

## СТРУКТУРА БЕСФОНОННОЙ ЛИНИИ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЙ СИСТЕМЫ ПРИ СЛАБОЙ ВИБРОННОЙ СВЯЗИ С ПСЕВДОЛОКАЛЬНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ

Ю.П.Гнатенко, А.Х.Рожко

Впервые экспериментально обнаружена структура бесфононной линии (БФЛ) для примесного центра в кристалле в случае  $A_1 \rightarrow T_2$  перехода, которая может интерпретироваться как обусловленная эффектом Яна – Теллера при наличии слабой вибронной связи с псевдолокальными колебаниями.

Как сообщалось в [1], для примесных центров в кристалле в случае оптических переходов электронов между синглетным и вырожденным состояниями при слабом линейном электронно-колебательном (ЭК) взаимодействии следует ожидать эквидистантную структуру БФЛ, возникновение которой обусловлено расщеплением многократно вырожденных уровней локальных колебаний, активных в эффекте Яна – Теллера.

В настоящей работе впервые экспериментально обнаружена структура БФЛ для перехода между синглетным и триплетным электронными состояниями. Проведенный анализ указывает на то, что ее возникновение, по-видимому, обусловлено эффектом Яна – Теллера. В качестве объекта исследования выбран кристалл CdS, содержащий ионы  $Ni^{2+}$ , внедрение которых приводит к образованию глубоких примесных центров [2]. В работе исследован спектр поглощения для перехода между штарковскими компонентами  ${}^3T_1$  и  ${}^3A_2$  основного F-состояния иона  $Ni^{2+}$ . Терм  ${}^3T_1$  расщеплен спин-орбитальным взаимодействием на несколько уровней, нижайшим из которых является уровень симметрии  $A_1$  [3]. Возбужденный терм  ${}^3A_2$  при учете спин-орбитального взаимодействия переходит в триплетное состояние  $T_2$ , для которого может иметь место слабая вибронная связь с тригональными колебаниями, т. е. наблюдаться дина-

мический эффект Яна – Теллера. На возможность проявления этого эффекта для синглетного по орбитальному моменту, но вырожденного по спину термина  ${}^3A_2$  иона  $Ni^{2+}$  указывалось в работе [4]. При этом величина энергии ЯТ взаимодействия может составлять несколько  $см^{-1}$  [4].

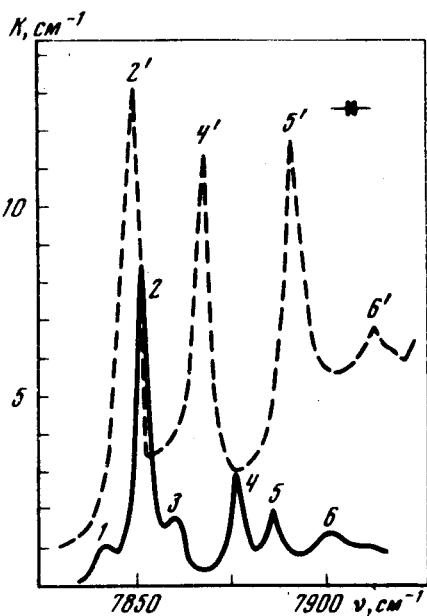


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла CdS: Ni при 4,2К. Сплошная и пунктирные кривые для поляризаций света  $E \parallel C$  и  $E \perp C$ , соответственно

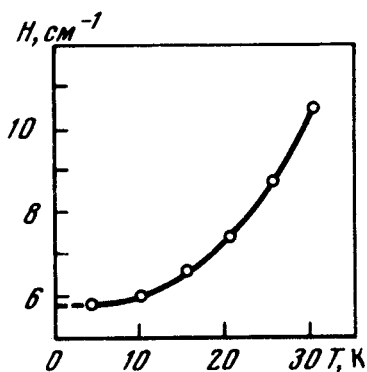


Рис. 2. Температурная зависимость полуширины линии  $J(2)$

На рис. 1 представлены результаты измерений спектра поглощения для исследуемого оптического перехода. Наиболее длинноволновые интенсивные линии  $J(2)$  и  $J(2')$  являются БФЛ (цифры в скобках соответствуют обозначениям линий на рис. 1). При повышении температуры наблюдается их уширение и заметное уменьшение интегральной интенсивности. Анализ температурной зависимости полуширины линии  $J(2)$  (см. рис. 2) показывает, что в этом случае применима одномодовая модель. Это позволило [5] определить эффективную энергию колебаний  $\hbar\omega$ , ответственных за уширение БФЛ в данном интервале температур, которая оказалась равной  $22 см^{-1}$ . Появление таких низкочастотных колебаний

может быть связано с возможным ослаблением силовых констант в системе примесь – кристалл, так как ионный радиус  $Ni^{2+}$  ( $0,69\text{\AA}$ ) значительно меньше, чем для  $Cd^{2+}$  ( $0,94\text{\AA}$ ). В решетке вблизи примесных атомов образуются области с возмущенным фононным спектром, что приводит к возникновению псевдолокальных или резонансных колебаний, которые приближенно можно рассматривать как локальные движения атомов оптического типа [6]. Так как примесный ион и его ближайшие соседи образуют почти правильный тетраэдр, то имеются колебания  $\alpha$ -,  $\epsilon$ - и  $\tau_2$ -симметрии.

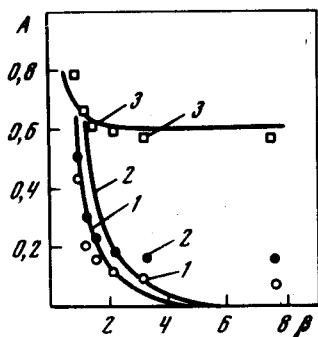


Рис. 3. Зависимость отношений интегральных интенсивностей линий  $\frac{I(1)}{I(2)}$ ,  $\frac{I(3)}{I(2)}$  и  $\frac{I(1)}{I(3)}$ , соответственно 1, 2 и 3 от величины  $\beta = \hbar\omega/kT$ . Точки – экспериментальные значения, сплошные кривые – расчетные

Слабое ЭК взаимодействие возбужденного состояния  $T_2$  с колебаниями  $\tau_2$ -симметрии может привести к возникновению структуры БФЛ, описанной в [1]. В связи с этим в спектре поглощения обращают на себя внимание две линии  $J(1)$  и  $J(3)$ , расположенные симметрично от интенсивной линии  $J(2)$  на расстоянии  $10\text{ см}^{-1}$ . При повышении температуры относительное положение линий, т. е. величина эквидистантности не изменяется. Одновременно наблюдается увеличение интенсивности линий  $J(1)$  и  $J(3)$  и, как отмечалось выше, уменьшение для линии  $J(2)$  (см. рис. 3, зависимости 1 и 2). Такое температурное поведение данных линий качественно совпадает с предсказанным в [1], если рассматривать линии  $J(1)$ ,  $J(2)$  и  $J(3)$  как  $K_0^-$ ,  $K_0$  и  $K_+$  компоненты БФЛ. Частотный эффект в данном случае, по-видимому, является предельно слабым и приводит лишь к уширению компонент БФЛ. На рис. 3 также представлены теоретические зависимости 1 и 2. Отклонение экспериментальных точек от расчетных кривых в области больших  $\beta = \hbar\omega/kT$  может быть обусловлено тем, что в теории [1] при расчете интенсивностей компонент БФЛ не учтено их уменьшение в результате наличия оптических переходов, приводящих к появлению вибронной структуры спектра. Это обстоятельство должно практически мало влиять на отношение интенсивностей линий  $J(1)$  и  $J(3)$ . Действительно, в этом случае (см. рис. 3, зависимость 3) наблюдается довольно хорошее, не только качественное, но также и количественное согласие экспериментальных значений с расчетными во всей области изменения  $\beta$ . Величина шага дискретности БФЛ  $\Delta = \beta^2/\hbar\omega = 10\text{ см}^{-1}$  непосредственно определяет энергию ЯТ взаимодействия  $E_{\text{ЯТ}} = 4/3\Delta = 13\text{ см}^{-1}$ . Поскольку  $E_{\text{ЯТ}} < \hbar\omega$ , то в данном случае, как и следовало ожидать, реализуется слабое ЯТ взаимодействие.

Проявление поляризации в спектре поглощения возможно обусловлено не только наличием небольшого тригонального кристаллического

поля для вюрцитного кристалла CdS, а также тем, что величина ЯТ взаимодействия для поляризации  $E \perp C$  ( $C$  – оптическая ось кристалла) является несколько большей, чем в случае  $E \parallel C$ . С этим обстоятельством также связано отсутствие в спектре поглощения для  $E \perp C$  линий  $J(1')$  и  $J(3')$ , вследствие их размытости и перекрытия с более интенсивными линиями. В пользу такого предположения свидетельствует большая ширина линии  $J(2')$ , чем линии  $J(2)$ , что связано с большей амплитудой  $\tau_2$ -колебаний для поляризации  $E \perp C$  [6]. Кроме того, при учете только тригонального кристаллического поля линия  $J(2')$  должна быть более коротковолновой, чем линия  $J(2)$ .

Кроме БФЛ на рис. 1 видны также и другие линии, которые имеют вибронную природу [7]. Так линии  $J(4)$  и  $J(4')$  можно приписать переходам на вибронный уровень  $T_2$ -симметрии с  $n = 1$ , а линии  $J(5)$  и  $J(5')$  на уровень такой же симметрии, но с  $n = 2$ . Энергетическое положение вибронных полос с  $n = 1$  и  $n = 2$  относительно БФЛ находится в соответствии с определенной ранее величиной  $\hbar\omega$ . Указанные линии в других терминах могут быть интерпретированы как связанные состояния электрона, локализованного на глубоком примесном центре и находящегося в вырожденном возбужденном состоянии, с псевлокальными колебаниями, т. е. как диэлектрические локальные колебательные моды [8, 9].

Авторы благодарны И.Б.Берсукеру, Б.Г.Вехтеру, В.З.Полингеру, Ю.Б.Розенфельду и Б.С.Цукерблату за полезные обсуждения работы.

Институт физики  
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию  
3 мая 1976 г.  
После переработки  
26 июня 1976 г.

### Литература

- [1] Б.С.Цукерблат, Ю.Б.Розенфельд, В.З.Полингер, Б.Г.Вехтер. ЖЭТФ, 68, 1117, 1975.
- [2] Я.И.Верцимаха, Ю.П.Гнатенко, А.Х.Рожко. ФТТ, 16, 3456, 1974.
- [3] U. Kaufmann, P. Koidl, O. F. Schirmer. J. Phys., C6, 310, 1973.
- [4] В.И.Аввакумов. Оптика и спектроскопия, 13, 588, 1962, M. D. Sturge. Phys. Rev., 140, 880, 1965.
- [5] R. Voyn. Phys. Stat. Sol. (b), 72, 173, 1975.
- [6] Н.Н.Кристофель. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах, М., изд. Наука, 1974, стр. 116.
- [7] И.Б.Берсукер, Б.Г.Вехтер, И.Я.Огурцов. УФН, 116, 605, 1975.
- [8] Э.И.Рашба. Письма в ЖЭТФ, 15, 577, 1975; И.Б.Левинсон, Э.И.Рашба. УФН, 111, 683, 1973.
- [9] Б.Г.Вехтер, В.З.Полингер, Ю.Б.Розенфельд, Б.С.Цукерблат. Письма в ЖЭТФ, 20, 84, 1974.