

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

На правах рукописи



Барышников Кирилл Александрович

**Релаксационные и резонансные переходы в ян-теллеровских
центрах в кубических полупроводниках**

01.04.10 – физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д.ф.-м.н, профессор

Аверкиев Никита Сергеевич

Санкт-Петербург – 2017 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. Теория эффекта Яна-Теллера для точечных дефектов в кубических полупроводниках	24
1.1 Эффект Яна-Теллера и устойчивость конфигураций примесных комплексов в кубических полупроводниках.....	24
1.2 $(\Gamma_8 + \Gamma_8) \otimes e$ -задача для центра Cu^{2+} в GaAs с учетом обменного взаимодействия между двумя дырками.....	36
1.3 Основные состояния $T \otimes (e + t_2)$ -задачи в линейном по смещениям ядер приближении.....	50
1.4 Точное решение линейной $T \otimes e$ -задачи и отсутствие туннелирования между соответствующими эквивалентными конфигурациями.....	56
1.5 Выводы к Главе 1.....	59
ГЛАВА 2. Релаксационное и резонансное поглощение ультразвука ян-теллеровскими центрами в GaAs и ZnSe	60
2.1 Взаимодействие звука с ян-теллеровскими центрами в полупроводниках.....	60
2.2 Коэффициенты релаксационного и резонансного поглощения в GaAs:Cu^{2+}	64
2.3 Определение времени релаксации ультразвуковой методикой на примере ZnSe:V^-	74
2.4 Два режима релаксации: активационный и туннельный.....	77
2.5 Выводы к Главе 2.....	80
ГЛАВА 3. Поглощение ультразвука в ZnSe:Cr в магнитном поле	82
3.1 Модель центра Cr^{2+} в ZnSe.....	82

3.2 Взаимодействие ультразвука с центром Cr^{2+} в ZnSe	87
3.3 Релаксационные переходы между эквивалентными ян- теллеровскими конфигурациями примесного комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ в нулевом магнитном поле.....	89
3.4 Магнитоиндуцированное туннелирование между ян- теллеровскими конфигурациями примесного комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$	93
3.5 Переход к резонансному поглощению ультразвука на центре Cr^{2+} в ZnSe в постоянном магнитном поле, направленном вдоль оси $[001]$	103
3.6 Выводы к Главе 3.....	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	108
Список сокращений и условных обозначений	111
Благодарности	112
Список литературы	113
Приложение А: Неприводимые представления собственных колебаний тетраэдрической молекулы	121
Приложение Б: Вычисление экстремальных точек адиабатического потенциала для $T \otimes (e + t_2)$-задачи и определение их устойчивости	126

ВВЕДЕНИЕ

Физика дефектов является важной составной частью физики полупроводников. В данной диссертации рассматриваются свойства точечных дефектов в кубических полупроводниках $A_{III}B_V$ и $A_{II}B_{VI}$. Конкретно нас будут интересовать точечные дефекты, которые образуются за счет примесных атомов, замещающих атомы кристаллической решетки полупроводника, или за счет вакансии, возникающей из-за отсутствия атома кристаллической решетки в некотором ее узле [21]. На таких дефектах существуют локализованные электронные или дырочные состояния (для краткости будем называть их локализованными электронными состояниями). Часто энергии этих состояний образуют узкие линии в спектре электронных состояний полупроводника [4]. Эти линии могут располагаться как вблизи края запрещенной зоны (в таком случае, дефекты называются мелкими – чаще всего это примесные центры), так и достаточно далеко по энергии от валентной зоны и зоны проводимости (тогда их энергия может лежать вблизи центра запрещенной зоны, и такие дефекты называются глубокими) [4, 21].

При среднем периоде кристаллической решетки интересующих нас полупроводников 3 – 5 Å, электронные состояния глубоких дефектов имеют радиус 1 – 10 Å, в то время как средний радиус мелких дефектов составляет 50 – 150 Å [4, 18, 21]. В данной диссертации будут рассматриваться глубокие дефекты, и их взаимодействие с локальными колебаниями атомов кристаллической решетки. Причем, так как диаметр такого дефекта сравним с длиной периода решетки, то будет рассматриваться взаимодействие электронов (или дырок) на центре лишь с ближайшими атомами решетки, расположенными в первой координационной сфере дефекта.

К глубоким центрам в твердых телах можно применять некоторые выводы из теории молекул, если исключить эффекты, связанные с вращательными степенями свободы [20]. Важнейшим выводом

молекулярной физики является взаимообусловленность движения электронов и ядер молекулы. Так как ядра в тысячи раз тяжелее электронов, то для каждой конфигурации ядер существует стационарное электронное состояние. Но если для некоторой конфигурации ядер это состояние орбитально вырождено, то находясь в одном из таких состояний, электрон образует несимметричное распределение плотности заряда в данной молекуле. А эта несимметричная плотность заряда приводит, в свою очередь, к возникновению силы, действующей на ядра в сторону понижения симметрии исходной конфигурации молекулы [20, 39]. Это составляет суть так называемой теоремы Яна-Теллера [23, 49, 50].

Теорема (Ян, Теллер – 1937; Ян – 1938): Геометрическая конфигурация молекулы, которой соответствует вырожденное электронное состояние, не может быть устойчивой (только в силу симметрии). Исключение составляют случаи, когда 1) конфигурация линейна, и 2) вырождение есть двукратное спиновое вырождение Крамерса для молекулы с нечетным числом электронов. Предположение о существовании такой теоремы впервые высказал Ландау на примере молекулы CH_4 [20]. Идея заключалась в том, что для такой молекулы существует двукратно вырожденное электронное состояние, преобразующееся по неприводимому представлению E точечной группы T_d (здесь и далее будем пользоваться классификацией неприводимых представлений принятой в [37], которая отличается от классификации из [20] только тем, что трехкратно вырожденные представления обозначает заглавной латинской буквой T , а не F), которое приводит к неустойчивости наиболее симметричной тетраэдрической конфигурации ядер данной молекулы. Связано это с тем, что прямое симметричное произведение неприводимого представления такого состояния раскладывается в сумму единичного представления и двукратно вырожденного: $[E \times E] = A_1 + E$. Поэтому данное электронное состояние может эффективно взаимодействовать как с полносимметричными локальными колебаниями

молекулы (с координатами, преобразующимися по неприводимому представлению A_1), так и с искажающими исходную тетраэдрическую симметрию колебаниями ядер, чьи нормальные координаты преобразуются по представлению E . Позже Ян и Теллер строго доказали эту теорему для всех точечных групп, перебрал все их неприводимые представления, отвечающие вырожденным электронным состояниям [49, 50].

Теорема Яна-Теллера связана с распространенным в физике молекул и химии эффектом Яна-Теллера (ЭЯТ) [37]. Последний заключается в проявлении квантовомеханического смешивания электронных состояний с колебаниями ядер, понижающими исходную симметрию молекулы, что приводит к появлению нескольких эквивалентных новых положений равновесия с более низкой симметрией конфигурации ядер. В случае кристаллического дефекта электроны (или дырки), локализованные на нем, взаимодействуют с локальными колебаниями атомов решетки кристалла, соседствующих с данным дефектом. Такое взаимодействие называется вибронным взаимодействием [37]. При этом исходная симметрия образованного дефектом комплекса соответствует точечной симметрии узла решетки (если дефект замещает атом кристалла), которая из-за данного ян-теллеровского взаимодействия может быть локально понижена. В результате смешивания электронных и колебательных состояний образуются так называемые вибронные состояния, которые отвечают нескольким новым симметричным конфигурациям комплекса.

Обычно локальные искажения комплекса, вызванные ЭЯТ и соответствующие новым положениям равновесия ядерной подсистемы, невелики и составляют доли ангстрем [45]. Поскольку эффект связан с электронами, обобществленными всем комплексом с радиусом локализации в несколько ангстрем, существенной перестройки структуры электронных состояний не происходит. Симметрию электронных состояний системы можно определять из анализа исходной высокосимметричной конфигурации

ядер (реализующейся в отсутствии ЭЯТ). Данное электронное состояние в результате ян-теллеровского смешивания с колебательными состояниями комплекса приводит к новому вибронному состоянию системы, чья симметрия, с учетом колебательных состояний вокруг новых положений равновесия, по-прежнему определяется точечной симметрией исходной конфигурации ядер.

Вероятность обнаружить сильный ЭЯТ высока для дефектов с наиболее высокосимметричными электронными состояниями. В кристаллах разнообразие таких состояний невелико. Это может быть двукратно вырожденное орбитальное состояние (преобразующееся по неприводимому представлению E). В кубических кристаллах может встречаться трехкратно вырожденное орбитальное состояние (например, преобразующиеся по неприводимым представлениям T_1 или T_2 группы T_d или группы O_h). Наконец, если спин-орбитальное смешивание является сильным, то могут встречаться четырехкратно вырожденные состояния Γ_8 (состояния Γ_6 и Γ_7 не подвержены ЭЯТ из-за крамерсовской природы вырождения). Разложение симметричных прямых произведений этих представлений будет включать в себя такие вырожденные неприводимые представления, как E и T_2 . А эти неприводимые представления соответствуют вырождениям возможных колебательных локальных мод кристаллического окружения дефекта, с которыми взаимодействуют электроны. E -представление соответствует тетрагональным искажениям примесного комплекса (им отвечают колебания e -типа), а T_2 -представление – тригональным искажениям (отвечающим колебаниям t_2 -симметрии) [37]. Здесь и далее неприводимые представления мы обозначаем заглавной латинской буквой с соответствующим индексом, а тип колебаний, соответствующего данному неприводимому представлению, той же прописной буквой. Вибронные смешивания данных симметризованных колебаний с выше указанными вырожденными электронными состояниями будем обозначать знаком \otimes . Таким образом,

число задач, возникающих при анализе ЭЯТ для дефектов в кубических полупроводниках, ограничено и не очень велико. Основные типы таких задач разобраны в данной диссертации: $E \otimes e$ -задача (в виде близкой к ней $(\Gamma_8 + \Gamma_8) \otimes e$ -задачи) и $T \otimes (e + t_2)$ -задача (в общем виде, и в виде предельных случаев $T \otimes e$ -задачи и $T \otimes t_2$ -задачи) [37].

В результате ЭЯТ атомы примесного комплекса (или комплекса, образованного вакансией) движутся в усредненном по состояниям электронов потенциале со многими минимумами [37]. Такой потенциал носит название адиабатического потенциала (АП) [37], а его минимумы в пространстве нормальных координат колебаний примесного комплекса соответствуют ян-теллеровским искажениям комплекса, образующим эквивалентные конфигурации атомов с более низкой симметрией, чем симметрия узла решетки. При низких температурах и при достаточно тяжелых атомах комплекса система, подверженная ЭЯТ, находится в одном из минимумов АП. При этом обычные времена релаксации τ_{rel} такой системы (времена перехода из одного минимума АП в другой эквивалентный ему минимум) при температуре 4,2 К принимают значения $10^{-7} - 10^{-9}$ с [31, 40–42, 56, 62]. Таким образом, существует потенциальная возможность наблюдать эффективное взаимодействие ян-теллеровских систем с ультразвуковой волной, частотный диапазон которых составляет $\omega/2\pi \approx 0,1 - 10$ ГГц. Это связано с тем, что в формуле Дебая, описывающей релаксационное поглощение звука [55], участвует комбинация $\omega\tau_{rel}$, которая при изменении температуры T (так как τ_{rel} зависит от T) пробегает значения от нуля до бесконечности. В результате для некоторых поляризаций звуковой волны можно наблюдать заметный температурный пик поглощения [31, 40–42, 56, 62], который связан со вкладом ян-теллеровского комплекса в общее поглощение звука кристаллом.

Однако, кроме стационарного ЭЯТ, при котором система находится в одном из минимумов АП, возможен и динамический ЭЯТ, когда система не

локализована в одном конкретном минимуме, но постоянно переходит из одного в другой. При низкой температуре такая динамика возможна при наличии квантовомеханического туннелирования между минимумами [34, 35, 37]. Обычные величины туннельных расщеплений в данном случае не велики и составляют величину энергии порядка 1 мкэВ, что в частотном выражении составляет величину $\sim 10^9 \text{ с}^{-1}$. Поэтому кроме релаксационного поглощения ультразвука на ян-теллеровских центрах, существует также теоретическая возможность наблюдать резонансное поглощение на таких центрах [36].

Актуальность темы исследования и текущая степень ее разработанности:

Глубокие точечные дефекты в полупроводниках увеличивают эффективность рекомбинации носителей заряда, которая не является желательной во многих применениях полупроводников. Связано это с тем, что, в отличие от мелких примесей, глубокие дефекты могут захватывать как электроны, так и дырки [26]. Если в полупроводнике присутствуют глубокие центры, то вероятность рекомбинации электрона и дырки пропорциональна их концентрации [4, 26]. Однако избавиться от таких дефектов сложно: если от вакансий может помочь отжиг кристалла, то чтобы избавиться от примесных атомов, образующих глубокие центры, необходимо предпринимать специальные меры при выращивании полупроводниковых структур и проверять, что концентрация глубоких дефектов меньше допустимого уровня для данного полупроводникового элемента или устройства [9, 16, 25].

В связи с этим актуальной проблемой является разработка различных способов измерения концентрации таких дефектов в полупроводниках. Одним из таких способов является измерение поглощения звуковой волны на тех дефектах в полупроводниках, которые подвержены ЭЯТ, где

дополнительный вклад в коэффициент поглощения на данных дефектах пропорционален их концентрации [55].

ЭЯТ для глубоких центров представляет и фундаментальный интерес. Часто такое распространенное явление, как стоксов сдвиг при внутрицентральной фотолюминесценции, может быть связано с наличием ЭЯТ в основном или возбужденном состоянии центра [33], что необходимо учитывать в так называемом принципе Франка-Кондона при анализе спектра фотолюминесценции [28]. В таком случае вибронное взаимодействие играет важную роль в определении спектра и времен релаксации исследуемых центров.

Существуют также причины изучать внутреннее строение глубоких дефектов в полупроводниках. Кристаллы с глубокими примесными центрами часто используются в качестве активных сред лазеров [17, 22]. Поэтому большой интерес представляют собственные состояния этих центров: их энергия и их симметрия. Как следствие, изучение новых способов определения энергетического спектра и симметричных свойств собственных состояний глубоких центров является актуальной задачей.

В настоящий момент разработана самосогласованная ультразвуковая методика определения типа симметрии ян-теллеровских искажений примесных комплексов, подверженных ЭЯТ, а также величин ян-теллеровских параметров таких систем [45]. Эта методика использует тот факт, что в кубическом кристалле в направлении $[110]$ распространяются упругие волны трех типов поляризации: продольная мода, медленная поперечная мода (поляризованная вдоль оси $[1\bar{1}0]$) и быстрая поперечная волна (с вектором поляризации $[001]$). Поляризацию упругой волны можно задать направлением смещения возбуждающих звук пьезоэлектрических элементов.

Наблюдая поглощение звуковых волн с разной поляризацией в зависимости от температуры (или других внешних параметров) в кристалле с дефектами, подверженными ЭЯТ, можно определить тип основных ян-теллеровских искажений окружения точечного дефекта, а также величины некоторых ян-теллеровских параметров. Если на ян-теллеровском комплексе поглощается медленная поперечная волна, а для быстрой поперечной моды поглощение не наблюдается, то основной тип искажений данного комплекса будет тетрагонального типа. Наоборот, если вклад от ян-теллеровского комплекса в поглощение виден только для быстрой поперечной моды, а для медленной – нет, то основной тип искажений – тригональный. Таким образом, удалось установить типы ян-теллеровских искажений для многих примесных комплексов в различных кристаллах [31, 40–42, 62]. Однако для проведения оценок параметров таких систем необходима детальная микроскопическая теория поглощения ультразвука на примеси с ЭЯТ для каждого случая.

Целью диссертационной работы является выявление и объяснение релаксационных и резонансных переходов в ян-теллеровских точечных дефектах основных типов в кубических полупроводниковых кристаллах в зависимости от различных параметров, а также определение внутренних параметров самих дефектов.

Для этого были решены следующие **задачи**:

- 1) Построена микроскопическая теория эффекта Яна-Теллера для примеси Cu^{2+} в GaAs с учетом туннельного расщепления основного состояния примесного комплекса и обменного взаимодействия двух дырок, локализованных на данном центре.
- 2) Проанализированы адиабатические потенциалы и найдены основные вибронные состояния для основных типов задач эффекта Яна-Теллера.

- 3) Развита микроскопическая теория поглощения ультразвука на центре Cu^{2+} в GaAs.
- 4) Объяснена зависимость поглощения ультразвука от постоянного магнитного поля на центре Cr^{2+} в кубическом ZnSe.

Научная новизна и практическая значимость

В диссертации представлена подробная теория поглощения ультразвука на ян-теллеровских центрах основных типов в кубических полупроводниках. Данная теория из сравнения с ультразвуковым экспериментом позволяет произвести оценки некоторых параметров ян-теллеровских систем, необходимые для определения собственных состояний и собственных энергий таких систем, а также оптических, электронных и магнитных процессов, связанных с данными центрами.

В работе представлены оригинальные результаты теоретического расчета туннельного расщепления основного вибронного состояния ян-теллеровских центров, коэффициентов поглощения ультразвука на данных центрах с учетом вибронной структуры уровней, а также релаксационных процессов ян-теллеровских центров разных типов как в отсутствие, так и при наличии внешнего постоянного магнитного поля. Все это имеет значение в таких применениях, как расчет рекомбинации носителей заряда через глубокие дефекты в полупроводниках, расчет лазерных переходов в активных средах, легированных ян-теллеровскими центрами, а также учет различных эффектов, связанных с ЭЯТ, при конструировании электронных, спинтронных и оптических приборов.

Научная *новизна* работы заключается в следующем:

- 1) Получена формула для туннельного расщепления основного вибронного состояния центра Cu^{2+} в GaAs с учетом обменного взаимодействия двух дырок, локализованных на данном центре, в квазиклассическом

приближении и приближении одномерного пути туннелирования между минимумами соответствующего адиабатического потенциала.

- 2) Рассчитаны коэффициенты релаксационного и резонансного поглощения ультразвука на центре Cu^{2+} в GaAs с учетом особенностей основного вибронного состояния центра. Приведена оценка туннельного расщепления вибронных состояний данного центра равная 15 мкэВ.
- 3) Рассчитаны интенсивности однофононных релаксационных переходов и теоретически показано отсутствие туннелирования между эквивалентными минимумами адиабатического потенциала центра Cr^{2+} в кубическом ZnSe в нулевом магнитном поле при низких температурах.
- 4) Построена микроскопическая теория, объясняющая эффект резкого и большого увеличения поглощения ультразвука на центре Cr^{2+} в кубическом ZnSe в малых магнитных полях за счет открытия нового эффективного канала релаксации между минимумами соответствующего адиабатического потенциала, связанного с туннелированием, индуцированным орбитальным взаимодействием с внешним магнитным полем. Получена формула для поглощения ультразвука с учетом магнитоиндуцированного туннелирования и вклада времени дефазировки вибронных состояний в релаксацию системы в магнитном поле.
- 5) Предложена феноменологическая теория перехода от релаксационного механизма поглощения звука на почти вырожденных электронных состояниях с учетом их слабого смешивания к резонансному механизму поглощения между расщепленными по энергии состояниями при сильном смешивании исходных состояний.

Основные методы исследования

В диссертации используются теоретические методы: метод адиабатических потенциалов [37] и метод Опики и Прайса [53] для расчета вибронных состояний, квазиклассическое приближение для вычисления

квантовомеханического туннелирования [20], методы решения кинетических уравнений (метод неравновесных поправок к квазиравновесному распределению, метод возмущений к равновесному распределению для учета резонансных переходов), а также метод матрицы плотности для учета дефазировки вибронных состояний при туннелировании из одного минимума адиабатического потенциала в другой [15]. Кроме того, использовались численные методы расчета собственных состояний ян-теллеровских центров, а также релаксационных и резонансных переходов между ними в пакетах программ COMSOL Multiphysics и MATLAB.

Научные положения, выносимые на защиту:

1) В многочастичном эффекте Яна-Теллера, соответствующем $(\Gamma_8 + \Gamma_8) \otimes e$ -задаче, величина и знак туннельного расщепления основного электронно-колебательного (вибронного) состояния зависят от энергии обменного взаимодействия носителей заряда. Основным состоянием такой задачи при некоторых значениях параметров системы может оказаться невырожденное вибронное состояние, а при определенной величине энергии обменного взаимодействия туннельные состояния оказываются случайно вырожденными. Такой критический параметр существует для центра $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2+}$ в GaAs.

2) В кристаллах арсенида галлия, содержащих ян-теллеровские центры $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2+}$, при низких температурах возможно как релаксационное поглощение, так и резонансное поглощение ультразвуковой волны, распространяющейся в направлении $[110]$ кристалла GaAs с поляризацией $[\bar{1}\bar{1}0]$. Величины соответствующих коэффициентов поглощения зависят от энергии обменного взаимодействия двух дырок на центре $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2+}$, резонансные переходы происходят между туннельно-расщепленными вибронными состояниями центра. Поглощение звуковой волны, распространяющейся вдоль направления $[110]$ с поляризацией $[001]$, отсутствует из-за отсутствия влияния такой волны на основное вибронное состояние центра.

3) Между основными вибранными состояниями центра $\text{Cr}_{\text{Zn}}^{2+}$ в кубическом кристалле ZnSe (отвечающим $T \otimes e$ -задаче) туннельные переходы в нулевом магнитном поле отсутствуют. Установление термодинамического равновесия между данными состояниями при низких температурах происходит за счет однофононных переходов в возбужденное состояние, отщепленное спин-орбитальным взаимодействием.

4) Приложение внешнего постоянного магнитного поля приводит к появлению орбитального смешивания основных вибранных состояний центра $\text{Cr}_{\text{Zn}}^{2+}$ (отвечающих $T \otimes e$ -задаче) в кубическом кристалле ZnSe, и как следствие, к туннелированию между минимумами соответствующего адиабатического потенциала. Данное магнитоиндуцированное туннелирование приводит к возникновению в магнитном поле дополнительного эффективного канала релаксации, что влечет за собой увеличение поглощения ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль направления $[110]$ с поляризацией $[1\bar{1}0]$, при приложении магнитного поля вдоль направлений $[110]$ и $[1\bar{1}0]$.

Апробация работы

Результаты работы были представлены автором на следующих конференциях и школах: Международная зимняя школа по физике полупроводников (Санкт-Петербург – Зеленогорск 25–28 февраля 2011 года), Конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада «Физика.СПб» (Санкт-Петербург, 26–27 октября 2011 года), XIX Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников (Екатеринбург, 20–25 февраля 2012 года), Российская молодежная конференция по физике и астрономии «Физика.СПб» (Санкт-Петербург, 24–25 октября 2012 года), Летняя школа Фонда Дмитрия Зимина “Династия” «Актуальные проблемы физики конденсированного состояния (теория и эксперимент)» (Санкт-Петербург – Репино, 12–21 июля 2013 года), 15-ая всероссийская молодежная конференция «Физика полупроводников и

наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника» (Санкт-Петербург, 25–29 ноября 2013 года), Международная конференция и школа «Single dopants» (Санкт-Петербург, Россия, 1–5 июня 2014 года), Зимняя школа «Son et lumière: from microphotronics to nanophononics» (Лез-Уш, Франция, 16–28 февраля 2015 года) Международная молодежная конференция «Физика.СПб» (Санкт-Петербург, Россия, 26–29 октября 2015 года), XXIII международный симпозиум по эффекту Яна-Теллера «Vibronic Coupling and Electron-Phonon Interactions in Molecules and Crystals» (Тарту, Эстония, 27 августа – 1 сентября 2016 года). Также основные результаты работы докладывались на семинарах сектора теории оптических и электрических явлений в полупроводниках ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из общего введения, трех глав с вводной частью и заключающими выводами, общего заключения, списка публикаций автора по теме диссертации и списка используемой литературы. Объем работы составляет 137 страниц, включая 24 рисунка, 2 таблицы и 2 приложения (дополнительно включающие в себя 1 рисунок и 3 таблицы). Список используемой литературы содержит 62 библиографических ссылок.

В **Главе 1** дается общий подход к описанию ЭЯТ для точечных дефектов с электронными d -состояниями в кубических полупроводниковых кристаллах на примере GaAs и ZnSe (имеющих структуру сфалерита). В первой части поясняется природа эффекта Яна-Теллера и определяются порождаемые этим эффектом задачи, а также общие подходы к их решению. Во второй части разбирается конкретная $(\Gamma_8 + \Gamma_8) \otimes e$ -задача, описывающая центр Cu^{2+} в GaAs, в которой учитывается обменное взаимодействие локализованных на центре дырок. Показана связь $(\Gamma_8 + \Gamma_8) \otimes e$ -задачи с $E \otimes e$ -задачей. Приводится расчет собственных вибронных состояний, аналитически рассчитывается туннельное расщепление основного вибронного состояния центра в приближении одномерного пути

туннелирования, производится сравнение с численным расчетом туннельного расщепления. В третьей части разбирается $T \otimes (e + t_2)$ -задача с помощью метода Опики и Прайса [53]. Дается точное решение $T \otimes e$ -задачи и доказывается отсутствие туннелирования в ней. Таким образом, в данной главе рассматриваются все основные типы ян-теллеровских задач, возникающих в точечных дефектах кубических полупроводников.

В первой части **Главы 2** приводится теория поглощения звука ян-теллеровскими центрами в полупроводниках. Обсуждаются различия резонансного и релаксационного поглощения звука. Во второй части приводится расчет коэффициентов релаксационного и резонансного поглощения ультразвука разной поляризации, распространяющегося в $\text{GaAs}:\text{Cu}^{2+}$, приводятся оценки ян-теллеровских параметров центра Cu^{2+} . В третьей части рассматривается схема определения времени релаксации ян-теллеровского комплекса с помощью ультразвуковой экспериментальной методики на примере $\text{ZnSe}:\text{V}$. В четвертой части обсуждается различие вкладов активационного механизма и туннельного механизма релаксации в температурную зависимость времени релаксации ян-теллеровского комплекса.

В **Главе 3** представлена теоретическая модель центра Cr^{2+} в кристалле ZnSe и поглощения ультразвука на нем. В нулевом магнитном поле показано отсутствие туннелирования между основными ян-теллеровскими конфигурациями примесного комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$. Показано также, что в отсутствие магнитного поля релаксация осуществляется за счет однофононных переходов в ближайшее возбужденное состояние в другой конфигурации комплекса. Затем в главе приводится теория релаксационного поглощения ультразвука в малых магнитных полях. Показано, что резкое и сильное увеличение поглощения ультразвука в малых магнитных полях, приложенных вдоль направлений $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$, вызвано магнитоиндуцированным туннелированием между конфигурациями

примесного комплекса. Вычислен коэффициент релаксационного поглощения звука при наличии орбитального смешивания в магнитном поле, приводящего к магнитоиндуцированному туннелированию. Для направления поля [001] обсужден переход от релаксационного к резонансному механизму поглощения звука в магнитном поле.

Заключение содержит общий вывод и основные результаты работы.

В **Приложениях А и Б** приведены подробные вычисления, посвященные симметричному анализу колебательных мод тетраэдрических молекул, и расчет экстремальных точек $T \otimes (e + t_2)$ -задачи методом Опики и Прайса [53], а также анализ их устойчивости.

Формулы, рисунки и таблицы диссертации нумеруются по главам, нумерация ссылок на литературу единая для всего текста.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

По перечню ВАК:

1) *Барышников К. А., Аверкиев Н. С., Монахов А. М., Гудков В. В.* Резонансное и релаксационное поглощение ультразвука анизотропными ян-теллеровскими центрами в GaAs // Физика твердого тела – 2012. – Т. 54 – № 3– 442–449с.

2) *Аверкиев Н. С., Барышников К. А., Берсукер И. Б., Гудков В. В., Жевстовских И. В., Маякин В. Ю., Монахов А. М., Сарычев М. Н., Седов В. Е.* Релаксационное и резонансное поглощение ультразвука ян-теллеровскими центрами в кристалле GaAs:Cu // Письма в ЖЭТФ – 2012. – Т. 96 – № 4– 252–256с.

3) *Averkiev N. S., Bersuker I. B., Gudkov V. V., Baryshnikov K. A., Zhevstovskikh I. V., Mayakin V. Y., Monakhov A. M., Sarychev M. N., Sedov V. E., Surikov V. T.* Ultrasonic investigation of the Jahn-Teller effect in GaAs

semiconductors doped by transition metals // J. Appl. Phys. – 2014. – Т. 116 – № 10– 103708с.

4) *Averkiev N. S., Bersuker I. B., Gudkov V. V., Baryshnikov K. A., Colibaba G. V., Zhevstovskikh I. V., Mayakin V. Y., Monakhov A. M., Nedeoglo D. D., Sarychev M. N., Surikov V. T.* Ultrasonic exploration of vacancy centres with the Jahn–Teller effect: Application to the ZnSe crystal // Phys. Status Solidi Basic Res. – 2014. – Т. 251 – № 8– 1590–1595с.

5) *Averkiev N. S., Bersuker I. B., Gudkov V. V., Zherlitsyn S., Yasin S., Zhevstovskikh I. V., Baryshnikov K. A., Monakhov A. M., Sarychev M. N., Korostelin Y. V., Landman A. I.* Relaxation attenuation of ultrasound by the Jahn-Teller centers in ZnSe:Cr in high magnetic fields // Solid State Phenom. – 2015. – Т. 233-234– 125–128с.

Всего 5 публикаций.

Другие публикации:

1) *Барышников К. А.* Резонансное поглощение ультразвука анизотропными ян-теллеровскими центрами в GaAs // Международная зимняя школа по физике полупроводников, Научные сообщения молодых ученых – Санкт-Петербург, Зеленогорск, 25-28 февраля 2011 – 7с.

2) *Барышников К. А.* Резонансное и релаксационное поглощение ультразвука анизотропными ян-теллеровскими центрами в GaAs // Тезисы докладов конференции по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада (ФизикА.СПб) – Санкт-Петербург, 26-27 октября 2011 – 101с.

3) *Аверкиев Н. С., Барышников К. А., Берсукер И. Б., Гудков В. В., Монахов А. М., Седов В. Е.* Взаимодействие ультразвука с анизотропными Ян-Теллеровскими центрами в полупроводниках // XIX Уральская

международная зимняя школа по физике полупроводников, Программа и тезисы докладов – Екатеринбург, 20-25 февраля 2012 – Т-02 – 146с.

4) *Аверкиев Н. С., Барышников К. А., Берсукер И. Б., Гудков В. В., Жевстовских И. В., Маякин В. Ю., Монахов А. М., Сарычев Н. Н., Седов В. Е.* Взаимодействие ультразвука с ян-теллеровскими центрами в кристалле GaAs:Cu // XIX Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников, Программа и тезисы докладов – Екатеринбург, 20-25 февраля 2012 – Т-19 – 178с.

5) *Барышников К. А.* Поглощение ультразвука на ян-теллеровских центрах в кубических полупроводниках в магнитном поле // XIX Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников, Программа и тезисы докладов – Екатеринбург, 20-25 февраля 2012 – Т-20 – 180с.

6) *Аверкиев Н. С., Барышников К. А., Гудков В. В., Берсукер И. Б., Жевстовских И. В., Маякин В. Ю., Монахов А. М., Сарычев М. Н., Седов В. Е.* Ультразвуковые исследования эффекта Яна-Теллера в кристалле GaAs:Cu // XXXVI совещание по физике низких температур, Тезисы докладов – Санкт-Петербург, 2-6 июля 2012 – L6 – 59с.

7) *Барышников К. А.* Поглощение ультразвука на ян-теллеровских центрах в кубических кристаллах в магнитном поле // Российская молодежная конференция по физике и астрономии ФизикА.СПб, Тезисы докладов – Санкт-Петербург, 24-25 октября 2012 – 115с.

8) *Averkiev N. S., Baryshnikov K. A., Bersuker I. B., Gudkov V. V., Zhevstovskikh I. V., Mayakin V. Y., Monakhov A. M., Sarychev M. N.* The Jahn-Teller effect in ZnSe:Cr in magnetic fields. Ultrasound investigation // V Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism»: Nanomagnetism (EASTMAG-2013), Abstracts – Владивосток, 15-21 сентября 2013 – Tu-3A-O2 – 115с.

9) *Аверкиев Н. С., Барышников К. А., Берсукер И. Б., Гудков В. В., Жевстовских И. В., Маякин В. Ю., Монахов А. М., Сарычев М. Н., Седов В. Е.*

Ультразвуковые исследования вибронного взаимодействия в кристалле GaAs:Cu // Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников (XI РКФП) – Санкт-Петербург, 16-20 сентября 2013 – 7.Примеси и дефекты – ЧТ-7.19с (Rep_0194) – 339с.

10) *Барышников К. А.* Влияние эффекта Яна-Теллера на поглощение ультразвука в кубическом полупроводнике ZnSe, легированном хромом, в магнитном поле // Тезисы докладов 15-й всероссийской молодежной конференции «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника» – Санкт-Петербург, 25-29 ноября 2013 – Объемные свойства полупроводников – 3с.

11) *Baryshnikov K. A.* Ultrasound attenuation on anisotropic Jahn-Teller complex $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ in a magnetic field // International Conference and School «Single dopants» – Россия, Санкт-Петербург, 1-5 июня 2014 – URL:http://www.ioffe.ru/dopants/Single_Dopants_2014/Students_and_Posters_files/BaryshnikovKA.pdf

12) *Барышников К. А.* Оптическая ориентация изовалентной примеси и внутрицентровая люминесценция в CdMnTe // Российская молодежная конференция по физике и астрономии Физика.СПб – Санкт-Петербург, 28-30 октября 2014 – URL: <http://reg.physica.spb.ru/theses2014.php>

13) *Averkiev N. S., Bersuker I. B., Gudkov V. V., Zherlitsyn S., Yasin S., Zhevstovskikh I. V., Baryshnikov K. A., Monakhov A. M., Sarychev M. N., Korostelin Yu. V., Landman A. I.* Relaxation attenuation of ultrasound by the Jahn-Teller centers in ZnSe:Cr in strong magnetic field // Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014, Book of Abstracts – Россия, Москва, 29 июня - 3 июля 2014 – IPO-J1-12 – 519с.

14) *Averkiev N. S., Baryshnikov K. A., Bersuker I. B., Gudkov V. V., Korostelin A. V., Landman A. I., Monakhov A. M., Sarychev A. N., Yasin S., Zherlitsyn S., Zhevstovskikh I. V.* Evidence of magnetic field dependent relaxation

in ZnSe:Cr crystal in ultrasonic experiment // XXII International Symposium on the Jahn-Teller effect, Book of Abstracts – Австрия, Грац, 18-22 августа 2014 – 007 – 17с.

15) *Zhevstovskikh I. V., Bersuker I. B., Averkiev N. S., Baryshnikov K. A., Monakhov A. M., Gudkov V. V., Sarychev M. N., Zherlitsyn S., Yasin S., Korostelin Y.V.* Effect of magnetic field on the ground state of the Jahn-Teller center in ZnSe:Cr²⁺ // International Conference «Spin physics, spin chemistry and spin technology» SPCT-2015 – Россия, Санкт-Петербург, 1-5 июня 2015 – URL: [http://spinconf.com/pdf/Effect of magnetic field on the ground state.pdf](http://spinconf.com/pdf/Effect%20of%20magnetic%20field%20on%20the%20ground%20state.pdf)

16) *Аверкиев Н. С., Берсукер И. Б., Гудков В. В., Жерлицин С., Ясин С., Жевстовских И. В., Барышников К. А., Монахов А. М., Сарычев М. Н., Коростелин Ю.В.* Ультразвуковое определение параметров эффекта Яна-Теллера в полупроводниковом кристалле CdSe:Cr²⁺ // Тезисы докладов XII Российской конференции по физике полупроводников – Ершово, Россия, 21-25 сентября 2015 – Примеси и дефекты – Ср 7-22с – 325с.

17) *Барышников К. А.* Пик поглощения ультразвука в ZnSe:Cr в малых магнитных полях // Тезисы докладов Международной молодежной конференции Физика.СПб – Россия, Санкт-Петербург, 26-29 октября 2015 – 226с. – URL: <http://physica.spb.ru/wp-content/uploads/2015/10/Physica2015Thesises.pdf>

18) *Baryshnikov K. A., Averkiev N. S., Bersuker I. B., Gudkov V. V., Zhevstovskikh I. V.* Tunneling and Relaxation between Orthogonal Jahn-Teller Distortions in Cr²⁺:ZnSe Centers Induced by Magnetic Fields Via Orbital Interactions // Vibronic Coupling and Electron-Phonon Interactions in Molecules and Crystals: XXIII International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Book of Abstracts – Эстония, Тарту, 27 августа - 1 сентября 2016 – O36 – 49с.

19) *Zhevstovskikh I. V., Gudkov V. V., Sarychev M. N., Zherlitsyn S., Yasin S., Bersuker I. B., Averkiev N. S., Baryshnikov K. A., Monakhov A. M.,*

Korostelin Y. V. Magnetic Field Induced Relaxation Attenuation of Ultrasound by Jahn-Teller Centers: Application to ZnSe:Cr²⁺ // Appl. Magn. Reson. – 2016. – Т. 47 – № 7– 685–692с.

Всего 19 публикаций.

ГЛАВА 1.

Теория эффекта Яна-Теллера для точечных дефектов в кубических полупроводниках

В данной главе дается общий подход к описанию ЭЯТ для точечных дефектов с электронными d-состояниями в кубических полупроводниковых кристаллах на примере GaAs и ZnSe. В первой части дается общая теория эффекта Яна-Теллера, следуя изложению в [37], а также определяются подходы к решению ян-теллеровских задач. В частности, обсуждается метод адиабатических потенциалов. В качестве примера применения этого метода обсуждается $E \otimes e$ -задача. Во второй части разбирается $(\Gamma_8 + \Gamma_8) \otimes e$ -задача, описывающая центр Cu^{2+} в GaAs, с учетом обменного взаимодействия локализованных на центре дырок. Приводятся оригинальные результаты: расчет собственных вибронных состояний $(\Gamma_8 + \Gamma_8) \otimes e$ -задачи с учетом обменного взаимодействия, аналитическое выражение для туннельного расщепления основного вибронного состояния центра в приближении одномерного пути туннелирования, численный расчет туннельного расщепления. В третьей части разбирается $T \otimes (e + t_2)$ -задача с помощью метода Опики и Прайса [53]. Дается точное решение $T \otimes e$ -задачи и доказывается отсутствие туннелирования в ней.

1.1 Эффект Яна-Теллера и устойчивость конфигураций примесных комплексов в кубических полупроводниках

Как правило, уравнение Шредингера для системы взаимодействующих электронов и ядер невозможно решить точно, поэтому используется адиабатическое приближение [13], заключающееся в том, что из-за сильного различия масс ядер и электронов (и, следовательно, скоростей их движения) для каждого положения ядер комплекса устанавливается стационарное состояние электронов. Однако ниже, следуя книге Берсукера [37], приведена общая теория вибронных взаимодействий, в которых движение электронов и

ядер в комплексе не всегда разделяется в адиабатическом приближении. Рассмотрим гамильтониан такой системы

$$\hat{H} = \hat{H}_r + \hat{H}_Q + \hat{V}(r, Q), \quad (1.1)$$

где \hat{H}_r включает в себя операторы кинетической энергии электронов и энергии их взаимодействия друг с другом, \hat{H}_Q включает операторы кинетической энергии ядер рассматриваемого комплекса, и в $\hat{V}(r, Q)$ входит энергия взаимодействия ядер с электронами и между собой. Координаты Q являются нормальными координатами локальных колебаний атомов примесного комплекса вокруг исходного высокосимметричного положения равновесия $Q = 0$, определяемого конфигурацией атомов вокруг узла решетки кристалла (здесь и далее будем рассматривать примеси замещения). Однако, как следует из теоремы Яна-Теллера, данная конфигурация не будет устойчивой при учете взаимодействия ядер с локализованными на центре электронами, характеризующимися орбитальным вырождением.

Разложим в ряд по малым смещениям оператор $\hat{V}(r, Q)$, тогда

$$\hat{V}(r, Q) = \hat{V}(r, 0) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial Q_{\alpha}} \right)_0 Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 \hat{V}}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}} \right)_0 Q_{\alpha} Q_{\beta} + \dots \quad (1.2)$$

Тогда, зафиксировав ядра в высокосимметричной конфигурации, и решив уравнение Шредингера

$$[\hat{H}_r + \hat{V}(r, 0)]\varphi_k(r) = \epsilon'_k \varphi_k(r), \quad (1.3)$$

можно найти собственные энергии ϵ'_k и собственные стационарные состояния $\varphi_k(r)$ электронов при $Q = 0$. Для учета влияния этих электронных состояний на движение атомов комплекса, необходимо решить уравнение

$$[\hat{H} - \tilde{E}]\Psi(r, Q) = 0. \quad (1.4)$$

Предположив, что отклонения атомов от $Q = 0$ невелики по сравнению с областью локализации электрона на комплексе (в случае молекулы мы бы рассматривали ее молекулярную орбиталь), разложим волновую функцию $\Psi(r, Q)$ по стационарным электронным состояниям $\varphi_k(r)$

$$\Psi(r, Q) = \sum_k \chi_k(Q) \varphi_k(r), \quad (1.5)$$

где $\chi_k(Q)$ – волновые функции колебаний ядер. Заметим, что благодаря предположению о том, что достаточно рассмотреть лишь небольшие отклонения от равновесия $Q = 0$, функции $\varphi_k(r)$ не зависят от координат ядер Q , что позволит в дальнейшем частично разделить движения электронов и ядер [37]. Тогда подставляя выражение (1.5) в уравнение (1.4), получим

$$\sum_k (\hat{H}_Q + \hat{W}(r, Q) + \epsilon'_k - \tilde{E}) \chi_k(Q) \varphi_k(r) = 0, \quad (1.6)$$

где $\hat{W}(r, Q) = \hat{V}(r, Q) - \hat{V}(r, 0)$. Домножив обе части уравнения (1.6) на соответствующие эрмитово сопряженные волновые функции электронов и проинтегрировав по r , получим уравнение Шредингера для движения ядер с учетом их взаимодействия с электронной подсистемой

$$(\hat{H}_Q + \epsilon'_k + W_{kk}(Q) - \tilde{E}) \chi_k(Q) + \sum_{l \neq k} W_{kl}(Q) \chi_l(Q) = 0. \quad (1.7)$$

Здесь $W_{kl}(Q) = \langle \varphi_k(r) | \hat{W}(r, Q) | \varphi_l(r) \rangle$ – матричный элемент взаимодействия ядер и электронов, отвечающий за вибронное смешивание электронных состояний и колебаний комплекса.

Заметим, что при отсутствии вибронного смешивания (то есть когда $W_{kl}(Q) = 0$ при $k \neq l$) система уравнений (1.7) расцепляется на уравнения

для каждого отдельного электронного состояния k , независимо от других состояний. Тогда движение электронов и движение ядер разделяются, и ядра движутся в потенциале, усредненном по состояниям электронов. Это есть простое адиабатическое приближение [37], близкое к приближению Борна-Опенгеймера [13] (в полном адиабатическом приближении учитываются также операторы неадиабатичности, которые связаны с производными по координатам ядер от волновых функций электронов, зависящих от Q как от параметра, но эти поправки обычно не сильно уменьшают относительные ошибки в определении собственных энергий [37]). Критерием применимости адиабатического приближения служит условие

$$\hbar\omega \ll |\epsilon'_l - \epsilon'_k|, \quad (1.8)$$

то есть квант колебаний ядер $\hbar\omega$ при данном электронном состоянии должен быть много меньше энергетического расстояния до ближайшего электронного состояния. Очевидно, это условие (1.8) нарушается в случае вырожденных электронных состояний. А такие электронные состояния обязательно существуют для высокосимметричной исходной конфигурации атомов примесного комплекса, так как неприводимые представления группы высокой симметрии (например, кубической) обязательно включают представления с размерностью, большей чем единица [11, 20, 27]. Кроме того, если условие (1.8) не выполняется, то простое адиабатическое приближение, которое разобрано выше, лучше подходит для описания ЭЯТ, чем полное адиабатическое приближение [37]. Таким образом, в случае вырождения электронных состояний вибронное смешивание начинает играть важную роль, и разделить движения ядер и электронов уже нельзя – необходимо рассматривать смешанные вибронные состояния системы, а сама исходная конфигурация атомов решетки под воздействием электрона или дырки на примеси может стать неустойчивой, что приводит к ЭЯТ.

Для анализа устойчивости ядерных конфигураций под действием электронов в вырожденном состоянии можно воспользоваться симметричным анализом [20]. Если нас не интересует микроскопический расчет ян-теллеровских параметров центра из первых принципов (эти параметры можно определить из эксперимента), то необязательно знать точный вид электронных состояний и точное выражение для смещений ядер в пространстве физических координат, а достаточно знать лишь симметрию электронных состояний и симметрию допустимых симметризованных смещений ядер комплекса (описываемых нормальными координатами Q).

В отсутствии вибронного смешивания колебания ядер в простом адиабатическом приближении описываются уравнением Шредингера для линейного осциллятора вокруг положения равновесия $Q_{\Gamma\gamma} = 0$, где Γ – это одно из неприводимых представлений группы симметрии примесного комплекса, а γ – строка этого неприводимого представления. $Q_{\Gamma\gamma}$ при фиксированном Γ преобразуются друг через друга при операциях группы симметрии комплекса (его высокосимметричной конфигурации). Заметим, что нормальные координаты выбраны так, чтобы $Q_{\Gamma\gamma} = 0$, а потенциал ядер имел чисто квадратичную форму $W_{kk}(Q) = \frac{1}{2} \sum_{\Gamma\gamma} K_{\Gamma} Q_{\Gamma\gamma}^2$, где K_{Γ} – константа упругости для данного типа колебаний комплекса, то есть $(\partial V_{kk} / \partial Q_{\Gamma\gamma})_0 = 0$.

Электронные состояния определяются из уравнения (1.3), в котором потенциальная энергия $\hat{V}(r, 0)$ соответствует неподвижной высокосимметричной конфигурации ядер. Поэтому собственные электронные состояния комплекса $\varphi_k(r)$ преобразуются по неприводимым представлениям той же группы симметрии. Рассмотрим электронное состояние, преобразующееся по m -кратно вырожденному неприводимому представлению Γ' . Тогда собственные состояния системы определяются из системы уравнений (1.7), а адиабатический потенциал (АП) $\varepsilon(Q_{\Gamma\gamma})$ движения

ядер имеет m ветвей, пересекающихся в точке вырождения $Q_{\Gamma\gamma} = 0$, и определяется из решения секулярного уравнения

$$\det \begin{pmatrix} W_{11} - \varepsilon & \cdots & W_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{m1} & \cdots & W_{mm} - \varepsilon \end{pmatrix} = 0. \quad (1.9)$$

Выделив полносимметричную часть квадратичных членов вибронного взаимодействия, отвечающих константам упругости K_{Γ} , решения уравнения (1.9) можно представить в виде

$$\varepsilon(Q_{\Gamma\gamma}) = \frac{1}{2} \sum_{\Gamma\gamma} K_{\Gamma} Q_{\Gamma\gamma}^2 + \varepsilon^v(Q_{\Gamma\gamma}), \quad (1.10)$$

где $\varepsilon^v(Q_{\Gamma\gamma})$ – корни уравнения

$$\det(W_{ij}^v - \varepsilon^v) = 0, \quad i, j \in \Gamma' \quad (i, j = 1, \dots, m), \quad (1.11)$$

в котором $W_{ij}^v(Q_{\Gamma\gamma})$ матричный элемент вибронного взаимодействия, не содержащий полносимметричной упругой части. Если ограничиться рассмотрением только линейных по координатам ядер членов вибронного взаимодействия

$$W_{ij}^v(Q_{\Gamma\gamma}) = \sum_{\Gamma\gamma} \langle \varphi_i | (\partial \hat{V} / \partial Q_{\Gamma\gamma})_{Q_{\Gamma\gamma}=0} | \varphi_j \rangle Q_{\Gamma\gamma}, \quad (1.12)$$

и если эти члены не равны нулю, то это приведет к новым положениям равновесия для колебаний ядерной подсистемы, отличным от $Q_{\Gamma\gamma} = 0$, что составляет суть ЭЯТ.

Матричный элемент $W_{ij}^v(Q_{\Gamma\gamma})$ отличен от нуля, когда хотя бы один интеграл

$$\int dr \varphi_i^*(r) \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial Q_{\Gamma\gamma}} \right)_{Q_{\Gamma\gamma}=0} \varphi_j(r) \neq 0, \quad (1.13)$$

где $(\partial \hat{V} / \partial Q_{\Gamma\gamma})_{Q_{\Gamma\gamma}=0}$, как функция электронных координат r , преобразуется по строке γ неприводимого представления Γ . Согласно стандартной теореме о правилах отбора [11, 20, 27] интеграл в выражении (1.13) отличен от нуля только тогда, когда прямое произведение представлений его аргументов $\Gamma' \times \Gamma \times \Gamma'$ содержит в себе хотя бы одно представление A_1 , отвечающее инварианту данной группы симметрии. Переформулировав это утверждение более строго, можно сказать, что выражение (1.13) выполняется только тогда, когда неприводимое представление Γ содержится в симметричном прямом произведении неприводимых представлений $[\Gamma' \times \Gamma'] = [\Gamma']^2$. Последнее утверждение позволяет определять, колебания какого типа симметрии Γ могут приводить к понижению симметрии примесного комплекса (то есть к ЭЯТ), если на комплексе локализовано электронное состояние симметрии Γ' .

Рассмотрим типы колебаний тетраэдрического примесного комплекса, исходная группа симметрии которого T_d (так как в данной работе будут рассматриваться ян-теллеровские дефекты в кристаллах с решеткой типа сфалерита, будем рассматривать именно такой тип комплексов, хотя в общем случае в кубических кристаллах возможны также октаэдрические комплексы, однако для них основные выводы будут теми же). Существуют полносимметричные и неполносимметричные колебания атомов примесного комплекса. Полносимметричные колебания, смещения которых преобразуются по неприводимому представлению A_1 и изображены на рисунке 1.1, изменяют объем комплекса, но не понижают его симметрию. В то время как, неполносимметричные колебания, некоторые из которых изображены на рисунке 1.2, в произвольные моменты времени искажают исходную высокосимметричную конфигурацию комплекса. Координаты симметризованных смещений неполносимметричных колебаний

преобразуются по неприводимым представлениям размерности большей, чем единица.

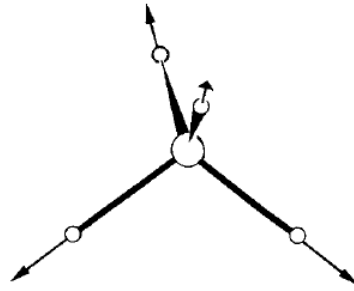


Рисунок 1.1: Полносимметричные смещения атомов тетраэдрического примесного комплекса (рисунок взят из книги [37]).

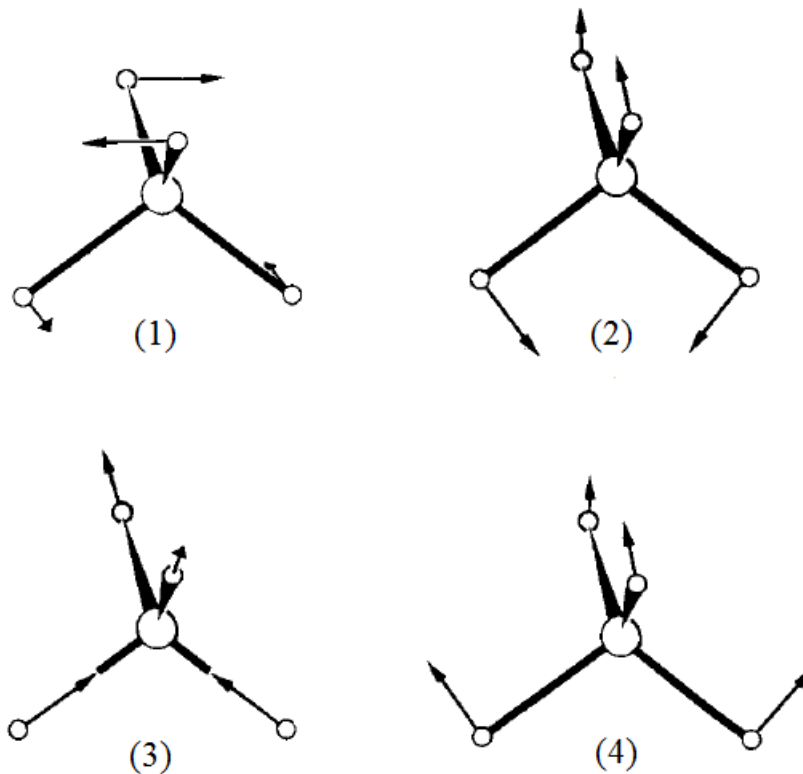


Рисунок 1.2: Примеры неполносимметричных колебаний тетраэдрического комплекса (из книги [37]): (1) – колебания e -типа, описываемые координатами Q_ϵ (преобразующимися по ϵ -строке неприводимого представления E группы T_d), (2) – колебания e -типа, описываемые координатами Q_ϑ (преобразующимися по ϑ -строке неприводимого представления E группы T_d), (3) – один из двух типов t_2 -смещений Q_ξ (преобразуется по ξ -строке неприводимого представления T_2 группы T_d), (4) – второй тип t_2 -смещений Q'_ξ (существует только для примесного комплекса, но отсутствует для вакансий).

Не вычисляя в явном виде нормальные координаты колебаний комплекса, можно определить, сколько колебаний разных типов симметрии можно наблюдать для данной симметричной конфигурации ядер [20]. Для этого достаточно вычислить характеры полного колебательного представления для каждой операции симметрии в физических координатах (так как нормальные координаты являются линейными комбинациями смещений в физических координатах, то они будут обладать теми же характеристиками), и воспользовавшись известными характеристиками неприводимых представлений группы T_d , можно получить число типов нормальных колебаний данной конфигурации, чьи координаты преобразуются по данному неприводимому представлению. Такой расчет проведен в приложении А, который показывает, что для примесного комплекса в тетраэдрическом окружении, состоящего из $N = 5$ атомов, существует одно полносимметричное колебание a_1 , одно двукратно вырожденное колебание e , и два трехкратно вырожденных колебаний t_2 [20], что соответствует полному числу колебательных степеней свободы $3N - 6 = 9$. Для случая вакансии, окруженной $N = 4$ атомами решетки, существует одно a_1 -колебание, один тип e -колебаний и только один тип t_2 -колебаний в соответствии с числом колебательных степеней свободы $3N - 6 = 6$ (см. Приложение А).

Зная допустимые типы колебаний данной ядерной конфигурации, можно определить, с каким типом электронных состояний они взаимодействуют. Невырожденные электронные состояния нас не будут интересовать, так как для них интеграл из выражения (1.13) всегда равен нулю по построению колебательных состояний. Однако в кристаллическом поле симметрии T_d , существуют двукратно вырожденные орбитальные состояния электронов, чьи волновые функции преобразуются по неприводимому представлению E , а также могут быть трехкратно вырожденные орбитальные состояния, преобразующиеся либо как векторы

(T_2), либо как псевдовекторы (T_1) в группе T_d . Если же на центре есть сильное спин-орбитальное взаимодействие, то можно наблюдать также четырехкратно вырожденное состояние Γ_8 . Тогда, составляя симметричные прямые произведения, получим: $[E \times E] = A_1 + E$, $[T_1 \times T_1] = [T_2 \times T_2] = A_1 + E + T_2$, $[\Gamma_8 \times \Gamma_8] = A_1 + E + T_2$. Отсюда видно, что электронное E -состояние не взаимодействует с T_2 -колебаниями, но может эффективно взаимодействовать с E -колебаниями, приводя к так называемой $E \otimes e$ -задачи ЭЯТ. Однако T_1 , T_2 и Γ_8 состояния взаимодействуют с обоими типами неполносимметричных колебаний, что приводит к существованию $T \otimes (e + t_2)$ -задачи и $\Gamma_8 \otimes (e + t_2)$ -задачи [37].

Разберем $E \otimes e$ -задачу для примера построения адиабатического потенциала и собственных вибронных состояний. Пусть волновые функции электронных состояний (например, составленные из d-оболочки атома, расщепленной кристаллическим полем T_d -симметрии) имеют вид

$$\begin{aligned} |\vartheta\rangle &= (2z^2 - x^2 - y^2)f(r), \\ |\varepsilon\rangle &= \sqrt{3}(x^2 - y^2)f(r), \end{aligned} \quad (1.14)$$

где $f(r)$ – изотропная функция, зависящая только от расстояния до начала координат r . Можно показать [37], что секулярное уравнение (1.11) с учетом как линейных, так и квадратичных по смещениям атомов членов вибронного взаимодействия для $E \otimes e$ -задачи имеет вид

$$\det \begin{pmatrix} F_e Q_\vartheta + G_e(Q_\vartheta^2 - Q_\varepsilon^2) - \varepsilon^v & -F_e Q_\varepsilon + 2G_e Q_\vartheta Q_\varepsilon \\ -F_e Q_\varepsilon + 2G_e Q_\vartheta Q_\varepsilon & -F_e Q_\vartheta - G_e(Q_\vartheta^2 - Q_\varepsilon^2) - \varepsilon^v \end{pmatrix} = 0, \quad (1.15)$$

где нормальные координаты Q_ϑ и Q_ε преобразуются при всех операциях симметрии тетраэдра аналогично функциям в выражении (1.14), а линейная и квадратичная вибронные константы определяются соответственно как

$$F_e = \langle \vartheta | (\partial \hat{V} / \partial Q_\vartheta)_0 | \vartheta \rangle, \quad G_e = \frac{1}{2} \langle \vartheta | (\partial^2 \hat{V} / \partial Q_\vartheta \partial Q_\varepsilon)_0 | \varepsilon \rangle. \quad (1.16)$$

Для записи решения уравнения (1.15) удобно ввести полярные координаты $Q_\vartheta = \rho \cos \Phi$ и $Q_\varepsilon = \rho \sin \Phi$. Тогда АП для $E \otimes e$ -задачи имеет два листа

$$\varepsilon_\pm(\rho, \Phi) = \frac{K_e \rho^2}{2} \pm \rho \sqrt{F_e^2 + G_e^2 \rho^2 + 2F_e G_e \rho \cos 3\Phi}, \quad (1.17)$$

где K_e – константа упругости для данного типа колебаний.

Нижний лист АП $\varepsilon_-(\rho, \Phi)$ имеет три локальных минимума, которые соответствуют новым положениям равновесия, отличным от $Q_\vartheta = 0, Q_\varepsilon = 0$. Если пренебречь квадратичными вибранными константами ($G_e = 0$), то выражение для нижнего листа АП упрощается

$$\varepsilon_-(\rho, \Phi) = \frac{K_e \rho^2}{2} - |F_e| \rho. \quad (1.18)$$

В этом случае АП имеет форму «мексиканской шляпы» [37], изображенной на рисунке 1.3, и вместо трех минимумов существует бесконечно много новых положений равновесия, образующих желоб «мексиканской шляпы». В случае, когда $G_e \neq 0$, на желобе «мексиканской шляпы» появляются три минимума и три точки перевала, соответствующие координатам

$$\rho_0 = \frac{\pm F_e}{K_e + (-1)^n 2G_e}, \quad \Phi_0 = \frac{2\pi n}{3}, \quad n = 0, 1, \dots, 5, \quad (1.19)$$

где «плюс» и «минус» соответствуют случаям $F_e > 0$ и $F_e < 0$ соответственно. Если $F_e G_e > 0$, то минимумы соответствуют $n = 0, 2, 4$, а седлообразные точки – $n = 1, 3, 5$ (в противном случае – все наоборот). При переходе системы в новые положения равновесия, энергия понижается на

величину энергии ян-теллеровской стабилизации, которая в данном случае имеет вид $E_{JT} = F_e^2 / 2(K_e - 2G_e)$.

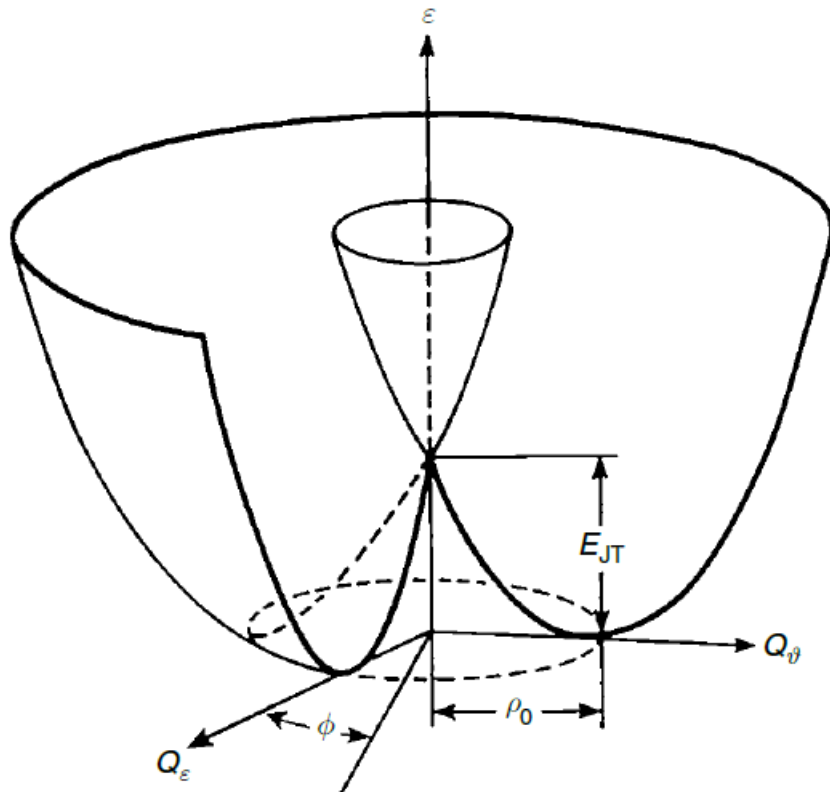


Рисунок 1.3: Адиабатический потенциал для $E \otimes e$ -задачи, имеющий форму «мексиканской шляпы» без учета квадратичных вибронных констант. Если последние не равны в точности нулю, то желоб «мексиканской шляпы» гофрируется, и на его поверхности образуются три минимума, разделенные тремя точками перевала. Здесь E_{JT} – энергия ян-теллеровской стабилизации системы, а ρ_0 – величина ян-теллеровских искажений в пространстве нормальных координат. Рисунок взят из книги [37].

Заметим, что при $2G_e > K_e$ система становится неустойчивой (минимумы отсутствуют), и конфигурация будет стремиться к распаду, если только члены более высоких порядков по координатам ядер (здесь неучтенные) не стабилизируют ее. Однако обычно $G_e \ll K_e$, что соответствует возникновению устойчивых минимумов и точек перевала ровно вдоль желоба. Тогда, если массы ядер достаточно велики, то система будет локализована в этих минимумах, а движение ядер будет разделяться на радиальное с частотой $\sim \sqrt{K_e}$ и азимутальное с частотой $\sim \sqrt{G_e}$. Однако, так

как минимумы разделены конечными барьерами одного и того же листа АП, то в такой системе будет наблюдаться квантовомеханическое туннелирование, приводящее к расщеплению трехкратного вырождения основного состояния, соответствующего трем минимумам, на вибронные состояния симметрии E и A_1 .

1.2 $(\Gamma_8 + \Gamma_8) \otimes e$ -задача для центра Cu^{2+} в GaAs с учетом обменного взаимодействия между двумя дырками

В работе [3] было показано, что элементы первой группы Периодической системы (Cu, Ag, Au) образуют в кристалле арсенида галлия глубокие акцепторы, на которых в основном состоянии локализуются две дырки, взаимодействующие с локальными колебаниями решетки, что приводит к ЭЯТ. Опираясь на этот факт, автором данной диссертации было предложено [10] более подробное теоретическое описание основного вибронного состояния центра Cu^{2+} в GaAs с учетом обменного взаимодействия между дырками и туннелирования между эквивалентными ян-теллеровскими искаженными конфигурациями примесного комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$. Предполагается, что дырки на центре находятся в состоянии Γ_8 (энергия электронного состояния центра Cu в GaAs лежит на 0,15 эВ выше потолка валентной зоны [3]). Дырки взаимодействуют с локальными колебаниями комплекса e -симметрии (взаимодействие дырок с t_2 -типом колебаний несущественно для данного центра [3] и им можно пренебречь).

Методом инвариантов [11] можно построить оператор вибронного взаимодействия i -ой дырки с e -колебаниями атомов в базисе одночастичных волновых функций

$$\hat{W}_i = \frac{F}{4} \left[(3\hat{J}_z^2(i) - \hat{J}^2(i)) Q_\vartheta + \sqrt{3} (\hat{J}_x^2(i) - \hat{J}_y^2(i)) Q_\varepsilon \right], \quad (1.20)$$

где $\hat{J}_j(i)$ – оператор проекции момента импульса на ось j ($j = x, y, z$), действующий только на переменные дырки с индексом i ($i = 1, 2$), $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$, а Q_ϑ и Q_ε – нормальные координаты колебаний e -типа.

Одночастичное состояние дырок характеризуется полным моментом $J(i) = 3/2$. Если бы на центре была только одна такая дырка, то ЭЯТ свелся бы к дважды вырожденной $E \otimes e$ -задаче в линейном приближении по вибронному взаимодействию, где волновые функции дырок $|J_z = 3/2\rangle$ и $|J_z = -1/2\rangle$ смешиваются с e -типом колебаний, что приводит к секулярному уравнению аналогичному уравнению (1.15), и независимо от этого волновые функции дырок $|J_z = 1/2\rangle$ и $|J_z = -3/2\rangle$ смешиваются с e -типом колебаний таким же образом. Однако на центре Си в GaAs локализованы две дырки, и поэтому необходимо рассмотреть двухчастичную волновую функцию, которая, согласно принципу Паули, должна быть антисимметричной по отношению к перестановкам дырочных координат. Это значит, что двухчастичная волновая функция будет описываться суммарным моментом J , который принимает только два значения: $J = 0$ и $J = 2$.

Оператор обменного взаимодействия двух дырок в сферическом приближении имеет вид [20]

$$\hat{H}_{exch} = -\Delta(\hat{J}(1) \cdot \hat{J}(2)), \quad (1.21)$$

где Δ – константа обменного взаимодействия дырок, определяющая энергетическое расщепление уровней с $J = 0$ и $J = 2$. Константа Δ определена так, чтобы при $\Delta > 0$ основным уровнем являлся уровень с $J = 2$, а при $\Delta < 0$ – уровень с $J = 0$.

Если перемасштабировать ядерные координаты, введя $q_2 = 3Q_\vartheta/2$, $q_3 = 3Q_\varepsilon/2$, то в базе двухчастичных волновых функций оператор вибронного смешивания $\hat{W}^v = \langle k | \hat{W}_1 + \hat{W}_2 + \hat{H}_{exch} | l \rangle$ будет иметь вид

$$\widehat{W}^v = \begin{pmatrix} \frac{15}{4} \Delta & Fq_2 & 0 & 0 & \frac{F}{\sqrt{2}} q_3 & -\frac{F}{\sqrt{2}} q_3 \\ Fq_2 & \frac{3}{4} \Delta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{4} \Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{4} \Delta & 0 & 0 \\ \frac{F}{\sqrt{2}} q_3 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{4} \Delta & 0 \\ -\frac{F}{\sqrt{2}} q_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{4} \Delta \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

где строки слева направо и столбцы сверху вниз соответствуют набору двухчастичных базисных волновых функций дырок $\theta_{J,J_z} = |J, J_z\rangle$: $\theta_{0,0}$, $\theta_{2,0}$, $\theta_{2,1}$, $\theta_{2,-1}$, $\theta_{2,2}$, $\theta_{2,-2}$ (их явный вид приведен в Главе 2 данной диссертации).

Тогда существуют шесть листов АП такой системы

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\pm} &= \frac{K}{2}(q_2^2 + q_3^2) + \frac{9}{4}\Delta \pm \sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + F^2(q_2^2 + q_3^2)}, \\ \varepsilon_0 &= \frac{K}{2}(q_2^2 + q_3^2) + \frac{3}{4}\Delta, \end{aligned} \quad (1.23)$$

где последнее выражение для АП ε_0 четырехкратно вырождено. В полярной системе координат $\rho = \sqrt{q_2^2 + q_3^2}$, $\Phi = \arctg(q_3/q_2)$ листы АП из выражения (1.23), полученные в линейном приближении по вибронному взаимодействию, не зависят от угла Φ . Новые потенциальные минимумы нижнего листа АП $\varepsilon_-(\rho, \Phi)$ расположены на окружности с центром в начале координат и с радиусом $\rho_0 = (F/K)(1 - \kappa^2)^{1/2}$, где введена эффективная константа обменного взаимодействия на данном центре $\kappa = 3\Delta K/2F^2$. Заметим, что обменное взаимодействие уменьшает ЭЯТ, и при $|\kappa| > 1$ ян-теллеровское искажение примесного комплекса отсутствует вовсе. Энергетическое расщепление листов АП согласно выражению (1.23) схематически изображено на рисунке 1.4 и соответствует случаю $0 < \kappa < 1$.

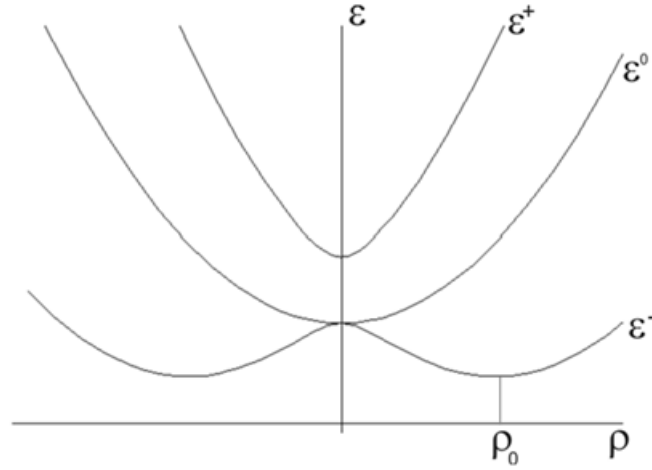


Рисунок 1.4: Схема энергетического расщепления листов адиабатического потенциала для центра Cu^{2+} в GaAs в случае, когда константа обменного взаимодействия между дырками на центре удовлетворяет условию $0 < \kappa < 1$.

В рамках статического ЭЯТ смешивание электронных волновых функций в каждой точке конфигурационного пространства ядер, дается волновой функцией

$$\psi_- = \frac{\theta_{0,0}\lambda_- + \theta_{2,0}Fq_2 + (\theta_{2,2} - \theta_{2,-2})Fq_3/\sqrt{2}}{\sqrt{\lambda_-^2 + F^2(q_2^2 + q_3^2)}}, \quad (1.24)$$

где $\lambda_- = \varepsilon_- - K\rho^2/2 - 3\Delta/4$.

Для учета квадратичных по координатам ядер членов вибронного взаимодействия необходимо произвести замену $q_2 \rightarrow q_2 + (q_2^2 - q_3^2)G/F$, $q_3 \rightarrow q_3 - 2q_2q_3G/F$, где G – квадратичная вибронная константа. Это приведет к наличию трех минимумов и трех точек перевала на нижнем листе АП, аналогично тому, как это происходит для $E \otimes e$ -задачи [37]. Если выполнено условие $|G\rho_0| \ll |F|$, минимумы располагаются в точках $\rho = \rho_0$, $\Phi_0^n = n\pi/3$, где $n = 0, 2, 4$ для случая $FG > 0$, как это показано на рисунке 1.5 (при $FG < 0$ данные точки являются седлообразными точками, а минимумы располагаются в эквивалентных точках с $n = 1, 3, 5$). Не умаляя общности, будем рассматривать $F, G > 0$.

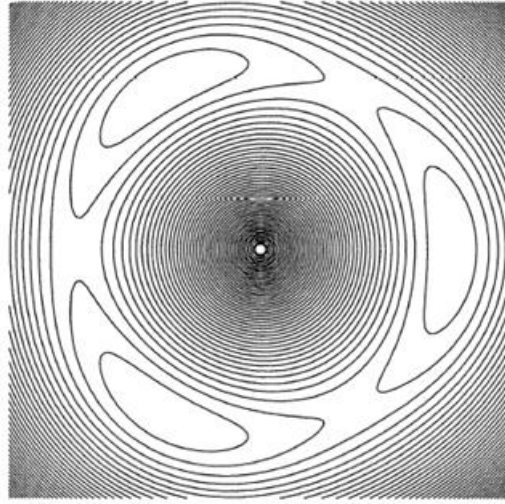


Рисунок 1.5: Ямы нижнего листа АП для случая $|G\rho_0| \ll |F|$ (вид сверху) [10]. Линии отображают линии уровня, вдоль которых энергия постоянна, поэтому они замыкаются вокруг экстремальных точек.

В приближении бесконечных масс ядер система будет находиться в трех минимумах АП $i = 1, 2, 3$, где $\rho = \rho_0$, $\Phi_0^n = n\pi/3$ и $n = 2(i - 1)$, в каждом из которых, согласно уравнению (1.24), волновые функции электронов будут иметь вид

$$\psi_i = -\theta_{0,0} \sqrt{\frac{1-\kappa}{2}} + \theta_{2,0} \sqrt{\frac{1+\kappa}{2}} \cos \Phi_0^n + (\theta_{2,2} - \theta_{2,-2}) \frac{\sqrt{1+\kappa}}{2} \sin \Phi_0^n. \quad (1.25)$$

Если масса ядер M большая, но конечная, то примесный комплекс $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$ будет совершать колебания вокруг минимумов АП. При достаточно большой массе движение ядер будет описываться тремя почти независимыми двумерными осцилляторами, отвечающими трем минимумам АП и имеющими энергию колебаний в основном состоянии E_0 . Частота каждого осциллятора $\omega = \sqrt{9U_0/M\rho_0^2}$ при условии, что $U_0 = KG\rho_0^3/F$ – высота потенциального барьера при обходе между минимумами по окружности $\rho = \rho_0$. Однако волновые функции вибронных состояний в каждом минимуме АП проникают под барьеры и могут смешиваться с состояниями в других минимумах. В результате динамика ядерного остова комплекса

соответствует переориентации его эквивалентных конфигураций вследствие туннелирования под потенциальный барьер. Поэтому образуется туннельное расщепление основного состояния комплекса, изображенное на рисунке 1.6.

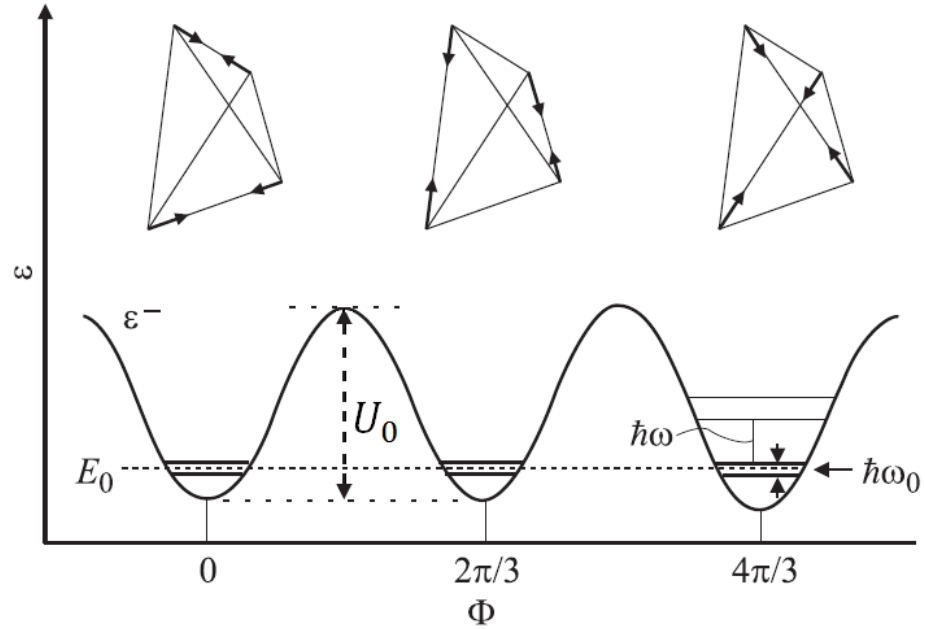


Рисунок 1.6: Три потенциальные ямы нижнего листа АП в развертке по угловой координате Φ [10, 37] и отвечающие им эквивалентные искаженные в результате ЭЯТ конфигурации комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$. Здесь U_0 – высота барьеров между минимумами АП, $\hbar\omega$ – квант колебаний осциллятора в каждой яме, E_0 – основной нерасщепленный туннелированием колебательный уровень трех осцилляторов, $\hbar\omega_0$ – величина туннельного расщепления основного вибронного состояния системы.

Квант радиальных колебаний в пространстве нормальных координат ядер равен $\hbar\omega_\rho \sim \sqrt{K/M}$, а для колебаний в другом направлении (по углу Φ) квант осциллятора будет равен $\hbar\omega_\Phi = \hbar\omega \sim \sqrt{G/M}$. В приближении $G\rho_0 \ll F$ туннелирование можно считать одномерным, и оно будет происходить практически вдоль окружности $\rho = \rho_0$ по угловой координате Φ (как это показано на рисунке 1.6) без изменения квантовомеханического состояния системы вдоль радиуса ρ . Тогда можно разделить переменные ρ и Φ , и получить одномерное уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\varphi''(x) + U(x)\varphi(x) = E\varphi(x), \quad (1.26)$$

где $U(x) = -U_0 \cos(3x/\rho_0)$, $x = \rho_0\Phi$, а одномерная волновая функция $\varphi(x)$ является линейной комбинацией вибронных функций в разных ямах АП (так как туннельное смешивание слабое)

$$\varphi(x) = C_1\chi_1(x)\psi_1 + C_2\chi_2(x)\psi_2 + C_3\chi_3(x)\psi_3, \quad (1.27)$$

где χ_1 , χ_2 и χ_3 – собственные волновые функции одномерных осцилляторов (совершающих колебания по угловой координате Φ) в минимумах АП 1, 2 и 3 соответственно, ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 – электронные волновые функции, определенные в выражении (1.25), а C_1 , C_2 и C_3 – некоторые константы.

Пусть параметры системы таковы, что она может локализоваться в одном из трех минимумов АП, то есть $E_0 = \hbar\omega \ll U_0$ (как это показано на рисунке 1.6). Рассмотрим три участка потенциальной энергии на рисунке 1.6, соответствующие $-\pi/3 < \Phi \leq \pi/3$, $\pi/3 < \Phi \leq \pi$ и $\pi < \Phi \leq 5\pi/3$. Если бы потенциальные ямы были независимыми и барьеры между ними отсутствовали (что соответствует пренебрежению процессами туннелирования), то уравнение Шредингера на основное колебательное состояние в каждой яме имело бы вид

$$\varphi_i^{(0)''}(x) + \frac{2M}{\hbar^2}(E_0 - U(x))\varphi_i^{(0)}(x) = 0, \quad (1.28)$$

где $\varphi_i^{(0)}(x)$ дается выражением (1.27) при условии $C_i = 1$ и $C_{j \neq i} = 0$. Учет барьеров и туннелирование комплекса под ними дается уравнением Шредингера (1.26), которое можно переписать в аналогичном виде

$$\varphi''(x) + \frac{2M}{\hbar^2}(E - U(x))\varphi(x) = 0. \quad (1.29)$$

Следуя квазиклассическому подходу к описанию туннелирования, представленному в книге [20], домножим слева уравнение (1.28) на φ , а уравнение (1.29) – на $\varphi_i^{(0)}$, и проинтегрируем их по соответствующим участкам окружности каждой ямы $i = 1, 2, 3$. Тогда, используя тот факт, что волновые функции $\chi_i(x)$ экспоненциально затухают вне данной i -ой ямы, получим систему из трех уравнений, решение которой дает собственные энергии и соответствующие им собственные состояния системы с учетом туннелирования

$$\begin{pmatrix} E - E_0 & V & V \\ V & E - E_0 & V \\ V & V & E - E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = 0, \quad (1.30)$$

где $V = (\hbar^2/4M)(3\kappa - 1)\chi(\rho_0\pi/3)\chi'(\rho_0\pi/3)$ – туннельный элемент, связанный с перекрытием вибронных волновых функций под барьером. Решение уравнения (1.30) имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{E}_0 &= E_0 - 2V, & \varphi_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1^{(0)} + \varphi_2^{(0)} + \varphi_3^{(0)}), \\ \tilde{E}_{1,2} &= E_0 + V, & \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1^{(0)} - \varphi_3^{(0)}), \\ & & \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1^{(0)} - 2\varphi_2^{(0)} + \varphi_3^{(0)}). \end{aligned} \quad (1.31)$$

Квазиклассические волновые функции колебательных состояний под барьером имеют вид $\chi(x) \approx \sqrt{M\omega/2\pi|p(x)|} \exp(-\int_0^{\rho_0\pi/3} |p(x)|dx/\hbar)$, где, пренебрегая E_0 , модуль классического импульса $|p(x)| \approx \sqrt{2MU(x)}$. Тогда величина туннельного расщепления $\hbar\omega_0 = 3V$ в квазиклассическом приближении и приближении одномерного туннелирования вдоль траектории $\rho = \rho_0$ будет равна

$$\hbar\omega_0 = \frac{3\hbar\omega}{8\pi} (1 - 3\kappa) \exp\left(-\frac{8\rho_0^2}{3\hbar} \sqrt{MG(1 - \kappa^2)^{1/2}}\right). \quad (1.32)$$

Из выражения (1.32) следует, что при $-1 < \kappa < 1/3$ основным будет невырожденный туннельный уровень $\tilde{E}_0 = E_0 - 2V$, соответствующий полносимметричному вибронному состоянию системы, преобразующемуся по неприводимому представлению A_1 при операциях симметрии группы T_d . При $1/3 < \kappa < 1$ основным будет двукратно вырожденный уровень $\tilde{E}_0 = E_0 + V$, которому отвечают собственные вибронные состояния, преобразующиеся по неприводимому представлению E группы T_d (и тогда величина расщепления равняется абсолютному значению правой части выражения (1.32)). При критическом значении $\kappa = 1/3$ туннельное расщепление равно нулю, что соответствует случайному трехкратному вырождению системы даже с учетом перекрытия волновых функций под барьером.

Выражение (1.32) получено в приближении $G\rho_0 \ll F$ и $\hbar\omega \ll U_0$, однако первое условие не выполняется для экспериментально оцененных значений параметров комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$ [3]. Это означает, что вытянутость потенциальных ям нижнего листа АП, показанная на рисунке 1.5, для реального комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$ сменяется на другую, в которой яма в большей степени вытянута вдоль радиуса, чем поперек его. Тогда аналитическое решение получить трудно (из-за того, что необходимо решить двумерную задачу туннелирования), но можно произвести численный расчет. Для численного определения величины туннельного расщепления вибронных уровней, а также для проверки полученных качественных утверждений о смене типа вырожденности основного состояния при изменении энергии обменного взаимодействия, входящую в величину κ , был произведен расчет в программном пакете COMSOL Multiphysics [10].

Численно рассчитывались собственные энергии и собственные состояния, отвечающие матрице вибронного взаимодействия, определенной в выражении (1.22), но с учетом конечной массы атомного остова комплекса M , которая бралась равной четырем массам атомов As [3]. При этом неподверженные ЭЯТ электронные состояния $\theta_{2,1}$ и $\theta_{2,-1}$ были убраны из гамильтониана, что соответствует удалению третьей и четвертой строки, а также третьего и четвертого столбца матрицы из выражения (1.22). Поэтому гамильтониан интересующей нас системы в матричном представлении будет иметь размерность 4×4 , а уравнение Шредингера в безразмерных единицах энергии и координат запишется в следующем виде

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{m} \left(\frac{\partial^2}{\partial \tilde{q}_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \tilde{q}_3^2} \right) \hat{I} \chi + (\tilde{q}_2^2 + \tilde{q}_3^2) \hat{I} \chi + \\
& + \begin{pmatrix} \kappa & \tilde{q}_2 & \tilde{q}_3/\sqrt{2} & -\tilde{q}_3/\sqrt{2} \\ \tilde{q}_2 & 0 & 0 & 0 \\ \tilde{q}_3/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ -\tilde{q}_3/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \chi + \\
& + Q \begin{pmatrix} 0 & (\tilde{q}_2^2 - \tilde{q}_3^2) & -\sqrt{2}\tilde{q}_2\tilde{q}_3 & \sqrt{2}\tilde{q}_2\tilde{q}_3 \\ (\tilde{q}_2^2 - \tilde{q}_3^2) & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{2}\tilde{q}_2\tilde{q}_3 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2}\tilde{q}_2\tilde{q}_3 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \chi = \varepsilon' \chi.
\end{aligned} \tag{1.33}$$

где \hat{I} – единичная матрица размерности 4×4 , $\tilde{q}_2 = q_2/\alpha$, $\tilde{q}_3 = q_3/\alpha$ – безразмерные координаты ($\alpha = 2F/K$), $\varepsilon' = E/\beta$ – безразмерная полная энергия системы ($\beta = 2F^2/K$), $\kappa = 3\Delta/\beta$ – безразмерная энергия обменного взаимодействия, $m = 2M\beta\alpha^2/\hbar^2$ – безразмерная масса, $Q = G\alpha^2/\beta$ – безразмерная квадратичная вибронная константа. При данных параметрах туннельное расщепление уровней, приведенное в выражении (1.32), и условия применимости этого выражения переписутся в виде

$$\frac{\hbar\omega_0}{\beta} = \frac{9\sqrt{2}}{8\pi} (1 - \kappa^2)^{\frac{1}{4}} (1 - 3\kappa) \sqrt{\frac{Q}{m}} \exp\left(-\frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{Qm} (1 - \kappa^2)^{\frac{5}{4}}\right), \quad (1.34)$$

$$Q \ll 1, \quad \sqrt{Qm} \gg 1.$$

Расчет туннельного расщепления основного вибронного состояния получается из численного решения системы уравнений (1.33), и нахождения разницы энергий нижних трех собственных состояний уравнения (1.33), два из которых всегда оказывались вырожденными. Сравнение этих результатов с аналитическим выражением (1.34) представлено в таблице 1.1.

N	$F \cdot 10^6$, эВ/см [3]	$G \cdot 10^{15}$, эВ/см ² [3]	$K \cdot 10^{15}$, эВ/см ² [3]	Δ , мэВ [3]	κ , ед.	$\hbar\omega_0$, мкэВ	$\hbar\omega_{num}$, мкэВ
1	4,4	1,6	5,0	0	0	60	8
2	6,4	2,0	6,9	0	0	40	12
3	6,3	1,4	5,6	2	0,42	-10	2
4	8,8	2,8	10,0	0	0	39	15
5	7,8	2,0	7,5	4	0,74	-169	-16
6	13,4	1,14	9,0	0	0	2	28
7	13,4	1,2	9,2	4	0,31	0,4	31
8	13,4	1,3	9,3	8	0,62	-21	15

Таблица 1.1: Сравнение численно полученного туннельного расщепления $\hbar\omega_{num}$ и аналитически рассчитанного значения туннельного расщепления $\hbar\omega_0$ [10] для восьми вариантов оценок ян-теллеровских параметров комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$, полученных в [3]. $M = 4 \times 75$ а.е.м.

Для расчета использовались несколько вариантов экспериментальных оценок параметров комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$, полученных в [3]. На рисунке 1.7 показан квадрат модуля волновой функции основного состояния комплекса в зависимости от координат \tilde{q}_2 , \tilde{q}_3 для верхней строки параметров системы в таблице 1.1. Из рисунка 1.7 видно, что собственные состояния реального комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$ больше вытянуты вдоль радиуса ρ , чем это предполагалось при аналитическом выводе выражения (1.32). Это означает, что в реальности туннелирование происходит не в точности по окружности и может иметь весьма сложный характер.

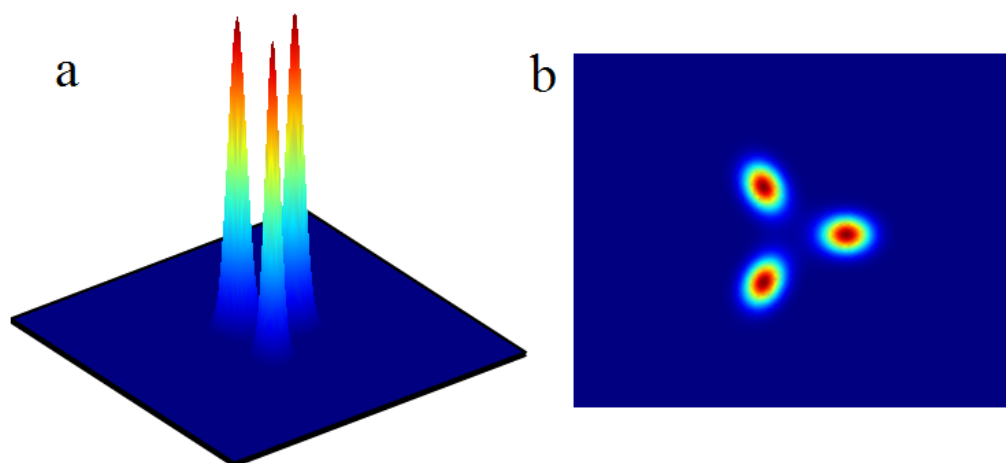


Рисунок 1.7: Сумма квадратов модулей волновых функций основного вибронного состояния комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$, рассчитанная в пакете COMSOL Multiphysics для параметров системы из первой строки таблицы 1.1 (а – вид сбоку, б – вид сверху, по горизонтали направлена ось \tilde{q}_2 , по вертикали – ось \tilde{q}_3). На вставке а по оси z отображается квадрат модуля вибронной волновой функции комплекса. То же показано на вставке б цветом: темно синий квадрат, охватывающий три экстремальные точки АП, отвечает практически нулевым значениям вероятности обнаружить комплекс в данных точках пространства, а осветление синего цвета и переход к желтому цвету, а затем к красному цвету означает увеличение данной вероятности до конечных величин.

Из таблицы 1.1 можно заключить, что $\hbar\omega_{num}$ и $\hbar\omega_0$ сильно различаются, но не больше чем на порядок. Связано это с тем, что условия применимости аналитического расчета не выполняются (при переходе от одного набора параметров к другому сверху вниз в таблице 1.1 параметр

\sqrt{Qm} из выражения (1.34) меняется от 5 до 11, а параметр Q заключен в пределах от 0,64 до 0,25 [10], то есть условие $Q \ll 1$ не выполняется). Это видно также из сравнения рисунка 1.5 и рисунка 1.7. Кроме того, из таблицы 1.1 видно, что $\kappa = 1/3$ не является тем критическим параметром, при котором происходило бы случайное вырождение туннельных уровней и при переходе через который вырождение основного состояния системы меняется. Тем не менее, строка 5 в таблице 1.1 показывает, что при значении $\kappa = 0,74$ рассчитанное численно туннельное расщепление $\hbar\omega_{num} < 0$, то есть основным состоянием является невырожденное вибронное состояние A_1 -типа с волновой функцией φ_0 из выражения (1.31). При этом для всех остальных исследованных значений κ , в том числе $\kappa = 0,42 > 1/3$ и $\kappa = 0,62 > 1/3$, $\hbar\omega_{num} > 0$, а значит, основным является двукратно вырожденное состояние - типа, описываемое волновыми функциями φ_1 и φ_2 из выражения (1.31). Поэтому существует критическое значение κ , при котором происходит случайное трехкратное вырождение основного состояния, хоть оно и не равно $1/3$ (для данного комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$ оно больше 0,62, но меньше 0,74). Однако смена вырождения основного туннельного состояния, возможно, зависит также от других ян-теллеровских параметров системы.

Для численной проверки значимости выражения (1.32) были рассмотрены [10] произвольные параметры, удовлетворяющие условиям применимости выражения (1.32). Однако эти условия требуют достаточно большой массы при малой квадратичной вибронной константе. Следовательно, для преодоления вычислительных трудностей, связанных с малым параметром перед вторыми производными по координатам в уравнении (1.33), уравнение Шредингера удобно переписать в других единицах измерения расстояния и энергии: $\tilde{\alpha} = (\hbar^2/MK)^{1/4}$ и $\tilde{\beta} = (\hbar^2K/4M)^{1/2}$. В данной системе единиц измерения безразмерная масса становится равной единице, а линейная вибронная и квадратичная вибронная

константы переписутся в виде $f = F\tilde{\alpha}/\tilde{\beta}$ и $g = G\tilde{\alpha}^2/\tilde{\beta}$, соответственно. Тогда логарифм $|\hbar\omega_0|/\tilde{\beta}$ определяется выражением

$$\ln\left(\frac{|\hbar\omega_0|}{\tilde{\beta}}\right) = \ln\left(\frac{9\sqrt{2}}{8\pi}(1-\kappa^2)^{1/4}|1-3\kappa|\sqrt{g}\right) - \frac{\sqrt{2}}{3}f^2\sqrt{g}(1-\kappa^2)^{5/4}. \quad (1.35)$$

На рисунке 1.8 приведено сравнение численного расчета $\hbar\omega_{num}$ и аналитического выражения $\hbar\omega_0$ из выражения (1.35) при фиксированных параметрах $\kappa = 0$ и $g = 0,01$ в зависимости от параметра f^2 , меняющегося от 70 до 225 (эти границы примерно соответствуют некоторым значениям F и K из таблицы 1.1). При этом $\sqrt{2g}f^2/3 \geq 3,3$, то есть локализация системы в минимумах АП осуществляется.

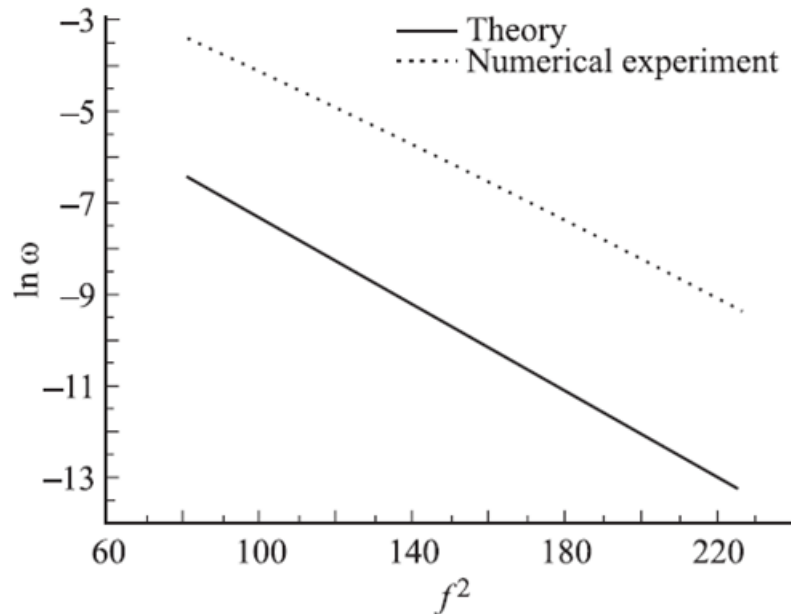


Рисунок 1.8: Зависимость от f^2 логарифма $\hbar\omega_0$, рассчитанного в единицах энергии $\tilde{\beta}$ (сплошная линия) [10]. Зависимость от f^2 логарифма $\hbar\omega_{num}$, вычисленного в COMSOL Multiphysics в единицах энергии $\tilde{\beta}$ (пунктирная линия) [10]. Параметры κ , g фиксированы и равны $\kappa = 0$ и $g = 0,01$. Аналитическая прямая (Theory) и прямая из численного расчета (Numerical experiment) имеют практически одинаковый наклон.

Из рисунка 1.8 можно заключить, что только показатель экспоненты в выражении (1.32) верно оценен (так как наклон численно рассчитанной и аналитической кривой практически совпадает), в то время как предэкспоненциальная часть (1.32) не дает точного совпадения теории с расчетом (есть существенный параллельный сдвиг кривых). Связано это с тем, что квазиклассическое приближение в реальности плохо применимо для расчета туннелирования основного состояния под реально не очень большой и слишком плавный барьер, и реальное туннельное расщепление необходимо получать из точного решения уравнения Шредингера для данной задачи. Однако из-за того, что показатель экспоненты в целом верен, можно примерно оценить величину туннельного расщепления основного вибронного состояния примесного комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$. Согласно результатам аналитического и численного расчетов, приведенных в таблице 1.1, эта величина лежит в диапазоне от 1 мкэВ до 170 мкэВ. Эта величина частично перекрывается с диапазоном ультразвуковых частот порядка 1 ГГц, что позволяет изучать не только релаксационные, но и резонансные переходы между состояниями комплекса.

1.3 Основные состояния $T \otimes (e + t_2)$ -задачи в линейном по смещениям ядер приближении

Собственные электронные состояния глубоких дефектов в кубических полупроводниках могут быть трехкратно вырожденными. Во-первых, это означает, что они описываются в терминах волновых функций, которые преобразуются аналогично волновым функциям p -состояния атома водорода, а значит, такому орбитальному состоянию можно сопоставить полный момент $L = 1$. Во-вторых, такие состояния взаимодействуют с локальными колебаниями решетки e -симметрии и t_2 -симметрии, приводя к ЭЯТ, описывающегося $T \otimes (e + t_2)$ -задачей. Нас будут интересовать глубокие примесные центры с внешней d -оболочкой, которая расщепляется кристаллическим полем тетраэдрической симметрии на двукратно

вырожденное состояние E и трехкратно вырожденное состояние T_2 . Поэтому рассмотрим электронное состояние, волновые функции которого преобразуются по неприводимому представлению T_2 группы T_d и имеют вид

$$|x\rangle = yzf(r), \quad |y\rangle = xzf(r), \quad |z\rangle = xyf(r), \quad (1.36)$$

где f – изотропная функция, зависящая только от расстояния до начала координат r и отвечающая нормировке на единицу волновых функций из выражения (1.36).

Пользуясь явным видом волновых функций, данным в выражении (1.36), можно показать, что матричное представление компонент вектора орбитального момента $\hat{\mathbf{L}}$ в базисе волновых функций T_2 -состояния имеет вид

$$L_x = \begin{pmatrix} \langle x|\hat{L}_x|x\rangle & \langle x|\hat{L}_x|y\rangle & \langle x|\hat{L}_x|z\rangle \\ \langle y|\hat{L}_x|x\rangle & \langle y|\hat{L}_x|y\rangle & \langle y|\hat{L}_x|z\rangle \\ \langle z|\hat{L}_x|x\rangle & \langle z|\hat{L}_x|y\rangle & \langle z|\hat{L}_x|z\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.37)$$

$$L_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad L_z = \begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Гамильтониан вибронного взаимодействия в этом случае можно получить методом инвариантов, составив инвариантные относительно преобразований симметрии тетраэдра комбинации компонент орбитального момента и нормальных координат локальных искажений примесного комплекса. Взаимодействие с каждым типом колебаний должно определяться собственными константами. Тогда в линейном приближении по смещениям ядер примесного комплекса получим гамильтониан вибронного взаимодействия для $T \otimes (e + t_2)$ -задачи

$$\begin{aligned}
\hat{W} &= \frac{F_e}{2} \left((2L_z^2 - L_x^2 - L_y^2)Q_2 + \sqrt{3}(L_x^2 - L_y^2)Q_3 \right) + \\
&+ (-F_t) (\{L_y, L_z\}Q_4 + \{L_x, L_z\}Q_5 + \{L_x, L_y\}Q_6) = \\
&= \begin{pmatrix} F_e \left(\frac{1}{2}Q_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}Q_3 \right) & F_t Q_6 & F_t Q_5 \\ F_t Q_6 & F_e \left(\frac{1}{2}Q_2 + \frac{\sqrt{3}}{2}Q_3 \right) & F_t Q_4 \\ F_t Q_5 & F_t Q_4 & -F_e Q_2 \end{pmatrix}, \tag{1.38}
\end{aligned}$$

где Q_2, Q_3 – нормальные координаты колебаний e -симметрии, а Q_4, Q_5, Q_6 – нормальные координаты локальных искажений t_2 -типа, которые преобразуются аналогично функциям в выражении (1.36) при преобразованиях симметрии T_d , $\{L_i, L_j\}$ – антикоммутатор операторов проекций момента импульса $\hat{\mathbf{L}}$ на оси i и j в матричном представлении, данном в выражении (1.37), а F_e и F_t – линейные вибронные константы взаимодействия с e - и t_2 -типом колебаний. Вид выражения (1.38) полностью совпадает с видом известного гамильтониана вибронного взаимодействия для $T \otimes (e + t_2)$ -задачи [37]. Выражение (1.38) описывает взаимодействие электронного T -состояния с e - и t_2 -колебаниями для случая вакансии в кубическом кристалле. Для тетраэдрического примесного комплекса существуют два независимых собственных колебания t_2 -типа, поэтому для описания взаимодействия с ними необходимо ввести аналогичным образом дополнительные координаты Q'_4, Q'_5, Q'_6 и соответствующую им константу вибронного взаимодействия F'_t .

Определить новые положения равновесия в результате ЭЯТ для вибронного взаимодействия из выражения (1.38) с помощью графического анализа адиабатического потенциала не представляется возможным, так как АП $T \otimes (e + t_2)$ -задачи определен над пятимерным пространством координат ядер. В этой связи рассмотрим аналитический метод нахождения экстремальных точек АП, предложенный Опиком и Прайсом [53]. Будем искать решения статической $T \otimes (e + t_2)$ -задачи, то есть устремим массу ядер

к бесконечности. Тогда гамильтониан $T \otimes (e + t_2)$ -задачи для некоторого комплекса будет состоять из суммы упругой энергии ядер $V = K_e(Q_2^2 + Q_3^2) + K_t(Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2)$ и вибронного взаимодействия W из выражения (1.38). В матричном представлении взаимодействия для статического ЭЯТ вибронные волновые функции являются линейной комбинацией электронных волновых функций, зависящих от координат ядер Q , и будут задаваться вектором состояний $\psi(Q) = \mathbf{a}(Q) = [a_1, \dots, a_n]^T$, которые определяются из уравнения Шредингера

$$\hat{H}\mathbf{a} = (V + W)\mathbf{a} = E\mathbf{a}, \quad (1.39)$$

где $E = E(Q)$ – собственные значения гамильтониана \hat{H} , характеризующие расщепление уровней энергий электронного состояния в поле ядер при фиксированном искажении остова примесного комплекса Q . Зависимость $E(Q)$ для всех собственных значений уравнения (1.39) дает листы АП примесного комплекса для данной задачи. Условие на нахождение экстремальных точек АП Q_{ex} имеет вид

$$\frac{\partial E}{\partial Q} = 0. \quad (1.40)$$

В приложении Б показано, что условие (1.40) для собственных значений уравнения (1.39) эквивалентно условию

$$\mathbf{a}^T \left(\frac{\partial W}{\partial Q} \right) \mathbf{a} + \frac{\partial V}{\partial Q} = 0, \quad (1.41)$$

из которого можно выразить координаты экстремумов АП Q_{ex} через компоненты вектора \mathbf{a} [53]. Затем, введя обозначение $\varepsilon' = E - V(Q_{min})$ и решив систему уравнений относительно ε' и \mathbf{a}

$$\begin{cases} W(Q)\mathbf{a} = \varepsilon'\mathbf{a} \\ \mathbf{a}^T\mathbf{a} = 1 \\ Q = Q_{ex}(\mathbf{a}) \end{cases}, \quad (1.42)$$

можно получить энергию ян-теллеровской стабилизации системы $E_{JT} = |\min(\varepsilon') + V(Q_{ex})|$ и электронные волновые функции в каждой экстремальной точке АП системы [53].

В приложении Б показано, что для $T \otimes (e + t_2)$ -задачи существуют три типа экстремальных точек: тетрагональные, тригональные и орторомбические. Их координаты, волновые функции и энергии ян-теллеровских стабилизаций приведены в таблице 1.2. В приложении Б также показано, что в зависимости от соотношения E_{JT}^e и E_{JT}^t в линейном по смещениям ядер приближении минимумами АП $T \otimes (e + t_2)$ -задачи являются либо тетрагональные (если $E_{JT}^e > E_{JT}^t$), либо тригональные точки (если $E_{JT}^e < E_{JT}^t$), а орторомбические точки всегда являются седловыми. В случае $E_{JT}^e = E_{JT}^t$ в линейном по смещениям ядер приближении ЭЯТ приводит к образованию бесконечного числа минимумов, расположенных вдоль желоба в пятимерном пространстве [37], аналогично желобу типа «мексиканской шляпы» в двумерном пространстве координат ядер, который возникает в $E \otimes e$ -задаче и изображен на рисунке 1.3. Если же учесть квадратичные по смещениям ядер члены в вибронном гамильтониане из выражения (1.38), то всегда будут существовать точки минимумов АП (и даже появятся новые [37]), а при определенных параметрах системы даже орторомбические точки могут стать локальными минимумами АП [37]. Однако этот случай является относительно редким (так как часто величина квадратичной константы вибронной связи оказывается малой) и в данной диссертации рассматриваться не будет.

$T \otimes (e + t_2)$	$Q_{ex} = (Q_2, Q_3, Q_4, Q_5, Q_6)$	\mathbf{a}	E_{JT}
Тетрагональ- ные точки	$Q_{ex}^{(e1)} = \frac{F_e}{K_e} \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0, 0, 0 \right)$	$\mathbf{a}^{(e1)} = [1, 0, 0]^T$	$E_{JT}^e = \frac{F_e^2}{2K_e}$
	$Q_{ex}^{(e2)} = \frac{F_e}{K_e} \left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0, 0, 0 \right)$	$\mathbf{a}^{(e2)} = [0, 1, 0]^T$	
	$Q_{ex}^{(e3)} = \frac{F_e}{K_e} (1, 0, 0, 0, 0)$	$\mathbf{a}^{(e3)} = [0, 0, 1]^T$	
Тригональные точки	$Q_{ex}^{(t1)} = \frac{2F_t}{3K_t} (0, 0, -1, -1, -1)$	$\mathbf{a}^{(t1)} = \frac{1}{\sqrt{3}} [1, 1, 1]^T$	$E_{JT}^t = \frac{2F_t^2}{3K_t}$
	$Q_{ex}^{(t2)} = \frac{2F_t}{3K_t} (0, 0, 1, 1, -1)$	$\mathbf{a}^{(t2)} = \frac{1}{\sqrt{3}} [1, 1, -1]^T$	
	$Q_{ex}^{(t3)} = \frac{2F_t}{3K_t} (0, 0, 1, -1, 1)$	$\mathbf{a}^{(t3)} = \frac{1}{\sqrt{3}} [1, -1, 1]^T$	
	$Q_{ex}^{(t4)} = \frac{2F_t}{3K_t} (0, 0, -1, 1, 1)$	$\mathbf{a}^{(t4)} = \frac{1}{\sqrt{3}} [-1, 1, 1]^T$	
Орторомбич- еские точки	$Q_{ex}^{(o1)} = \left(\frac{F_e}{2K_e}, 0, 0, 0, -\frac{F_t}{K_t} \right)$	$\mathbf{a}^{(o1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1, 1, 0]^T$	$E_{JT}^o = \frac{F_e^2}{4K_e} + \frac{F_t^2}{2K_t}$
	$Q_{ex}^{(o2)} = \left(\frac{F_e}{2K_e}, 0, 0, 0, \frac{F_t}{K_t} \right)$	$\mathbf{a}^{(o2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1, -1, 0]^T$	
	+ четыре другие эквивалентные точки [37]	+ четыре другие эквивалентные симметричные комбинации	

Таблица 1.2: Типы экстремальных точек АП $T \otimes (e + t_2)$ -задачи, их координаты и соответствующие им линейные комбинации электронных волновых функций из выражения (1.36), а также энергии ян-теллеровской стабилизации в данных точках.

1.4 Точное решение линейной $T \otimes e$ -задачи и отсутствие туннелирования между соответствующими эквивалентными конфигурациями

Особым случаем $T \otimes (e + t_2)$ -задачи является так называемая $T \otimes e$ -задача [37], вибронное взаимодействие в которой дается выражением (1.38) при условии, что взаимодействие с t_2 -типом колебаний отсутствует ($F_t = 0$). Тогда матрица в выражении (1.38) становится диагональной, и это позволяет решить $T \otimes e$ -задачу точно в случае любой конечной массы ядер M . Для этого рассмотрим уравнение Шредингера, отвечающее $T \otimes e$ -задаче

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial Q_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial Q_3^2} \right) \hat{I} \phi + \frac{K_e}{2} (Q_2^2 + Q_3^2) \hat{I} \phi + \\
 & + \begin{pmatrix} F_e \left(\frac{1}{2} Q_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} Q_3 \right) & 0 & 0 \\ 0 & F_e \left(\frac{1}{2} Q_2 + \frac{\sqrt{3}}{2} Q_3 \right) & 0 \\ 0 & 0 & -F_e Q_2 \end{pmatrix} \phi = E \phi,
 \end{aligned} \tag{1.43}$$

где M – масса ядер комплекса, затронутых ян-теллеровскими искажениями, а \hat{I} – единичная матрица 3×3 . Из уравнения (1.43) видно, что точным решением $T \otimes e$ -задачи являются три независимых осциллятора, совершающие e -колебания относительно трех различных положений равновесия в пространстве координат ядер. Очевидно, что данные три положения равновесия осцилляторов совпадают с тетрагональными минимумами АП, представленными в таблице 1.2. При этом движение ядер и электронов в базисе электронных волновых функций из выражения (1.36) разделяется, и описывается тремя независимыми параболическими потенциалами, изображенными на рисунке 1.9.

Решив уравнение (1.43), можно получить основное вибронное состояние в случае $T \otimes e$ -задачи, которое представляет из себя трехкратно вырожденный уровень энергии $E_0 = \hbar \omega_e$, где $\omega_e = \sqrt{K_e/M}$ – частота e -колебаний, и три независимые волновые функции

$$\phi_1 = |x\rangle\chi_1(Q_2, Q_3), \quad \phi_2 = |y\rangle\chi_2(Q_2, Q_3), \quad \phi_3 = |z\rangle\chi_3(Q_2, Q_3), \quad (1.44)$$

где $\chi_i(Q_2, Q_3)$ ($i = 1, 2, 3$) – волновые функции основного колебательного состояния в каждой яме i , центр которой находится в точке (Q_2^{ei}, Q_3^{ei}) ,

$$\chi_i(Q_2, Q_3) = \sqrt{\frac{M\omega_e}{\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{M\omega_e}{\hbar} \cdot \frac{(Q_2 - Q_2^{ei})^2 + (Q_3 - Q_3^{ei})^2}{2}\right). \quad (1.45)$$

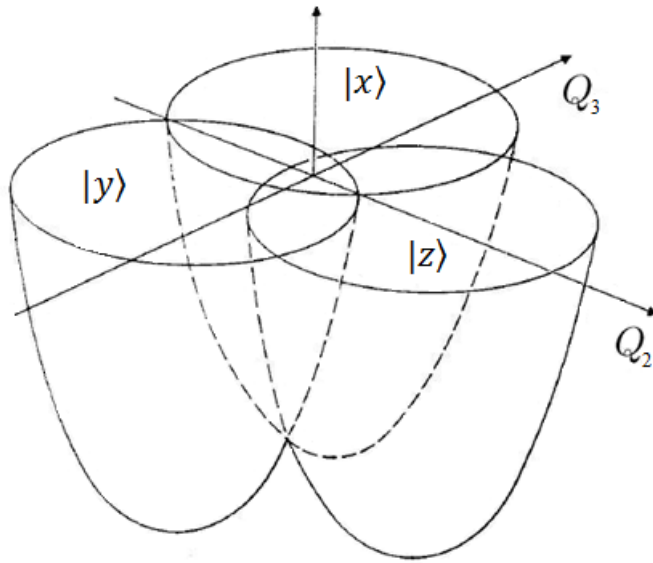


Рисунок 1.9: Три независимых параболических потенциала колебаний ядер в случае $T \otimes e$ -задачи. Каждая из трех электронных волновых функций $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ в результате ЭЯТ приводит к собственному положению равновесия комплекса. Отклонение ядер от данного положения равновесия вдоль любой из координат Q_2 , Q_3 не приводит к смешиванию электронных состояний.

Важной особенностью $T \otimes e$ -задачи является отсутствие туннелирования между эквивалентными минимумами АП [37], изображенными на рисунке 1.9. Несмотря на то, что колебательные волновые функции, полученные в выражении (1.45), перекрываются друг с другом, ортогональность электронных состояний $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ и независимость трех листов АП, соответствующих каждому электронному состоянию

по-отдельности, делают невозможными туннельные либо другие прямые переходы из одного минимума АП в другой.

Такой же результат справедлив для $T \otimes (e + t_2)$ -задачи, когда $F_t \neq 0$, но все же $E_{JT}^t < E_{JT}^e$, и основными устойчивыми ян-теллеровскими искажениями по-прежнему являются искажения тетрагональной симметрии. С теоретико-групповой точки зрения взаимодействие с полем, имеющим симметрию не ниже симметрии основного гамильтониана, может привести к расщеплению только «случайных» вырождений [20, 27]. Однако волновые функции основного вибронного состояния из выражения (1.44) преобразуются по неприводимому представлению T_2 группы T_d . Поэтому основное состояние $T \otimes e$ -задачи не расщепляется под воздействием поля той же T_d -симметрии, а именно такой симметрией обладает взаимодействие с локальными t_2 -колебаниями. Отсутствие туннелирования между основными состояниями $T \otimes (e + t_2)$ -задачи с тетрагональными минимумами можно показать, если рассматривать взаимодействие с t_2 -колебаниями как малое возмущение ($F_t \ll F_e$). Тогда первый порядок теории возмущений даст нулевой вклад в изменение спектра $T \otimes e$ -задачи, а второй порядок лишь сместит все три уровня в одну сторону по энергии, но не расщепит их, что находится в полном соответствии с выводами более общего теоретико-группового подхода.

Если бы тригональные искажения обеспечивали основные минимумы АП $T \otimes (e + t_2)$ -задачи (то есть если $E_{JT}^t > E_{JT}^e$), то основное вибронное состояние было бы четырехкратно вырождено. Однако представление, отвечающее данному состоянию, приводимо в группе T_d . Поэтому взаимодействие с e -колебаниями той же симметрии T_d способно привести к туннельному расщеплению основного состояния чистой $T \otimes t_2$ -задачи.

Вырождение основного состояния $T \otimes e$ -задачи снимается внешним полем симметрии ниже чем T_d . Это может быть как внешнее магнитное поле,

так и поле деформации вдоль определенной оси кристалла. Причем, так как электронные орбитальные волновые функции «фиксированы» ЭЯТ для $T \otimes e$ -задачи, то магнитное поле будет смешивать собственные состояния комплекса (вследствие того, что оператор орбитального момента в базисе электронных волновых функций $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ имеет недиагональный вид). Поэтому между основными вибронными состояниями ян-теллеровского комплекса, описывающегося $T \otimes e$ -задачей, при приложении внешнего магнитного поля открываются туннельные переходы, и основное состояние расщепляется.

1.5 Выводы к Главе 1

В данной главе рассмотрены все основные типы ян-теллеровских задач, возникающих в точечных дефектах кубических полупроводников. Произведен обзор общей теории эффекта Яна-Теллера и пояснен метод анализа ян-теллеровских центров – метод адиабатических потенциалов. Кратко разобраны классические $E \otimes e$ -, $T \otimes e$ -, $T \otimes t_2$ -, $T \otimes (e + t_2)$ -задачи. Предложено решение многочастичной $(\Gamma_8 + \Gamma_8) \otimes e$ -задачи для примесного центра замещения $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2+}$ в GaAs с учетом обменного взаимодействия между двумя дырками, локализованными на центре. Показано, что величина и знак туннельного расщепления основного вибронного состояния зависит от энергии обменного взаимодействия носителей заряда. Основным состоянием такой задачи при некоторых значениях параметров системы может оказаться невырожденное вибронное состояние, а при определенной величине энергии обменного взаимодействия туннельные состояния оказываются случайно вырожденными. Такой критический параметр существует для центра $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2+}$ в GaAs.

ГЛАВА 2.

Релаксационное и резонансное поглощение ультразвука ян-теллеровскими центрами в GaAs и ZnSe

Обсуждается теория взаимодействия звука с ян-теллеровскими центрами в полупроводниках в формализме деформационного гамильтониана Бира-Пикуса [11]. Приводятся определения резонансного и релаксационного поглощения звука. Обсуждается общая методика определения симметрии ян-теллеровского комплекса с помощью релаксационного поглощения звука разной поляризации в кубических кристаллах, легированных ян-теллеровскими примесями [45]. Рассчитываются коэффициенты релаксационного и резонансного поглощения для медленной поперечной поляризации ультразвука, распространяющегося в GaAs:Cu²⁺ в кристаллографическом направлении [110]. Показывается отсутствие поглощения быстрой поперечной моды ультразвука, распространяющейся в том же направлении. Приводятся оценки ян-теллеровских параметров центра Cu²⁺. Рассматривается схема определения времени релаксации ян-теллеровского комплекса с помощью ультразвуковой экспериментальной методики на примере ZnSe:V⁻ [30]. Обсуждается различие вкладов активационного и туннельного механизмов релаксации в температурную зависимость времени релаксации ян-теллеровского комплекса.

2.1 Взаимодействие звука с ян-теллеровскими центрами в полупроводниках

Особенностью полупроводников является эффективное взаимодействие носителей заряда со статическими или звуковыми деформациями полупроводникового кристалла [11]. При распространении в кристалле с ян-теллеровскими центрами звук взаимодействует сначала с электроном, изменяя весь спектр электронных состояний в полупроводнике

[11], а затем, благодаря сильному смешиванию электрона с искажающими симметрию колебательными модами примесного комплекса, происходят периодические изменения положения равновесия состояний центра.

Влияние произвольной деформации полупроводникового кристалла на электронное состояние ян-теллеровского центра описывается гамильтонианом Бира-Пикуса [11]. Пусть электронное состояние i исходно тетраэдрического примесного комплекса описывается оператором момента $\hat{J}(i)$. Тогда составляя инвариантные относительно всех преобразований группы T_d комбинации операторов проекций полного момента на оси x , y и z рассматриваемого кубического полупроводника и компонент тензора деформации кристалла ε_{lk} , получим гамильтониан взаимодействия деформации с ян-теллеровским центром (гамильтониан Бира-Пикуса [11])

$$\begin{aligned} \hat{V}_{BP}^{(i)} = & a_T \hat{I} \text{Sp}(\varepsilon) + b_T \left(\frac{3\hat{J}_z^2(i) - \hat{J}^2(i)}{3} \varepsilon_1 + \frac{\hat{J}_x^2(i) - \hat{J}_y^2(i)}{2} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \right) + \\ & + \frac{2d_T}{\sqrt{3}} (\{\hat{J}_x(i), \hat{J}_y(i)\} \varepsilon_{xy} + \{\hat{J}_y(i), \hat{J}_z(i)\} \varepsilon_{yz} + \{\hat{J}_x(i), \hat{J}_z(i)\} \varepsilon_{xz}), \end{aligned} \quad (2.1)$$

где $\text{Sp}(\varepsilon) = \sum_l \varepsilon_{ll}$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_{zz} - (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})/2$, $\{\hat{J}_x(i), \hat{J}_y(i)\}$ – антикоммутатор операторов проекций полного момента на оси x и y , \hat{I} – единичная матрица нужной размерности, а a_T , b_T и d_T константы деформационного потенциала [11] для соответствующих симметричных искажений кристалла. Значения этих параметров для конкретных кристаллов не всегда можно найти в литературе, и тогда приходится брать их косвенные оценки, однако для кристалла GaAs и Ge эти оценки можно найти в [8, 24].

Упругая волна с частотой ω , распространяющаяся в кубическом кристалле вдоль направления волнового вектора $\mathbf{k} = (k/\sqrt{2})[110]$, описывается тремя независимыми компонентами тензора упругих модулей λ_{11} , λ_{12} , λ_{66} [19]. Такая волна имеет три возможных поляризации вектора

упругих смещений [19] (для каждой поляризации приводятся только соответствующие ненулевые компоненты тензора деформации)

- 1) Поляризация вдоль оси [001] (быстрая поперечная мода с $\omega = k\sqrt{\lambda_{66}/\rho}$, где ρ – плотность кристалла)

$$\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{zy} = -\frac{ik}{2\sqrt{2}}A \exp(i(\mathbf{kr} - \omega t)), \quad (2.2)$$

- 2) Поляризация вдоль оси [$\bar{1}\bar{1}0$] (медленная поперечная мода с $\omega = k\sqrt{(\lambda_{11} - \lambda_{12})/2\rho}$, где ρ – плотность кристалла)

$$\varepsilon_{xx} = -\varepsilon_{yy} = -\frac{ik}{\sqrt{2}}B \exp(i(\mathbf{kr} - \omega t)), \quad (2.3)$$

- 3) Продольное направление поляризации вдоль оси [110] (продольная мода с $\omega = k\sqrt{(\lambda_{11} + \lambda_{12} + 2\lambda_{66})/2\rho}$, где ρ – плотность кристалла)

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \frac{ik}{\sqrt{2}}C \exp(i(\mathbf{kr} - \omega t)), \quad (2.4)$$

Длина ультразвуковой волны, как правило, составляет от нескольких микрон до десятых долей миллиметров, в то время как диаметр примесного комплекса, образованного глубоким дефектом, составляет несколько ангстрем. Поэтому можно считать, что $\mathbf{kr} \rightarrow 0$, а воздействие звука на центр сводится к периодическому во времени и локально однородному возмущению. Тогда подставив выражения (2.2), (2.3) и (2.4) поочередно в выражение (2.1) и устремив $\mathbf{kr} \rightarrow 0$, получим гамильтониан взаимодействия центра со звуком: с быстрой поперечной, медленной поперечной и продольной модой соответственно.

Заметим, что выражение (2.1) аналогично гамильтонианам вибронного смешивания, приведенных в Главе 1 в выражении (1.20) для $\Gamma_8 \otimes e$ -задачи и в выражении (1.38) для $T \otimes (e + t_2)$ -задачи, если заменить комбинации

компонент тензора деформации на нормальные координаты смещений ядер примесного комплекса той же симметрии. Более того, по построению (2.1) можно заметить, что воздействие быстрой поперечной моды на ян-теллеровский комплекс сводится к добавке периодически меняющейся компоненты к координатам t_2 -колебаний, а воздействие медленной поперечной моды – к координатам колебаний e -типа. Это приводит к тому, что вибронные уровни энергии ян-теллеровских комплексов, где основным типом локальных колебаний является t_2 -тип, эффективно периодически расщепляются быстрой поперечной модой ультразвука, в то время как расщепления, производимые медленной поперечной модой, не являются эффективными. Для центров, где основная вибронная мода связана с e -типом локальных колебаний окружения, все наоборот: звуковая волна с поляризацией вдоль оси $[1\bar{1}0]$ эффективно расщепляет уровни энергии, а поляризованная вдоль оси $[001]$ волна практически не расщепляет вибронные уровни. Периодически расщепляющиеся и схлопывающиеся в поле звуковой волны уровни энергии приводят к релаксационному поглощению звука за счет отставания заселенности уровней от равновесной заселенности (из-за конечности времени установления термодинамического равновесия).

Таким образом, наблюдая релаксационное поглощение или его отсутствие для поперечных звуковых волн данной поляризации, распространяющихся вдоль направления $[110]$ кубического полупроводника с изолированными ян-теллеровскими примесными центрами, можно определить симметрию основных колебательных мод, образующих вибронные моды данного ян-теллеровского центра. На этом основана ультразвуковая методика детектирования ян-теллеровских центров, а также определения их типов и параметров [31, 40–42, 45, 62].

Расстояние между электронными уровнями энергии глубокого дефекта в полупроводнике составляет величины порядка 0,1 – 1 эВ, энергии ян-

теллеровской стабилизации часто лежат в диапазоне 10 – 100 мэВ, а квант локальных колебаний (обычно оцениваемый через частоту оптических фононов на границе зоны Бриллюэна) обычно лежит в интервале 0,1 – 10 мэВ. Но в силу туннельных эффектов или учета слабого спин-орбитального взаимодействия (или других слабых взаимодействий) вибронные уровни обычно имеют расщепления порядка 0,1 – 10 мкэВ. Последние соответствуют интервалу частот $10^7 - 10^9$ Гц, который пересекается с интервалом ультразвуковых частот. Поэтому, кроме релаксационного поглощения ультразвука, существует теоретическая возможность наблюдать резонансное поглощение звука [36, 37], вызванное резонансными переходами между расщепленными вибронными уровнями в поле звуковой волны. Для этого, однако, необходимо, чтобы ультразвуковая волна данной поляризации смешивала вибронные состояния центра, отвечающие расщепленным уровням энергии.

2.2 Коэффициенты релаксационного и резонансного поглощения в GaAs:Cu^{2+}

Влияние деформации на каждую дырку ($i = 1, 2$) в состоянии Γ_8 описывается гамильтонианом из выражения (2.1) с операторами псевдоспина, отвечающими моменту $J = 3/2$. Для расчета коэффициентов поглощения ультразвука, обусловленного ян-теллеровским центром Cu^{2+} в кристалле GaAs, на котором локализованы две дырки в состоянии Γ_8 , необходимо перейти в базис двухчастичных волновых функций дырок θ_{J,J_z} , введенных в пояснении к выражению (1.22). Согласно обычным правилам сложения моментов [14], явный вид этих многочастичных функций выражается через следующие комбинации прямых произведений одночастичных функций

$$\begin{aligned}
\theta_{0,0} &= \frac{1}{2} \left(\tilde{\chi}_{+\frac{3}{2}}^1 \tilde{\chi}_{-\frac{3}{2}}^2 - \tilde{\chi}_{-\frac{3}{2}}^1 \tilde{\chi}_{+\frac{3}{2}}^2 - \tilde{\chi}_{+\frac{1}{2}}^1 \tilde{\chi}_{-\frac{1}{2}}^2 + \tilde{\chi}_{-\frac{1}{2}}^1 \tilde{\chi}_{+\frac{1}{2}}^2 \right) \\
\theta_{2,0} &= \frac{1}{2} \left(\tilde{\chi}_{+\frac{3}{2}}^1 \tilde{\chi}_{-\frac{3}{2}}^2 - \tilde{\chi}_{-\frac{3}{2}}^1 \tilde{\chi}_{+\frac{3}{2}}^2 + \tilde{\chi}_{+\frac{1}{2}}^1 \tilde{\chi}_{-\frac{1}{2}}^2 - \tilde{\chi}_{-\frac{1}{2}}^1 \tilde{\chi}_{+\frac{1}{2}}^2 \right) \\
\theta_{2,1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\tilde{\chi}_{+\frac{3}{2}}^1 \tilde{\chi}_{-\frac{1}{2}}^2 - \tilde{\chi}_{-\frac{1}{2}}^1 \tilde{\chi}_{+\frac{3}{2}}^2 \right) \\
\theta_{2,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\tilde{\chi}_{+\frac{3}{2}}^1 \tilde{\chi}_{+\frac{1}{2}}^2 - \tilde{\chi}_{+\frac{1}{2}}^1 \tilde{\chi}_{+\frac{3}{2}}^2 \right) \\
\theta_{2,-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\tilde{\chi}_{-\frac{3}{2}}^1 \tilde{\chi}_{+\frac{1}{2}}^2 - \tilde{\chi}_{+\frac{1}{2}}^1 \tilde{\chi}_{-\frac{3}{2}}^2 \right) \\
\theta_{2,-2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\tilde{\chi}_{-\frac{3}{2}}^1 \tilde{\chi}_{-\frac{1}{2}}^2 - \tilde{\chi}_{-\frac{1}{2}}^1 \tilde{\chi}_{-\frac{3}{2}}^2 \right)
\end{aligned} \tag{2.5}$$

где $\tilde{\chi}_{J_z(i)}^i$ – спиновая волновая функция одночастичного состояния дырки i с проекцией спина $J_z(i)$. Вычисляя матричные элементы $\langle \theta_{J,J_z} | \hat{V}_{BP}^{(1)} + \hat{V}_{BP}^{(2)} | \theta_{J',J'_z} \rangle$ и учитывая, что $\hat{V}_{BP}^{(i)}$ действует только на переменные $\tilde{\chi}_{J_z(i)}^i$, получим оператор взаимодействия звука с состоянием θ_{J,J_z} . Обозначим этот оператор \hat{U} .

Заметим, что быстрая поперечная упругая волна, распространяющаяся в GaAs вдоль направления $[110]$ (и поляризованная вдоль оси $[001]$), не взаимодействует с центром Cu^{2+} , так как соответствующий ей оператор \hat{U} расщепляет только состояния дырок $\theta_{2,1}$ и $\theta_{2,-1}$, которые не входят в основное вибронное состояние центра (см. выражения (1.24), (1.25) и (1.27)). Поэтому рассмотрим взаимодействие центра со звуком, поляризованным вдоль $[1\bar{1}0]$ (медленная поперечная мода). Чтобы получить оператор \hat{H}_ε взаимодействия данной звуковой волны с ян-теллеровским комплексом, вычислим оператор этого взаимодействия на функциях из выражения (1.31), отвечающих правильным вибронным состояниям центра с учетом туннельного расщепления

$$\hat{H}_\varepsilon = \langle \varphi_i | \hat{U} | \varphi_j \rangle = \begin{pmatrix} 0 & -b(\varepsilon) & \sqrt{3}b(\varepsilon) \\ -b(\varepsilon) & \sqrt{\frac{3}{2}}b(\varepsilon) & -\sqrt{\frac{1}{2}}b(\varepsilon) \\ \sqrt{3}b(\varepsilon) & -\sqrt{\frac{1}{2}}b(\varepsilon) & -\sqrt{\frac{3}{2}}b(\varepsilon) \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

где

$$b(\varepsilon) = \sqrt{\frac{3}{2}} b_T (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \left(\frac{3\sqrt{1-\kappa^2}}{8} + \frac{1+\kappa}{16} \right). \quad (2.7)$$

Из-за наличия смешивающих членов в выражении (2.6) возможны резонансные переходы между туннельно-расщепленными уровнями ян-теллеровского комплекса определенными в выражении (1.31). Для определенности рассмотрим случай $-1 < \kappa < 1/3$ (то есть основным состоянием является невырожденное состояние). Предположим, что $|b(\varepsilon)| \ll \hbar\omega_0$. Тогда, используя золотое правило квантовой механики [20], можно вычислить вероятность резонансного перехода между туннельными уровнями в единицу времени под действием ультразвуковой волны данной поляризации

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} 4|b(\varepsilon)|^2 \delta(\hbar\omega_0 - \hbar\omega). \quad (2.8)$$

Такие переходы вызовут резонансное поглощение ультразвука. Поглощаемая мощность в единице объема кристалла будет иметь вид

$$P_{rez} = \hbar\omega W n_{cu} [f_I (1 - f_F^{(1)}) + f_I (1 - f_F^{(2)}) - f_F^{(1)} (1 - f_I) - f_F^{(2)} (1 - f_I)], \quad (2.9)$$

где $\hbar\omega$ – энергия кванта ультразвуковых колебаний, а остальная часть выражения – разность между количеством резонансных переходов в единицу времени в единице объема GaAs:Cu²⁺ (с концентрацией центров Cu²⁺ равной n_{Cu}) из основного состояния в возбужденное и из возбужденного в основное с учетом двукратного вырождения верхнего уровня; $f_I = 1/(1 + 2 \exp(-\hbar\omega_0/k_B T))$ – равновесная заселенность основного уровня при температуре T (k_B – константа Больцмана), $f_F^{(1)} = f_F^{(2)} = \exp(-\hbar\omega_0/k_B T) / (1 + 2 \exp(-\hbar\omega_0/k_B T))$ – равновесные заселенности двух ортогональных состояний, соответствующих возбужденному вырожденному уровню.

Разделим P_{rez} на плотность потока энергии медленной поперечной моды звуковой волны, и учитывая, что нас интересует случай $\hbar\omega_0 \ll k_B T$, получим коэффициент резонансного поглощения звука

$$\alpha_{rez} = \frac{32n_{Cu}b_T^2}{\rho v^3 k_B T} \left(\frac{3\sqrt{1-\kappa^2}}{8} + \frac{1+\kappa}{16} \right)^2 \frac{\omega^2 \tau_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau_2^2}. \quad (2.10)$$

Здесь ρ – плотность кристалла GaAs, b_T – константа деформационного потенциала, v – скорость распространения медленной поперечной волны в кристалле. В выражении (2.10) учтено, что имеется однородное уширение уровней за счет времени дефазировки туннельно-расщепленных состояний τ_2 .

Как отмечалось выше, кроме резонансного поглощения звука, можно наблюдать релаксационное поглощение. Звуковая волна периодически расщепляет уровни энергии центра, и поглощается в единице объема полупроводника за счет отставания заселенности уровней от моментальной равновесной (квазиравновесной) заселенности. Средняя поглощаемая мощность определяется в этом случае следующим образом

$$P_{rel} = n_{cu} \sum_k \overline{f_k \dot{E}_k}, \quad (2.11)$$

где f_k – функция распределения центров по энергиям подуровней E_k , расщепленных вибронным взаимодействием и деформацией звуковой волны, \dot{E}_k – производная по времени от энергии k -ого подуровня (в общем случае комплексная, $k = 0, 1, 2$), а черта означает усреднение по периоду звуковых колебаний.

В первом порядке малости по $|b(\varepsilon)|/\hbar\omega_0$, воспользовавшись потенциалом возмущения в полу звуковой волны из выражения (2.6), получим

$$\begin{aligned} \dot{E}_1(t) &= 2\sqrt{3}b_T Ci\omega \exp(-i\omega t) \left(\frac{3\sqrt{1-\kappa^2}}{8} + \frac{1+\kappa}{16} \right), \\ \dot{E}_2(t) &= -2\sqrt{3}b_T Ci\omega \exp(-i\omega t) \left(\frac{3\sqrt{1-\kappa^2}}{8} + \frac{1+\kappa}{16} \right), \\ \dot{E}_0(t) &= 0, \end{aligned} \quad (2.12)$$

где C – комплексная амплитуда деформации.

Для описания динамики данной трехуровневой системы в каждый момент времени напишем уравнения для заселенностей подуровней

$$\begin{cases} \frac{df_0}{dt} = -f_0 W_{1,0} - f_0 W_{2,0} + f_1 W_{0,1} + f_2 W_{0,2} \\ \frac{df_1}{dt} = -f_1 W_{0,1} - f_1 W_{2,1} + f_0 W_{1,0} + f_2 W_{1,2} \\ \frac{df_2}{dt} = -f_2 W_{0,2} - f_2 W_{1,2} + f_1 W_{2,1} + f_0 W_{2,0} \end{cases} \quad (2.13)$$

Здесь $W_{m,m'}$ – вероятность перехода из состояния m' в состояние m . Правые части уравнения (2.13) обращаются в нуль, когда функции f_0, f_1, f_2 имеют вид квазиравновесных функций распределения $f_0^{(0)}, f_1^{(0)}, f_2^{(0)}$, отвечающим мгновенному равновесию для набора энергий из выражения (2.12).

Реальное распределение отличается от $f_k^{(0)}(E_k(t))$ вследствие конечности скорости релаксации. Так как заселенность уровней не успевает подстраиваться к мгновенным значениям энергий, в выражении для заселенности k -ого уровня будет присутствовать линейная по $b(\varepsilon(t))$ добавка $f_k^{(1)}$ к соответствующей квазиравновесной функции

$$f_k(t) = f_k^{(0)}(E_k(t)) + f_k^{(1)}(t). \quad (2.14)$$

С учетом выражений (2.12) и (2.14) поглощаемая мощность при релаксационном поглощении волны примет вид

$$P_{rel} = \frac{n_{Cu}}{2} \operatorname{Re} \left\{ \sum_k f_k^{(1)*} \dot{E}_k \right\} = \frac{n_{Cu}}{2} \operatorname{Re} \{ f_-^{(1)*} \dot{E}_1 \}, \quad (2.15)$$

где знак * означает комплексное сопряжение, Re – действительная часть комплексного числа, а $f_-^{(1)} = f_1^{(1)} - f_2^{(1)}$.

Вычтем два последних уравнения в выражении (2.13) друг из друга и примем во внимание, что в линейном по $b(\varepsilon(t))$ приближении учитывать зависимость $W_{m,m'}$ от звуковой деформации не нужно (положим $W_{1,2} = W_{2,1} = \text{const}$; $W_{0,1} = W_{0,2} = \text{const}$; $W_{1,0} = W_{2,0} = \text{const}$), тогда, введя обозначение для обратного времени релаксации $1/\tau_1 = W_{0,1} + 2W_{2,1}$, получим уравнение

$$\frac{\partial f_-^{(1)}}{\partial t} = -\frac{f_-^{(1)}}{\tau_1} + \frac{f_1^{(0)} + f_2^{(0)}}{k_B T} \dot{E}_1. \quad (2.16)$$

Решение уравнения (2.16) для $t \gg \tau_1$ имеет вид

$$f_-^{(1)}(t) = \frac{f_1^{(0)} + f_2^{(0)}}{k_B T} \frac{\tau_1}{1 - i\omega\tau_1} \dot{E}_1. \quad (2.17)$$

Учитывая тот факт, что $|E_1 - E_0|, |E_2 - E_0| \ll k_B T$, $f_1^{(0)} + f_2^{(0)} \approx 2/3$ и разделив P_{rel} на плотность потока ультразвуковой волны, коэффициент релаксационного поглощения ультразвука имеет вид

$$\alpha_{rel} = \frac{4n_{Cu}b_T^2}{\rho v^3 k_B T} \left(\frac{3\sqrt{1-\kappa^2}}{8} + \frac{1+\kappa}{16} \right)^2 \frac{\omega^2 \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2}. \quad (2.18)$$

Выражения (2.10) и (2.18) также справедливы в том случае, когда основным уровнем является двукратно вырожденное состояние (то есть $1/3 < \kappa < 1$).

В коротком сообщении [7] были доложены первые результаты эксперимента по поглощению медленной поперечной и быстрой поперечной ультразвуковых волн, распространяющихся в GaAs:Cu²⁺ (с концентрацией n_{Cu} порядка 10^{17} см⁻³) в направлении [110]. Был обнаружен температурный пик поглощения медленной поперечной ультразвуковой волны при $T \approx 10$ К, изображенный на рисунке 2.1. Такой пик является характерным проявлением релаксационного поглощения звука ян-теллеровскими центрами в кристаллах [45]. При этом никакого пика в температурной зависимости для поглощения быстрой поперечной моды в диапазоне 5 – 25 К не было обнаружено [7]. Это подтверждает тот факт, что основной модой локальных колебаний, с которыми происходит вибронное смешивание электронных состояний центра, является e -мода, приводя к $(\Gamma_8 + \Gamma_8) \otimes e$ -задаче для центра Cu²⁺ в GaAs. Также было обнаружено, что при низких температурах поглощение не стремится к нулю, что свидетельствует о возможном наличии резонансного механизма поглощения ультразвука (см. рисунок 2.1).

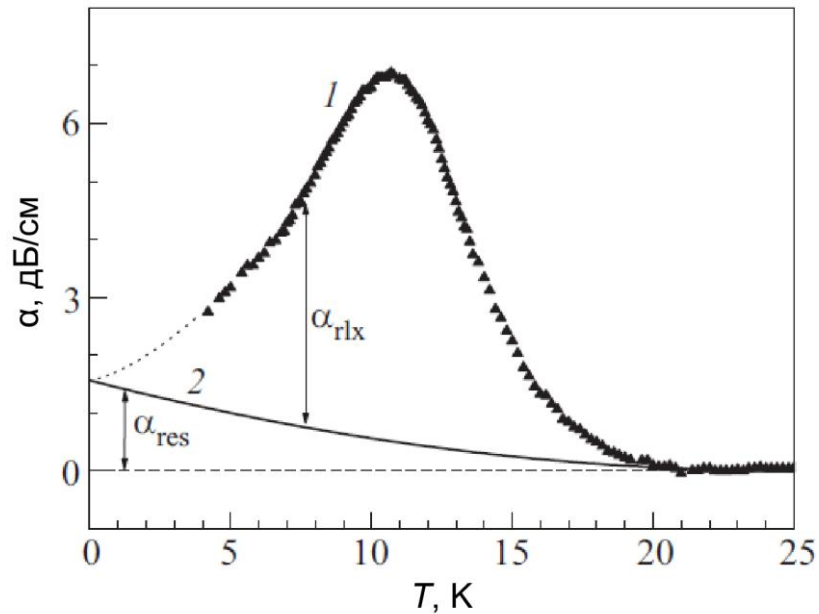


Рисунок 2.1: Температурная зависимость примесного вклада в поглощение медленной поперечной ультразвуковой волны, распространяющейся в направлении [100], в кристалле GaAs:Cu²⁺ (1) и модельная кривая резонансного поглощения (2), заданная в дБ/см как $\alpha_{rez} = 0,0025(T - 25)^2$, где T задано в кельвинах [7]. Здесь $\alpha_{rlx} = \alpha_{rel}$.

Более подробное исследование поглощения ультразвука янтеллеровскими центрами Cu²⁺ в GaAs [31] позволило получить зависимость поглощения медленной поперечной моды ультразвука для более широкого температурного диапазона (см. рисунок 2.2), а также для продольной поляризации звука (см. рисунок 2.3). Несмотря на то, что в знаменатели выражений (2.10) и (2.18) входит скорость распространения продольной моды ультразвука, которая для GaAs в два раза выше, чем скорость медленной поперечной моды, выражения для α_{rez} и α_{rel} в случае продольной звуковой волны отличаются только коэффициентом, зависящим от κ , и поэтому оказалось, что пик поглощения продольной волны сравним по порядку величины с пиком поглощения медленной поперечной волны [31].

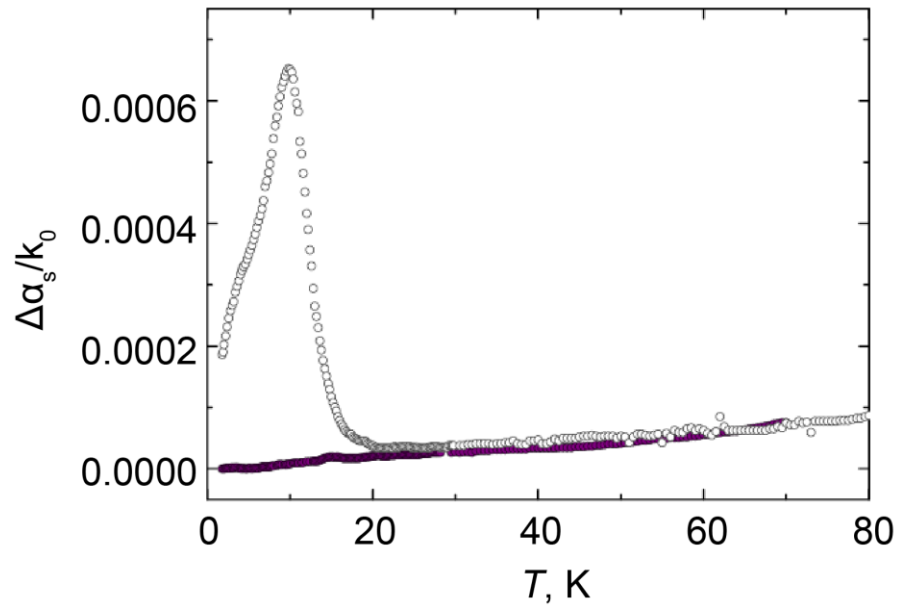


Рисунок 2.2: Температурная зависимость поглощения медленной поперечной ультразвуковой волны с частотой $\omega/2\pi = 52$ МГц. Заполненные символы отвечают поглощению в чистом кристалле GaAs, незаполненные – в кристалле GaAs:Cu [31]. $\Delta\alpha_s = \alpha_s(T) - \alpha_s(T_0)$ (здесь индекс s означает соответствие медленной поперечной моде), $k_0 = \omega/v_0$, $v_0 = v(T_0)$, $T_0 = 1,8$ К.

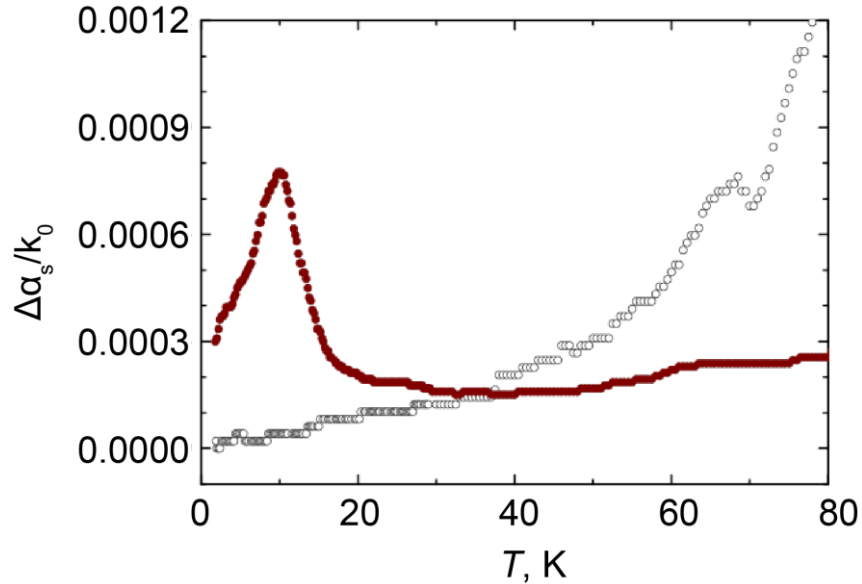


Рисунок 2.3: Температурная зависимость поглощения звука с частотой 52 МГц в кристалле GaAs:Cu [31]. Заполненные символы – продольная волна, незаполненные – быстрая поперечная волна.

Из рисунка 2.2 видно, что хотя поведение поглощения звука при малых температурах начинает вести себя более круто, приближаясь к нулю при

нулевой температуре, все же при низких температурах заметно «плечо» в пиковой зависимости поглощения. Это «плечо» свидетельствует о дополнительном вкладе в поглощение, который связан с резонансным поглощением звука. Об этом же свидетельствует небольшая разница в низкотемпературной части зависимости $\tau_1(T)$, полученной из температурной зависимости поглощения (о методе получения времени релаксации из наблюдений за релаксационным вкладом в поглощение изложено в следующем разделе данной главы), для 52 МГц и 156 МГц [31]. Однако точно детектировать резонансное поглощение по таким косвенным свидетельствам невозможно.

Сравнивая выражение (2.18) с экспериментальными данными, получены оценки параметров ян-теллеровских примесных комплексов $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$ $F = 1,32 \cdot 10^7$ эВ/см, $K = 1,0 \cdot 10^{16}$ эВ/см², $U_0 \approx 14,5$ мэВ и их концентрации в исследуемом кристалле, а также верхняя оценка величины $|k| = 0,148$ [31]. Последнее означает, что энергия обменного взаимодействия между двумя дырками на центре Cu^{2+} в GaAs не превышает 2 мэВ. Из этих оценок в [31] была получена оценка туннельного расщепления примесного комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$ при помощи выражения (1.32) равная $\hbar\omega_0 \approx 15$ мкэВ, что соответствует $\omega_0 \approx 23$ ГГц (существенным образом превышающую максимально допустимую в эксперименте частоту 156 МГц [31]). Однако выражения (2.10) и (2.18) получены в рамках квазиклассического приближения и при условии, что линейный ЭЯТ существенно сильнее, чем квадратичный. Это не сказывается на частотной и температурной зависимостях коэффициентов поглощения, но это влияет на величину коэффициента перед дебаевским членом, зависящий от k , а значит и на $\hbar\omega_0$. Кроме того, расщепления вибронных уровней энергии может сильно искажаться несовершенствами кристаллической решетки. Это означает, что полученные оценки верны лишь по порядку величины.

2.3 Определение времени релаксации ультразвуковой методикой на примере ZnSe:V^-

В работе [30] наблюдался ЭЯТ для вакансий V_{Zn}^- в кубическом кристалле ZnSe с помощью ультразвуковой методики. Ян-теллеровский комплекс в ZnSe:V^- состоит из вакансии на месте атома цинка и тетраэдрического окружения из атомов селена [30]. Основное электронное состояние вакансии в полупроводнике типа $A_{\text{II}}B_{\text{VI}}$ может быть трехкратно вырождено [1, 2], и взаимодействие с локальными колебательными модами приводит к $T \otimes (e + t_2)$ -задаче, описанной в конце Главы 1. На рисунке 2.4 показаны температурные зависимости поглощения быстрой поперечной моды и медленной поперечной моды ультразвука в ZnSe:V^- , полученные в [30]. Вычитая плавный рост фонового (решеточного) поглощения ультразвука, можно выделить вклад в поглощение от ян-теллеровского комплекса. Можно заметить, что в отличие от GaAs:Cu^{2+} в ZnSe:V^- наблюдается пик поглощения только для быстрой поперечной моды, в то время как медленная поперечная мода не дает вклада в поглощение на фоне решеточного поглощения. Причем это поглощение имеет явно релаксационный характер, так как исчезает при малых температурах. Из всего вышесказанного следует, что для вакансии в ZnSe реализуется $T \otimes t_2$ -задача.

Из выделенного вклада $\alpha(T)$ в поглощение ультразвука от ян-теллеровского комплекса можно определить зависимость времени релаксации от температуры $\tau(T)$ [30, 45]. Для этого необходимо найти температуру T_1 , при которой имеет максимум функция $f(T) = \alpha(T) \cdot T$. Как правило, T_1 оказывается близка к положению максимума поглощения, изображенного на рисунке 2.4. Благодаря наличию обычного дебаевского члена $\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2)$ [55] в коэффициенте релаксационного поглощения (имеющего вид, аналогичный выражению (2.18)), можно заметить [30, 45], что условию максимума $f(T)$ соответствует условие $\omega\tau = 1$, где ω – частота

ультразвука, а τ – время релаксации. Тогда температурную зависимость времени релаксации можно определить из экспериментальных данных по поглощению с помощью выражения [30, 45]

$$\tau = \frac{1}{\omega} \left[\frac{f(T_1)}{f(T)} \pm \sqrt{\left(\frac{f(T_1)}{f(T)} \right)^2 - 1} \right]. \quad (2.19)$$

Выбирая для каждого диапазона температур $T < T_1$ и $T > T_1$ знак в выражении (2.19) таким образом, чтобы выражение (2.19) имело физический смысл, можно получить температурную зависимость $\tau(T)$. Для ZnSe:V эта зависимость приведена на рисунке 2.5.

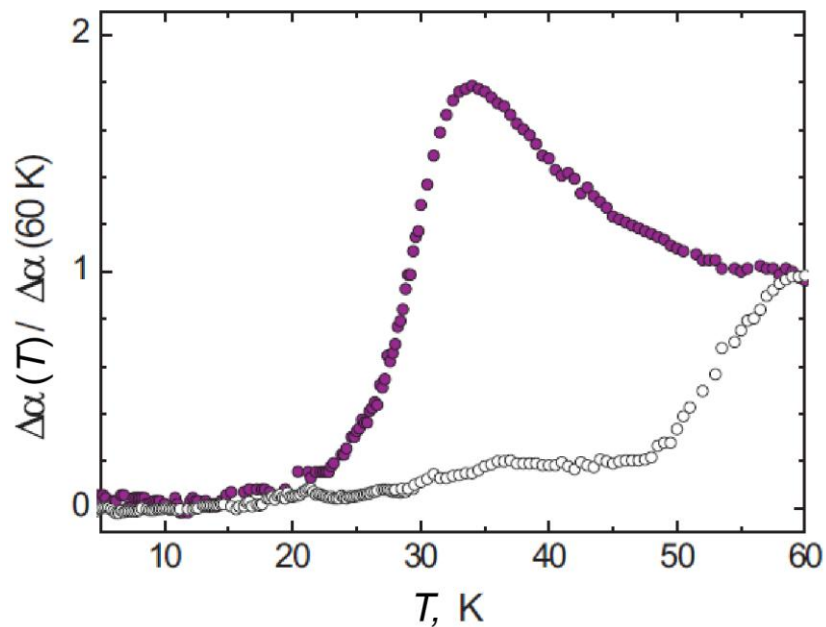


Рисунок 2.4: Температурная зависимость поглощения ультразвуковых волн, распространяющихся в ZnSe вдоль направления [110] с частотой 52 МГц [30]. Заполненные и незаполненные символы относятся к быстрой и медленной поперечным модам соответственно.

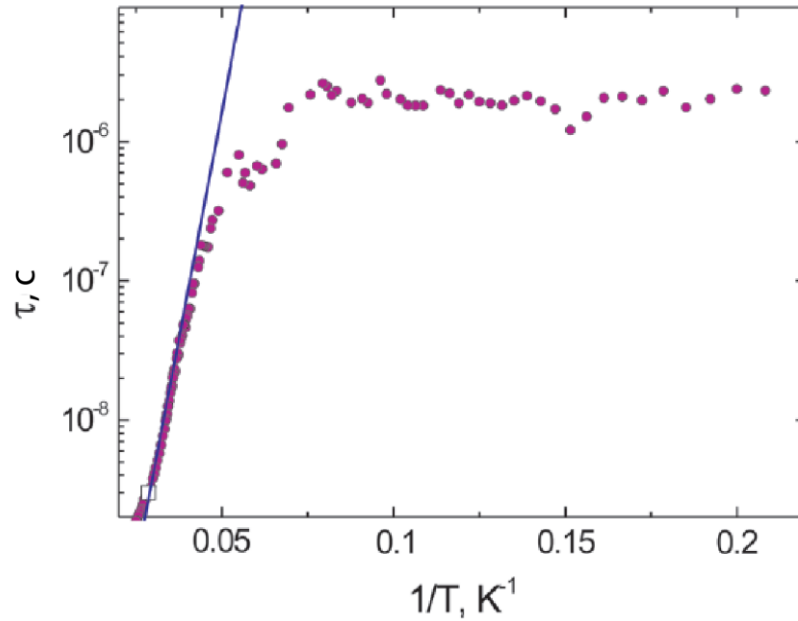


Рисунок 2.5: Температурная зависимость времени релаксации ян-теллеровского комплекса, образованного вакансией V_{Zn}^- в кубическом ZnSe в лог-линейном масштабе [30]. Белый квадрат соответствует достижению условия $\omega\tau = 1$. Синяя линия отвечает функции $\tau(T) = (3\nu_0)^{-1} \exp(V_0/k_B T)$, где $V_0 = 26,1$ мэВ и $\nu_0 = 8,8 \cdot 10^{11}$ Гц.

Зависимость $\tau(T)$, изображенная на рисунке 2.5, является типичной зависимостью времени релаксации ян-теллеровского комплекса (см. [45] и ссылки там же), на которой особенно четко видны два режима: активационный (при высоких температурах) и режим насыщения (при низких температурах). Активационный режим соответствует процессам термически возбужденных переходов через потенциальный барьер между эквивалентными ян-теллеровскими конфигурациями, и поэтому ему отвечает экспоненциальная зависимость от обратной температуры. Режим насыщения связывается с доминированием туннельных переходов между конфигурациями, также приводящих к релаксации системы. Заметим, что как отмечалось в Главе 1, туннелирование между минимумами $T \otimes t_2$ -задачи допустимо, что дает возможность интерпретировать насыщение температурной зависимости на рисунке 2.5 именно как следствие туннельных процессов. Впервые данные интерпретации двух режимов были

даны для аналогичных зависимостей времен релаксации ян-теллеровских центров в YAlG:Mn^{2+} , $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni}^{3+}$ и YIG:Mn^{3+} [46, 47, 56].

2.4 Два режима релаксации: активационный и туннельный

Теоретическая модель, дающая температурную зависимость времени релаксации, в квазиклассическом приближении предложена Стуржом и др. [46]. Кратко их идею можно сформулировать следующим образом. Пока температуры высоки интенсивность релаксационных переходов между двумя ян-теллеровскими конфигурациями определяется вероятностью занимать любое состояние с энергией E выше потенциального барьера V_0 . Эта вероятность в квантовомеханическом выражении дается суммой по всем состояниям осциллятора n с энергией $\hbar\nu_0 n > V_0$ следующей величины $(\hbar\nu_0/k_B T)^2 n \exp(\hbar\nu_0 n/k_B T) \approx T^{-2} \exp(-E/k_B T) E dE$ [46]. Предполагается, что для таких состояний переход из одной конфигурации в любую другую происходит практически мгновенно за счет естественного движения системы, как осциллятора, и определяется частотой самого осциллятора ν_0 . Поэтому интенсивность релаксации в этом случае будет пропорциональна величине $\nu_0 (k_B T)^{-2} \int_{V_0}^{\infty} \exp(-E/k_B T) E dE$ [46], которая переходит в $\nu_0 \exp(-V_0/k_B T)$ при температурах $T \gg V_0$.

Интенсивность релаксации ян-теллеровской системы определяется суммой интенсивностей допустимых переходов из одной конфигурации в другую, поэтому зависит от количества эквивалентных конфигураций данной ян-теллеровской системы. В случае $T \otimes t_2$ -задачи существует четыре ян-теллеровских конфигурации. Поэтому релаксация из одной конфигурации может происходить в три другие эквивалентные конфигурации, а значит время релаксации данной ян-теллеровской системы при высоких температурах определяется выражением [30]

$$\tau^{-1} = 3\nu_0 \exp(-V_0/k_B T), \quad (2.20)$$

которое было использовано в подписи к рисунку 2.5. Выражение отличается от аналогичных выражений для времени релаксации в [46, 47, 56] тем, что используется фактор $3\nu_0$, вместо фактора $2\nu_0$, подходящего для случая $E \otimes e$ -задачи, наблюдавшегося в [46, 47, 56].

При температурах $T \ll V_0$ релаксационные переходы определяются туннелированием под барьером из одной конфигурации в другую, а интенсивность релаксации будет определяться интенсивностью туннельных переходов. В квазиклассическом приближении [20] интенсивность туннелирования под барьер частицы с энергией E вычисляется следующим образом

$$p(E) = \frac{\nu_0}{\pi} \exp(-\hbar^{-1} \int_{V>E} \sqrt{2MV(x) - E} dx), \quad (2.21)$$

где $V(x)$ – потенциал вдоль наиболее короткого пути между минимумами адиабатического потенциала соответствующей $T \otimes t_2$ -задачи, а M – эффективная масса ян-теллеровского комплекса.

Для промежуточных температур необходимо учитывать оба вклада в релаксацию: от активационного механизма и от туннельного. Тогда для скорости релаксации из одной конфигурации в другую можно написать следующее обобщающее выражение [56]

$$\begin{aligned} \tau^{-1} = & (k_B T)^{-2} \int_0^{V_0} p(E) \exp(-E/k_B T) E dE + \\ & + \nu_0 (\pi k_B T)^{-2} \int_{V_0}^{\infty} \exp(-E/k_B T) E dE. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Выражение (2.22) дает выход на насыщение температурной зависимости $\tau(T)$ при $T \rightarrow 0$ ($T \ll V_0$). При достижении насыщения $\tau(T)$ стремится к константе, прямо пропорциональной квазиклассическому туннельному элементу [56], который смешивает состояния в разных

конфигурациях. Выражение (2.22) применимо при условии применимости квазиклассического приближения [20], а также при условии, что уровни энергии в каждой потенциальной яме, отвечающей некоторой конфигурации расположены достаточно близко, чтобы была определена плотность состояний в каждой яме.

Однако в общем случае температурная зависимость $\tau(T)$ при низких температурах не обязана выходить на насыщение. Обычно низкотемпературная зависимость времени релаксации ян-теллеровской системы имеет степенную зависимость от температуры, отличаясь от высокотемпературного экспоненциального характера зависимости. Подробное квантовомеханическое рассмотрение возможных процессов релаксации способно дать степенную зависимость $\tau(T)$. Сусман [57] предложил рассматривать туннельные прямые переходы, вызванные однофононными процессами, между расщепленными по энергии случайной деформацией состояниями в различных конфигурациях. Для таких процессов подход Сусмана дает [56–58]

$$\tau^{-1} \sim \frac{\gamma^2 u_0^3}{\pi \rho \hbar^4 v^5} \coth\left(\frac{u_0}{2k_B T}\right) \xrightarrow{u_0 \ll k_B T} \frac{\gamma^2 u_0^2 k_B T}{\pi \rho \hbar^4 v^5}, \quad (2.23)$$

где u_0 – величина расщепления энергий состояний ян-теллеровского комплекса в разных потенциальных ямах, вызванная случайным полем (например, деформационным), γ – матричный элемент электрон-фононного взаимодействия, смешивающего состояния в разных ямах. Однако выражение (2.23) имеет резкую зависимость от u_0 , и исчезает при $u_0 = 0$. Кроме того, оценки показывают, что выражение (2.23) обычно дает слишком медленную релаксацию, чем это наблюдается в реальности [56], хотя в некоторых случаях и объясняет часть зависимости времени релаксации в узком диапазоне температур [58].

Подход, предложенный Пирком и др. [54], устраняет эту проблему с помощью рассмотрения второго порядка теории возмущений, считая возмущением к исходному гамильтониану ян-теллеровской системы не смешивающее состояния электрон-фононное взаимодействие (характеризуемое константой b), а также эффективный гамильтониан малого туннельного смешивания Γ состояний в разных ямах. Этот подход также использует величину u_0 , однако при недостаточно низких температурах, пока выполнено неравенство $u_0 \ll k_B T$, можно перейти к предельному переходу $u_0 \rightarrow 0$, и получить значение для обратного времени релаксации [54, 56, 58]

$$\tau^{-1} \sim \frac{\Gamma^2 b^2 k_B T}{\pi \rho \hbar^4 v^5}. \quad (2.24)$$

Оба подхода (Сусмана [57] и Пирка и др. [54]) при учете следующих порядков теории возмущений (выше второго) дают степенные зависимости времени релаксации от температуры и более высоких порядков [54, 56, 58].

В следующей Главе 3 обсуждается наиболее общий подход Вихнина [15], который позволяет описать туннельные релаксационные переходы и определить время релаксации системы с такими процессами с помощью формализма матрицы плотности. Преимуществом подхода Вихнина является то, что при определенных условиях он включает в себя ответ Пирка и др. [54], но обобщает его на случай исходно невырожденных уровней. В работе [15] Вихнин получил формулу для скорости релаксации системы с двумя потенциальными ямами при наличии «резонансного» туннелирования между ними с учетом уширения уровней энергии системы.

2.5 Выводы к Главе 2

Рассмотрены общие теоретические принципы взаимодействия ян-теллеровских центров в кубических полупроводниковых кристаллах с распространяющимся в этих кристаллах ультразвуком. Рассчитаны коэффициенты поглощения звука на центре Cu^{2+} в GaAs с учетом

теоретической модели центра, обсужденной в Главе 1. Показано, что в этих центрах при низких температурах возможно наблюдать как релаксационное поглощение, так и резонансное поглощение ультразвуковой волны, распространяющейся в направлении $[110]$ кристалла GaAs с поляризацией $[1\bar{1}0]$. Величины соответствующих коэффициентов поглощения зависят от энергии обменного взаимодействия дырок на центре Cu, резонансные переходы происходят между туннельно-расщепленными вибронными состояниями центра. Поглощение звуковой волны, распространяющейся вдоль направления $[110]$ с поляризацией $[001]$, отсутствует из-за отсутствия влияния такой волны на основное вибронное состояние центра. Приведены оценки параметров центра Cu^{2+} , а также величины туннельного расщепления собственных вибронных состояний центра: $\hbar\omega_0 \approx 15$ мкэВ.

Кроме этого, рассмотрена методика выявления времени релаксации ян-теллеровских комплексов по поглощению звука на примере ZnSe:V^- [45]. Обсуждены два вклада во время релаксации ян-теллеровского комплекса: вклад от активационного механизма релаксации и вклад от туннельных переходов между эквивалентными конфигурациями комплекса.

ГЛАВА 3.

Поглощение ультразвука в ZnSe:Cr в магнитном поле

В главе представлена модель центра Cr^{2+} в кристалле ZnSe с учетом ЭЯТ и теория поглощения ультразвука на данном центре. В нулевом магнитном поле показано, что при низких температурах туннелирование между основными ян-теллеровскими конфигурациями примесного комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ отсутствует, а релаксация в этом случае осуществляется за счет однофононных переходов в ближайшее возбужденное состояние в другой конфигурации комплекса. Этот факт отличает центр Cr^{2+} в кристалле ZnSe от других ян-теллеровских центров, в которых низкотемпературный механизм релаксации, как правило, связан с туннелированием между ян-теллеровскими конфигурациями. Далее приводится теория релаксационного поглощения ультразвука в малых магнитных полях. Показано, что резкое и сильное увеличение поглощения ультразвука в магнитном поле, приложенном вдоль направлений $[110]$ или $[1\bar{1}0]$, вызвано магнитоиндуцированным туннелированием между конфигурациями примесного комплекса. Вычислен коэффициент релаксационного поглощения звука при наличии орбитального смешивания в магнитном поле, приводящего к магнитоиндуцированному туннелированию. Для направления поля $[001]$ обсужден переход от релаксационного к резонансному механизму поглощения звука в магнитном поле.

3.1 Модель центра Cr^{2+} в ZnSe

Атом хрома замещает атом цинка в кубическом кристалле ZnSe, образуя центр Cr^{2+} и соответствующий ему тетраэдрический примесный комплекс $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$. Основным электронным состоянием примесного центра Cr^{2+} в кристалле ZnSe является состояние ${}^5\text{T}_2$ [44, 59, 60], отвечающее $3d^4$ -электронной конфигурации внешней оболочки иона Cr^{2+} , расщепленной кристаллическим полем. Основное многочастичное состояние описывается

одной эффективной частицей – дыркой с полным спином $S = 2$ и с тремя орбитальными волновыми функциями $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$, преобразующимися в группе T_d как векторы. Поэтому орбитальные состояния такой дырки могут быть описаны с помощью оператора орбитального момента $\hat{\mathbf{L}}$ с полным моментом $L = 1$, а значит, наряду со спиновыми состояниями, орбитальные состояния также чувствительны к приложению магнитного поля.

Экспериментальные данные [44, 59, 60] показывают, что примесный комплекс $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ является ян-теллеровским комплексом с основными типами ян-теллеровских искажений e -симметрии. Таким образом, в комплексе $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ реализуется $T \otimes e$ -задача, описанная в Главе 1. Поэтому основное вибронное состояние комплекса описывается волновыми функциями из выражения (1.44), а полный набор собственных состояний центра соответствует 15-кратному вырождению и описывается прямым произведением трехкратно вырожденного вибронного состояния на пятикратно вырожденное спиновое состояние, отвечающее полному спину $S = 2$. Это вырождение снимается за счет слабого спин-орбитального взаимодействия [59, 60], описываемого гамильтонианом

$$\hat{H}_{SO} = \lambda_0(\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) - \lambda_1(\hat{L}_\theta \hat{S}_\theta + \hat{L}_\varepsilon \hat{S}_\varepsilon) - \lambda_2(\hat{L}_\xi \hat{S}_\xi + \hat{L}_\eta \hat{S}_\eta + \hat{L}_\zeta \hat{S}_\zeta). \quad (3.1)$$

Здесь $\lambda_0(\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}})$ – это часть спин-орбитального взаимодействия в сферическом приближении с энергией спин-орбитальной связи λ_0 , а λ_1 и λ_2 константы спин-орбитального взаимодействия при дополнительных компонентах, проистекающих из кубической симметрии кристалла. \hat{L}_θ и \hat{L}_ε , а также \hat{L}_ξ , \hat{L}_η , \hat{L}_ζ суть квадратичные комбинации проекций оператора момента $\hat{\mathbf{L}}$ на оси кристалла: \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z , – такие что \hat{L}_θ и \hat{L}_ε преобразуются по неприводимому представлению E группы T_d , а \hat{L}_ξ , \hat{L}_η , \hat{L}_ζ – по представлению T_2 . Тот же смысл у обозначений \hat{S}_θ и \hat{S}_ε , а также \hat{S}_ξ , \hat{S}_η , \hat{S}_ζ , только относительно оператора спина $\hat{\mathbf{S}}$, отвечающего полному спину $S = 2$.

Кроме спин-орбитального взаимодействия, вырождение может сниматься приложением внешнего магнитного поля. Гамильтониан взаимодействия электронного состояния комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ с магнитным полем может быть представлен следующим образом

$$\hat{H}_B = g_s \mu_B (\hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) + g \mu_B (\hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{L}}). \quad (3.2)$$

Считая гамильтонианы (3.1) и (3.2) возмущениями к основному 15-кратно вырожденному основному состоянию ян-теллеровского комплекса, во втором порядке теории возмущений можно получить (действуя по прямой аналогии с результатами [48]) полный гамильтониан системы вблизи основного состояния

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} g_s \mu_B (\hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) + D \hat{S}_x^2 & -i g \mu_B B_z e & i g \mu_B B_y e \\ i g \mu_B B_z e & g_s \mu_B (\hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) + D \hat{S}_y^2 & -i g \mu_B B_x e \\ -i g \mu_B B_y e & i g \mu_B B_x e & g_s \mu_B (\hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) + D \hat{S}_z^2 \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

где

$$D = \frac{\lambda_0^2}{3E_{JT}} - \frac{\lambda_1}{2} - \frac{20\lambda_2^2}{27E_{JT}}, \quad e = \exp\left(-\frac{3E_{JT}}{2\hbar\omega_e}\right), \quad (3.4)$$

i – мнимая единица, и мы пренебрегли внедиагональными членами спин-орбитального взаимодействия, а также малым вкладом для Cr^{2+} в ZnSe [60] членов с более высоким, чем второй, порядком спиновых операторов. Заметим, что компоненты матрицы в выражении (3.3) сами являются матрицами размерности 5×5 , так как отвечают спиновым степеням свободы центра. В то же время, строки и столбцы матрицы 3×3 из выражения (3.3) слева направо и сверху вниз нумеруют орбитальные состояния центра $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$. Кроме того, заметим также, что параметр D определяется напрямую из эксперимента ЭПР и для Cr^{2+} в ZnSe $D = -0,31$ мэВ [60].

В выражении (3.3) $e = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = \exp(-3E_{JT}/2\hbar\omega_e)$, где χ_1 и χ_2 – волновые функции основных колебательных состояний в разных конфигурациях комплекса, определенные в выражении (1.45). Параметр e называется фактором вибронной редукции [48]. Он ответственен за эффективное уменьшение любого недиагонального в базисе $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ оператора пропорционально перекрытию колебательных волновых функций, отвечающим нормальным колебаниям вокруг разных минимумов адиабатического потенциала данного ян-теллеровского комплекса [48]. Основываясь на оценках энергии ян-теллеровской стабилизации E_{JT} и частоты e -колебаний вокруг каждой эквивалентной конфигурации $\text{Cr}_{\text{Zn}}\text{4Se}$ [38, 51, 52, 59] можно заключить, что отношение $E_{JT}/\hbar\omega_e$ лежит в пределах от 2 до 5. Поэтому в первом приближении для анализа крупномасштабной структуры энергетического спектра примесного центра Cr^{2+} можно пренебречь недиагональными компонентами из матрицы в выражении (3.3), а сама матрица становится блочно-диагональной. В данном приближении энергетические уровни спиновых состояний в каждой потенциальной яме X, Y, Z (которые изображены на рисунке 1.9) расщепляются магнитным полем независимо друг от друга. Расщепление энергий в каждой яме в зависимости от приложенного вдоль направления $[110]$ магнитного поля представлено на рисунке 3.1.

Приложение магнитного поля вдоль оси $[1\bar{1}0]$ не может изменить спектр системы в приближении отсутствия недиагональных компонент в выражении (3.3). Поэтому крупномасштабная структура спектра для данного направления поля не будет отличаться от той, что изображена на рисунке 3.1. Приложение внешнего постоянного магнитного поля вдоль оси $[001]$ выделяет симметрично отличную ось кристалла, поэтому спектр энергии центра в данном магнитном поле будет тоже отличным от того, который отвечает направлениям поля $[110]$ и $[1\bar{1}0]$. Спектр центра в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel [001]$ изображен на рисунке 3.2.

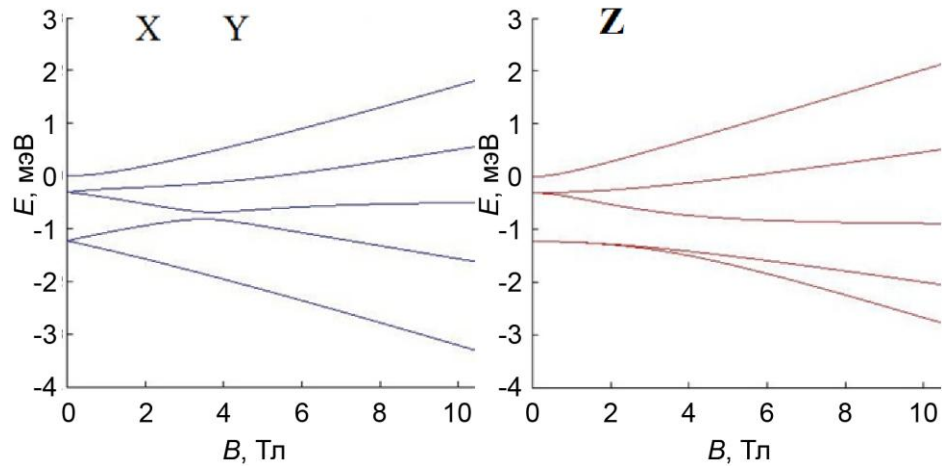


Рисунок 3.1: Рассчитанный в пакете MATLAB спектр энергии примесного комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ во внешнем постоянном магнитном поле $\mathbf{B} \parallel [110]$ для различных ортогональных ян-теллеровских искажений X, Y, Z. По горизонтальной оси отложено магнитное поле, измеренное в теслах, а по вертикальной энергия уровней в миллиэлектронвольтах.

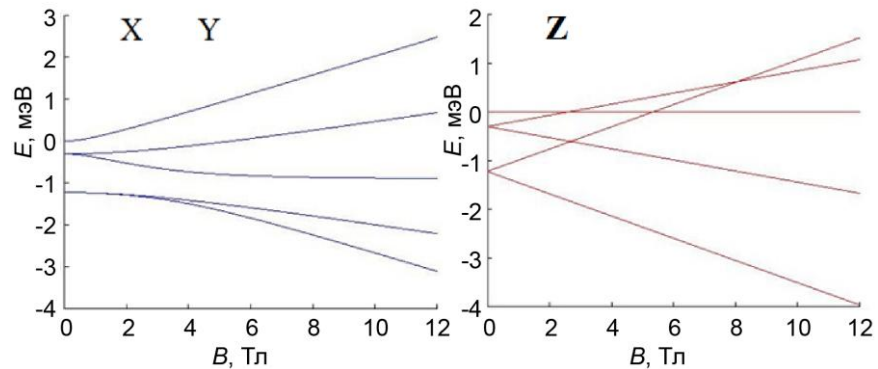


Рисунок 3.2: Рассчитанный в пакете MATLAB спектр энергии примесного комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ во внешнем постоянном магнитном поле $\mathbf{B} \parallel [001]$ для различных ортогональных ян-теллеровских искажений X, Y, Z. По горизонтальной оси отложено магнитное поле, измеренное в теслах, а по вертикальной энергия уровней в миллиэлектронвольтах.

Основным состоянием центра Cr^{2+} в кристалле ZnSe в нулевом магнитном поле является шестикратно вырожденным и состоит из трех орбитальных волновых функций, умноженных на собственное двукратно вырожденное спиновое состояние $|S_j^2 = 4\rangle$, соответствующее данной яме адиабатического потенциала $j = x, y, z$. Введем обозначения $|S_z = 2\rangle = |\alpha\rangle$,

$|S_z = 1\rangle = |\beta\rangle$, $|S_z = 0\rangle = |\gamma\rangle$, $|S_z = -1\rangle = |\bar{\beta}\rangle$, $|S_z = -2\rangle = |\bar{\alpha}\rangle$. Тогда при включении магнитного поля вдоль направления $[110]$ шестикратное вырождение снимается, как это показано на рисунке 3.1, и волновые функции собственных состояний, отвечающие энергии $E = -\sqrt{2}g_S\mu_B B$ (отсчитываемой от энергии основного состояния в нулевом поле), будут иметь вид $|1\rangle = \chi_x|x\rangle(-|\alpha\rangle + 2|\beta\rangle - \sqrt{6}|\gamma\rangle + 2|\bar{\beta}\rangle - |\bar{\alpha}\rangle)/4$, $|2\rangle = \chi_y|y\rangle(-|\alpha\rangle - 2i|\beta\rangle + \sqrt{6}|\gamma\rangle + 2i|\bar{\beta}\rangle - |\bar{\alpha}\rangle)/4$, волновые функции, отвечающие $E = 0$, примут вид $|3\rangle = \chi_z|z\rangle|\alpha\rangle$ и $|4\rangle = \chi_z|z\rangle|\bar{\alpha}\rangle$, и наконец, функции, соответствующие отщепленным вверх магнитным полем состояниям с энергией $E = \sqrt{2}g_S\mu_B B$, запишутся в следующем виде $|5\rangle = \chi_y|y\rangle(-|\alpha\rangle + 2i|\beta\rangle + \sqrt{6}|\gamma\rangle - 2i|\bar{\beta}\rangle - |\bar{\alpha}\rangle)/4$, $|6\rangle = \chi_x|x\rangle(|\alpha\rangle + 2|\beta\rangle + \sqrt{6}|\gamma\rangle + 2|\bar{\beta}\rangle + |\bar{\alpha}\rangle)/4$.

Ближайшее возбужденное состояние отщеплено спин-орбитальным взаимодействием по энергии вверх на $|3D| \approx 0,9$ мэВ [60] и оно также шестикратно вырождено, но спиновые состояния уже отвечают условию $S_j^2 = 1$: $|7\rangle = \chi_x|x\rangle(|\alpha\rangle - |\beta\rangle + |\bar{\beta}\rangle - |\bar{\alpha}\rangle)/2$, $|8\rangle = \chi_y|y\rangle(-|\alpha\rangle - i|\beta\rangle - i|\bar{\beta}\rangle + |\bar{\alpha}\rangle)/2$, $|9\rangle = \chi_z|z\rangle|\beta\rangle$, $|10\rangle = \chi_z|z\rangle|\bar{\beta}\rangle$, $|11\rangle = \chi_y|y\rangle(-|\alpha\rangle + i|\beta\rangle + i|\bar{\beta}\rangle + |\bar{\alpha}\rangle)/2$, $|12\rangle = \chi_x|x\rangle(-|\alpha\rangle - |\beta\rangle + |\bar{\beta}\rangle + |\bar{\alpha}\rangle)/2$. Последнее возбужденное состояние, отщепленное на $|4D|$, – трехкратно вырождено, где каждое орбитальное состояние смешено с соответствующим спиновым состоянием $|S_j^2 = 0\rangle$: $|13\rangle = \chi_x|x\rangle(\sqrt{3}|\alpha\rangle - \sqrt{2}|\gamma\rangle + \sqrt{3}|\bar{\alpha}\rangle)/\sqrt{8}$, $|14\rangle = \chi_y|y\rangle(\sqrt{3}|\alpha\rangle + \sqrt{2}|\gamma\rangle + \sqrt{3}|\bar{\alpha}\rangle)/\sqrt{8}$, $|15\rangle = \chi_z|z\rangle|\gamma\rangle$.

3.2 Взаимодействие ультразвука с центром Cr^{2+} в ZnSe

Общий подход к описанию взаимодействия ультразвука с ян-теллеровскими центрами в кубических полупроводниках дан в Главе 2. Гамильтониан взаимодействия звука с центром Cr^{2+} в ZnSe описывается выражением (2.1), где оператор момента $\hat{J} = \hat{L}$ с $L = 1$. Это связано с тем, что

спин-орбитальное взаимодействие на центре слабее, чем взаимодействие с локальными колебаниями, приводящее к ЭЯТ. Звуковая волна действует на орбитальные состояния центра (так как природа звукового воздействия электрическая, и поэтому звук не расщепляет спиновые состояния), а на спиновые состояния она действует опосредовано через слабое спин-орбитальное смешивание. Явный вид взаимодействия ультразвуковой волны, распространяющейся в направлении $[110]$ с поляризацией $[1\bar{1}0]$ (медленная поперечная мода), с центром Cr^{2+} в ZnSe в базисе электронных орбитальных волновых функций $|x\rangle, |y\rangle, |z\rangle$ имеет вид

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} b \sin \omega t & 0 & 0 \\ 0 & -b \sin \omega t & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

где ω – частота ультразвуковой волны, $b = ku_0 b_T / \sqrt{2}$, k – амплитуда волнового вектора, $u_0 / \sqrt{2}$ – амплитуда упругой деформации кристалла, вызываемая звуковой волной, b_T – константа деформационного потенциала из гамильтониана Бира-Пикуса [11]. Из выражения (3.5) следует, что воздействие медленной поперечной звуковой моды на уровни энергии центра сводится к периодическому во времени расщеплению уровней, отвечающих ямам X и Y, на энергию $2b \sin \omega t$, оставляя уровни ямы Z на месте. Средняя плотность энергии такой звуковой волны дается следующим выражением

$$\bar{E} = \rho (\overline{\dot{u}_x^2} + \overline{\dot{u}_y^2}) = \rho \omega^2 |u_0|^2 = \rho v^2 k^2 |u_0|^2, \quad (3.6)$$

где ρ – плотность кристалла, а v – фазовая скорость распространения волны.

Нас будет интересовать поглощение звуковой волны ян-теллеровским центром. Коэффициент затухания ультразвуковой волны (по амплитуде) имеет вид

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{n_{Cr} \cdot P}{\bar{E} \cdot v}, \quad (3.7)$$

где $\vec{E} \cdot \nu$ – плотность потока энергии звуковой волны, n_{Cr} – концентрация центров Cr^{2+} в $ZnSe$, а P – поглощаемая на центре мощность

$$P = -\text{Sp}(\hat{\rho}\dot{\hat{V}}). \quad (3.8)$$

Здесь точка означает производную по времени от оператора \hat{V} из выражения (3.5), а $\hat{\rho}$ – оператор матрицы плотности состояний центра.

3.3 Релаксационные переходы между эквивалентными ян-теллеровскими конфигурациями примесного комплекса $Cr_{Zn}4Se$ в нулевом магнитном поле

Как отмечалось в Главе 1, важной особенностью $T \otimes e$ -задачи является отсутствие туннелирования в нулевом магнитном поле между основными состояниями в разных минимумах соответствующего адиабатического потенциала, изображенного на рисунке 1.9. Поэтому релаксация при низких температурах должна вызываться другими процессами. Из результатов поглощения медленной поперечной моды звука, распространяющегося вдоль направления $[110]$, можно восстановить температурную зависимость времени релаксации τ комплекса $Cr_{Zn}4Se$ [44] в нулевом магнитном поле. Зависимость $\tau(T)$ для $Cr_{Zn}4Se$ в отсутствии магнитного поля изображена на рисунке 3.3 в полулогарифмическом масштабе.

Из рисунка 3.3 заметим, во-первых, что время релаксации $Cr_{Zn}4Se$ при гелиевой температуре (4,2 К) равно примерно 10^{-6} с, что как минимум на порядок превышает типичные значения времен релаксации при данной температуре для других ян-теллеровских комплексов в различных кристаллах [31, 40–42, 62] (а также см. [55] и ссылки в ней). Столь медленная релаксация при данной температуре является косвенным свидетельством в пользу отсутствия туннелирования в системе. А во-вторых, можно заметить, что при низких температурах активационный режим сменяется другим активационным режимом ниже 6 К, и выхода на насыщение или замедление

зависимости $\tau(T)$ не наблюдается. Причем важным обстоятельством является то, что наклон прямой в низкотемпературной части зависимости $\tau(T)$ на рисунке 3.3 в точности совпадает с энергетическим расстоянием до ближайшего возбужденного уровня в другой яме $|3D| \approx 0,9$ мэВ, и это находится в хорошем соответствии с результатами ЭПР [60]. Последнее окончательно подтверждает то, что при низких температурах туннелирование в нулевом поле между эквивалентными конфигурациями $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ отсутствует. А релаксация комплекса из одной конфигурации в другую при низких температурах полностью определяется однофононными переходами, изображенными на рисунке 3.4.

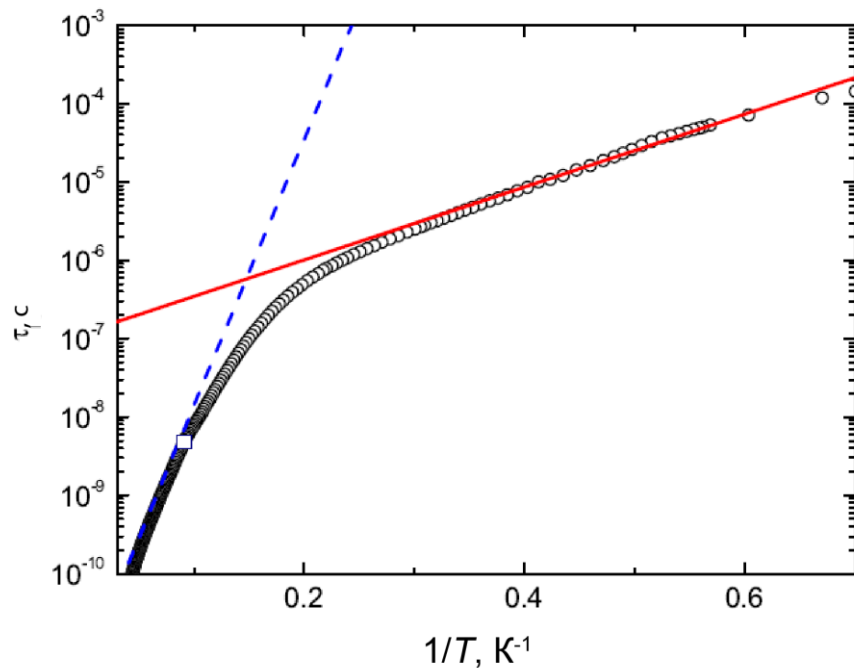


Рисунок 3.3: Зависимость времени релаксации комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ от обратной температуры, полученная при частоте ультразвука $\omega/2\pi = 33$ МГц [44] (изображена белыми кружками). Белый квадрат отвечает условию $\omega\tau = 1$, отделяя высокотемпературный режим ($\omega\tau < 1$) от низкотемпературного ($\omega\tau > 1$). Синяя прерывистая линия отвечает однофононному активационному процессу с активационной энергией (определенной по аналогии с выражением (2.20)) $V'_0 = 6,7$ мэВ. Красная непрерывная кривая также отвечает активационному процессу, но с энергией активации $V''_0 = 0,9$ мэВ, что показывает отсутствие туннелирования в нулевом магнитном поле внутри комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$.

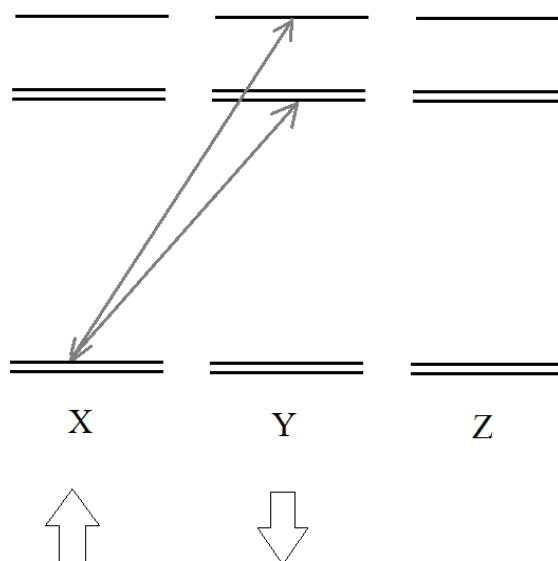


Рисунок 3.4: Условная схема уровней энергии комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ в нулевом магнитном поле с разверткой по разным потенциальным ямам X, Y, Z, отвечающим орбитальным состояниям центра Cr^{2+} $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ соответственно. В каждой яме наблюдается спиновое расщепление состояний, вызванное спин-орбитальным взаимодействием и определенное блочно-диагональным вариантом выражения (3.3). Толстые белые стрелки показывают линейное по деформации звуковой волны смещение всех уровней, относящихся к данному орбитальному состоянию. Тонкими серыми стрелками показаны два допустимых однофононных перехода. Все возможные переходы из разных ям приводят к установлению термодинамического равновесия в нулевом магнитном поле.

Рассчитаем интенсивность в единицу времени прямых однофононных переходов внутри нашей системы уровней в отсутствии магнитного поля, изображенных на рисунке 3.4. Интенсивность таких прямых переходов рассчитывается согласно золотому правилу квантовой механики и усреднению по плотности фононных состояний [6]

$$W = \frac{2\pi}{\hbar^2} g(\Delta E) |V(\Delta E)|^2 \left(N_{ph}(\Delta E) + \frac{1 \pm 1}{2} \right), \quad (3.9)$$

где $N_{ph}(\Delta E)$ – равновесное количество фононов с данной энергией при данной температуре, $g(\Delta E)$ – это плотность состояний акустических фононов в кристалле с данной энергией ΔE

$$g(\Delta E) = \frac{3\Sigma}{2\pi^2\hbar^2v^3}(\Delta E)^2, \quad (3.10)$$

а $V(\Delta E)$ – матричный элемент взаимодействия центра с фононом с энергией ΔE

$$V(\Delta E) = \tilde{\gamma} \frac{3d_T^2}{2\Sigma\rho v^2} \Delta E, \quad (3.11)$$

где параметр $\tilde{\gamma}$ есть результат усреднения по всем направлениям фононов, а также правил отбора и перекрытия волновых функций нашего центра (можно оценить $\tilde{\gamma} \approx e^2/24$), Σ – объем кристалла, а d_T – константа деформационного потенциала, отвечающая за смешивающее орбитальные состояния $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ взаимодействие фонона с центром. Время релаксации системы будет определяться только самыми медленными процессами ухода из основного в возбужденное состояние, так как в интересующем нас диапазоне температур $k_B T \ll |3D|$. Тогда в выражении (3.9) необходимо учитывать только процессы $\tau^{-1} \sim N_{ph}(\Delta E) \sim \exp(-|3D|/k_B T)$, а процессы спонтанного излучения настолько быстрые, что не вносят вклад во время релаксации центра. В этом случае наклон температурной зависимости строго определяется величиной $|3D|$. Для расчета использовались следующие параметры кристалла ZnSe: $\rho \approx 3.3 \cdot 10^{12}$ эВ·с²/см⁵, $v \approx 1.8 \cdot 10^5$ см/с. Возьмем максимальное значение перекрытия волновых функций e , при котором имеет смысл говорить об ЭЯТ для комплекса Cr_{Zn}4Se, соответствующее $E_{JT}/\hbar\omega_E \approx 1$. Тогда для совпадения величин времен релаксации, рассчитанными в пакете MATLAB с детальным учетом всех перекрытий волновых функций, с наблюдаемыми величинами в

эксперименте, необходимо положить $d_T \approx 10$ мэВ, что является допустимой, хотя и относительно малой величиной для полупроводников [8, 24]. Однако на величину наклона температурной зависимости значение d_T никак не влияет.

3.4 Магнитоиндуцированное туннелирование между ян-теллеровскими конфигурациями примесного комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$

При включении внешнего постоянного магнитного поля вдоль направления $[110]$ поглощение медленной поперечной звуковой волны при низких температурах резко возрастает почти в несколько раз [43]. Результаты магнитоакустического исследования при приложении магнитного поля вдоль различных кристаллических направлений при температуре $T = 1,3$ К представлены на рисунке 3.5. Для всех направлений поля ($\mathbf{B} \parallel [110]$, $\mathbf{B} \parallel [1\bar{1}0]$, $\mathbf{B} \parallel [001]$) наблюдается заметный пик поглощения ультразвука, и после его спада для направлений поля $\mathbf{B} \parallel [110]$ и $\mathbf{B} \parallel [1\bar{1}0]$ наблюдается также небольшое и плавное увеличение поглощения звука в самых больших полях (больше 2 Тл). Плавный подъем в больших полях может быть объяснен за счет увеличения заселенности основного состояния центра, вносящего вклад в поглощение [29], однако это объяснение работает только в предположении, что поглощение в самых больших полях имеет по-прежнему релаксационную природу (как это наблюдалось в нулевом поле [44]) и время релаксации центра не изменяется с полем. Тем не менее, в больших полях время релаксации комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ начинает зависеть от магнитного поля [61], и более того, вместо одного времени релаксации система эффективно описывается как минимум двумя временами релаксации.

Нас будет интересовать самый яркий эффект на рисунке 3.5: большой пик поглощения в малых магнитных полях при низких температурах (при $T = 1,3$ К рост поглощения для $\mathbf{B} \parallel [110]$ и $\mathbf{B} \parallel [1\bar{1}0]$ почти в десять раз больше поглощения в нулевом поле), имеющий максимум примерно при $B \approx 0,1$ Тл, и полностью исчезающий при $B \approx 2$ Тл. Напрашивающаяся

интерпретация данного пика, как проявления резонансного поглощения [43], не может считаться удовлетворительной, так как на вставке рисунка 3.5 видно, что при изменении частоты звука пик поглощения хотя и изменяется по величине, но его максимум никак не двигается вдоль оси магнитных полей. Это является доказательством того, что данный пик имеет релаксационную природу, по крайней мере для $\mathbf{B} \parallel [110]$. Подобные пики отчетливо наблюдались для всех температур, начиная примерно с 4 К и ниже.

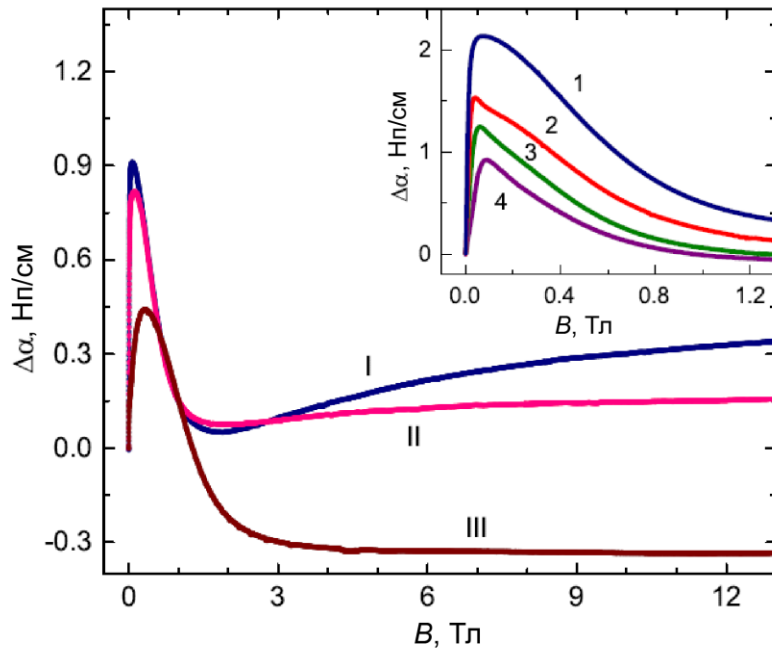


Рисунок 3.5: Магнитополевая зависимость поглощения центрами Cr^{2+} в ZnSe ультразвуковой волны с волновым вектором $\mathbf{k} \parallel [110]$ и поляризацией $\mathbf{u} \parallel [1\bar{1}0]$ на частоте $\omega/2\pi = 33$ МГц при $T = 1,3$ К. Кривая I соответствует магнитному полю $\mathbf{B} \parallel [110]$, кривая II – $\mathbf{B} \parallel [1\bar{1}0]$, кривая III – $\mathbf{B} \parallel [001]$. На вставке: пик поглощения в магнитных полях на разных частотах; $\mathbf{k} \parallel \mathbf{B} \parallel [110]$, $\mathbf{u} \parallel [1\bar{1}0]$, $T = 1,3$ К; Кривая 1 – $\omega/2\pi = 119$ МГц, 2 – $\omega/2\pi = 282$ МГц, 3 – $\omega/2\pi = 360$ МГц, 4 – $\omega/2\pi = 449$ МГц.

Изменение вероятностей однофононных переходов, изображенных на рисунке 3.4 и описанных выражением (3.9), а также изменение заселенности уровней с включением магнитного поля не в состоянии объяснить наблюдаемый резкий пик поглощения ультразвука в малых магнитных полях (см. рисунок 3.5). Для диапазона температур от 1 К до 4 К интенсивность однофононных процессов и заселенность уровней можно считать

практически постоянными в полях до 1 Тл, так как только в этих полях расщепление уровней сравнивается с $k_B T$. Но резкое увеличение поглощения ультразвука наблюдается на порядок ниже. Наличие резкого пика релаксационного поглощения в малых полях объясняется магнитоиндуцированными туннельными переходами между ортогональными конфигурациями центра X, Y и Z. Такой дополнительный канал релаксации открывается за счет смешивания орбитальных состояний центра магнитным полем с учетом перекрытия колебательных волновых функций примесного комплекса.

Орбитальное смешивание состояний в разных конфигурациях комплекса, описывается недиагональными компонентами гамильтониана (3.3). Это смешивание мало, так как подавлено в силу наличия вибронного фактора редукции e . Вследствие этого, орбитальное расщепление вибронных уровней в малых полях также мало. Если орбитальные расщепления меньше, чем естественное уширение уровней энергии (то есть, как будет показано ниже, время дефазировки состояний в разных конфигурациях мало), то нарушение ортогональности орбитальных состояний в разных конфигурациях, вызванное их слабым смешиванием магнитным полем, приведет не к изменению энергетического спектра, а к наличию дополнительного канала релаксации примесного комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$. Возникновение дополнительного канала релаксации при включении магнитного поля приводит к увеличению скорости релаксации τ^{-1} , а это приводит к увеличению поглощения α ультразвука, так как при низких температурах $\omega\tau \gg 1$ и из простого дебаевского вида для коэффициента поглощения [55] следует, что $\alpha \sim \omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2) \sim \tau^{-1}$.

Для того чтобы показать это, рассмотрим сначала полный гамильтониан в базисе основного состояния $|6\rangle$, $|1\rangle$, $|5\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$, $|4\rangle$ (последовательность волновых функций отражает перечисление пар спиновых состояний, связанных с орбитальными функциями

последовательно) с учетом орбитального смешивания в магнитном поле и взаимодействия с медленной поперечной ультразвуковой волной (см. выражения (3.3) и (3.5))

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \Delta E + b(t) & 0 & 0 & 0 & -i\tilde{\Gamma}/4 & -i\tilde{\Gamma}/4 \\ 0 & -\Delta E + b(t) & 0 & 0 & i\tilde{\Gamma}/4 & i\tilde{\Gamma}/4 \\ 0 & 0 & \Delta E - b(t) & 0 & -i\tilde{\Gamma}/4 & -i\tilde{\Gamma}/4 \\ 0 & 0 & 0 & -\Delta E - b(t) & -i\tilde{\Gamma}/4 & -i\tilde{\Gamma}/4 \\ i\tilde{\Gamma}/4 & -i\tilde{\Gamma}/4 & i\tilde{\Gamma}/4 & i\tilde{\Gamma}/4 & 0 & 0 \\ i\tilde{\Gamma}/4 & -i\tilde{\Gamma}/4 & i\tilde{\Gamma}/4 & i\tilde{\Gamma}/4 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

где $\Delta E = \sqrt{2}g_S\mu_B B$, $b(t) = b \sin \omega t$, $\tilde{\Gamma} = g\mu_B B \exp(-3E_{JT}/\hbar\omega_e)$. Так как величина ΔE всегда много больше $\tilde{\Gamma}$, из выражения (3.12) видно, что магнитное поле орбитально смешивает состояния в X и Y конфигурациях с состояниями в Z конфигурации, но при этом можно разделить взаимодействие Z-состояний с основными и возбужденными в магнитном поле состояниями в X и Y конфигурациях.

Далее рассмотрим упрощенную модель релаксационного поглощения ультразвука на центре Cr^{2+} в ZnSe в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel [110]$ для трех основных уровней, изображенную на рисунке 3.6. В реальности, как следует из рисунка 3.1 и выражения (3.12), основных состояний шесть, два из которых (связанные с X и Y конфигурациями) в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel [110]$ отщепляются вниз по энергии на величину энергии $\Delta E = \sqrt{2}g_S\mu_B B$, два (связанные с Z конфигурацией) остаются на месте, и оставшиеся два из X и Y конфигураций, но с другими спиновыми состояниями отщепляются вверх по энергии примерно на ту же величину $\Delta E = \sqrt{2}g_S\mu_B B$ (нас интересуют поля $B < 2$ Тл). Тем не менее, основной результат получается аналитически из обобщения данной трехуровневой схемы на реальную более сложную модель уровней энергии центра. Основной расчет для сравнения с экспериментом будет проведен численно в пакете MATLAB для реального гамильтониана с учетом всех 15 состояний центра (то есть учитывались не

только все шесть низко лежащих по энергии состояний, но и слабое влияние возбужденных состояний на изменение в спектре и в состояниях с магнитным полем).

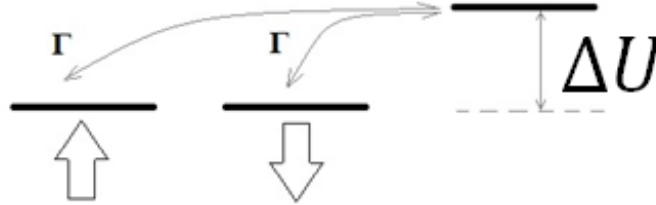


Рисунок 3.6: Модельная схема уровней энергии и туннельных переходов (тонкие стрелки) в комплексе $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ для направления магнитного поля $[110]$. Толстые стрелки показывают периодическое во времени расщепление уровней медленной поперечной звуковой волной, распространяющейся вдоль направления $[110]$.

Введя обозначения для спинового расщепления уровней $\Delta U = \sqrt{2}g_S\mu_B B/\hbar$ и для туннельного элемента, связанного с орбитальным взаимодействием уровней, $\Gamma = g\mu_B B \exp(-3E_{JT}/\hbar\omega_e)/\hbar$, гамильтониан системы примет вид

$$\hat{H} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & \Gamma/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & \Gamma/\sqrt{2} \\ \Gamma/\sqrt{2} & \Gamma/\sqrt{2} & \Delta U \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

В данной модели взаимодействие с медленной поперечной звуковой волной по-прежнему описывается выражением (3.5). Тогда при условии $b, \hbar\Gamma \ll \hbar\Delta U \ll k_B T$, квазиравновесные компоненты матрицы плотности примут вид

$$\begin{aligned} \rho_{11}^{(0)} &= \frac{1}{3} + \frac{b \sin \omega t}{3k_B T}, & \rho_{22}^{(0)} &= \frac{1}{3} - \frac{b \sin \omega t}{3k_B T}, & \rho_{33}^{(0)} &= \frac{1}{3} - \frac{\hbar\Delta U}{3k_B T}, \\ \rho_{12}^{(0)} = \rho_{21}^{(0)} &= 0, & \rho_{13}^{(0)} = \rho_{31}^{(0)} = \rho_{23}^{(0)} = \rho_{32}^{(0)} &= \frac{\hbar\Gamma}{3\sqrt{2}k_B T}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Заметим, что некоторые недиагональные компоненты квазиравновесной матрицы плотности не равны нулю в выражении (3.14). Это связано с тем,

что не равен нулю туннельный элемент Γ , смешивающий орбитальные состояния так, что чистое равновесие в данном базисе становится невозможным без учета Γ .

Кинетические уравнения на линейные комбинации неравновесных добавок к квазиравновесной матрице плотности $z = \rho_{22}^{(1)} - \rho_{11}^{(1)}$, $x_1 = \rho_{13}^{(1)} - \rho_{31}^{(1)} - \rho_{23}^{(1)} + \rho_{32}^{(1)}$, $x_3 = \rho_{13}^{(1)} + \rho_{31}^{(1)} - \rho_{23}^{(1)} - \rho_{32}^{(1)}$ и $y_1 = \rho_{12}^{(1)} - \rho_{21}^{(1)}$ в линейном приближении по b (при $b \ll \hbar/\tau_2$) запишутся в следующем виде

$$\begin{cases} \dot{z}_1 = -i\left(\frac{\Gamma}{\sqrt{2}}\right)x_1 - \tau_T^{-1}z_1 - \frac{2b \sin \omega t}{3k_B T} \\ \dot{x}_1 = i\Delta U x_3 - 2i\left(\frac{\Gamma}{\sqrt{2}}\right)z_1 - \frac{x_1}{\tau_2} \\ \dot{x}_3 = i\Delta U x_1 + 2i\left(\frac{\Gamma}{\sqrt{2}}\right)y_1 - \frac{x_3}{\tau_2} \\ \dot{y}_1 = i\left(\frac{\Gamma}{\sqrt{2}}\right)x_3 - \frac{y_1}{\tau_2} \end{cases} \quad (3.15)$$

Здесь τ_T – время релаксации центра в нулевом магнитном поле, зависящее только от температуры (τ_T описывается однофононными переходами через возбужденные состояния – см. выражение (3.9), в малых магнитных полях его изменением можно пренебречь, так как это изменение составляет доли процента от его значения в нулевом поле), а τ_2 – время дефазировки состояний в разных конфигурациях, в основном определяемое упругими процессами, и поэтому время дефазировки не вносит вклад в поглощение звука в нулевом поле, но при включении магнитного поля оно начинает играть главную роль в релаксации за счет магнитоиндуцированного туннелирования (будем считать τ_2 дополнительным параметром системы, почти не меняющимся в интересующем нас диапазоне магнитных полей и температур). Заметим, что данное различие времени релаксации и времени дефазировки состояний прямо аналогично различию времен T_1 и T_2 в теории парамагнитного резонанса [5].

Нас интересует динамика z , так как согласно выражению для поглощаемой мощности звуковой волны (3.8) $P = \overline{zb\omega \cos \omega t}$ (усреднение от квазиравновесной компоненты матрицы плотности даст ноль, так как она пропорциональна $\sin \omega t$). Разобьем вынуждающую силу на компоненты с $\exp(i\omega t)$ и $\exp(-i\omega t)$. Воспользуемся линейностью системы (3.15), тогда ее решение может быть представлено в виде суммы решений $z_+ = z_+^0 \exp(i\omega t)$ и $z_- = z_-^0 \exp(-i\omega t)$. Можно показать, что $P = b\omega(z_+^0 + z_-^0)/2 = b\omega \text{Re}\{z_+^0\}$, а амплитуда вынужденного решения z_+^0 выражается следующим образом

$$z_+^0 = \frac{b\omega\tau_2}{3k_B T} \cdot \frac{1}{\frac{\tau_2}{\tau_T} + i\omega\tau_2 + \frac{\Gamma^2\tau_2^2}{1 + i\omega\tau_2}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\Delta U^2\tau_2^2}{(1 + i\omega\tau_2)^2 + \Gamma^2\tau_2^2}}. \quad (3.16)$$

Решение (3.16) при $\Gamma \ll 1/\tau_2$, а также с учетом условий $\omega\tau_2 \ll 1$, $\omega\tau_T \gg 1$ и $\omega \gg \Gamma^2\tau_2$ примет вид

$$z_+^0 \approx \frac{b}{3k_B T \omega} \left(\tau_T^{-1} + \frac{\Gamma^2\tau_2}{1 + \Delta U^2\tau_2^2} \right). \quad (3.17)$$

Тогда коэффициент релаксационного поглощения будет равен

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{n_{cr}}{\rho v^3 k^2 u_0^2} \cdot \frac{b^2}{3k_B T} \cdot \frac{1}{\tau} = \frac{n_{cr} b_T^2}{8\rho v^3 k_B T} (\rho_{11}^0 + \rho_{22}^0) \cdot \frac{1}{\tau}, \quad (3.18)$$

где $\rho_{11}^0 + \rho_{22}^0 = 2/3$ – суммарная равновесная (при $\hbar\Delta U \ll k_B T$) заселенность уровней в X и Y конфигурациях, расщепляемых звуковой волной. Также в (3.18) введено эффективное обратное время релаксации $1/\tau$, связанное с туннелированием в магнитном поле

$$\frac{1}{\tau} = \tau_T^{-1} + \frac{1}{2} \frac{2|\Gamma|^2\tau_2}{1 + \Delta U^2\tau_2^2}. \quad (3.19)$$

Коэффициент $1/2$ перед магнитной скоростью релаксации представляет из себя квадрат матричного элемента туннельного перехода между модельными состояниями, изображенными на рисунке 3.6. Выражение (3.19) обобщается для реальных переходов между конфигурациями $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ с учетом спинового расщепления внутри них, если ввести реальный матричный элемент перехода $\gamma_{n\leftarrow m}$ из одной ямы в другую под действием магнитного поля на орбитальные состояния центра

$$\frac{1}{\tau} = \tau_T^{-1} + \sum_{n,m} |\gamma_{n\leftarrow m}|^2 \frac{2\Gamma^2\tau_2}{1 + \Delta U_{nm}^2\tau_2^2}, \quad (3.20)$$

где $\Delta U_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ отражает расхождение уровней энергий в разных конфигурациях $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ в магнитном поле, как это проиллюстрировано на рисунке 3.1 (n и m пробегает все спиновые состояния в различных конфигурациях), $\gamma_{n\leftarrow m} = \langle n | \mathbf{o} \cdot \hat{\mathbf{L}} | m \rangle$, $\mathbf{o} = \mathbf{B}/B$.

Результаты теоретического расчета роста поглощения в малых магнитных полях за счет магнитоиндуцированного туннелирования приведены на рисунке 3.7. Расчет сделан в пакете MATLAB с помощью выражений (3.18) и (3.20) с учетом того, что $n_{\text{Cr}} = 3,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $b_T \approx 2 \text{ эВ}$ (оценена из результатов эксперимента по поглощению ультразвука в нулевом поле [44]), а также с учетом выбора подгоночных параметров $\tau_2 = 6 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ и $E_{JT}/\hbar\omega_e = 1,2$.

Выражение (3.20) аналогично выражению для времени релаксации сходной системы, полученного Вихниным [15] для статически деформированной системы из двух потенциальных ям (где роль статической деформации исполняло ΔU_{nm}). Выше мы обобщили этот результат для времени релаксации для случая поглощения звуковой волны. Заметим, что выражение (3.20) аналогично результату для скорости спиновой релаксации по механизму Дьяконова-Переля [32], если положить $\Delta U_{nm} = 0$.

Выражения (3.18) и (3.20) справедливы, пока выполнено условие $b, \hbar\Gamma \ll \hbar/\tau_2$. Но при этом для случая $\mathbf{V} \parallel [110]$ соотношение между $\hbar\Gamma$ и b может быть любое, так как орбитальный член взаимодействия с магнитным полем не смешивает уровни, расщепляемые ультразвуком, а приводит к туннелированию на третий, неподвижный в поле звуковой волны, уровень (см. рисунок 3.6). Поэтому только когда магнитные поля перестают быть малыми и $\Gamma \sim 1/\tau_2$, выражения (3.18) и (3.20) для поглощения перестают выполняться.

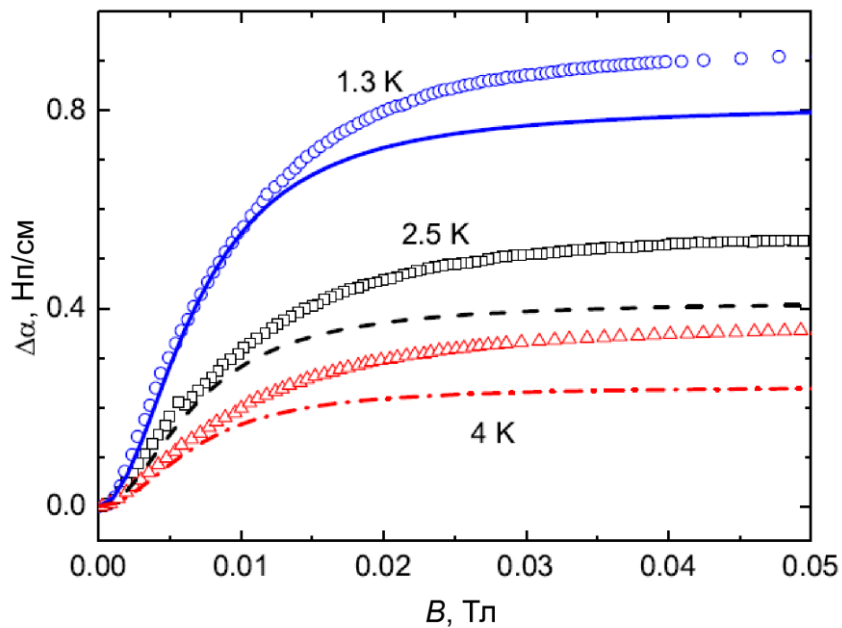


Рисунок 3.7: Зависимость поглощения медленной поперечной ультразвуковой волны с частотой $\omega/2\pi = 33$ МГц в ZnSe:Cr^{2+} от приложенного постоянного магнитного поля $\mathbf{V} \parallel [110]$. Синие кружки (эксперимент) и непрерывная кривая (теоретический расчет) соответствуют $T = 1,3$ К, черные квадратики (эксперимент) и прерывистая линия (теория) – $T = 2,5$ К, красные треугольники (эксперимент) и пунктирная через одну точку линия (теория) – $T = 4$ К. Теоретический расчет проведен в предположении вклада в релаксацию магнитоиндуцированного туннелирования с параметрами $\tau_2 = 6 \cdot 10^{-10}$ с и $E_{JT}/\hbar\omega_e = 1,2$. Поле $B = 0,05$ Тл (правый край рисунка) отвечает границе применимости выражений (3.18) и (3.20) – $\Gamma\tau_2 \approx 1/3$.

Еще одно неявное ограничение здесь заключается в том, что данный релаксационный механизм поглощения применим до тех пор, пока

амплитуда расщепления уровней энергии под действием звука b не станет много меньше расщепления уровней энергии с учетом смешивания. Для $\mathbf{B} \parallel [110]$ и $\mathbf{B} \parallel [1\bar{1}0]$ это условие эквивалентно условию $b \gtrsim \hbar\Gamma^2/\Delta U$. Однако, как следует из рисунка 3.8, при выбранных значениях параметров системы это условие выполняется в полях $B < 0,1$ Тл.

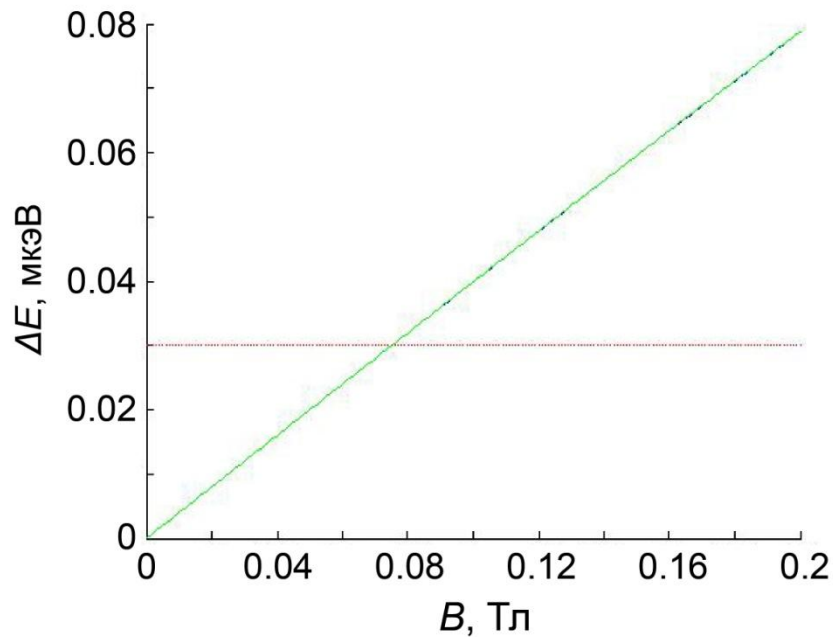


Рисунок 3.8: Орбитальное расщепление вибронных уровней комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$ в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel [110]$. Горизонтальная красная кривая – величина энергии, отвечающая амплитуде расщепления этих же уровней звуковой волной. По вертикальной оси отложены значения энергии в микроэлектронвольтах., по горизонтальной – магнитного поля в теслах.

Дальнейшее увеличение магнитного поля приведет к тому, что несмешанные магнитным полем состояния больше не будут являться хотя бы в некотором приближении собственными состояниями системы, и в новом базисе собственных состояний взаимодействие с ультразвуком не будет описываться в терминах диагональной матрицы, как это представлено в выражении (3.5). Появятся недиагональные компоненты, которые приведут к хвосту резонансного поглощения звука, так как другим условием, связанным с экспериментальными ограничениями [43], является $b \sim \hbar\omega$. Вследствие

этого, рост поглощения с магнитным полем прекратиться, а затем сменится падением, образуя широкий пик на рисунке 3.5.

3.5 Переход к резонансному поглощению ультразвука на центре Cr^{2+} в ZnSe в постоянном магнитном поле, направленном вдоль оси $[001]$

Рассмотрим магнитное поле $\mathbf{B} \parallel [001]$, которое смешивает расщепляемые ультразвуковой волной состояния $|x\rangle$ и $|y\rangle$, как это показано на рисунке 3.9 на примере двухуровневой модели данного смешивания. В этом случае малые поля задаются не параметром $1/\tau_2$, а амплитудой расщепления уровней энергии в поле звуковой волны. Тогда в малых полях при $\hbar\Gamma \ll b$ когерентные туннельно-расщепленные состояния не будут успевать устанавливаться и будет происходить релаксационное поглощение звука, аналогичное тому, которое описано в выражениях (3.18) и (3.20) (только для поля $\mathbf{B} \parallel [001]$ отсутствует спиновое расщепление между конфигурациями X и Y, то есть $\Delta U = 0$).

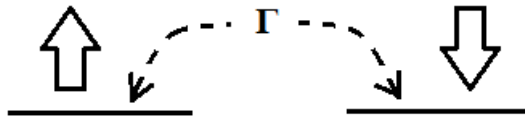


Рисунок 3.9: Двухуровневая схема в смешивающем орбитальные состояния $|x\rangle$ и $|y\rangle$ магнитном поле (пунктирные стрелки означают возможность туннельных переходов с туннельным элементом Γ). Воздействие ультразвука на эти же состояния показано толстыми стрелками.

Однако уже при $\hbar\Gamma \gg b$ необходимо перейти в новый базис собственных волновых функций, в котором гамильтониан \hat{H}' выглядит диагональным, а взаимодействие с ультразвуком \hat{V}' недиагональным образом

$$\hat{H}' = \hbar \begin{pmatrix} -\Gamma & 0 \\ 0 & \Gamma \end{pmatrix}, \quad \hat{V}' = \begin{pmatrix} 0 & -b \sin \omega t \\ -b \sin \omega t & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

Тогда кинетические уравнения для компонент матрицы плотности $\hat{\sigma}$ системы в новом базисе выглядят следующим образом

$$\begin{cases} \dot{\sigma}_{11} = -i\left(\frac{b}{\hbar}\right) \sin \omega t (\sigma_{12} - \sigma_{21}) - w\sigma_{11} + \tilde{w}\sigma_{22} \\ \dot{\sigma}_{22} = i\left(\frac{b}{\hbar}\right) \sin \omega t (\sigma_{12} - \sigma_{21}) - \tilde{w}\sigma_{22} + w\sigma_{11} \\ \dot{\sigma}_{12} = 2i\Gamma\sigma_{12} + i\left(\frac{b}{\hbar}\right) \sin \omega t (\sigma_{22} - \sigma_{11}) - \frac{\sigma_{12}}{\tau'_2} \\ \dot{\sigma}_{21} = -2i\Gamma\sigma_{21} - i\left(\frac{b}{\hbar}\right) \sin \omega t (\sigma_{22} - \sigma_{11}) - \frac{\sigma_{21}}{\tau'_2} \end{cases} \quad (3.22)$$

Здесь $\tilde{w}/w = \exp(2\hbar\Gamma/k_B T)$ – относительная интенсивность релаксационных переходов, устанавливающих термодинамическое равновесие в новом базисе. Заметим, что релаксационная часть системы уравнений (3.22), как и релаксационная часть системы уравнений (3.15), записаны в простой форме, в которой диагональные и недиагональные компоненты матрицы плотности затухают независимо друг от друга (что является приближением для допустимых процессов релаксации [12]). Заметим также, что τ_2 и τ'_2 в общем случае различаются, поскольку определяются процессами дефазировки в нулевом и строго ненулевом поле соответственно.

Поглощаемая мощность, определенная в выражении (3.8), в новом базисе имеет вид $P = \overline{b\omega \cos \omega t (\sigma_{12} + \sigma_{21})}$. Поэтому поглощение ультразвука в данных магнитных полях уже имеет резонансную природу. Систему (3.22) можно решать через поправки к квазиравновесному распределению или через теорию возмущений относительно равновесного состояния – в обоих случаях получится одинаковый результат для поглощаемой мощности, который имеет вид

$$P = \frac{b^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1}{2\hbar \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) + 1} \left[\frac{\omega\tau'_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau'^2_2} - \frac{\omega\tau'_2}{1 + (\omega + \omega_0)^2\tau'^2_2} \right], \quad (3.23)$$

где $\omega_0 = 2\Gamma$ для данной двухуровневой системы, определенной в выражении (3.21). Тогда при $\omega_0\tau'_2 \gg 1$ получим коэффициент резонансного поглощения звука

$$\alpha = \frac{n_{Cr} b_T^2}{8\rho v^3 \hbar \omega_0} (\sigma_{22}^0 - \sigma_{11}^0) \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \frac{1}{\tau'_2}. \quad (3.24)$$

В общем случае в формуле (3.24) должен стоять префактор учитывающий модуль матричного элемента в квадрате для перехода между двумя туннельно-расщепленными состояниями под действием ультразвука. В данном случае этот префактор равняется единице исходя из (3.21).

На рисунке 3.10 изображено поглощение ультразвука в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel [001]$ и расчет в пакете MATLAB по формуле аналогичной выражению (3.24) с учетом суммирования по всем возможным реальным расщеплениям

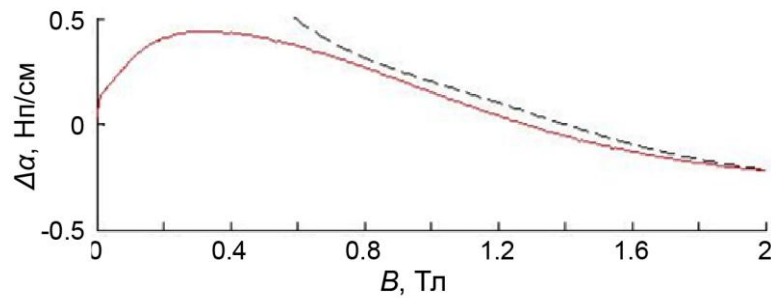


Рисунок 3.10: Поглощение медленной поперечной звуковой волны в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel [001]$. Красная сплошная кривая – экспериментальные данные. Синяя прерывистая – результаты расчета поглощения звука за счет резонансных переходов между расщепленными магнитным полем состояниями в X и Y конфигурациях при $\tau'_2 = 8 \cdot 10^{-11}$ с. Для совпадения с экспериментом вычитался вклад от фонового поглощения звука (поглощения, не связанного с комплексом $\text{Cr}_{Zn}4\text{Se}$) равный $0,3 \text{ см}^{-1}$.

вибронных уровней, связанных с X и Y конфигурациями комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$, а также с учетом матричных элементов перехода из одного состояния в другое под действием ультразвука. Малые орбитальные расщепления $\hbar\omega_0$ ($\hbar\omega_0 \ll k_B T$ при $T = 1,3$ К) становятся сравнимы с амплитудой звука $b \approx 3 \cdot 10^{-8}$ эВ в очень малых полях порядка 3 мТл, поэтому при включении магнитного поля практически сразу наблюдается переход к новому базису волновых функций, и, следовательно, к поглощению по формуле (3.24).

3.6 Выводы к Главе 3

Построена модель центра Cr^{2+} в кубическом кристалле ZnSe. Показано, что центр подвержен ЭЯТ, приводящему к $T \otimes e$ -задаче. В оригинальной части главы показано, что из-за отсутствия туннельных переходов в нулевом магнитном поле в данной задаче установление термодинамического равновесия между состояниями центра Cr^{2+} при низких температурах происходит за счет однофононных переходов в возбужденное состояние, отщепленное спин-орбитальным взаимодействием. Показано также, что приложение внешнего постоянного магнитного поля приводит к появлению орбитального смешивания основных вибронных состояний примесного комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}4\text{Se}$, и как следствие, к туннелированию между минимумами соответствующего адиабатического потенциала. Данное магнитоиндуцированное туннелирование приводит к возникновению в магнитном поле дополнительного эффективного канала релаксации, что влечет за собой увеличение поглощения ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль направления $[110]$ с поляризацией $[1\bar{1}0]$, при приложении магнитного поля вдоль направлений $[110]$ и $[1\bar{1}0]$. Общий вывод о возникновении туннелирования в $T \otimes e$ -задаче в результате приложения внешнего магнитного поля и увеличения, вследствие этого, скорости релаксации ян-теллеровского комплекса в магнитном поле справедлив для любых ян-теллеровских комплексов, где наблюдается $T \otimes e$ -задача, отвечающая как основному электронному состоянию, так и

возбужденному. Поэтому данный эффект может проявиться во многих оптических и спиновых свойствах таких центров.

Кроме того, обсужден случай постоянного магнитного поля, направленного вдоль оси [001]. В этом случае орбитальные состояния, расщепляемые звуковой волной, начинают эффективно смешиваться, образуя расщепленные магнитным полем когерентные состояния уже в самых малых полях (порядка 3 мТл). Это приводит к тому, что гамильтониан взаимодействия со звуком в базисе собственных состояний центра перестает быть диагональным, и ультразвук начинает смешивать состояния центра, расщепленные магнитным полем. Как следствие, это приводит к резонансному механизму поглощения. Тем не менее, из-за того, что частоты звука, используемые в эксперименте сравнимы с амплитудой звуковой волны, наблюдается лишь хвост резонансного поглощения звука в данном направлении поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертации:

- 1) Кратко разобраны классические для теории эффекта Яна-Теллера $E \otimes e$ - и $T \otimes (e + t_2)$ -задачи (и ее частные случаи: $T \otimes e$ - и $T \otimes t_2$ -задачи). Во всех трех главах показано, что основные виды этих задач встречаются в кубических полупроводниках: в арсениде галлия, легированном медью, селениде цинка, легированном хромом, а также в селениде цинка с одиночными вакансиями.
- 2) Предложено решение оригинальной многочастичной $(\Gamma_8 + \Gamma_8) \otimes e$ -задачи для примесного центра замещения $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2+}$ в GaAs с учетом обменного взаимодействия между двумя дырками, локализованными на данном центре. Получено аналитическое выражение для туннельного расщепления основного вибронного состояния центра $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2+}$ в GaAs в квазиклассическом приближении и приближении одномерного пути туннелирования между минимумами соответствующего адиабатического потенциала, а также проведен численный расчет туннельного расщепления для данного центра. Показано, что величина и знак туннельного расщепления основного вибронного состояния центра зависит от энергии обменного взаимодействия носителей заряда. Основным состоянием $(\Gamma_8 + \Gamma_8) \otimes e$ -задачи при некоторых значениях параметров системы и величины обменного взаимодействия между дырками/электронами ян-теллеровской системы может оказаться невырожденное вибронное состояние. При определенной величине энергии обменного взаимодействия туннельные состояния оказываются случайно вырожденными. Показано, что такой критический параметр существует для центра $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2+}$ в GaAs.
- 3) Рассчитаны коэффициенты поглощения звука на центре $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2+}$ в GaAs с учетом особенностей основного вибронного состояния центра. Эти особенности приводят к зависимости коэффициентов поглощения от

энергии обменного взаимодействия дырок на центре. Показано, что в этих центрах при низких температурах возможно наблюдать как релаксационное поглощение, так и резонансное поглощение медленной поперечной ультразвуковой волны, распространяющейся в направлении $[110]$ кристалла GaAs с поляризацией $[1\bar{1}0]$. Резонансные переходы происходят между туннельно-расщепленными вибронными состояниями центра, модифицированными обменным взаимодействием. Показано, что поглощение быстрой поперечной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль направления $[110]$ с поляризацией $[001]$, отсутствует из-за того, что эта волна не влияет на основное вибронное состояние центра (не расщепляет и не смешивает эти состояния). Приведены оценки параметров центра $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2+}$, а также величины туннельного расщепления собственных вибронных состояний центра: $\hbar\omega_0 \approx 15$ мкэВ.

- 4) Показано отсутствие туннелирования между эквивалентными минимумами адиабатического потенциала центра замещения $\text{Cr}_{\text{Zn}}^{2+}$ в кубическом кристалле ZnSe в нулевом магнитном поле при низких температурах. Кроме того, показано, что установление термодинамического равновесия между состояниями центра $\text{Cr}_{\text{Zn}}^{2+}$ при низких температурах происходит за счет однофононных переходов в возбужденное состояние, отщепленное спин-орбитальным взаимодействием. Рассчитаны интенсивности таких однофононных переходов и произведено сравнение с экспериментальными данными для времени релаксации центра $\text{Cr}_{\text{Zn}}^{2+}$.
- 5) Показано, что приложение внешнего постоянного магнитного поля к кристаллу ZnSe:Cr приводит к появлению орбитального смешивания основных вибронных состояний примесного комплекса $\text{Cr}_{\text{Zn}}\text{Se}_4$, и как следствие, к туннелированию между минимумами соответствующего адиабатического потенциала. Этот эффект магнитоиндуцированного туннелирования приводит к возникновению в магнитном поле

дополнительного эффективного канала релаксации, что влечет за собой увеличение поглощения медленной поперечной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль направления $[110]$ с поляризацией $[1\bar{1}0]$, при приложении магнитного поля вдоль направлений $[110]$ и $[1\bar{1}0]$. Получено аналитическое выражение для поглощения ультразвука с учетом магнитоиндуцированного туннелирования и вклада времени дефазировки вибранных состояний в релаксацию системы в магнитном поле. Произведено сравнение результатов расчета коэффициента поглощения и экспериментальных данных по поглощению ультразвука, получена оценка времени дефазировки такой системы вблизи нулевого магнитного поля $\tau_2 \approx 6 \cdot 10^{-10}$ с.

- б) Показано, что при включении магнитного поля вдоль оси $[001]$ смешивание орбитальных состояний $\text{Cr}_{\text{Zn}}^{2+}$ в ZnSe приводит к образованию расщепленных магнитным полем когерентных состояний уже в самых малых полях (порядка 3 мТл). Это означает, что гамильтониан взаимодействия со звуком в базисе собственных состояний центра перестает быть диагональным, и ультразвук начинает смешивать состояния центра, расщепленные магнитным полем. Вследствие этого, происходит переход от релаксационного поглощения звука в нулевом поле к резонансному поглощению звука в строго ненулевых полях. Предложена феноменологическая теория такого перехода. Показано, что в эксперименте наблюдается лишь хвост резонансного поглощения звука в данном направлении поля.

Список сокращений и условных обозначений

ЭЯТ	Эффект Яна-Теллера
АП	Адиабатический потенциал
ЭПР	Электронный парамагнитный резонанс
Q	Нормальные координаты смещений ядер примесного или вакансионного комплекса
r	Координаты электронов или дырок на комплексе
A_1, E, T_1, T_2	Невырожденное (единичное), двукратно вырожденное и трехкратно вырожденные (псевдовекторное и векторное) неприводимые представления точечной группы T_d
a_1, e, t_2	Типы локальных симметризованных колебаний/смещений ядер примесного или вакансионного комплекса, чьи нормальные координаты преобразуются по неприводимым представлениям A_1, E, T_2 точечной группы T_d соответственно
\otimes	Знак, означающий вибронное смешивание вырожденных электронных состояний с некоторым типом локальных симметризованных колебаний
E_{JT}	Энергия ян-теллеровской стабилизации системы (изменение энергии молекулы или примесного комплекса при переходе из полносимметричной конфигурации ядер в одну из ян-теллеровских конфигураций с пониженной симметрией)
Sp	Операция взятия следа матрицы

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю Никите Сергеевичу Аверкиеву за внимание к научно-исследовательскому процессу, помощь в постановке задач и плодотворные обсуждения основных результатов. Также автор благодарен Иссаку Борисовичу Берсукеру за обсуждение избранных теоретических результатов и Андрею Марковичу Монахову за обсуждение методов численного моделирования. Автор выражает искреннюю благодарность Владимиру Васильевичу Гудкову, Ирине Владимировне Жевстовских, Максиму Николаевичу Сарычеву за предоставление основных экспериментальных данных, обсуждавшихся в данной работе. Автор выражает искреннюю признательность всем соавторам своих публикаций, а также коллективу сектора теории оптических и электрических явлений в полупроводниках ФТИ им. А.Ф. Иоффе за поддержку и помощь при выполнении данной работы.

Список литературы

1. Аверкиев Н.С. Влияние электрического поля и границы раздела на ориентацию ян-теллеровских дисторсий вакансий в полупроводниках / Н. С. Аверкиев, А. А. Гуткин, С. Ю. Ильинский // Физика твердого тела – 1998. – Т. 40 – № 12– 2161–2164с.
2. Аверкиев Н.С. Влияние относительной величины эффекта Яна – Теллера и расщепления в кубическом кристаллическом поле на свойства основного состояния вакансионных дефектов в полупроводниках / Н. С. Аверкиев, А. А. Гуткин, С. Ю. Ильинский // Физика твердого тела – 2000. – Т. 42 – № 7– 1196–1200с.
3. Аверкиев Н.С. Оценка величины статического искажения и нелинейности ян-теллеровского взаимодействия для глубокого центра Cu_{Ga} в GaAs / Н. С. Аверкиев, А. А. Гуткин, Е. Б. Осипов, В. Е. Седов, А. Ф. Цацульников // Физика твердого тела – 1990. – Т. 32 – № 9– 2667–2676с.
4. Абакумов В.Н. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках / В. Н. Абакумов, В. И. Перель, И. Н. Ясиевич – С.-Петербург: Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, 1997.– 376с.
5. Абрагам А. Ядерный магнетизм / А. Абрагам – Москва: Издательство иностранной литературы, 1963.– 551с.
6. Абрагам А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам, Б. Блини – Москва: Мир, 1972.– 651с.
7. Аверкиев Н.С. Релаксационное и резонансное поглощение ультразвука ян-теллеровскими центрами в кристалле GaAs:Cu / Н. С. Аверкиев, К. А. Барышников, И. Б. Берсукер, В. В. Гудков, И. В. Жевстовских, В. Ю. Маякин, А. М. Монахов, М. Н. Сарычев, В. Е. Седов // Письма в ЖЭТФ – 2012. – Т. 96 – № 4– 252–256с.
8. Аверкиев Н.С. Поляризационная пьезоспектроскопия фотолюминесценции

квантовой ямы GaAs/Al_{0.35}Ga_{0.65}As:Be / Н. С. Аверкиев, Ю. Л. Иванов, А. А. Красивичев, П. В. Петров, Н. И. Саблина, В. Е. Седов // Физика и техника полупроводников – 2008. – Т. 42 – № 3– 322–326с.

9. Антонова И.В. Трансформация при отжиге электрически активных дефектов в кремнии, имплантированном ионами высоких энергий / И. В. Антонова, С. С. Шаймеев, С. А. Смагулова // Физика и техника полупроводников – 2006. – Т. 40 – № 5– 557–562с.

10. Барышников К.А. Резонансное и релаксационное поглощение ультразвука анизотропными ян-теллеровскими центрами в GaAs / К. А. Барышников, Н. С. Аверкиев, А. М. Монахов, В. В. Гудков // Физика твердого тела – 2012. – Т. 54 – № 3– 442–449с.

11. Бир Г.Л. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках / Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус – Москва: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1972.– 584с.

12. Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения / К. Блум – Москва: Мир, 1983.– 248с.

13. Борн М. Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, Х. Кунь – Москва: Издательство Иностранной литературы, 1958.– 488с.

14. Варшалович Д.А. Квантовая теория углового момента / Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский – Ленинград: Наука, Ленингр. отд., 1975.– 439с.

15. Вихнин В.С. Реориентация и спин-решеточная релаксация, обусловленная туннельно-контролируемым процессом / В. С. Вихнин // Физика твердого тела – 1978. – Т. 20 – № 5– 1340–1346с.

16. Власенко Л.С. Поверхностное геттерирование фоновых примесей и дефектов в пластинах GaAs / Л. С. Власенко, А. Т. Гореленок, В. В. Емцев, А. В. Каманин, Д. С. Полоскин, Н. М. Шмидт // Физика и техника полупроводников – 2001. – Т. 35 – № 2– 184–187с.

17. Грэхэм К. Импульсные $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ - и $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазеры среднего ИК диапазона с накачкой неодимовыми лазерами с модуляцией добротности и сдвигом частоты излучения с помощью ВКР / К. Грэхэм, В. В. Федоров, С. Б. Мирон, М. Е. Дорошенко, Т. Т. Басиев, Ю. В. Орловский, В. В. Осико, В. В. Бадиков, В. Л. Панютин // Квантовая электроника – 2004. – Т. 34 – № 1– 8– 14с.
18. Зегря Г.Г. Основы физики полупроводников / Г. Г. Зегря, В. И. Перель – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2009.– 336с.
19. Ландау Л.Д. Теоретическая физика: Учеб. пособие для вузов в 10 т. Т. VII. Теория упругости. / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц – Москва: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. Вып. 4– 248с.
20. Ландау Л.Д. Теоретическая физика: Учеб. пособие для вузов в 10 т. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц – Москва: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. Вып. 4– 768с.
21. Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках / М. Ланно, Ж. Бургуэн – Москва: Мир, 1984.– 264с.
22. Ницук Ю.А. Энергетические состояния иона Cr^{2+} в кристаллах ZnSe / Ю. А. Ницук // Физика и техника полупроводников – 2013. – Т. 47 – № 6– 728– 731с.
23. Нокс Р. Симметрия в твердом теле / Р. Нокс, А. Голд – Москва: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1970.– 424с.
24. Осипов Е.Б. Константы деформационного потенциала глубокого примесного центра в полупроводниках с анизотропной валентной зоной / Е. Б. Осипов, Н. А. Осипова, М. Е. Мокина, С. Н. Цветкова, С. Д. Канглиев // Физика и техника полупроводников – 2007. – Т. 41 – № 8– 917–919с.
25. Пагава Т.А. Особенности отжига радиационных дефектов в облученных кристаллах p-Si / Т. А. Пагава // Физика и техника полупроводников – 2007. –

Т. 41 – № 6– 651–653с.

26. Пикус Г.Е. Основы теории полупроводниковых приборов / Г. Е. Пикус – Москва: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1965.– 448с.

27. Хамермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам / М. Хамермеш – Москва: Мир, 1966.– 588с.

28. Alkauskas A. Tutorial: Defects in semiconductors – Combining experiment and theory / A. Alkauskas, M. D. McCluskey, C. G. Van De Walle // J. Appl. Phys. – 2016. – Т. 119– 181101с.

29. Averkiev N.S. Relaxation attenuation of ultrasound by the Jahn-Teller centers in ZnSe:Cr in high magnetic fields / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, S. Zherlitsyn, S. Yasin, I. V. Zhevstovskikh, K. A. Baryshnikov, A. M. Monakhov, M. N. Sarychev, Y. V. Korostelin, A. I. Landman // Solid State Phenom. – 2015. – Т. 233–234– 125–128с.

30. Averkiev N.S. Ultrasonic exploration of vacancy centres with the Jahn–Teller effect: Application to the ZnSe crystal / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, K. A. Baryshnikov, G. V. Colibaba, I. V. Zhevstovskikh, V. Y. Mayakin, A. M. Monakhov, D. D. Nedeoglo, M. N. Sarychev, V. T. Surikov // Phys. Status Solidi Basic Res. – 2014. – Т. 251 – № 8– 1590–1595с.

31. Averkiev N.S. Ultrasonic investigation of the Jahn-Teller effect in GaAs semiconductors doped by transition metals / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, K. A. Baryshnikov, I. V. Zhevstovskikh, V. Y. Mayakin, A. M. Monakhov, M. N. Sarychev, V. E. Sedov, V. T. Surikov // J. Appl. Phys. – 2014. – Т. 116 – № 10– 103708с.

32. Averkiev N.S. Giant spin relaxation anisotropy in zinc-blende heterostructures / N. S. Averkiev, L. E. Golub // Phys. Rev. B – 1999. – Т. 60 – № 23– 15582–15584с.

33. Baryshnikov K.A. Resonant optical alignment and orientation of Mn^{2+} spins in

CdMnTe crystals / K. A. Baryshnikov, L. Langer, I. A. Akimov, V. L. Korenev, Y. G. Kusrayev, N. S. Averkiev, D. R. Yakovlev, M. Bayer // *Phys. Rev. B* – 2015. – T. 92– 205202c.

34. Bersuker I.B. Inversion Splitting of Levels in Free Complexes of Transition Metals / I. B. Bersuker // *Sov. Phys. - JETP* – 1963. – T. 16 – № 4– 933–938c.

35. Bersuker I.B. Spin-inversion Levels in a Magnetic Field and the EPR Spectrum of Octahedral Cu^{2+} Ion Complexes / I. B. Bersuker // *Sov. Phys. - JETP* – 1963. – T. 17 – № 4– 836–841c.

36. Bersuker I.B. Strong Resonance Absorption of Ultrasound in Octahedral Transition-metal complexes Involving Inversion Splitting / I. B. Bersuker // *Sov. Phys. - JETP* – 1963. – T. 17 – № 5– 1060–1064c.

37. Bersuker I.B. The Jahn-Teller effect / I. B. Bersuker – Cambridge: Cambridge University Press, 2006.– 632c.

38. Bevilaqua G. Jahn-Teller effect in the emission and absorption spectra of ZnS:Cr^{2+} and ZnSe:Cr^{2+} / G. Bevilaqua, L. Martinelli, E. E. Vogel, O. Mualin // *Phys. Rev. B* – 2004. – T. 70– 75206c.

39. Feynman R.P. Forces in molecules / R. P. Feynman // *Phys. Rev.* – 1939. – T. 56– 340–343c.

40. Gudkov V. Low temperature ultrasonic investigation of ZnSe crystals doped with Ni / V. Gudkov, A. Lonchakov, V. Sokolov, I. Zhevstovskikh, N. Gruzdev // *Phys. Status Solidi Basic Res.* – 2005. – T. 242 – № 3– 30–32c.

41. Gudkov V.V. Ultrasonic investigation of ZnSe:V^{2+} and ZnSe:Mn^{2+} : Lattice softening and low-temperature relaxation in crystals with orbitally degenerate states / V. V. Gudkov, A. T. Lonchakov, V. I. Sokolov, I. V. Zhevstovskikh, V. T. Surikov // *Phys. Rev. B* – 2008. – T. 77– 155210c.

42. Gudkov V.V. Ultrasonic investigations of the Jahn–Teller effect in a ZnSe:Fe^{2+} crystal / V. V. Gudkov, A. T. Lonchakov, I. V. Zhevstovskikh, V. I. Sokolov, V. T.

Surikov // *Low Temp. Phys.* – 2009. – Т. 35 – № 1– 76–78с.

43. Gudkov V.V. Magnetoacoustic investigation of the Jahn-Teller effect in chromium doped ZnSe crystal / V. V. Gudkov, I. B. Bersuker, S. Yasin, S. Zherlitsyn, I. V. Zhevstovskikh, V. Y. Mayakin, M. N. Sarychev, A. A. Suvorov // *Solid State Phenom.* – 2012. – Т. 190– 707с.

44. Gudkov V.V. Ultrasonic evaluation of the Jahn-Teller effect parameters. Application to ZnSe:Cr²⁺ / V. V. Gudkov, I. B. Bersuker, I. V. Zhevstovskikh, Y. V Korostelin, A. I. Landman // *J. Phys. Condens. Matter* – 2011. – Т. 23– 115401с.

45. Gudkov V.V. Ultrasonic Consequences of the Jahn-Teller Effect / под ред. H. Koppel, D.R. Yarkony, H. Barentzen. Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer, 2009. – 743–766с.

46. Gyorgy E.M. Influence of JahnTeller Ions on the Acoustic and Magnetic Properties of YIG / E. M. Gyorgy, R. C. LeCraw, M. D. Sturge // *J. Appl. Phys.* – 1966. – Т. 37– 1303–1309с.

47. Gyorgy E.M. Observation of Jahn-Teller tunneling by acoustic loss / E. M. Gyorgy, M. D. Sturge, D. B. Fraser, R. C. LeCraw // *Phys. Rev. Lett.* – 1965. – Т. 15 – № 1– 19–22с.

48. Ham F.S. Dynamical Jahn-Teller Effect in Paramagnetic Resonance Spectra: Orbital Reduction Factors and Partial Quenching of Spin-Orbit Interaction / F. S. Ham // *Phys. Rev. A* – 1965. – Т. 138 – № 6– 1727–1740с.

49. Jahn H.A. Stability of degenerate electronic states in polyatomic molecules II. Spin degeneracy / H. A. Jahn // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1938. – Т. 164– 117–131с.

50. Jahn H.A. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy / H. A. Jahn, E. Teller // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1937. – Т. 161 – № 905– 220–235с.

51. Klokishner S.I. Jahn-Teller vibronic coupling in II-VI compounds with Cr²⁺ ion / S. I. Klokishner, B. S. Tsukerblat, O. S. Reu, A. V Palii, S. M. Ostrovsky //

Chem. Phys. – 2005. – T. 316– 83–92c.

52. Nygren B. Direct observation of the Jahn-Teller splitting in ZnSe:Cr²⁺ / B. Nygren, J. T. Vallin, G. A. Slack // Solid State Commun. – 1972. – T. 11– 35–38c.

53. Opik U. Studies of the Jahn-Teller Effect. I. A Survey of the Static Problem / U. Opik, M. H. L. Pryce // Proc. R. Soc. A – 1957. – T. 238 – № 1215– 425–447c.

54. Pirc R. Kinetics of the alignment of O₂⁻ centers in stressed alkali halide crystals / R. Pirc, B. Zeks, P. Gosar // J. Phys. Cem. Solids – 1966. – T. 27– 1219–1226c.

55. Sturge M.D. The Jahn-Teller effect in solids / под ред. F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich. New York, London: Academic Press, 1967. – 92–211c.

56. Sturge M.D. Acoustic Behavior of the Jahn-Teller Ion Ni³⁺ in Al₂O₃ / M. D. Sturge, J. T. Krause, E. M. Gyorgy, R. C. LeCraw, F. R. Merritt // Phys. Rev. – 1967. – T. 155 – № 2– 218–224c.

57. Sussmann J.A. Quantum mechanical theory of barrier crossing by ions in solids / J. A. Sussmann // J. Phys. Cem. Solids – 1967. – T. 28– 1643–1648c.

58. Tokumoto H. Ultrasonic study of dynamic behavior of Jahn-Teller distorted Cr²⁺ centers in GaAs / H. Tokumoto, T. Ishiguro // J. Phys. Soc. Japan – 1979. – T. 46 – № 1– 84–91c.

59. Vallin J.T. Infrared Absorption in Some II-VI Compounds Doped with Cr / J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts, A. E. Hughes // Phys. Rev. B – 1970. – T. 2 – № 11– 4313c.

60. Vallin J.T. EPR of Cr²⁺ in II-VI lattices / J. T. Vallin, G. D. Watkins // Phys. Rev. B – 1974. – T. 9 – № 5– 2051c.

61. Zhevstovskikh I.V. Magnetic Field Induced Relaxation Attenuation of Ultrasound by Jahn-Teller Centers: Application to ZnSe:Cr²⁺ / I. V. Zhevstovskikh, V. Gudkov, M. N. Sarychev, S. Zherlitsyn, S. Yasin, B. Bersuker, N. S. Averkiev, K. A. Baryshnikov, A. M. Monakhov, Y. V. Korostelin // Appl. Magn. Reson. –

2016. – T. 47 – № 7– 685–692c.

62. Zhevstovskikh I.V. Numerical adiabatic potentials of orthorhombic Jahn-Teller effects retrieved from ultrasound attenuation experiments. Application to the SrF₂:Cr crystal / I. V. Zhevstovskikh, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, N. S. Averkiev, M. N. Sarychev, S. Zherlitsyn, S. Yasin, G. S. Shakurov, V. A. Ulanov, V. T. Surikov // J. Appl. Phys. – 2016. – T. 119– 225108c.

Приложение А: Неприводимые представления собственных колебаний тетраэдрической молекулы

Рассмотрим молекулу типа CH_4 с тетраэдрической конфигурацией ядер, изображенной на рисунке А.1 и имеющей симметрию T_d . Для классификации допустимых типов собственных колебаний такой молекулы необходимо построить полное колебательное представление в группе T_d для данной молекулы, осуществляемое одновременно всеми колебательными степенями свободы, а затем разложить это представление на неприводимые представления той же группы симметрии.

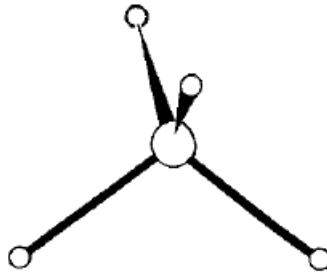


Рисунок А.1: Конфигурация ядер молекулы, имеющей симметрию T_d .

По неприводимым представлениям группы T_d преобразуются нормальные координаты колебаний молекулы. Однако, так как характеры представлений инвариантны относительно линейного преобразования базисных функций, то в качестве функций базиса представления можно воспользоваться произвольными компонентами u_i векторов смещения ядер от соответствующего положения равновесия. Тогда, зная характер полного колебательного представления и характеры неприводимых представлений группы T_d , можно вычислить количество различных неприводимых представлений, содержащихся в полном представлении, по известной формуле

$$a^{(\Gamma)} = \frac{1}{\tilde{g}} \sum_G \chi(G) \chi^{(\Gamma)}(G)^*, \quad (\text{A.1})$$

где $a^{(\Gamma)}$ – количество раз, которое неприводимое представление Γ входит в разложение полного колебательного представления, $\tilde{g} = 24$ – число элементов группы T_d , $\chi(G)$ – характер преобразования симметрии G в полном колебательном представлении, $\chi^{(\Gamma)}(G)$ – характер преобразования симметрии G в неприводимом представлении Γ группы T_d , а суммирование ведется по всем операциям симметрии группы G .

При вычислении характера элемента G точечной группы достаточно рассмотреть смещения только тех ядер, которые остаются на месте при преобразовании G (они преобразуются только друг через друга, а смещения ядер, изменяющих свое положение под действием G , очевидно, преобразуются по представлению, чья матрица не имеет диагональных компонент, и поэтому их характер равен нулю). Очевидно, что характер единичного преобразования $\chi(E) = 3N - 6$, то есть всегда равен полному количеству колебательных степеней свободы молекулы (N – число ядер молекулы). Операция поворота $C(\varphi)$ вокруг некоторой оси (пусть z) на угол φ приводит к следующим преобразованиям компонент вектора смещения ядра, находящегося на оси симметрии

$$\begin{aligned} u'_x &= u_x \cos \varphi + u_y \sin \varphi, \\ u'_y &= -u_x \sin \varphi + u_y \cos \varphi, \\ u'_z &= u_z. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Тогда характер $\chi = 1 + 2 \cos \varphi$. Если на оси находится N_C ядер, то характер $C(\varphi)$ в полном колебательном представлении за вычетом степеней свободы, связанных со смещением молекулы как целого и вращения молекулы, будет равен $\chi(C(\varphi)) = (N_C - 2)(1 + 2 \cos \varphi)$. Зеркально-поворотное преобразование $S(\varphi)$ (поворот вокруг оси z и отражение

относительно плоскости xy) описывается уравнениями, аналогичными уравнениям (A.2), кроме последнего, которое заменяется на $u'_z = -u_z$. Тогда характер такого преобразования будет иметь вид $\chi(S(\varphi)) = N_S(-1 + 2 \cos \varphi)$, где N_S – число не затрагиваемых преобразованием $S(\varphi)$ ядер, которое может принимать только два значения: либо $N_S = 0$, либо $N_S = 1$. Из N_S не вычитается двойка, так как вращения молекулы как целого описываются аксиальным вектором, который не изменяется при операции инверсии, а смещения центра масс молекулы описываются полярным вектором, который изменяет свой знак при операции инверсии. Поэтому характеры этих смещений взаимно сокращаются для операций, включающих в себя элемент инверсии (то есть инверсия I , отражение σ и зеркально-поворотное преобразование $S(\varphi) = C(\varphi)\sigma_h = C(\varphi)C_2I = C(\varphi + \pi)I$). Из аналогичных рассуждений получаем характеры для отражения $\chi(\sigma = S(0)) = N_\sigma$ и для инверсии $\chi(I = S(\pi)) = -3N_I$.

Группа T_d состоит из следующих элементов: E , $8C_3$, $3C_2$, $6\sigma_d$, $6S_4$. В таблице A.1 приведены их характеры в известных неприводимых представлениях группы T_d , а в таблице A.2 приведены их же характеры, рассчитанные в полном колебательном представлении молекулы с $N = 5$ ядрами, изображенной на рисунке A.1.

Тогда пользуясь выражением (A.1) и результатами из таблицы A.1 и таблицы A.2, можно вычислить количество неприводимых представлений каждого типа, содержащееся в полном колебательном представлении

$$\begin{aligned}
 \alpha^{(A_1)} &= \frac{1}{24}(1 \cdot 9 \cdot 1 + 8 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 3 \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot 1) = 1, \\
 \alpha^{(A_2)} &= \frac{1}{24}(1 \cdot 9 \cdot 1 + 8 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 3 \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot (-1)) = 0, \\
 \alpha^{(E)} &= \frac{1}{24}(1 \cdot 9 \cdot 2 + 8 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot 2 + 6 \cdot 3 \cdot 0 + 6 \cdot (-1) \cdot 0) = 1, \\
 \alpha^{(T_1)} &= \frac{1}{24}(1 \cdot 9 \cdot 3 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot 3 \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot 1) = 0, \\
 \alpha^{(T_2)} &= \frac{1}{24}(1 \cdot 9 \cdot 3 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot 3 \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot (-1)) = 2.
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

Таким образом, представление нормальных колебаний молекулы типа CH_4 раскладывается в следующую сумму неприводимых представлений: $A_1 + E + 2T_2$.

T_d	E	C_3	C_2	σ_d	S_4
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	-1	1
T_2	3	0	-1	1	-1

Таблица А.1: Характеры элементов группы T_d для ее неприводимых представлений.

T_d	E	C_3	C_2	σ_d	S_4
χ	9	0	1	3	-1

Таблица А.2: Характеры элементов группы T_d для полного колебательного представления тетраэдрической молекулы с $N = 5$ ядрами ($N_{C_3} = 2$, $N_{C_2} = 1$, $N_\sigma = 3$, $N_S = 1$).

В случае тетраэдрического комплекса в кубическом кристалле, образованного вакансией на месте узла решетки, количество колебательных степеней свободы станет меньше, так как теперь комплекс будет состоять из $N = 4$ ядер (конфигурация ядер соответствует четырем ядрам в четырех узлах тетраэдра, как на рисунке А.1, но при отсутствующем пятом ядре в его центре). Тогда по-прежнему симметрия молекулы определяется точечной группой T_d , но характеры ее элементов в полном колебательном представлении будут другие, так как изменятся N_C , N_S и N_σ . Рассчитанные

для комплекса вакансии и четырех атомов окружения характеры представлены в таблице А.3.

T_d	E	C_3	C_2	σ_d	S_4
χ	6	0	2	2	0

Таблица А.3: Характеры элементов группы T_d для полного колебательного представления тетраэдрической молекулы с $N = 4$ ядрами ($N_{C_3} = 1$, $N_{C_2} = 0$, $N_\sigma = 2$, $N_S = 0$).

Тогда

$$\begin{aligned}
 a^{(A_1)} &= \frac{1}{24}(1 \cdot 6 \cdot 1 + 8 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot 1) = 1, \\
 a^{(A_2)} &= \frac{1}{24}(1 \cdot 6 \cdot 1 + 8 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot (-1)) = 0, \\
 a^{(E)} &= \frac{1}{24}(1 \cdot 6 \cdot 2 + 8 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot 2 + 6 \cdot 2 \cdot 0 + 6 \cdot 0 \cdot 0) = 1, \\
 a^{(T_1)} &= \frac{1}{24}(1 \cdot 6 \cdot 3 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot 1) = 0, \\
 a^{(T_2)} &= \frac{1}{24}(1 \cdot 6 \cdot 3 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot (-1)) = 1,
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

и представление нормальных колебаний комплекса вакансии и четырех атомов окружения раскладывается в следующую сумму неприводимых представлений: $A_1 + E + T_2$.

**Приложение Б: Вычисление экстремальных точек
адиабатического потенциала для $T \otimes (e + t_2)$ -задачи и
определение их устойчивости**

Для вычисления экстремальных точек $T \otimes (e + t_2)$ -задачи рассмотрим уравнение (1.39) и возьмем производную по смещениям ядер Q , тогда получим равенство

$$\frac{\partial}{\partial Q} (\hat{H} \mathbf{a}) = \frac{\partial}{\partial Q} (E \mathbf{a}). \quad (\text{Б.1})$$

Домножим слева обе части уравнения (Б.1) на транспонированный вектор \mathbf{a}^T и учтем нормировку $\mathbf{a}^T \mathbf{a} = 1$, тогда получим

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^T \frac{\partial \hat{H}}{\partial Q} \mathbf{a} + \mathbf{a}^T \hat{H} \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q} &= \mathbf{a}^T \frac{\partial E}{\partial Q} \mathbf{a} + \mathbf{a}^T E \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \mathbf{a}^T \frac{\partial \hat{H}}{\partial Q} \mathbf{a} - \frac{\partial E}{\partial Q} &= -(\mathbf{a}^T \hat{H} - \mathbf{a}^T E) \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q} = 0. \end{aligned} \quad (\text{Б.2})$$

Последнее равенство выполняется в силу выполнения уравнения Шредингера $\mathbf{a}^T \hat{H} = \mathbf{a}^T E$. Принимая во внимание разложение $\hat{H} = (V + W)$, где V – упругая энергия ядер, имеющая диагональный вид в базисе волновых функций \mathbf{a} , а W – оператор вибронного взаимодействия, определенный в выражении (1.38), и подставляя это разложение в последнее равенство выражения (Б.2), получим

$$\mathbf{a}^T \frac{\partial W}{\partial Q} \mathbf{a} + \frac{\partial V}{\partial Q} - \frac{\partial E}{\partial Q} = 0. \quad (\text{Б.3})$$

Тогда необходимое условие на экстремальные точки адиабатического потенциала (АП) $T \otimes (e + t_2)$ -задачи $\partial E / \partial Q = 0$ равносильно искомому выражению (1.41)

$$\mathbf{a}^T \frac{\partial W}{\partial Q} \mathbf{a} + \frac{\partial V}{\partial Q} = 0. \quad (\text{Б.4})$$

Выразим экстремальные точки АП через некоторые комбинации компонент вектора $\mathbf{a} = [a_1, a_2, a_3]^T$ с помощью выражения (Б.4)

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^T \frac{\partial W}{\partial Q_2} \mathbf{a} + \frac{\partial V}{\partial Q_2} = 0 &\Leftrightarrow \mathbf{a}^T \begin{bmatrix} F_e/2 & 0 & 0 \\ 0 & F_e/2 & 0 \\ 0 & 0 & -F_e \end{bmatrix} \mathbf{a} + K_e Q_2 = 0 \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \frac{F_e}{2} (a_1^2 + a_2^2 - 2a_3^2) + K_e Q_2 = 0 \Leftrightarrow Q_2 = \frac{F_e}{2K_e} (2a_3^2 - a_1^2 - a_2^2). \end{aligned} \quad (\text{Б.5})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^T \frac{\partial W}{\partial Q_3} \mathbf{a} + \frac{\partial V}{\partial Q_3} = 0 &\Leftrightarrow \mathbf{a}^T \begin{bmatrix} -\sqrt{3}F_e/2 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}F_e/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \mathbf{a} + K_e Q_3 = 0 \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow -\frac{\sqrt{3}F_e}{2} (a_1^2 - a_2^2) + K_e Q_3 = 0 \Leftrightarrow Q_3 = \frac{F_e}{2K_e} \sqrt{3} (a_1^2 - a_2^2). \end{aligned} \quad (\text{Б.6})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^T \frac{\partial W}{\partial Q_4} \mathbf{a} + \frac{\partial V}{\partial Q_4} = 0 &\Leftrightarrow \mathbf{a}^T \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & F_t \\ 0 & F_t & 0 \end{bmatrix} \mathbf{a} + K_t Q_4 = 0 \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow 2F_t a_2 a_3 + K_t Q_4 = 0 \Leftrightarrow Q_4 = -\frac{2F_t}{K_t} a_2 a_3. \end{aligned} \quad (\text{Б.7})$$

Аналогично

$$Q_5 = -\frac{2F_t}{K_t} a_1 a_3, \quad Q_6 = -\frac{2F_t}{K_t} a_1 a_2 \quad (\text{Б.8})$$

Заметим, что здесь для простоты вектор \mathbf{a} берется вещественным. Рассмотрение комплексного \mathbf{a} даст тот же окончательный результат (при этом вместо транспонированного \mathbf{a}^T нужно брать эрмитово сопряженный вектор \mathbf{a}^\dagger , что изменит выражения (Б.5) – (Б.8)), но лишь загромоздит вычисления.

Теперь воспользуемся выражением (1.42), чтобы найти a_1, a_2, a_3 .
Получим следующую систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{F_e^2}{2K_e}(a_2^2 + a_3^2 - 2a_1^2)a_1 - \frac{2F_t^2}{K_t}a_1a_2^2 - \frac{2F_t^2}{K_t}a_1a_3^2 = \varepsilon'a_1 \\ \frac{F_e^2}{2K_e}(a_1^2 + a_3^2 - 2a_2^2)a_2 - \frac{2F_t^2}{K_t}a_2a_1^2 - \frac{2F_t^2}{K_t}a_2a_3^2 = \varepsilon'a_2 \\ \frac{F_e^2}{2K_e}(a_1^2 + a_2^2 - 2a_3^2)a_3 - \frac{2F_t^2}{K_t}a_3a_1^2 - \frac{2F_t^2}{K_t}a_3a_2^2 = \varepsilon'a_3 \\ a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1. \end{cases} \quad (\text{Б.9})$$

Введем обозначения $\alpha = -F_e^2/2K_e$, $\beta = 2F_t^2/K_t$. Тогда равносильными преобразованиями из системы уравнений (Б.9) получим систему

$$\begin{cases} 2\alpha a_1^3 - (\alpha + \beta)a_1a_2^2 - (\alpha + \beta)a_1a_3^2 = \varepsilon'a_1 \\ 2\alpha a_2^3 - (\alpha + \beta)a_2a_1^2 - (\alpha + \beta)a_2a_3^2 = \varepsilon'a_2 \\ 2\alpha a_3^3 - (\alpha + \beta)a_3a_2^2 - (\alpha + \beta)a_3a_1^2 = \varepsilon'a_3 \\ a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1. \end{cases} \quad (\text{Б.10})$$

Пусть $a_1, a_2, a_3 \neq 0$, тогда сократим каждое равенство на a_1, a_2, a_3 соответственно, и получим

$$\begin{cases} 2\alpha a_1^2 - (\alpha + \beta)a_1a_2 - (\alpha + \beta)a_1a_3 = \varepsilon' \\ 2\alpha a_2^2 - (\alpha + \beta)a_2a_1 - (\alpha + \beta)a_2a_3 = \varepsilon' \\ 2\alpha a_3^2 - (\alpha + \beta)a_3a_2 - (\alpha + \beta)a_3a_1 = \varepsilon' \\ a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1. \end{cases} \quad (\text{Б.11})$$

Сложив первые три уравнения и воспользовавшись последним равенством, получим

$$3\varepsilon' = 2\alpha - 2(\alpha + \beta) \Leftrightarrow \varepsilon' = -\frac{2\beta}{3} \quad (\text{Б.12})$$

Выразим первые два равенства системы уравнений (Б.11), воспользовавшись нормировкой вектора \mathbf{a} и выражением (Б.12), получим систему из двух уравнений

$$\begin{cases} 2\alpha a_1^2 - (\alpha + \beta)a_2^2 - (\alpha + \beta)(1 - a_1^2 - a_2^2) = -\frac{2\beta}{3} \\ 2\alpha a_2^2 - (\alpha + \beta)a_1^2 - (\alpha + \beta)(1 - a_1^2 - a_2^2) = -\frac{2\beta}{3} \end{cases} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} (3\alpha + \beta)a_1^2 = \alpha + \frac{\beta}{3} \\ (3\alpha + \beta)a_2^2 = \alpha + \frac{\beta}{3} \end{cases} \quad (\text{Б.13})$$

Откуда следует, что $a_1^2 = a_2^2 = a_3^2 = 1/3$. Тогда существуют четыре независимые точки минимумов (соответствующие тригональным точкам из таблицы 1.2), которым соответствуют следующие комбинации волновых функций $\mathbf{a}^{(t1)} = \frac{1}{\sqrt{3}}[1,1,1]^T$, $\mathbf{a}^{(t2)} = \frac{1}{\sqrt{3}}[1,1,-1]^T$, $\mathbf{a}^{(t3)} = \frac{1}{\sqrt{3}}[1,-1,1]^T$, $\mathbf{a}^{(t4)} = \frac{1}{\sqrt{3}}[-1,1,1]^T$. Энергия данных точек одинакова и дается выражением $E = \varepsilon' + V(Q_{min})$, поэтому

$$E = \frac{K_t}{2} \frac{4F_t^2}{K_t^2} \left(\frac{1}{9} + \frac{1}{9} + \frac{1}{9} \right) + \varepsilon' = -\frac{2F_t^2}{3K_t} = -E_{JT}^t. \quad (\text{Б.14})$$

Найдем теперь решения, соответствующие случаю $a_1, a_2 \neq 0, a_3 = 0$. Тогда система уравнений (Б.10) будет иметь вид

$$\begin{cases} a_1^2 + a_2^2 = 1 \\ 2\alpha a_1^2 - (\alpha + \beta)a_2^2 = \varepsilon' \\ 2\alpha a_2^2 - (\alpha + \beta)a_1^2 = \varepsilon' \end{cases} \quad (\text{Б.15})$$

Отсюда имеем $\varepsilon' = (\alpha - \beta)/2$, $a_1^2 = a_2^2 = 1/2$, что дает две из шести возможных эквивалентных орторомбических точек из таблицы 1.2, которым соответствует энергия ян-теллеровской стабилизации $E_{JT}^o = \frac{F_e^2}{4K_e} + \frac{F_t^2}{2K_t}$.

Наконец, последний случай $a_2, a_3 = 0, a_1 \neq 0$ дает, очевидно, $a_1 = 1$ и $\varepsilon' = 2\alpha$, что соответствует одной из трех эквивалентных тетрагональных точек из таблицы 1.2 с энергией ян-теллеровской стабилизации $E_{JT}^e = \frac{F_e^2}{2K_e}$.

Для анализа устойчивости полученных точек равновесия адиабатического потенциала системы, необходимо рассмотреть малые отклонения от точки равновесия q . Тогда вблизи точки минимума будем иметь разложение

$$E(Q + q) - E(Q) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial Q_i \partial Q_j} q_i q_j, \quad (\text{Б.16})$$

где индексы i и j пробегают все колебательные степени свободы ядерной подсистемы. Здесь и далее для краткости принято правило Эйнштейна суммирования по повторяющимся индексам.

Для того, чтобы вычислить вторую производную от энергии, рассмотрим подробнее следствия выражения (Б.1)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial Q_i} (\hat{H} \mathbf{a}) &= \frac{\partial}{\partial Q_i} (E \mathbf{a}) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_i} - \frac{\partial E}{\partial Q_i} \right) \mathbf{a} &= -(\hat{H} - E) \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q_i}. \end{aligned} \quad (\text{Б.17})$$

Продифференцируем последнее уравнение еще раз, тогда получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial Q_i \partial Q_j} - \frac{\partial^2 E}{\partial Q_i \partial Q_j} \right) \mathbf{a} &= \\ = - \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_i} - \frac{\partial E}{\partial Q_i} \right) \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q_j} - \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_j} - \frac{\partial E}{\partial Q_j} \right) \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q_i} - (\hat{H} - E) \frac{\partial^2 \mathbf{a}}{\partial Q_i \partial Q_j} \end{aligned} \quad (\text{Б.18})$$

После домножения обеих частей уравнения (Б.18) слева на \mathbf{a}^T последнее слагаемое обратится в ноль в силу выполнения уравнения Шредингера для данной системы. Тогда, учитывая, что вибронное взаимодействие дано в линейном по смещениям ядер приближении и что мы интересуемся второй производной от энергии системы в точке экстремумов, получим

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_i \partial Q_j} = \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} + \mathbf{a}^T \frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_i} \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q_j} + \mathbf{a}^T \frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_j} \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q_i}. \quad (\text{Б.19})$$

Введем обозначение для собственных значений и собственных векторов матрицы W

$$W \mathbf{b}_\nu = \mu_\nu \mathbf{b}_\nu, \quad \nu = 1, \dots, n, \quad \mu_1 = \varepsilon'(Q), \quad \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}(Q). \quad (\text{Б.20})$$

Рассмотрим случай $\nu = 1$, продифференцируем уравнение для него и учтем, что $\mathbf{b}_\nu \mathbf{b}_\nu^T = \hat{I}$, где \hat{I} – единичная матрица, тогда

$$\left(\frac{\partial W}{\partial Q_i} - \frac{\partial \varepsilon'}{\partial Q_i} \right) \mathbf{a} = -(W - \varepsilon') \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q_i} = - \sum_\nu (W - \varepsilon') \mathbf{b}_\nu \mathbf{b}_\nu^T \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q_i}. \quad (\text{Б.21})$$

Домножим обе части этого уравнения слева на $\mathbf{b}_{\nu'}^T$, и получим

$$\mathbf{b}_{\nu'}^T \left(\frac{\partial W}{\partial Q_i} + \frac{\partial V}{\partial Q_i} - \frac{\partial E}{\partial Q_i} \right) \mathbf{a} = - \sum_\nu (\mathbf{b}_{\nu'}^T W \mathbf{b}_\nu - \varepsilon' \mathbf{b}_{\nu'}^T \mathbf{b}_\nu) \mathbf{b}_\nu^T \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q_i}. \quad (\text{Б.22})$$

Рассмотрим $\nu' \neq 1$, тогда из уравнения (Б.22) следует

$$\mathbf{b}_{\nu'}^T \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q_i} = - \frac{\mathbf{b}_{\nu'}^T \frac{\partial W}{\partial Q_i} \mathbf{a} + \mathbf{b}_{\nu'}^T \frac{\partial V}{\partial Q_i} \mathbf{a}}{\mu_{\nu'} - \varepsilon'} = - \frac{\mathbf{b}_{\nu'}^T \frac{\partial W}{\partial Q_i} \mathbf{a}}{\mu_{\nu'} - \varepsilon'}. \quad (\text{Б.23})$$

Перепишем выражение (Б.19) с учетом $\mathbf{b}_\nu \mathbf{b}_\nu^T = \hat{I}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial Q_i \partial Q_j} &= \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} + \sum_\nu \mathbf{a}^T \left(\frac{\partial W}{\partial Q_i} + \frac{\partial V}{\partial Q_i} \right) \mathbf{b}_\nu \mathbf{b}_\nu^T \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q_j} + \\ &+ \sum_\nu \mathbf{a}^T \left(\frac{\partial W}{\partial Q_j} + \frac{\partial V}{\partial Q_j} \right) \mathbf{b}_\nu \mathbf{b}_\nu^T \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q_i}. \end{aligned} \quad (\text{Б.24})$$

Члены суммы с $\nu = 1$ обнулятся в силу выполнения уравнения (Б.4). Аналогично выражению (Б.23) обнулятся коэффициенты при первых производных V . Тогда, воспользовавшись выражением (Б.23), получим

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_i \partial Q_j} = \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} - 2 \sum_{\nu \neq 1} \frac{\left(\mathbf{b}_\nu^T \frac{\partial W}{\partial Q_i} \mathbf{a} \right) \left(\mathbf{b}_\nu^T \frac{\partial W}{\partial Q_j} \mathbf{a} \right)}{\mu_\nu - \varepsilon'}. \quad (\text{Б.25})$$

Таким образом, подставив это выражение в выражение (Б.16), поправка второго порядка к энергии в точке экстремума в общем виде выразится следующим образом

$$U(q) = E(Q + q) - E(Q) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} q_i q_j - \sum_{\nu \neq 1} \frac{\left| \mathbf{b}_\nu^T \frac{\partial W}{\partial Q_i} q_i \mathbf{a} \right|^2}{\mu_\nu - \varepsilon'}. \quad (\text{Б.26})$$

Заметим, что

$$\frac{\partial W}{\partial Q_i} q_i = \begin{bmatrix} F_e \left(\frac{1}{2} q_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} q_3 \right) & F_t q_6 & F_t q_5 \\ F_t q_6 & F_e \left(\frac{1}{2} q_2 + \frac{\sqrt{3}}{2} q_3 \right) & F_t q_4 \\ F_t q_5 & F_t q_4 & -F_e q_2 \end{bmatrix} \quad (\text{Б.27})$$

Проверим с помощью выражения (Б.26) устойчивость всех точек экстремумов $T \otimes (e + t_2)$ -задачи. Рассмотрим тетрагональную точку экстремума $Q_2 = -F_e/2K_e$, $Q_3 = \sqrt{3}F_e/2K_e$, $Q_4 = Q_5 = Q_6 = 0$, в которой электронные волновые функции описываются вектором $\mathbf{a} = [1, 0, 0]^T$. В этой точке гамильтониан вибронного взаимодействия принимает вид

$$W^{(e)} = \begin{bmatrix} -\frac{F_e^2}{K_e} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{F_e^2}{2K_e} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{F_e^2}{2K_e} \end{bmatrix}. \quad (\text{Б.28})$$

Собственные вектора и значения матрицы из выражения (Б.28) выглядят следующим образом

$$\begin{aligned} \varepsilon' = \mu_1 &= -\frac{F_e^2}{K_e}, \quad \mathbf{a} = \mathbf{b}_1 = [1,0,0]^T; \\ \mu_2 &= \frac{F_e^2}{2K_e}, \quad \mathbf{b}_2 = [0,1,0]^T; \\ \mu_3 &= \frac{F_e^2}{2K_e}, \quad \mathbf{b}_3 = [0,0,1]^T. \end{aligned} \quad (\text{Б.29})$$

Тогда согласно выражению (Б.28) энергия малого отклонения от данной точки дается выражением

$$U^{(e)}(q) = \frac{K_e}{2}(q_2^2 + q_3^2) + \frac{K_t}{2}(q_4^2 + q_5^2 + q_6^2) - \frac{2F_t^2 K_e}{3F_e^2}(q_5^2 + q_6^2). \quad (\text{Б.30})$$

Таким образом, если выполняется условие

$$\frac{K_t}{2} - \frac{2F_t^2 K_e}{3F_e^2} > 0 \Leftrightarrow E_{\text{JT}}^{(e)} = \frac{F_e^2}{2K_e} > \frac{2F_t^2}{3K_t} = E_{\text{JT}}^{(t)}, \quad (\text{Б.31})$$

то данная точка является минимумом (причем абсолютным, так как сравниваются энергии ян-теллеровской стабилизации). Такое же условие применимо для других тетрагональных точек. В обратном случае $E_{\text{JT}}^{(e)} < E_{\text{JT}}^{(t)}$ точка становится седловой.

Рассмотрим тригональную экстремальную точку $Q_2 = Q_3 = 0$, $Q_4 = Q_5 = Q_6 = -2F_t/3K_t$, в которой электронные волновые функции смешаны согласно $\mathbf{a} = [1,1,1]^T/\sqrt{3}$. Вибронный гамильтониан в этой точке имеет вид

$$W^{(t)} = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{2F_t^2}{3K_t} & -\frac{2F_t^2}{3K_t} \\ -\frac{2F_t^2}{3K_t} & 0 & -\frac{2F_t^2}{3K_t} \\ \frac{2F_t^2}{3K_t} & -\frac{2F_t^2}{3K_t} & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{Б.32})$$

Собственные вектора и значения матрицы из выражения (Б.32) выглядят следующим образом

$$\begin{aligned} \varepsilon' = \mu_1 &= -\frac{4F_t^2}{3K_t}, \quad \mathbf{a} = \mathbf{b}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}[1,1,1]^T; \\ \mu_2 &= \frac{2F_t^2}{3K_t}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}[1,1,-2]^T; \\ \mu_3 &= \frac{2F_t^2}{3K_t}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}[1,-1,0]^T. \end{aligned} \quad (\text{Б.33})$$

Тогда энергия малого отклонения от данной точки имеет вид

$$\begin{aligned} U^{(t)}(q) &= \frac{K_e}{2} \left(1 - \frac{K_t}{F_t^2} \frac{F_e^2}{2K_e} \right) (q_2^2 + q_3^2) + \frac{7K_t}{18} (q_4^2 + q_5^2 + q_6^2) - \\ &- \frac{K_t F_e}{6F_t} (2q_2 q_6 - q_2 q_4 - q_2 q_5 + \sqrt{3} q_3 q_4 - \sqrt{3} q_3 q_5) + \\ &+ \frac{K_t}{9} (q_4 q_5 + q_4 q_6 + q_5 q_6). \end{aligned} \quad (\text{Б.34})$$

Введем обозначения

$$\bar{\alpha} = \frac{K_e}{2} \left(1 - \frac{K_t}{F_t^2} \frac{F_e^2}{2K_e} \right), \quad \bar{\beta} = \frac{K_t F_e}{6F_t}, \quad \bar{\gamma} = \frac{K_t}{18}. \quad (\text{Б.35})$$

Приведем методом Лагранжа квадратичную форму из выражения (Б.34) к каноническому виду. Для этого выберем новую систему координат следующим образом

$$\begin{aligned}
 x_1 &= q_2 + \frac{\bar{\beta}}{2\bar{\alpha}} q_4 + \frac{\bar{\beta}}{2\bar{\alpha}} q_5 - \frac{\bar{\beta}}{\bar{\alpha}} q_6, \\
 x_2 &= q_3 - \frac{\sqrt{3}\bar{\beta}}{2\bar{\alpha}} q_4 + \frac{\sqrt{3}\bar{\beta}}{2\bar{\alpha}} q_5, \\
 x_3 &= q_4 + \frac{\bar{\gamma} + \frac{\bar{\beta}^2}{2\bar{\alpha}}}{7\bar{\gamma} - \frac{\bar{\beta}^2}{\bar{\alpha}}} q_5 + \frac{\bar{\gamma} + \frac{\bar{\beta}^2}{2\bar{\alpha}}}{7\bar{\gamma} - \frac{\bar{\beta}^2}{\bar{\alpha}}} q_6, \\
 x_4 &= q_5 + \frac{\bar{\gamma} + \frac{\bar{\beta}^2}{2\bar{\alpha}}}{8\bar{\gamma} - \frac{\bar{\beta}^2}{2\bar{\alpha}}} q_6, \\
 x_5 &= q_6.
 \end{aligned} \tag{Б.36}$$

Тогда получим эквивалентное выражению (Б.34) равенство в новых канонических координатах

$$\begin{aligned}
 U^{(t)}(x) &= \bar{\alpha}(x_1^2 + x_2^2) + \left(7\bar{\gamma} - \frac{\bar{\beta}^2}{\bar{\alpha}}\right) x_3^2 + \\
 &+ \frac{\left(6\bar{\gamma} - \frac{3\bar{\beta}^2}{2\bar{\alpha}}\right) \left(8\bar{\gamma} - \frac{\bar{\beta}^2}{2\bar{\alpha}}\right)}{\left(7\bar{\gamma} - \frac{\bar{\beta}^2}{\bar{\alpha}}\right)} x_4^2 + 9\bar{\gamma} \frac{\left(6\bar{\gamma} - \frac{3\bar{\beta}^2}{2\bar{\alpha}}\right)}{\left(8\bar{\gamma} - \frac{\bar{\beta}^2}{2\bar{\alpha}}\right)} x_5^2.
 \end{aligned} \tag{Б.37}$$

Параметры $\bar{\beta}, \bar{\gamma} > 0$ по определению. Чтобы данный экстремум являлся точкой минимума необходимо взять $\bar{\alpha} > 0$. Достаточное условие для минимума записывается в следующем виде

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\alpha} > 0 \\ 7\bar{\gamma} - \frac{\bar{\beta}^2}{\bar{\alpha}} > 0 \\ \left(6\bar{\gamma} - \frac{3\bar{\beta}^2}{2\bar{\alpha}}\right) \left(8\bar{\gamma} - \frac{\bar{\beta}^2}{2\bar{\alpha}}\right) > 0 \end{array} \right. \Leftrightarrow 0 < \frac{\bar{\beta}^2}{\bar{\alpha}} < 4\bar{\gamma} \quad (\text{Б.38})$$

Последнее двойное неравенство удовлетворяется при условии

$$E_{\text{JT}}^{(t)} = \frac{2F_t^2}{3K_t} > \frac{F_e^2}{2K_e} = E_{\text{JT}}^{(e)}. \quad (\text{Б.39})$$

Таким образом, условие устойчивости тригонального экстремума, приведенное в выражении (Б.39), прямо противоположно условию устойчивости тетрагонального минимума из выражения (Б.31) и имеет явный вид $E_{\text{JT}}^{(t)} > E_{\text{JT}}^{(e)}$ для всех остальных эквивалентных тригональных экстремумов.

Докажем, что орторомбические точки в рассматриваемом приближении для линейного по смещению ядер вибронного гамильтониана всегда седловые, а значит – неустойчивые. Для этого рассмотрим точку $Q_2 = -F_e/2K_e$, $Q_3 = Q_4 = Q_5 = 0$, $Q_6 = -F_t/K_t$ и соответствующую ей комбинацию волновых функций электронов $\mathbf{a} = [1, 1, 0]^T / \sqrt{2}$. Вибронный гамильтониан в данной точке имеет вид

$$W^{(o)} = \begin{bmatrix} -\frac{F_e^2}{4K_e} & -\frac{F_t^2}{K_t} & 0 \\ -\frac{F_t^2}{K_t} & -\frac{F_e^2}{4K_e} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{F_e^2}{2K_e} \end{bmatrix}, \quad (\text{Б.40})$$

чьи собственные значения и вектора даются выражением

$$\begin{aligned}
\varepsilon' = \mu_1 &= -\frac{F_e^2}{4K_e} - \frac{F_t^2}{K_t}, \quad \mathbf{a} = \mathbf{b}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}[1, 1, 0]^T; \\
\mu_2 &= -\frac{F_e^2}{4K_e} + \frac{F_t^2}{K_t}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[1, -1, 0]^T; \\
\mu_3 &= \frac{F_e^2}{2K_e}, \quad \mathbf{b}_3 = [0, 0, 1]^T.
\end{aligned} \tag{Б.41}$$

Тогда, введя обозначение $s = E_{\text{JT}}^{(e)} / E_{\text{JT}}^{(t)}$, получим

$$\begin{aligned}
U^{(o)}(q) &= \frac{K_e}{2} q_2^2 + \frac{K_e}{2} (1-s) q_3^2 + \\
&+ \frac{K_t}{2} \left(\frac{s}{1+s} q_4^2 + \frac{s}{1+s} q_5^2 + q_6^2 - \frac{2}{1+s} q_4 q_5 \right).
\end{aligned} \tag{Б.42}$$

С помощью метода Лагранжа последнее слагаемое в выражении (Б.42) приводится к каноническому виду, тогда

$$\begin{aligned}
U^{(o)}(q) &= \frac{K_e}{2} q_2^2 + \frac{K_e}{2} (1-s) q_3^2 + \\
&+ \frac{K_t}{2(1+s)} \left(s \tilde{q}_4^2 + \left(s - \frac{1}{s} \right) q_5^2 + (1+s) q_6^2 \right),
\end{aligned} \tag{Б.43}$$

где $\tilde{q}_4 = q_4 - q_5/s$.

Из выражения (Б.43) видно, что каким бы ни был положительный параметр s ($s > 1$ или $s < 1$) орторомбическая точка экстремума всегда будет неустойчивой (по отношению к смещениям по координате q_3 или q_5 соответственно) и седловой. Что и требовалось доказать.