

а радиальные функции будут удовлетворять уравнению (1) с $l=1$ и $\epsilon_{nl}=\epsilon_{3s}$. В данном случае $Z_0=11$, а Z_n — собственные значения для виртуальных состояний $n\bar{p}$ с $n=2, 3, 4, \dots$

В выражении (5) отпадает необходимость в суммировании по сплошному спектру, кроме того, сходимость такого разложения оказывается значительно лучшей, чем в шредингеровском варианте, отчасти ввиду того, что отсутствует точка сгущения спектра.

Литература

- [1] В. А. Фок. Начала квантовой механики. «Наука», 1976.
- [2] П. П. Павинский, А. И. Шерстюк. Вестн. ЛГУ, № 22, 11, 1968.
- [3] С. В. Христенко, С. И. Ветчинкин. Опт. и спектр., 31, 503, 1971.
- [4] Б. А. Зон, Н. Л. Манаков, Л. П. Рапопорт. Ядерная физика, 15, 508, 1972.
- [5] I. C. Y. Chen, T. Ishihara. Phys. Rev., 186, 25, 1969; J. Mizuno. J. Phys. B, 5, 1149, 1972.
- [6] С. В. Христенко. ТМФ, 22, 31, 1975.
- [7] А. И. Шерстюк. ЖЭТФ, 62, 1238, 1972.
- [8] А. И. Шерстюк. Опт. и спектр., 38, 1040, 1975.
- [9] А. М. Молчанов. Тр. Москов. матем. общества, 169, 2, М., 1953.

Поступило в Редакцию 30 августа 1976 г.

УДК 535.34 : 537.311.33

ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ДВУОКСИ ВАНАДИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ФАЗЕ

Н. И. Лазукова и В. А. Губанов

Несмотря на значительное число работ, посвященных VO_2 , как экспериментальных, так и теоретических, природа фазового перехода в двуокиси ванадия до сих пор недостаточно ясна. В последних теоретических моделях предполагается, что переход связан либо с изменением электронной структуры за счет кристаллических искажений, либо с эффектами электронной корреляции. Выбор той или иной модели определяется возможностью в ее рамках объяснить те или иные свойства VO_2 . Так, авторы теоретических работ [1, 2] при интерпретации энергетических расщеплений ссылаются на эксперименты по оптике двуокиси ванадия.

Как известно, при фазовом переходе кристаллическая структура VO_2 искажается от рутила [3] до моноклинной [4]. В изменении структуры можно выделить две особенности: увеличение искажения кислородного октаэдра и образование $V-V$ пар с расстояниями 2,65 и 3,12 Å. Оба эффекта, как предполагается в модели Гуденафа [5], приводят к существенной перестройке электронных уровней, в результате которой образуется полупроводниковая щель. Сравнение величины этой щели со значением, получаемым из оптики — $0.6 \div 1.0$ эВ [6-8] не является достаточно корректным. Для VO_2 в полупроводниковой фазе поглощение начинается от 0,2 эВ и возрастает на два порядка при $0.9 \div 1.0$ эВ [6]. Низкоэнергетический хвост объясняется отклонением от стехиометрии, влиянием примесей и непрямыми переходами. Наличие такого хвоста не позволяет получить точное значение щели из оптического эксперимента, которое можно было бы непосредственно сопоставить с полупроводниковой щелью. Это приводит к необходимости учитывать, по крайней мере, правила отбора для оптических переходов.

В данной работе исследование оптического спектра полупроводниковой фазы VO_2 проведено полуэмпирическим методом полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП) с учетом конфигурационного взаимодействия [9]. Одноэлектронные параметры для кислорода брались из работ [10, 11], ванадия — из [12]. Параметр связывания для ванадия был найден в [13] из соответствия теоретических расчетов и экспериментальных оптических и рентгеновских эмиссионных спектров VO_2^{3+} . Двухцентровые кулоновские интегралы вычислялись по формуле Оно [14]. Радиальные волновые функции $3d$ АО ванадия и $2p$, $2s$ АО кислорода взяты из работ Клементи [15], $4p$ и $4s$ ванадия — из работ Ричардсона [16, 17].

По данной методике был выполнен расчет электронного строения и оптических спектров кластера $V_2O_{10}^{12-}$. Выделение такого кластера в моноклинной фазе VO_2 позволило учесть как катион-анионное, так и катион-катионное взаимодействие.

Вектор момента оптического дипольного перехода вычислялся по формуле

$$M(i, j) = \sqrt{2} \sum_l \sum_A \sum_{\mu} a_{l_i} C_{\mu, j} C_{\mu, i} \langle \Phi_{\mu} | \mathbf{er} | \Phi_{\mu} \rangle, \quad (1)$$

где a_{li} — коэффициенты КВ разложения, $C_{\mu i}$ — коэффициент при атомной орбитали Φ_{μ} в разложении i -й молекулярной орбитали. Анализируя коэффициенты a_{li} (отбирая конфигурации с максимальными вкладами), для каждого синглет-синглетного перехода можно найти определяющие одноэлектронные переходы с заполненных МО на вакантные.

Вычисленные энергии, силы осцилляторов оптических переходов для кластера $V_2O_{10}^{12-}$ и экспериментальные значения положений пиков VO_2

Энергии переходов, эВ	Силы осцилляторов		Экспериментальные энергии пиков, эВ				
	$f_{\parallel a_m} \times 10^2$	$f_{\perp a_m} \times 10^2$	[°]	[°]		[°]	
				$E \perp a_m$	$E \parallel a_m$	$E \perp a_m$	$E \parallel a_m$
0.926	0.0003	0.001	0.85 ÷	0.9	0.9	0.85	—
1.089	0.004	0.001	÷ 1.04	—	—	—	1.0
1.185	0.001	0.001	—	—	—	—	—
1.383	—	0.015	1.32	—	—	1.3	—
1.843	0.184	—	1.82	—	—	—	—
2.479	1.418	—	2.64	—	—	—	2.6
2.556	1.737	0.034	—	—	—	—	—
3.116	9.438	0.018	—	2.9	—	—	—
3.328	0.021	0.172	—	—	3.3	3.0	—
3.591	0.026	0.142	3.6	—	—	3.6	3.7
3.686	0.492	0.042	—	—	—	—	—
4.450	0.032	0.261	—	4.1	—	—	—
4.635	0.436	0.078	—	—	—	—	—
4.714	0.480	0.196	—	—	—	—	—
4.736	0.130	0.332	—	—	—	—	—
5.076	2.405	—	—	5.2	—	—	—
5.447	—	0.315	—	—	—	—	—
5.648	0.007	0.242	—	—	—	—	—
5.671	0.079	0.187	—	—	—	—	—
5.686	0.012	0.975	—	—	—	—	—
5.836	0.161	0.085	—	—	—	—	—
5.877	0.195	1.649	5.89	—	—	—	—
5.934	0.022	0.550	—	—	—	—	—

В таблице приведены вычисленные энергии переходов с наибольшими силами осцилляторов. Поляризационная зависимость исследовалась относительно моноклиной оси a_m , направление которой соответствует направлению оси c в структуре рутила. Экспериментальные значения энергий пиков, приведенные в таблице, взяты из [6-8]. В первой работе оптические свойства VO_2 изучены на полупроводниковых пленках, в двух других работах — на монокристаллах VO_2 . Видно, что имеет место хорошее соответствие рассчитанных значений энергий переходов с тремя наборами экспериментальных данных.

Непосредственный анализ выражения (1) позволяет сделать выводы о характере переходов. В интервале энергий 0.9 ÷ 1.8 эВ смешивание различных конфигураций мало, и спектр обусловлен переходами между молекулярными орбиталями, которые являются в основном $3d$ -орбиталями ванадия. Поскольку данные переходы являются частично запрещенными, то соответствующие им силы осцилляторов малы. Первый переход соответствует энергии 0.9 эВ и характеризует «оптическую» щель двуокиси ванадия. Видно, что это значение хорошо согласуется с данными оптического эксперимента. В то же время одноэлектронное значение величины щели, определяемое, например, в экспериментах по ЭСХА [18] или из одноэлектронных энергетических диаграмм типа [19], резко отличается от «оптического» значения и составляет лишь 0.3 эВ. Отсюда следует, что отождествление энергии щели в VO_2 , наблюдаемой в оптических экспериментах, с простой разностью энергий соответствующих одноэлектронных уровней не является корректным.

Из таблицы видно, что в VO_2 имеют место и несколько высокоэнергетических переходов. Результаты расчетов показывают, что в полосу 2.5 эВ дают вклад как $d \rightarrow d^*$ -переходы, так и переходы с переносом заряда. Полосы же экспериментального спектра с энергиями 2.5 эВ связаны с электронными переходами с МО преимущественно $2p$ кислородного типа на расположенные выше $3d$ -орбитали металла. Такая интерпретация оптического спектра совпадает с выводами работы [7], основанными на зонной модели VO_2 , авторы которой предположили, что оптический спектр ниже 2.5 эВ связан с поглощением свободных носителей, выше 2.5 эВ — с междозонными переходами с заполненных $2p$ - на свободные $3d$ -уровни.

- [1] E. Caruthers, L. Kleinman, H. I. Zhang. Phys. Rev., *B7*, 3753, 1973.
 [2] C. Sommers, R. de Groot, D. Kaplan, A. Zylbersztein. J. Phys. Lett., *36*, 1157, 1975.
 [3] D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier. Phys. Rev., *B10*, 490, 1974.
 [4] C. Anderson. Acta Chem. Scand., *10*, 623, 1956.
 [5] J. B. Goodenough. Progress in Solid State Chem., vol. 5, Pergamon, N. Y., 1974.
 [6] H. W. Verleur, A. S. Barker, C. N. Berglund. Phys. Rev., *172*, 788, 1968.
 [7] A. Cavini, C. C. Y. Kwan. Phys. Rev., *B5*, 3138, 1972.
 [8] В. Г. Мокеров, А. В. Раков. ФТТ, *11*, 197, 1969.
 [9] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal. J. Chem. Phys., *43*, S129, 1965.
 [10] J. M. Sichel, M. A. Whitehead. Theor. Chim. Acta, *7*, 32, 1967.
 [11] J. M. Sichel, M. A. Whitehead. Theor. Chim. Acta, *11*, 220, 1968.
 [12] L. Di Sipio, E. Tandello, L. de Michelis, Z. Oleari. Chem. Phys. Lett., *11*, 287, 1971.
 [13] В. А. Губанов, Б. В. Шулъгин. Опт. и спектр., *39*, 901, 1975.
 [14] K. Ohno. Theor. Chim. Acta, *2*, 216, 1964.
 [15] E. Clementi. IBM J. Res. Dev., Suppl., *9*, 2, 1965.
 [16] J. W. Richardson, W. C. Neuwpoort, R. R. Powell, W. F. Edgel. J. Chem. Phys., *36*, 1057, 1962.
 [17] J. W. Richardson, R. R. Powell, W. C. Neuwpoort. J. Chem. Phys., *38*, 796, 1963.
 [18] C. Blaauw, F. Leenhouts, F. van der Woude, G. A. Sawatzky. J. Phys. C, *8*, 459, 1975.
 [19] N. I. Lazukova, V. A. Gubanov. Solid State Comm., *20*, 649, 1976.

Поступило в Редакцию 23 августа 1976 г.

УДК 535.34 : 548.0

СТРУКТУРА СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ CdS, АКТИВИРОВАННЫХ Co^{2+} , ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ю. П. Гнатенко и А. Х. Рожко

Исследование спектров поглощения ионов группы железа при низких температурах в полупроводниковых соединениях ZnS и ZnO [1-5] позволило установить промежуточный тип ян-теллеровского (ЯТ) взаимодействия для таких кристаллов. Спектр поглощения ионов Co^{2+} в CdS при $T=4.2$ К ранее был измерен в работе [6]. Однако изучение его структуры с учетом эффектов электронно-колебательного (ЭК) взаимодействия в литературе практически не проводилось [7].

В настоящей работе проведено исследование спектра поглощения кристаллов CdS-Co при 4.2 К для перехода ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (4F) с целью установления природы наблюдаемых узких полос и получения сведений о влиянии ЭК-взаимодействия на структуру изучаемого спектра. Для измерений использовались монокристаллы CdS, выращенные из газовой фазы. Примесь Co содержалась в исходном сырье и вводилась в CdS в процессе выращивания кристаллов в отличие от работы [6], где легирование проводилось методом термодиффузии.

Спектр поглощения кристаллов CdS-Co, полученный при $T=4.2$ К представлен на рисунке. Наблюдаемое поглощение расположено в области прозрачности нелегированного кристалла CdS и связано с внутрицентровыми переходами иона Co^{2+} . Как показывают измерения спектра ЭПР [8], при легировании кристаллов CdS кобальтом происходит замещение ионов Cd^{2+} ионами Co^{2+} , т. е. примесные ионы находятся в тетраэдрическом окружении ионов серы. Основным состоянием свободного иона Co^{2+} является 4F -состояние, которое в кристаллическом поле T_d -симметрии расщепляется на 4A_2 , 4T_1 - и 4T_2 -термы. Нижайшее состояние — синглетное (4A_2). Учет спин-орбитального (СО) взаимодействия приводит к дополнительному расщеплению орбитально вырожденных термов. Расчет энергетической структуры 4T_1 - и 4T_2 -термов в приближении слабого кристаллического поля (КП) проведен в работе Рыскина [1]. Найдены соотношения, определяющие энергии основного состояния и СО-компонент 4T_1 (4F)-терма, полученные диагонализацией матриц СО-взаимодействия во втором порядке теории возмущения. Относительное положение указанных уровней показано на вставке рисунка.