

ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ НА ЛОКАЛЬНЫХ И РЕЗОНАНСНЫХ КОЛЕБАНИЯХ, СВЯЗАННЫХ С ВЫРОЖДЕННЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ СОСТОЯНИЕМ ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА В КРИСТАЛЛЕ

А. В. Васильев, А. Л. Натадзе, А. И. Рыскин

Исследован пьезоспектроскопический эффект на ряде линий электронно-колебательной полосы ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ [4F] в кристалле $ZnS - Co$. Показано, что резонансные и щелевые колебания, проявляющиеся в спектре, обусловлены линейным взаимодействием орбитально вырожденного термина 4T_1 с вырожденными колебаниями.

Взаимодействие электронов примесного центра с колебаниями кристалла является одной из причин изменения спектра колебаний последнего. Если электронные уровни центра не вырождены и расстояние между ними велико по сравнению с частотами колебаний ($\Delta E \gg \hbar\omega$), за это изменение ответственны квадратичные члены в разложении потенциальной энергии электронов по смещениям ядер (или симметризованным смещениям — нормальным координатам). При наличии у центра близко расположенных уровней ($\Delta E \sim \hbar\omega$) сдвиг частот колебаний обусловлен линейными членами электронно-колебательного (ЭК) взаимодействия. Симметрия соответствующих колебаний Γ_γ определяется требованием, чтобы матричный элемент ЭК взаимодействия, смешивающего два уровня симметрии Γ_l и Γ_k , был инвариантен относительно операций симметрии точечной группы центра (прямое произведение $\Gamma_l \times \Gamma_\gamma \times \Gamma_k$ должно содержать полносимметричное представление Γ_1). Для вырожденного уровня ($\Delta E = 0$) симметрии Γ_k сдвиг частот (в линейном приближении) испытывают неполносимметричные колебания Γ_γ , активные в эффекте Яна — Теллера (представление Γ_γ должно содержаться в симметризованном прямом произведении $\{\Gamma_k \times \Gamma_k\}$). С этим последним механизмом связывались в работах [1 – 4] локальные и резонансные колебания, проявляющиеся в спектрах поглощения и люминесценции некоторых кристаллов, активированных ионами переходных металлов, в тех случаях, когда конечный уровень перехода был орбитально вырожден. Однако, возникновение этих колебаний возможно и при действии других механизмов, например, за счет квадратичных членов ЭК взаимодействия, изменение которых при электронном переходе а priori нельзя считать пренебрежимо малым.

В настоящей работе на примере кристалла $ZnS - Co$ впервые получено прямое экспериментальное доказательство того, что колебания указанного типа в этих системах действительно обусловлены линейным взаимодействием неполносимметричных колебаний, активных в эффекте Яна — Теллера, с вырожденными электронными состояниями. Был исследован

дован пьезоспектроскопический эффект на наиболее резких линиях ЭК полосы поглощения, связанной с переходом на орбитальный триплет 4T_1 иона Co^{2+} в кристалле ZnS (переход ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 [{}^4F]$). Ближайший к нему терм 4T_2 удален от него на 2500 см^{-1} , что значительно превышает максимальную частоту колебаний кристалла ($\hbar\omega_{\text{max}} = 350 \text{ см}^{-1}$), таким образом сдвиг частот из-за смещения электронных состояний под действием колебаний можно не учитывать. Терм 4T_1 расщеплен спин-орбитальным взаимодействием на четыре уровня симметрии Γ_6 (нижний), Γ_8 , Γ_7 и Γ_8 . Расчет, произведенный с использованием постоянных спин-орбитального взаимодействия, определенных из спектра ЭПР кристалла $\text{ZnS} - \text{Co}$ [5], т. е. характерных именно для этой системы, показывает, что ближайший уровень Γ_8 отстоит от уровня Γ_6 на 352 см^{-1} . Соответствующий участок полосы поглощения представлен на рис. 1, а. Для сравнения приведена спектральная плотность колебаний $g(\nu)$ кристалла ZnS

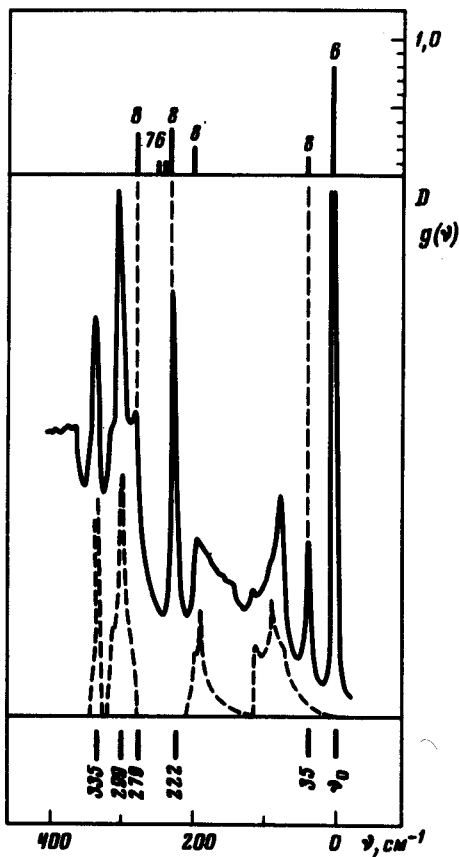


Рис. 1. Низкочастотная часть полосы поглощения, связанной с переходом ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 [{}^4F]$ в кристалле $\text{ZnS} - \text{Co}$ (D -) при $T = 4,2\text{K}$ и спектр колебаний кристалла ZnS ($g(\nu)$ -). $\nu_0 = 5935 \text{ см}^{-1}$. Наверху — соответствующая часть схемы уровней терма ${}^4T_1 [{}^4F]$, рассчитанной с учетом ЭК и спин-орбитального взаимодействия. Цифрами 6, 7, и 8 помечены уровни с симметрией Γ_6 , Γ_7 и Γ_8

[6]. Видно, что в ЭК полосе, помимо участков, отражающих вид $g(\nu)$ проявляются щелевые (линии $\nu_0 + 222 \text{ см}^{-1}$) и резонансные (линии $\nu_0 + 279$, $\nu_0 + 35 \text{ см}^{-1}$) колебания; соответствующие состояния связывались в [3, 4] со взаимодействием терма ${}^4T_1 [{}^4F]$ с неполносимметричными колебаниями. Был проведен расчет системы ЭК уровней этого терма с учетом спин-орбитального и линейного ЭК взаимодействия. Схема расчета изложена в [3, 4]. Спектр колебаний кристалла аппроксимировался

двумя эффективными осцилляторами $\hbar\omega_1 = 90 \text{ см}^{-1}$, $\hbar\omega_2 = 300 \text{ см}^{-1}$. Из двух типов неполносимметричных колебаний взаимодействующих с термом T_1 , Γ_3 (тетрагональные) и Γ_5 (тригональные) учитывались только колебания Γ_3 . В рассмотрение были включены состояния, соответствующие возбуждению осцилляторов на первые два колебательных уровня, в том числе двух осцилляторов на первый уровень одновременно. Особенности спектра, не связанные с $g(\nu)$, наилучшим образом аппроксимируются расчетом при значениях энергий ян-теллеровского взаимодействия (через которые могут быть выражены константы связи в гамильтониане ЭК взаимодействия) $E_{JT}^1 = 170 \text{ см}^{-1}$, $E_{JT}^2 = 350 \text{ см}^{-1}$. Видно, что достаточно слабое ($E_{JT} \sim \hbar\omega$) ЭК взаимодействие приводит к появлению резонансных и шелевых колебаний, которые могут рассматриваться как гибридные, т. е. частично осцилляторные (решеточные), частично электронные состояния. Интенсивности соответствующих линий пропорциональны вкладам электронных состояний.

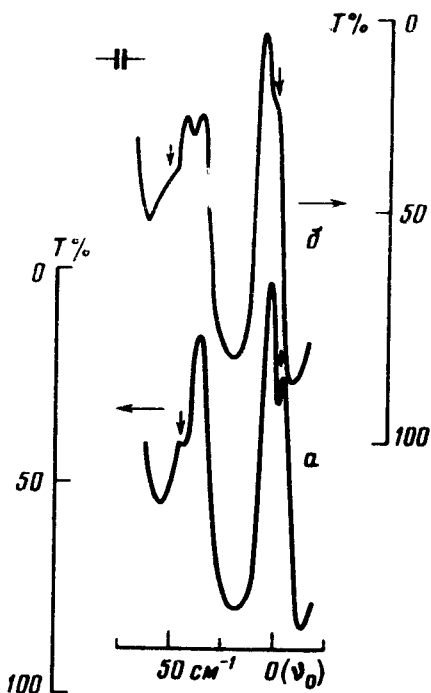


Рис. 2. Пьезоспектроскопический эффект на линиях ν_0 и $\nu_0 + 35 \text{ см}^{-1}$:
 $P \parallel [112]$; а - $P = 0$, б - $P = 1440 \text{ кг/см}^2$

Пьезоспектроскопический эффект исследовался на кристаллах ZnS-Co со структурой микродвойника сфалерита (концентрация дефектов упаковки $10\%^{1)}$). Давление прикладывалось по направлению оси двойникования $[111]$ и в плоскости $\{111\}$, направления в которой эквивалентны для обоих индивидуумов двойника [6].

¹⁾ Помимо кубических центров в спектрах проявлялись и другие центры [7,8]. Соответствующие им линии (рис. 2, 3) указаны стрелками.

При одноосном сжатии кристалла линия ν_0 (переход $\Gamma_8[{}^4A_2] \rightarrow \Gamma_6[{}^4T_1]$) испытывает лишь сдвиг в соответствии с симметрией уровня Γ_6 ¹⁾. Так же ведут себя и области спектра, отражающие $g(\nu)$, в частности линии $\nu_0 + 299 \text{ см}^{-1}$, $\nu_0 + 335 \text{ см}^{-1}$; они сдвигаются синбатно с линией ν_0 . Линия $\nu_0 + 35 \text{ см}^{-1}$ при любых направлениях давления расщепляется на две компоненты. Это показывает, что она имеет симметрию Γ_8 (а не Γ_6) и что в соответствующее состояние вносят ощутимый вклад два электронных состояния Γ_8 термина 4T_1 . Своеобразно ведет себя линия $\nu_0 + 222 \text{ см}^{-1}$: при приложении давления от нее отщепляется и возгорается коротковолновое плечо. При больших давлениях первоначально более интенсивная линия расщепляется на две компоненты. Таким образом, с линией связаны два близко расположенных состояния Γ_8 и Γ_6 или Γ_7 , между которыми осуществляется под действием давления перекачка интенсивностей. Таким образом, поведение наиболее характерных линий низкочастотной части полосы при одноосном сжатии находится в качественном согласии со схемой уровней, построенной исходя из формы полосы.

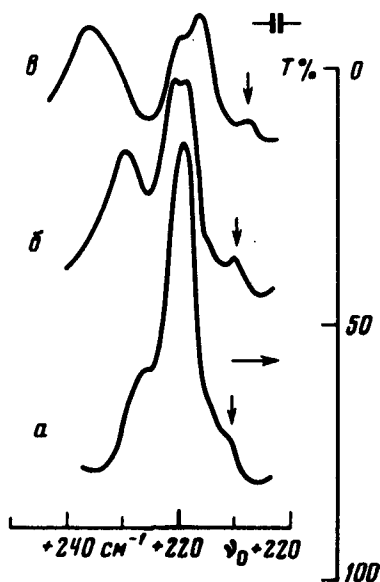


Рис. 3. Пьезоспектроскопический эффект на линии $\nu_0 + 222 \text{ см}^{-1}$: $P \parallel [112]$; $a - P = 0$, $b - P = 1000 \text{ кг/см}^2$

Использованная при расчете модель является простейшей. Ее усложнение (использование большого числа эффективных осцилляторов, учет колебаний Γ_5 , включение более высоких колебательных состояний) позволило бы лучше описать спектр. Однако сам факт возникновения в этой системе шелевых и резонансных колебаний вследствие линейного ЭК взаимодействия с неполносимметричными колебаниями, активными в эффекте Яна — Теллера, представляется нам несомненным.

Оптический институт
им. С.И.Вавилова

Поступила в редакцию
28 мая 1975 г.

¹⁾Основное состояние (4A_2) — орбитальный синглет, не расщепляющийся при одноосном сжатии (в первом порядке теории возмущений).

Литература

- [1] F.S.Ham, G.A.Slack. *Phys. Rev.*, **B4**, 777, 1971.
- [2] S.Wittekoek, R.P. Van Stapele, A.W.J.Wijma. *Phys. Rev.*, **B7**, 1667, 1973.
- [3] А.И.Рыскин, А.Л.Натадзе, С.А.Казанский. *ЖЭТФ*, **64**, 910, 1973.
- [4] P.Koidl, O.F.Schirmer, U.Kaufmann. *Phys. Rev.*, **B8**, 4926, 1973.
- [5] P.Koidl, A.Raüber. *J. Phys. Chem. Solids*, **35**, 1061, 1973.
- [6] N.Vagelatos, D.Wehe, J.S.King. *J. Chem. Phys.*, **60**, 3613, 1974.
- [7] А.И.Рыскин, Г.И. Хилько. *Оптика и спектроскопия*, **31**, 755, 1971.
- [8] С.А.Казанский, А.И.Рыскин, Г.И.Хилько. *ФТТ*, **10**, 2415, 1968.
-