

УДК 535.34.092 : 548.0

**ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ  
НА ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЛИНИЯХ  
ПОЛОСЫ  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  ИОНА  $Fe^{2+}$  В КРИСТАЛЛЕ  $ZnS-Fe$**

А. В. Васильев и А. И. Рыскин

Исследован пьезоспектроскопический эффект на трех линиях полосы поглощения, обусловленной переходом  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  в кристалле  $ZnS-Fe$ . По знаку и величине эффекта идентифицированы электронно-колебательные линии, связанные с возбуждением полностью симметричных и неполносимметричных колебаний.

В электронно-колебательных (ЭК) полосах, соответствующих разрешенным по четности переходам<sup>1</sup> на вырожденные электронные уровни примесного центра в кристалле, проявляются переходы (линии) двух типов: связанные с возбуждением полностью симметричных колебаний и не-

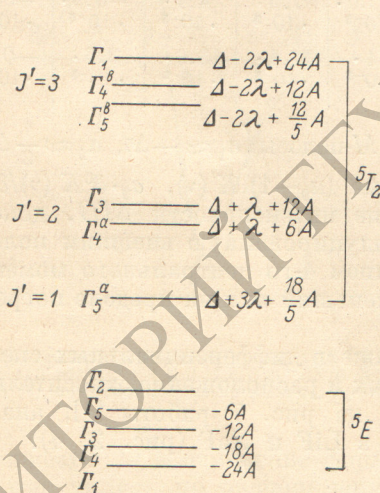


Рис. 1. Спин-орбитальное расщепление термов  ${}^5E$  и  ${}^5T_2$ .

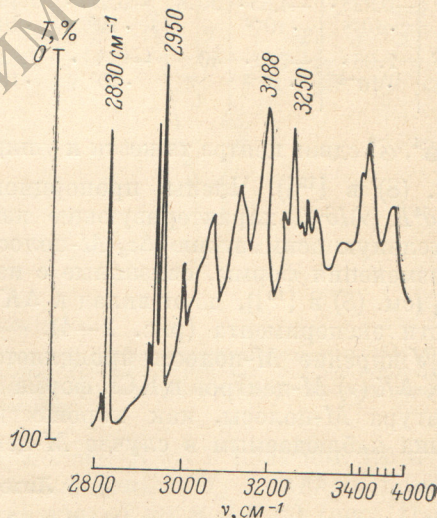


Рис. 2. Полоса поглощения, связанная с переходом  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  в кристалле  $ZnS-Fe$ ,  $T=5$  К.

$\nu=3400$   $cm^{-1}$  — граница изменения масштаба.

полносимметричных колебаний, активных в эффекте Яна—Теллера.<sup>2</sup> Дискриминация этих двух типов колебаний может быть проведена двумя путями: по их положению в спектре и по их реакции на внешнее воздействие.

Линии, связанные с полносимметричными колебаниями, отстоят от соответствующих электронных линий на частоты колебаний кристалла,

<sup>1</sup> К их числу относятся внутриконтурные переходы при отсутствии центра инверсии или межконтурные переходы при наличии такового.

<sup>2</sup> Оба типа переходов обусловлены линейными членами в разложении потенциальной энергии электронов примесного центра по смещениям ядер.

искаженного примесью.<sup>3</sup> При приложении к кристаллу внешнего поля (электрического, магнитного или поля давления) эти линии дают ту же картину явления, т. е. те же величины расщеплений и ту же поляризацию отдельных компонент, что и электронные линии, с которыми они связаны.

Перенормировка спектра колебаний вследствие взаимодействия примесного иона в вырожденном состоянии с неполносимметричными колебаниями, активными в эффекте Яна—Теллера, приводит к тому, что ЭК-линии, связанные с этими колебаниями, отстоят от соответствующих электронных линий на частоты, которые могут быть заметно смещены относительно частот колебаний кристалла с примесью. Во внешнем поле такие линии дают иную картину расщепления, нежели соответствующие электронные линии. Эта картина отражает как симметрию перехода (т. е. начального и конечного его состояний), так и симметрию неполносимметричных колебаний.

В настоящей работе исследован пьезоспектроскопический эффект на некоторых линиях ЭК-полосы, связанной с переходом  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  в кристалле ZnS-Fe, и по характеру эффекта идентифицированы переходы двух указанных типов. Структура указанной полосы рассматривалась в [1, 2]. Нижнее состояние тетраэдрально координированного иона  $Fe^{2+} {}^5E$  расщеплено спин-орбитальным взаимодействием (во втором порядке теории возмущений) на 5 эквидистантных уровней, нижним из которых является синглет  $\Gamma_1$ . Первый возбужденный штарковский подуровень  ${}^5T_2$  расщеплен спин-орбитальным взаимодействием (в первом порядке теории возмущений) на три уровня со значениями псевдомомента  $J'=1, 2, 3$ ; во втором порядке последние два уровня расщепляются (рис. 1). При  $T=0$  К-полоса соответствует переходам на электронные уровни симметрии  $\Gamma_5^4$  и ЭК-уровни той же симметрии. Сравнивая частоты ЭК-переходов в спектре поглощения с частотами колебаний кристалла ZnS (в предположении, что примесный ион незначительно изменяет спектр колебаний) и с частотами переходов в спектре люминесценции (резонансный переход), авторы [2] идентифицировали ряд линий в спектре. В частности, они предположили, что линии, отстоящие от головной линии перехода на 184 и 237  $cm^{-1}$ , связаны с возбуждением неполносимметричных колебаний, активных в эффекте Яна—Теллера, а линия  $\hbar\omega=296$   $cm^{-1}$  — с возбуждением полносимметричных колебаний.

### Экспериментальные результаты

Кристаллы сульфида цинка выращивались из расплава под давлением инертного газа. Активация железом ( $c_{Fe} \sim 0.1$  ат%) осуществлялась в процессе выращивания. По своей структуре кристаллы представляли микродвойник сфалерита со значительной ( $\sim 10\%$ ) концентрацией дефектов

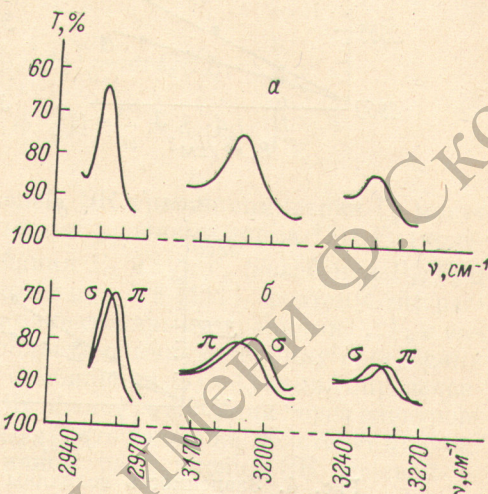


Рис. 3. Пьезоспектроскопический эффект на линиях 2950, 3188 и 3250  $cm^{-1}$ .  
а —  $P=0$ , б —  $P \parallel [111]$ .

<sup>3</sup> Эти частоты отличны от частот колебаний совершенного кристалла за счет изменения силовых постоянных при внедрении примесного иона и за счет квадратичных членов ЭК-взаимодействия.

<sup>4</sup> Эти переходы разрешены как электродипольные.

упаковки. Для уменьшения их числа кристаллы подвергались длительной (8 ч) прокатке в вакууме при  $T=800$  К, при этом концентрация дефектов упаковки снижалась до 4%.

Образцы в форме параллелепипедов с типичными размерами  $2 \times 2 \times 5$  мм<sup>3</sup> помещались в криостат, снабженный устройством для приложения давления, которое прикладывалось вдоль оси двойникования ([111]).

Общий вид полосы поглощения, связанной с переходом  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ , показан на рис. 2. Линия  $2830$  см<sup>-1</sup> связана с ионами  $Fe^{2+}$  в дефектах упаковки.

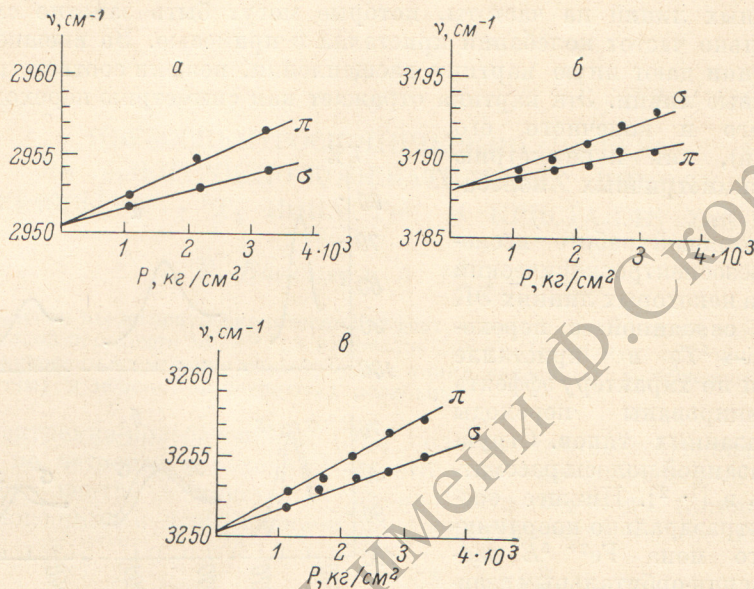


Рис. 4. Зависимость величины расщепления от давления.

Линия  $2950$  см<sup>-1</sup>, так же как и основные детали более высокочастотной части полосы, связана с кубическими (тетраэдрическими) центрами  $Fe^{2+}$ . На рис. 3 показана картина пьезоспектроскопического эффекта на линиях  $2950$ ,  $3188$  и  $3250$  см<sup>-1</sup>. При  $P \parallel [111]$  для всех трех линий наблюдается линейное по давлению расщепление с удельными расщеплениями  $\Delta,^5$  равными  $0.081$ ,  $-0.059$  и  $0.073$  см<sup>-1</sup>/100 (кг·см<sup>-2</sup>) соответственно (рис. 4). Картина расщепления линии  $3188$  см<sup>-1</sup> имеет наименьшую точность из-за значительной ширины и асимметрии ее контура, а также из-за наличия у нее возгорающего при давлении плеча со стороны малых частот.

#### Обсуждение результатов

Деформационные потенциалы линий  $2950$  и  $3250$  см<sup>-1</sup> совпадают с точностью до погрешности эксперимента, это свидетельствует о том, что линия  $3250$  см<sup>-1</sup>, как и предполагалось в [2], связана с полносимметричными колебаниями. Изменение знака деформационного потенциала линии  $3188$  см<sup>-1</sup> показывает, что она связана с неполносимметричными колебаниями. Можно попытаться установить ее генезис, т. е. симметрию электронного уровня и неполносимметричного колебания, с которыми она связана.

Рассмотрим прежде всего расщепление электронных уровней терма  ${}^5T_2$  при одноосном сжатии кристалла. В линейном приближении по компонентам тензора деформации  $e_{ij}$  гамильтониан  $3d$ -электрона примесного иона имеет вид

$$H = \sum_{\Gamma} V_{\Gamma}(\Gamma) e_{\Gamma}(\Gamma), \quad (1)$$

<sup>5</sup> Удельное расщепление  $\Delta$  равно разнице частот  $\pi$ - и  $\sigma$ -компонент расщепленной линии.

где  $e_\gamma(\Gamma)$  — линейные комбинации из компонент  $e_{ij}$ , преобразующиеся по строке  $\gamma$  неприводимого представления  $\Gamma$ , а  $V_\gamma(\Gamma)$  — электронные операторы, которые в базисе  $3d$ -функций можно представить в виде разложения по неприводимым тензорным операторам  $O_n^m$

$$V_\gamma(\Gamma) = \sum_{n, m} b_n^m O_n^m,$$

$b_n^m$  — параметры кристаллического поля в деформированном кристалле. Явный вид  $e_\gamma(\Gamma)$  и  $V_\gamma(\Gamma)$  для структуры сфалерита приведен в [3]. Диагонализировав гамильтониан (1) при  $P \parallel [111]$  в базисе волновых функций состояний  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_5$  терма  ${}^5T_2$  (эти функции приведены в [4]), находим величины удельных расщеплений этих уровней

$$\left. \begin{aligned} \Delta(\Gamma_5^2) = \Delta(\Gamma_5^1) &= \frac{1}{40} \left( b_2^1 + \frac{4}{5} b_4^1 \right) \frac{P}{C_{44}} \equiv \Delta_0(\Gamma_5), \\ \Delta(\Gamma_4^2) = \Delta(\Gamma_4^1) &= -\frac{1}{8} \left( b_2^1 + \frac{4}{5} b_4^1 \right) \frac{P}{C_{44}} \equiv \Delta_0(\Gamma_4). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Перейдем к расщеплению ЭК уровней. ЭК уровни симметрии  $\Gamma_5$  могут быть связаны со всеми спин-орбитальными уровнями терма  ${}^5T_2$ :  $\Gamma_1$  (колебание  $\Gamma_5$ ),  $\Gamma_3$  (колебание  $\Gamma_5$ ),  $\Gamma_4$  (колебания  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_5$ ),  $\Gamma_5$  (колебания  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_5$ ).<sup>6</sup> Первые два уровня не расщепляются при  $P \parallel [111]$ , поэтому мы рассмотрим только ЭК уровни, связанные с электронными уровнями  $\Gamma_4$ ,  $\Gamma_5$  и вырожденными колебаниями  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_5$ . Используя обычную технику построения волновой функции, соответствующей комбинации двух функций определенной симметрии [6], можно выразить ЭК волновые функции через электронные и колебательные функции и, учитывая, что давление действует практически только на первые, найти величины расщеплений ЭК уровней

$$\left. \begin{aligned} \Delta(\Gamma_5, \Gamma_{5^1\Gamma_3}) &= -\Delta(\Gamma_5, \Gamma_{5^1\Gamma_5}) = -\frac{1}{2} \Delta_0(\Gamma_5), \\ \Delta(\Gamma_5, \Gamma_{4^1\Gamma_3}) &= \Delta(\Gamma_5, \Gamma_{4^1\Gamma_4}) = -\frac{1}{2} \Delta_0(\Gamma_4), \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где, например,  $\Delta(\Gamma_5, \Gamma_{4^1\Gamma_3})$  — расщепление ЭК уровня  $\Gamma_5$ , связанного с возбуждением электронного уровня  $\Gamma_4$  и одного кванта колебаний  $\Gamma_3$ .

Уменьшение величины пьезоспектроскопического эффекта (равно как и других явлений, связанных с внешним воздействием) на ЭК уровнях при наличии электронного и колебательного вырождений весьма характерно: оно связано с тем, что базисные функции ЭК состояний являются суперпозицией различных электронных базисных функций одного и того же состояния; поскольку матричные элементы, построенные на этих электронных функциях, имеют различные знаки и величину, происходит их частичное взаимное уничтожение.

Как следует из (2), (3), единственным однофононным ЭК состоянием, имеющим знак расщепления, противоположный знаку расщепления уровня  $\Gamma_5$ , является состояние  $|\Gamma_5, \Gamma_{5^1\Gamma_3}\rangle$ . Из этого следует, что линия  $3188 \text{ см}^{-1}$  генетически связана с электронным состоянием  $\Gamma_5$  и с колебаниями  $\Gamma_3$ , как это и предполагалось в [2]. Следует заметить, что величина расщепления линии  $3188 \text{ см}^{-1}$  примерно в 1.5 раза больше той, которую должно иметь состояние  $|\Gamma_5, \Gamma_{5^1\Gamma_3}\rangle$ . По-видимому, это расхождение обусловлено значительной погрешностью определения  $\Delta$  для этой линии, имеющей сложную форму.

<sup>6</sup> Следуя [3, 5], мы ограничиваемся при рассмотрении ЭК взаимодействия колебаниями комплекса, состоящего из примесного иона и его лигандов. В тетраэдрическом комплексе это колебания симметрии  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_5$ .

### Литература

- [1] G. A. Slack, F. S. Ham. Phys. Rev., 152, 376, 1966.  
[2] F. S. Ham, G. A. Slack. Phys. Rev., B3, 777, 1971.  
[3] А. В. Васильев, Б. З. Малкин, А. Л. Натадзе, А. И. Рыскин. ФТТ, 17, 3167, 1975.  
[4] G. A. Slack, S. Roberts, J. T. Vallin. Phys. Rev., 187, 511, 1969.  
[5] А. В. Васильев, Б. З. Малкин, А. Л. Натадзе, А. И. Рыскин. ЖЭТФ, 71, 1192, 1976.  
[6] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz. Properties of the Thirty-Two Point Groups. MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1963.

Поступило в Редакцию 20 декабря 1975 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скоринны