

---

## Anhang B

# Jahn-Teller-Verzerrung in tetraedrischer Symmetrie

Die Symmetrieeigenschaften des freien Atoms beschreibt die reine Drehgruppe  $SU(2)$ . Für die irreduziblen Darstellungen von  $SU(2)$  bilden die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^m$  eine Basis. Da  $SU(2)$  sämtliche Drehoperationen enthält, bilden die  $Y_l^m$  ebenfalls eine Basis für jede endliche Drehgruppe einschließlich der Punktsymmetrie (Parität). Die Zinkblendestruktur eines Kristalls entspricht der  $T_d$  Gruppe; die Charaktere ihrer Drehoperationen ( $E, C_3, C_2$ ) in  $Y_l^m$  Basis berechnen sich aus der Eigenschaft der  $Y_l^m$ , dass für sie bei Drehung um  $-\alpha$  gilt

$$P_\alpha Y_l^m(\theta, \phi) = Y_l^m(\theta, \phi - \alpha) = e^{-im\alpha} Y_l^m(\theta, \phi)$$

und der Spurbildung der Matrix zur jeweiligen Drehoperation

$$\chi^{(l)}(\alpha) = \sum_{-l}^l e^{il\alpha}$$

Die beiden übrigen Symmetrieklassen,  $S_4, \sigma_d$ , gehen aus einer Drehung ( $C_4$  beziehungsweise  $E$ ) und einer Spiegelung senkrecht zur Drehachse hervor, zwei Operationen, die kommutativ sind. Damit behalten die Charaktere der irreduziblen Darstellungen positiver Parität das Vorzeichen der jeweiligen Drehoperation ( $C_4$  beziehungsweise  $E$ ), wohingegen die der irreduziblen Darstellungen mit negativer Parität das Vorzeichen der Drehoperation ändern. Für die  $Y_l^m$  mit den Paritäten  $(-)^l$  ergeben sich somit die Charaktere der Symmetrieklassen unter ihren Darstellungen  $D_l$  (für die Elektronenzustände  $s, p, d$ ), wie in Tab.B.1 aufgelistet. Unter  $T_d$  Symmetrie sind die Darstellungen  $D_0, D_1, D_2$  reduzierbar. Ihre Dimensionalität zeigt ihren Entartungsgrad an. Sie ist gleich dem Charakter der identischen Symmetrieoperation  $E$ .

Zustand	Darstellung	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$s$	$D_0$	1	1	1	1	1
$p$	$D_1$	3	0	-1	-1	1
$d$	$D_2$	5	-1	1	1	-1

Tabelle B.1: Teil der Charakterentafel für die Darstellungen der Zustände  $l = 0, 1, 2$  in der  $SU(2)$  Drehgruppe unter speziellen Symmetrioperationen

Nach dem gruppentheoretischen Zerlegungstheorem setzt sich eine reduzible Darstellung eindeutig aus denjenigen irreduziblen Darstellungen zusammen, bei der für *jede* Symmetrioperation die Summe der Charaktere gleich dem Charakter der reduziblen Darstellung ist. Aus der Charakterentafel der  $T_d$

Darstellung	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$A_1$	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

Tabelle B.2: Charakterentafel der  $T_d$  Symmetriegruppe

Gruppe (Tab.B.2) folgt, dass die  $D_0$  Darstellung der vollständig symmetrischen irreduziblen Darstellung  $A_1$  entspricht; dass  $D_1$  der dreidimensionalen irreduziblen Darstellung  $T_2$  entspricht; dass  $D_2$  sich in die dreidimensionale irreduzible Darstellung  $T_1$  und die zweidimensionale irreduzible Darstellung  $E$  aufspaltet. In einer kristallinen Zinkblendestruktur setzen sich somit die atomaren Orbitale  $l = 0, 1, 2$  aus den Darstellungen  $a_1$ ,  $t_2$ ,  $t_1$  und  $e$  zusammen.

In einem Kristall mit  $sp^3$ -hybridisierenden Orbitalen zwischen den Gitteratomen gibt es außerhalb des total-symmetrischen Kernelektronenbereichs nur s- und p-Orbitale, das heißt nur die Kugelflächenfunktionen  $Y_0^m$  und  $Y_1^m$  als Basis der Symmetriegruppe. Im ungestörten Gitter besetzen die Atome die Orbitale  $a_1$  und  $t_2$  vollständig und nehmen so den energetisch niedrigsten Zustand an (Abb.B.1 links). Eine Erniedrigung der Kristallsymmetrie in der Atomumgebung hebt die Entartungen der irreduziblen Zustände teilweise auf. In  $C_{3v}$  Symmetrie verbleiben als Symmetrioperationen  $E$ ,  $C_3$  und  $\sigma_v$  (Abb.B.3), das der Spiegelung  $\sigma_d$  unter  $T_d$  Symmetrie entspricht. Nun

Darstellung	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
$E$	2	-1	0

Tabelle B.3: Charakterentafel der  $C_{3v}$  Symmetriegruppe

zeigt die Zerlegung der irreduziblen Darstellung durch erneuten Summenvergleich, dass das totalsymmetrische  $s$ -Orbital weiterhin als nichtentartetes (eindimensionales)  $a_1$  Orbital erhalten bleibt, dass sich jedoch das  $t_2$  Orbital in ein nichtentartetes  $a_1$  Orbital und ein zweifach entartetes  $e$  Orbital aufspaltet. Energetisch liegt das  $e$  Niveau tiefer als  $t_2$ ,  $a_1$  höher (Abb.B.1). Bei Vollbesetzung der Orbitale ist die Gesamtenergie in beiden Symmetrien gleich. Ist das  $t_2$  Orbital unvollständig besetzt, gewinnt das System Ener-

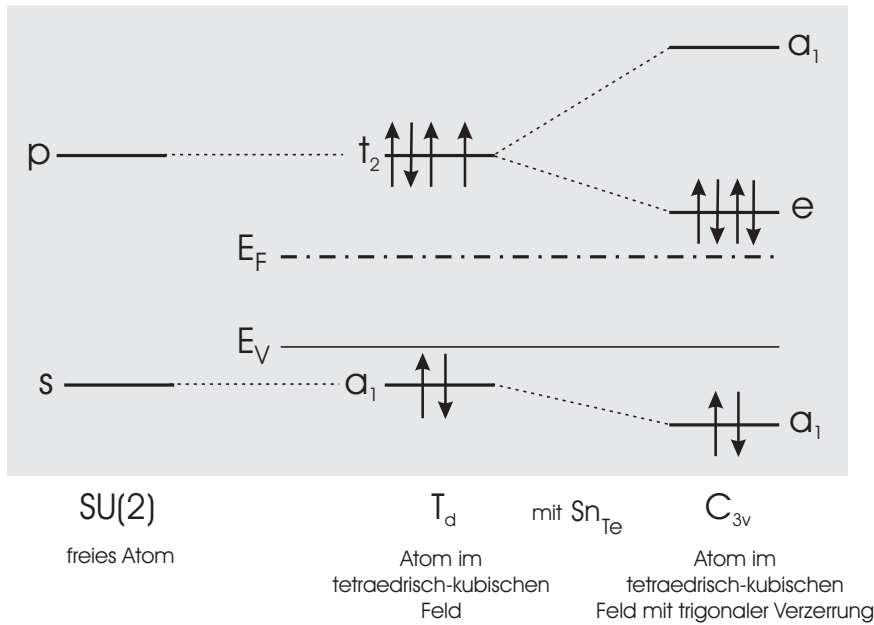


Abbildung B.1: Energieniveauschema der Orbitale einer  $sp^3$ -Bindung ohne und mit Kristallfeld. Im Fall eines unvollständig besetzten  $t_2$  Orbitals ist eine trigonale Jahn-Teller-Verzerrung des Feldes energetisch am günstigsten. Es ist der Fall eines Doppelakzeptors betrachtet.  $E_V$ : Lage der oberen Valenzbandkante;  $E_F$ : Lage des Fermi-niveaus im p-CdTe.

gie durch Änderung der Symmetrie. Das Energieniveauschema (Abb.B.1) stellt den Fall eines Doppelakzeptors dar; das  $t_2$ -Niveau besetzen statt sechs

nur vier p-Elektronen, das Kristallfeld verzerrt sich deswegen trigonal und tauscht die  $T_d$  Symmetrie mit einer  $C_{3v}$  Symmetrie. Nun sinkt die Gesamtenergie, weil das tiefere (zweifach-entartete)  $e$  Niveau vollständig besetzt ist, während das höhere  $a_1$  Niveau leer bleibt.

Der beschriebene Fall entspricht der Situation im Experiment mit Sn als Doppelakzeptor auf Te-Platz ( $\text{Sn}_{\text{Te}}$ ) in der statischen Jahn-Teller-Verzerrung.

Der Übergang zum dynamischen Jahn-Teller-Effekt bei erhöhter Temperatur wird am besten als Fluktuation eines schwach gekoppelten dynamischen Prozesses beschrieben (vgl. *Messungen an CdTe*). Bei Annahme eines direkten Prozesses unter Beteiligung eines Phonons wird eine Reorientierung der Jahn-Teller Verzerrung zwischen äquivalenten Zuständen induziert. Dafür muss eine Potentialbarriere zwischen ihnen überwunden werden, die über die Besetzung des  $a_1$  Niveaus führt. Der Reorientierungsprozess geschieht mit einer Frequenz

$$\tau^{-1} \propto e^{-\frac{\Delta}{kT}}$$

die eine Funktion der Temperatur und einer Energie  $\Delta$  ist.  $\Delta$  hängt sowohl von dem Abstand der Niveaus  $e$  und  $a_1$  ab als auch von dem Mechanismus, mit dem das Phonon die äquivalenten Zustände koppelt [Eng71].