
- [11] А. В. Кроль, Н. В. Левичев, А. Л. Натадзе, А. И. Рыскин. ФТТ, 20, 154 (1978).
- [12] M. Zigone, M. Vandevier, D. Talvar. Phys. Rev. B, 24, 5733 (1981).

Редактор Т. А. Полянская