

УДК 535.34 : 548.0

© 1991

КОНСТАНТЫ ВИБРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕРМОВ 3d- ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ В CdTe

С. В. Мельничук, И. Н. Юрийчук

Микроскопический расчет констант вибронной связи проведен для вырожденных уровней 3d-примесных ионов в модели, учитывающей гибридизацию 3d-электронов примеси с зонными состояниями CdTe. Результаты расчета сравниваются с результатами, полученными в точечной модели кристаллического поля и с экспериментальными данными для Co и Fe в CdTe. Показано, что учет ковалентной гибридизации существенно перенормирует константы вибронной связи и позволяет получить результаты, близкие к экспериментальным данным.

Примеси 3d-переходных металлов в полупроводниках A_2B_6 являются объектами интенсивных теоретических и экспериментальных исследований [1-4]. Для указанных примесей важную роль играет вибронное взаимодействие, без которого невозможна правильная интерпретация многочисленных экспериментальных результатов [5]. В большинстве теоретических моделей, учитывающих электрон-колебательное взаимодействие, используют феноменологические гамильтонианы, константы вибронной связи в которых являются параметрами и определяются из анализа экспериментальных данных. Макроскопическое вычисление констант в рамках точечной теории кристаллического поля приводит к неправильным результатам [1].

Более последовательными получаются результаты, полученные в кластерных моделях [6-8]. Однако применение этих моделей ограничено, особенно в случае примесей переходных металлов в кристаллах со значительной долей ковалентности связей, в частности в полупроводниках группы A_2B_6 . Приемлемые результаты для ZnS, ZnSe, ZnTe с некоторыми примесями получены в полуфеноменологической модели обменных зарядов [9,10].

В данной работе константы вибронной связи для различных термов примеси и различных типов колебаний ионов окружения определены в рамках микроскопической теории глубоких уровней, образующихся в полупроводниках тетраэдрической симметрии при легировании их 3d-примесями [11, 12]. Численные расчеты сделаны для CdTe, легированного Co и Fe. При этом использовались многочастичные волновые функции термов примесей, построенные с учетом ковалентной гибридизации атомных d-функций и зонных состояний. Результаты расчета сравниваются с экспериментальными данными [3, 13].

Как отмечалось в [1], ковалентная перенормировка вибронных констант связи имеет два источника: изменение потенциала кристаллического поля и изменение перекрытия орбиталей примесных центров и лигандов. В данном подходе произведен учет только второго механизма. Учет изменения потенциала должен дать дополнительный вклад в перенормировку констант.

При замещении катиона в полупроводниках A_2B_6 3d-примесь находится в тетраэдрическом окружении атомов аниона. Учитывая кулоновское взаимодействие d-электронов примеси с ионами первой координационной сферы

и симметрию окружения, оператор линейного электрон-колебательного взаимодействия можно представить в виде

$$\mathcal{H}_{эв} = \sum_{\mu\Gamma\gamma} V_{\mu\Gamma\gamma} Q_{\mu\Gamma\gamma}, \quad (1)$$

$Q_{\mu\Gamma\gamma}$ — симметризованные координаты смещений комплекса; $V_{\mu\Gamma\gamma}$ — тензорные операторы, действующие в пространстве электронных функций

$$V_{\mu\Gamma\gamma} = \sum_{\alpha lk} \frac{\partial W}{\partial R_{\alpha}(lk)} \Big|_{\mathbf{R}(lk) = \mathbf{R}^{(0)}(lk)} S_{\mu\Gamma\gamma}^{\alpha lk} M_k^{-1/2}. \quad (2)$$

Суммирование по (lk) идет по четырем ближайшим ионам; $\alpha = x, y, z$; $S_{\mu\Gamma\gamma}^{\alpha lk}$ — матрица перехода от декартовых координат к симметризованным для тетраэдрического комплекса [14]; Γ — неприводимое представление (НП) колебаний комплекса; γ — строка НП; μ нумерует повторяющиеся НП; M_k — масса k -го иона; $W = \sum_{n=1}^N \sum_{lk} e^2 q / |\mathbf{r}_n - \mathbf{R}(lk)|$; e — заряд электрона; q — эффективный заряд иона; N — количество электронов примеси; $\mathbf{R}(lk)$ — радиус-векторы ионов комплекса.

Раскладывая $1/|\mathbf{r}_n - \mathbf{R}(lk)|$ в ряд по сферическим функциям и используя явный вид $S_{\mu\Gamma\gamma}^{\alpha lk}$ [14], получаем тензорные операторы для неприводимых колебательных представлений

$$\begin{aligned} V_{\Gamma_1} &= \frac{70c_4}{\sqrt{M_2}} \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right], & V_{\Gamma_{3u}} &= \frac{6\sqrt{2}c_2}{\sqrt{M_2}} Y_2^0 - \frac{20\sqrt{2}c_4}{\sqrt{M_2}} \times \\ &\times \left[Y_4^0 - \sqrt{\frac{7}{10}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right], & V_{\Gamma_{5y}^g} &= \frac{4c_2}{\sqrt{M_2}} (Y_2^1 - Y_2^{-1}) - \\ &- \frac{5\sqrt{30}c_4}{\sqrt{M_2}} [(Y_4^1 - Y_4^{-1}) + \sqrt{7} (Y_4^3 - Y_4^{-3})], & V_{\Gamma_{5y}^b} &= \sqrt{10} c_2 (Y_2^1 - Y_2^{-1}) \times \\ &\times [1/\sqrt{M_2} + 4/\sqrt{M_1}], & V_{\Gamma_{5y}^g} &= 2\sqrt{10} c_2 (Y_2^1 - Y_2^{-1}) [1/\sqrt{M_2} - 1/\sqrt{M_1}], \end{aligned} \quad (3)$$

где $c_2 = 2\sqrt{5\pi} e^2 q r^2 / 15a_0^4$, $c_4 = \sqrt{\pi} e^2 q r^4 / 27a_0^6$, Y_l^m — сферические функции; a_0 — расстояние между ближайшими соседями. Выражения (3) представляют по одной координате неприводимых тензорных операторов. Аналогично могут быть получены остальные координаты тензоров.

Для определения константы вибронной связи необходимо найти матричные элементы $\langle \Gamma_{\bar{\gamma}} | V_{\Gamma} | \Gamma_{\bar{\gamma}}' \rangle$ операторов (3) на многоэлектронных функциях конкретного термина примесного иона.

Используя теорему Вигнера—Экарта, указанные матричные элементы можно представить в виде

$$\langle \Gamma_{\bar{\gamma}} | V_{\Gamma} | \Gamma_{\bar{\gamma}}' \rangle = (1/\sqrt{g(\Gamma)}) \langle \Gamma || V_{\Gamma} || \Gamma \rangle \langle \Gamma_{\bar{\gamma}} | \Gamma_{\bar{\gamma}}' \Gamma_{\bar{\gamma}} \rangle, \quad (4)$$

где $\langle \Gamma_{\bar{\gamma}} | \Gamma_{\bar{\gamma}}' \Gamma_{\bar{\gamma}} \rangle$ — коэффициенты Клебша—Гордана; $g(\Gamma)$ — размерность НП; $\langle \Gamma || V_{\Gamma} || \Gamma \rangle$ — приведенный матричный элемент, который связан с константой вибронной связи соотношением

$$V_{\Gamma}(\Gamma) = \langle \Gamma || V_{\Gamma} || \Gamma \rangle / \sqrt{g(\Gamma)}. \quad (5)$$

В точечной модели теории кристаллического поля волновые функции термов строятся в виде детерминантов Слэтера через одноэлектронные волновые функции свободного иона [15]. Однако вычисленные в такой модели константы (5) плохо согласуются с экспериментальными данными. При внесении $3d$ -примеси в матрицу кристалла имеет место гибридизация d -состояний примеси с зонными состояниями [11, 12]. Особенно существенна такая гибридизация для кристаллов со смешанной ионно-ковалентной

связью, к которым принадлежит и CdTe. Одночастичные состояния, являющиеся базисом НП Γ , определим в виде суммы

$$\psi_{i\Gamma\bar{\gamma}}(\mathbf{r}) = A_{\Gamma}^{-1/2} [\psi_{d\Gamma\bar{\gamma}}(\mathbf{r}) + \psi_{b\Gamma\bar{\gamma}}(\mathbf{r})], \quad (6)$$

где A_{Γ} — нормировочная константа; $\psi_{d\Gamma\bar{\gamma}}(z)$ — одноэлектронные функции t_2 - и e -симметрии, построенные из атомных d -функций [15]; $\psi_{b\Gamma\bar{\gamma}}(\mathbf{r})$ — суперпозиция зонных состояний, преобразующаяся по тем же НП t_2 и e [12]. Одноэлектронные волновые функции (6) сохраняют точечную симметрию, однако их радиальные части оказываются перенормированными, т. е. (6) можно представить в виде

$$\psi_{i\Gamma\bar{\gamma}}(\mathbf{r}) = R_{i\Gamma}(r) K_{\Gamma\bar{\gamma}}(\theta, \varphi), \quad (7)$$

где $R_{i\Gamma}(r)$ — радиальные функции, $K_{\Gamma\bar{\gamma}}(\theta, \varphi)$ — кубические гармоники.

Как показывают расчеты, t_2 -состояния гибридизируются сильнее. Это естественно, ибо самая сильная гибридизация имеет место с ближайшей валентной зоной, которая в основном построена из p -функций аниона и имеет ту же t_2 -симметрию в центре зоны Бриллюэна. Детали расчета одноэлектронных функций приведены в [12, 16].

Рассмотрим для примера случай двух электронов на $3d$ -оболочке, что соответствует иону Ti^{2+} . Основным атомным термом является терм 3F , первым возбужденным — 3P . В поле симметрии T_d терм 3F расщепляется на 3A_2 , 3T_1 , 3T_2 , а терму 3P соответствует 3T_1 -состояние. Соответствующие двухэлектронные волновые функции строятся с помощью двумерных детерминантов Слэтера, элементы которых составлены из произведений координатных и спиновых волновых функций [15].

Отметим, что для определения волновых функций ${}^3T_1({}^3F)$ -, ${}^3T_1({}^3P)$ -термов необходимо учитывать межконфигурационное смешивание термов одинаковой симметрии. Используя построенные волновые функции, операторы вибронного взаимодействия (3), для терма 3T_2 находим с помощью (4), (5) константы вибронной связи

$$\begin{aligned} \bar{V}_{\Gamma_1} &= 10 \frac{B_i}{\sqrt{M_2}} + 15 \frac{B_e}{\sqrt{M_2}}, \quad V_{\Gamma_3} = \frac{-2\sqrt{2}}{7} (27A_i + 20B_i) \frac{1}{\sqrt{M_2}} + \\ &+ \frac{2\sqrt{2}}{7} (27A_e - 15B_e) \frac{1}{\sqrt{M_2}}, \quad V_{\Gamma_5^g} = \frac{18\sqrt{3} A_i}{7\sqrt{M_2}} + \frac{50\sqrt{3} B_i}{7\sqrt{M_2}}, \\ V_{\Gamma_5^g} &= \frac{9\sqrt{30}}{14} A_i \left[\frac{1}{\sqrt{M_2}} + \frac{1}{\sqrt{M_1}} \right], \quad V_{\Gamma_5^g} = \frac{9\sqrt{30}}{7} A_i \left[\frac{1}{\sqrt{M_2}} - \frac{1}{\sqrt{M_1}} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} A_{i,e} &= e^2 q \langle r^2 \rangle_{i,e} / a_0^4, \quad B_{i,e} = e^2 q \langle r^4 \rangle_{i,e} / a_0^6, \\ \langle r^l \rangle_{i,e} &= \int_0^{\infty} R_{ii,e}(r) r^{l+2} dr. \end{aligned} \quad (9)$$

Аналогично можно определить константы вибронной связи для термов 3T_1 , 3A_2 , а также для примесей с большим числом электронов в $3d$ -оболочке.

В табл. 1 представлены результаты расчета констант вибронной связи для примеси Co^{2+} в CdTe для нескольких первых возбужденных термов 4T_2 (4F), 4T_1 (4F), 4T_1 (4P), энергетические уровни которых находятся в запрещенной зоне полупроводника. Вычисления проведены как в точечной модели кристаллического поля (верхние строчки таблицы для каждого терма), так и в рамках модели, учитывающей ковалентную гибридизацию (нижние строки).

Как видно из этой таблицы, учет ковалентности существенным образом меняет величину констант и их взаимные соотношения для различных термов примеси и различных типов колебаний. Как правило, константы возрастают по абсолютной величине (в некоторых случаях в несколько раз),

Таблица 1

Константы линейной вибронной связи для термов иона Co^{2+} в CdTe

Терм	Константы вибронной связи, $\text{см}^{-1}/\text{Å} \cdot (\text{ат. ед. м})^{1/2}$				
	V_{Γ_1}	V_{Γ_3}	$V_{\Gamma_5^a}$	$V_{\Gamma_5^b}$	$V_{\Gamma_5^g}$
${}^4T_1({}^4P)$	48.5	42.2	109.5	456.0	-11.3
	94.4	172.4	109.3	296.0	-7.4
${}^4T_1({}^4F)$	48.5	42.2	46.8	27.4	-0.7
	94.4	172.4	190.3	465.2	-11.6
${}^4T_2({}^4F)$	27.0	-15.3	52.1	161.1	-4.0
	47.3	-88.2	99.9	253.8	-6.3

что объясняется отмеченной выше делокализацией $3d$ -орбиталей. В обеих моделях $V_{\Gamma_5^g} \ll V_{\Gamma_5^a}, V_{\Gamma_5^b}$, что связано с близостью масс ионов.

В работе [13] изучались внутрицентровые переходы из основного состояния ${}^4A_2({}^4F)\text{Co}^{2+}$ в состояние ${}^4T_1({}^4F)$. Анализ с помощью метода моментов кривой поглощения, связанной с этим переходом, дал возможность определить величину констант вибронной связи с тетрагональными (Γ_3) и тригональными (Γ_5) колебаниями: $\nu_{\Gamma_3}=182.6$, $\nu_{\Gamma_5}=379.1$ (в единицах $\text{см}^{-1}/\text{Å} \cdot (\text{ат. ед. м})^{1/2}$), $\nu_{\Gamma_3}/\nu_{\Gamma_5}=2.1$. Расчет по приведенной выше методике дает $V_{\Gamma_3}=172.4$, $V_{\Gamma_5}=(V_{\Gamma_5^a}^2+V_{\Gamma_5^b}^2+V_{\Gamma_5^g}^2)^{1/2}=502.8$; $V_{\Gamma_5}/V_{\Gamma_3}=2.9$.

Таким образом, получено неплохое соотношение между результатами измерений и расчета. Результаты расчета в точечной модели значительно хуже согласуются с экспериментальными данными.

Данные о переходе ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ [17] позволяют предположить, что в отличие от ${}^4T_1({}^4F)$ для терма ${}^4T_1({}^4P)$ следует ожидать более слабого вибронного взаимодействия. Как следует из табл. 1, константы вибронной связи с Γ_5 -колебаниями примерно в 2 раза меньше для терма ${}^4T_1({}^4P)$, чем для терма ${}^4T_1({}^4F)$. Однако для тетрагональных в рамках данной модели константы одинаковы для обеих термов. Такие результаты расчета можно считать приемлемыми, если учесть, что в точечной модели взаимодействие с Γ_5 -колебаниями оказывается более сильным.

В формировании инфракрасного спектра поглощения $\text{CdTe}:\text{Fe}^{2+}$ важную роль играет эффект Яна—Теллера [3]. Особенно существенно вибронное взаимодействие для 5T_2 -терма, для которого энергия ян-теллеровского понижения по результатам измерений [3] равна $E_{JT}=255 \text{ см}^{-1}$. В работе [4] дано теоретическое описание данного спектра поглощения на основе учета взаимодействия T_2 -терма с тетрагональными колебаниями. По величине интенсивности и энергетическому положению первых бесфонных линий E_{JT} оценена в 240 см^{-1} .

Таблица 2

Константы линейной вибронной связи для термов иона Fe^{2+} в CdTe

Терм	Константы вибронной связи, $\text{см}^{-1}/\text{Å} \cdot (\text{ат. ед. м})^{1/2}$				
	V_{Γ_1}	V_{Γ_3}	$V_{\Gamma_5^a}$	$V_{\Gamma_5^b}$	$V_{\Gamma_5^g}$
5T_2	109.2	-196.2	-227.7	-564.4	14.0
5E	52.1	95.4	—	—	—

В табл. 2 приведены результаты расчетов вибронных констант для 5T_2 - и 5E -уровней иона Fe^{2+} в CdTe . Энергия Яна—Теллера для 5T_2 -уровня, взаимодействующего с Γ_3 -колебаниями, составляет $E_{JT}=267 \text{ см}^{-1}$, что неплохо согласуется с результатами работ [3, 4]. Для 5E -уровня ожидается слабое вибронное взаимодействие с тетрагональными колебаниями.

К такому же выводу приходят и авторы [3], анализируя результаты экспериментальных измерений.

Авторы благодарны К. А. Кикоину и А. И. Рыскину за интерес к работе и обсуждение результатов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Кикоин К. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. N. 7. С. 1933—1938.
- [2] Zunger A. // Sol. St. Phys. 1986. V. 39. P. 275—464.
- [3] Slack G. A., Ham F. S., Chrenko R. M. // Phys. Rev. B. 1966. V. 152. N 1. P. 376—402.
- [4] Rivera-Iratchet J., M. A. de Orue, Vogel E. E. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 6. P. 3992—4001.
- [5] Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М., 1983. 336 с.
- [6] Vacci M. // Phys. St. Sol. (b). 1979. V. 92. N 1, P. 193—198.
- [7] Nikiforov A. E., Shashkin S. Yu., Krotkii A. I. // Phys. St. Sol. (b). 1980. V. 98. N 1. P. 289—296.
- [8] Weinert C. H., Scherz U. // Phys. St. Sol. (b). 1984. V. 124. N 1. P. 287—296.
- [9] Васильев А. В., Малкин Б. З., Натадзе А. Л., Рыскин А. И. // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. № 9. С. 1192—1203.
- [10] Natadze A. L., Ryskin A. I. // Phys. St. Sol. (b). 1980. V. 97. N 1. P. 175—183.
- [11] Kikoïn K. A., Fleurov V. N. // J. Phys. C. 1977. V. 10. N 21. P. 4295—4308.
- [12] Кикоин К. А., Курек И. Г., Мельничук С. В. // ФТП. 1989. Т. 23. № 12. С. 2153—2158.
- [13] Юрийчук И. Н., Мельничук С. В., Гнатенко Ю. П., Букивский П. Н. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 1996—2000.
- [14] Мельничук С. В., Юрийчук И. Н. / Деп. в УкрНИИИТИ. 1990. № 634-Укр90.
- [15] Sugano S., Tanabe J., Kamimura H. Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals. N. Y., 1970. 326 p.
- [16] Kikoïn K. A., Kurek I. G., Melnichuk S. V. Preprint IAE N 5016/9. M., 1990. 21 p.
- [17] Bukivsky P. N., Gnatenko Yu. P., Rozhko A. Kh. // Abstracts of the X International Symposium on the Jahn—Teller Effect. Kishinev, 1989. P. 54—55.

Черновицкий государственный университет

Поступило в Редакцию
2 июля 1990 г.