

УДК 539.21

СПЕКТРЫ СВЯЗАННЫХ ФОНОНОВ В КРИСТАЛЛАХ С ЭЛЕКТРОННЫМИ ЦЕНТРАМИ

В. Д. Лахно, Г. Н. Чуев

Исследовано изменение фононного спектра для F -центра в присутствии избыточного электрона. Вычислены частоты локальных фононов для основного и первого возбужденного самосогласованного состояний F -центра в КС1. Для этого центра обнаружено, что существуют локальные моды с частотой больше частоты оптических фононов.

Одной из проблем динамики кристаллической решетки является расчет спектра колебаний при наличии в ней различного рода дефектов и примесей. Присутствие в кристалле избыточного электрона, взаимодействующего с колебаниями решетки, с точки зрения ее динамики можно рассматривать как наличие в ней особого рода дефекта. В случае слабого взаимодействия электрона с решеткой, когда применима теория возмущений, результат такого взаимодействия приводит лишь к перенормировке фононных частот, не вызывая качественной перестройки ее спектра [1]. В случае сильного взаимодействия в адиабатическом пределе расчет фононных частот для ионного кристалла впервые проведен в работе [2]. Согласно [2], в этом предельном случае происходит качественная перестройка фононного спектра, которая сопровождается возникновением дискретного набора локальных колебаний. Практический интерес представляет расчет фононного спектра в случае, когда избыточный электрон локализован вблизи дефекта решетки. Так, например, в случае F -центров в ионных кристаллах приближение сильной связи применимо при контакте электрон-фононной связи $\alpha \geq 0.5$ [3], т. е. для большинства кристаллов. В этом случае перестройка спектра решетки происходит как вследствие взаимодействия ее колебаний с локализованным на дефекте электроном, так и вследствие наличия самого дефекта. Последовательный учет обоих эффектов в настоящее время представляется весьма сложной задачей. Как правило, оба эффекта дают вклад в различные участки спектра и могут быть однозначно идентифицированы в реальном эксперименте. В статье будет рассмотрено влияние электрон-фононного взаимодействия на динамику решетки в условиях сильной связи. Полученные ниже результаты расчета спектра решетки в кристаллах с электронными центрами могут играть определяющую роль при рассмотрении особенностей инфракрасного поглощения, комбинационного и нейтронного рассеяния в ионных кристаллах.

1. У р а в н е н и е а д и а б а т и ч е с к о й т е о р и и

В наиболее общем виде, безотносительно к типу дефекта, расчет фононного спектра основан на последовательном решении уравнений адиабатической теории [4]. Согласно [4], решения уравнений для электронной и фононной подсистем сводятся к решению следующей цепочки уравнений:

$$(H_0^{(0)} - W^{(0)}) \varphi^{(0)} = 0, \quad (1)$$

$$(H_0^{(0)} - W^{(0)}) \varphi^{(1)} = -H_0^{(1)} \varphi^{(0)}, \quad (2)$$

$$(H_0^{(0)} - W^{(0)}) \varphi^{(2)} = -H_0^{(1)} \varphi^{(1)} - (H_0^{(2)} - W^{(2)}) \varphi^{(0)}, \quad (5)$$

$$(H_1^{(2)} + W^{(2)} - E^{(2)}) \psi^{(0)} = 0, \quad (6)$$

где $H_1^{(i)}$, $H_0^{(i)}$ — кинетическая энергия ядер и гамильтониан электронной подсистемы; $E^{(i)}$, $W^{(i)}$ — полная и электронная энергии системы; $\varphi^{(i)}$, $\psi^{(i)}$ — электронная и фононная волновые функции, фигурирующие в разложениях по параметру малости

$$F = \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon^i F^{(i)}, \quad F = \{\varphi, \psi, W, E, H\}. \quad (5), (6)$$

Из уравнений (1)–(3) следует, что

$$W^{(2)} = H_0^{(2)} + (\varphi^{(0)}, H_0^{(1)} \varphi^{(1)}), \quad (\psi, \varphi) = \int \varphi(r) \psi(r) d^3r. \quad (7), (8)$$

Отметим, что $W^{(2)}$ есть квадратичная форма

$$W^{(2)} = \sum_{k, l} M_{kl} u_k u_l, \quad (9)$$

где $u_k = Q_k^{(0)} - Q_k$ — фононные координаты, характеризующие отклонения от равновесного положения $Q_k^{(0)}$, которое находится из условия обращения в нуль линейной по смещениям формы

$$(\varphi^{(0)}, H_0^{(1)} \varphi^{(0)}) = 0. \quad (10)$$

Матрица M_{kl} является эрмитовой и обладает следующими свойствами:

$$\sum_k M_{kl} \Lambda_{sk} = \omega_s^2 \Omega_{sl}, \quad (11)$$

$$M_{kl} = M_{lk}^* = M_{-k-l}, \quad \Lambda_{sk}^* = \Lambda_{-sk}. \quad (12), (13)$$

Здесь Λ_{sk} , ω_s^2 обозначены ортонормированные собственные векторы и собственные числа матрицы M_{kl} . Их конкретный расчет проводится для рассматриваемого ниже случая электрона в F -центре.

2. Адиабатическое приближение для F -центра

Полный гамильтониан F -центра имеет вид

$$H = -\nabla^2 + \sum_k \left[\frac{1}{2} (P_k P_{-k} - 1 + Q_k Q_{-k}) + C_k Q_k e^{ikr} \right] - \frac{\nu}{r}, \quad (14)$$

где r — координата электрона, $\nu = ze^2/\varepsilon$ — эффективный заряд дефекта, $\{Q_k, P_k\}$ — комплексные координаты решетки, $C_k = \sqrt{8\pi a/\Omega}$. В (14) принято, что $\hbar = 1$, $\omega_0 = \text{const} = 1$, $2m^* = 1$, где m^* — эффективная масса электрона, ω_0 — частота оптических фононов. Следуя изложенной выше схеме адиабатического приближения, получим

$$H_0^{(0)} = -\nabla^2 + \sum_k \left(\frac{1}{2} Q_k^{(0)} Q_{-k}^{(0)} + C_k Q_k^{(0)} e^{ikr} \right) - \frac{\nu}{r}, \quad (15)$$

$$H_0^{(1)} = \sum_k (C_k e^{ikr} + Q_k^{(0)}) u_k = \sum_k \hbar_k u_k, \quad (16)$$

$$H_0^{(2)} = \sum_k \frac{1}{2} u_k u_{-k}, \quad H_1^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_k (P_k P_{-k} - 1). \quad (17), (18)$$

Таким образом, уравнение (1) для электронной волновой функции $\varphi^{(0)}(r)$ приобретает вид

$$\left[-\nabla^2 - \frac{\nu}{r} + \sum_k \left(\frac{1}{2} Q_k^{(0)} Q_{-k}^{(0)} + C_k Q_k^{(0)} e^{ikr} \right) - W^{(0)} \right] \varphi^{(0)} = 0. \quad (19)$$

Для $Q_k^{(0)}$, согласно (10), получим

$$Q_k^{(0)} = -C_k (\varphi^{(0)}, e^{-ikr} \varphi^{(0)}). \quad (20)$$

Согласно (4), уравнение для волновой функции ядер имеет вид

$$1/2 \left(\sum_k P_k P_{-k} - 1 \right) + W^{(2)} - E^{(2)} \Phi^{(0)} = 0. \quad (21)$$

Вводя нормальные координаты

$$\xi_s = \sum_k \Lambda_{sk}^* u_k, \quad \eta_s = -i (\partial / \partial \xi_s), \quad (22)$$

с учетом свойств (11)–(13) квадратичной формы $W^{(2)}$ из (22) получим

$$\left[1/2 \sum_s (\eta_s^2 - 1 + \omega_s^2 \xi_s^2) - E^{(2)} \right] \Phi^{(0)} = 0. \quad (23)$$

Для определения ω_s частот нормальных колебаний необходимо использовать уравнения для $\varphi^{(1)}$. Полагая

$$\varphi^{(1)}(r, \xi) = \sum_s \xi_s X_s(r), \quad (24)$$

получим в соответствии с (2) уравнение

$$\left[-\nabla^2 - \frac{\nu}{r} + \sum_k C_k Q_k^{(0)} e^{ikr} - \tilde{W} \right] X_s(r) = -\varphi^{(0)} \sum_k \hbar_k \Lambda_{sk}, \quad (25)$$

где

$$\tilde{W} = W^{(0)} - 1/2 \sum_k Q_k^{(0)} Q_{-k}^{(0)}. \quad (26)$$

Соответственно из (7) с учетом свойств (11)–(13) и определения (26) следует, что

$$\frac{1}{2} \sum_s \omega_s^2 \xi_s = \frac{i}{2} \sum_{s, t} \left[\left(X_s, \sum_k \hbar_k \Lambda_{tk} \varphi^{(0)} \right) + \left(X_t, \sum_k \hbar_k \Lambda_{sk} \varphi^{(0)} \right) + \delta_{st} \right] \xi_s \xi_t. \quad (27)$$

Из условия обращения в нуль недиагональных элементов квадратичной по ξ_s формы в правой части (27) следует условие на собственные векторы Λ_{sk}

$$(1 - \omega_s^2) \Lambda_{sk}^* = -2 (X_s, C_k e^{ikr} \varphi^{(0)}). \quad (28)$$

Система уравнений (26), (28) определяет собственные частоты нормальных колебаний. Численные решения этой системы рассматриваются ниже.

3. Результаты численных расчетов

Уравнения нулевого приближения (19), (20) приводят к следующей системе уравнений:

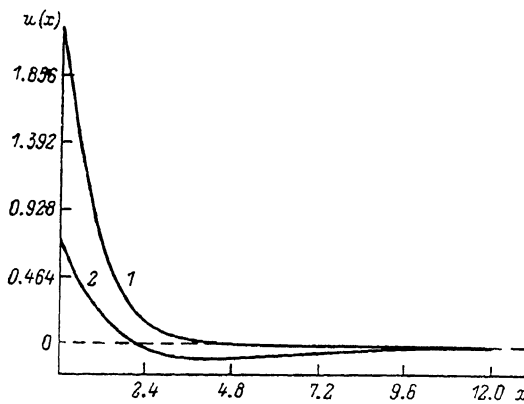
$$\nabla^2 \varphi(r) + 2\alpha \Pi(r) \varphi(r) + (\nu/r) \varphi(r) + \tilde{W} \varphi(r) = 0, \quad (29)$$

$$\nabla^2 \Pi(r) + 4\pi \varphi^2(r) = 0, \quad (30)$$

где функция $2\alpha \Pi(r)$ имеет смысл потенциала, создаваемого поляризацией, индуцированной локализованным в окрестности дефекта электроном, а $\varphi(r)$ — электронная волновая функция нулевого порядка. Согласно [5], система (29), (30) имеет дискретный набор сферически-симметричных решений, каждое из которых можно характеризовать квантовым числом $n = n_{\nu s} + 1$, где $n_{\nu s}$ — число узлов волновой функции. Волновая функция с $n=1$ имеет наименьший энергетический уровень и определяет основное состояние, а все остальные соответствуют возбужденным самосогласован-

l	Основное состояние			Первое самосогласованное состояние			
	n						
	2	3	4	2	3	4	5
0	0.876	0.955	0.996	1.05	0.855	0.986	0.996
1	0.857	0.982	0.994	2.25	0.945	0.985	0.992
2		0.975	0.994		0.802	0.979	0.995
2			0.992			0.949	0.989
4							0.979

ным состояниям. На рисунке приведены волновые функции $u(x) = u(ax) = \sqrt{4\pi/a^3} \varphi(r)$ для основного (1) и первого возбужденного (2) состояний F-центра в KCl, полоченные в [5, 6]. Подчеркнем, что изложенная теория применима к любому из самосогласованных возбужденных состояний, определяемых из (29), (30).



Для электронной волновой функции первого порядка систему уравнений (26), (28) можно преобразовать к виду

Электронные волновые функции F-центра в KCl.

Электронные волновые функции F-центра в KCl.

$$\left[\nabla^2 + 2a_{ll}(r) + \frac{\nu}{2} + \tilde{W} \right] X_s(r) = \frac{4a}{1 - \omega_s^2} \left[\int K(r, r') X_s(r') d^3r' - \varphi(r) D \right], \quad (31)$$

где

$$K(r, r') = \varphi(r) \varphi(r') / |r - r'|, \quad (32)$$

$$D = \int \int K(r, r') X(r') \varphi(r) d^3r d^3r'. \quad (33)$$

Здесь $\Pi(r)$, $\varphi(r)$ определяются из уравнения нулевого порядка (29), (30). Линейное интегродифференциальное уравнение (31) с симметричным ядром (32) определяет вещественный набор собственных значений ω_s^2 , представляющих собой квадраты частот, в случае $\nu=0$ (свободный полярон) для основного состояния было численно исследовано в [7]. Для рассмотренного выше случая F-центра в KCl ($\nu=0.84$) результаты расчета частот нормальных колебаний ω_{nl} , характеризующихся n — главным, l — орбитальным квантовыми числами, приведены в таблице. Найденные частоты ω_{nl} отвечают дискретному набору локальных колебаний, быстро сгущающемуся с ростом номера s к частоте колебаний невозмущенной решетки. Определим пространственное затухание полученных состояний. Согласно (23), для смещений решетки получим

$$u_s(r) = \sum_k e^{-ikr} \Lambda_{sk} \xi_s = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int e^{-ikr} \Lambda_{sk} \xi_s d^3k. \quad (34)$$

Учитывая выражение Λ_{sk} (28), из (34) будет вытекать

$$u_s(r) \sim \frac{a}{1 - \omega_s^2} \int \frac{\varphi(r') X(r')}{|r - r'|^2} d^3r'. \quad (35)$$

При $r \rightarrow \infty$ для $l > 0$, $u_s(r) \sim r^{-l-2}$; для $l=0$ с учетом соотношения ортогональности $(\varphi, X_s) \equiv 0$ из (35) получим $u_s(r) \sim r^{-4}$. Таким образом,

волновые функции фононов из (2) быстро спадают с увеличением r , представляя тем самым хорошо локализованные состояния.

4. Обсуждение результатов и сравнение с экспериментом

В отличие от локальных фононов, обусловленных искажением решетки дефектом, полученный спектр связанных фононов определяется электрон-фононным взаимодействием (диэлектрические моды [8-11]). Такие моды экспериментально, по-видимому, наблюдались в GaP [9], легированном донорными примесями. В работе [12] экспериментально обнаруженный широкий пик комбинационного рассеяния в F -центре в KCl вблизи $\omega_{\text{вкс}} \approx 0.89 \omega_0$ интерпретировался как рассеяние на связанных электрон-фононных модах. Данное значение $\omega_{\text{вкс}}$ близко к рассчитанному в таблице значению $\omega = 0.876 \omega_0$. Для возбужденного самосогласованного состояния представляет интерес экспериментальное обнаружение локальных фононных частот, лежащих выше предельной частоты (в таблице $\omega = 2.25 \omega_0$). Согласно результатам [2, 11], для возбужденного самосогласованного состояния следует ожидать аномально больших значений отношения интенсивности инфракрасного и комбинационного рассеяния с участием локальных фононов в расчете на один электронный центр.

Численный анализ уравнений (31)—(33) для возбужденного самосогласованного состояния F -центра показывает, что при $\nu < \nu_{\text{кр}}$ ($\nu_{\text{кр}} \sim 0.24$) спектр связанных фононов содержит отрицательные квадраты частот нормальных колебаний решетки. Появление комплексных частот в спектре F -центров свидетельствует о фоновой (псевдоан-теллеровской) неустойчивости возбужденных самосогласованных состояний с характерным временем их развала $\sim |\omega_0|^{-1}$. К числу центров с $\nu \sim \nu_{\text{кр}}$ относятся LiCl, LiBr многие фториды щелочноземельных металлов. По-видимому, этой причиной обусловлено в таких кристаллах отсутствие люминесценции в экспериментах по фотовозбуждению центров окраски [3].

Л и т е р а т у р а

- [1] Taylor P. L. A. Quantum Approach to the Solid State, Englewood Cliffs. N. Y., Prentice Hall, 1970. 322 p.
- [2] Мельников В. И., Рашба Э. И. // Письма в ЖЭТФ. 1969. Т. 10. № 2. С. 95—98.
- [3] Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. М., 1978. Т. 2. С. 357.
- [4] Борн М., Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., 1958. 488 с.
- [5] Балабаев Н. К., Лахно В. Д. // Опт. и спектр. 1983. Т. 55. № 2. С. 308—312.
- [6] Лахно В. Д., Чуев Г. Н. // Препринт ОНТИ НЦБИ АН СССР. Пущино, 1987. 21 с.
- [7] Miyake S. I. // J. Soc. Phys. Jap. 1976. V. 41. N 3. P. 747—752.
- [8] Коган Ш. М., Сурис Р. А. // ЖЭТФ. 1966. Т. 50. № 5. С. 1279—1284.
- [9] Dean P. J., Manchon P., Hopfield I. I. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. N 15. P. 1027—1030.
- [10] Рашба Э. И. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1973. Т. 37. № 3. С. 619—622.
- [11] Мельников В. И. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. № 2. С. 772—777.
- [12] Fitchen P. V., Buchenauer C. I. In Physics of impurity centres in crystals, ed. Zavdt. G. Tallinn, AS ESSR, 1972. 684 p.

Научно-исследовательский
вычислительный центр АН СССР
Пущино
Московская область

Поступило в Редакцию
29 июня 1988 г.