

УДК 539.215:539.211+621.315.592.3

©1994

## АНИЗОТРОПИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОКИСИ ЦИНКА

*А.В.Мельничук, Л.Ю.Мельничук, Ю.А.Пасечник*

Методом дисперсионного анализа спектров инфракрасного отражения света окисью цинка, полученной гидротермальным способом, определены взаимно согласованные параметры монокристалла ZnO. Измерены коэффициенты анизотропии эффективных масс электронов  $m_{\perp}^*/m_{\parallel}^* = 1.15$  и коэффициентов затухания плазмонов  $\gamma_{p\perp}/\gamma_{p\parallel} = 1.1$ . Получены зависимости коэффициентов затухания оптических фононов ZnO  $\gamma_{ph}$  от частоты плазменного резонанса  $\nu_p$ , которые изменялись с 11 до 40  $\text{cm}^{-1}$  с увеличением  $\nu_p$  от 90 до 2115  $\text{cm}^{-1}$ . Обнаружена полоса колебаний на частоте 504  $\text{cm}^{-1}$ , интенсивность которой зависит от ориентации кристалла. При использовании  $m_{\perp}^* = 0.26m_e$  полученные значения для подвижности электронов и удельной электропроводности ZnO хорошо согласуются с литературными данными.

Оксид цинка — одно из соединений, широко используемое в науке и технике благодаря его уникальным физико-химическим свойствам. Оптические и люминесцентные свойства ZnO в видимом и ультрафиолетовом диапазонах изучены достаточно хорошо, однако работ по изучению свойств монокристаллов ZnO в инфракрасном (ИК) диапазоне мало [1]. Немногочисленные данные, полученные на основании изучения спектров ИК отражения, весьма противоречивы [2,3]. Так, в работе [2] утверждается отсутствие анизотропии электрофизических параметров монокристаллов ZnO. Авторы [3] на основе анализа данных спектров комбинационного рассеяния света (КРС) работы [4] и экспериментальных спектров ИК отражения показали наличие анизотропии колебательных спектров окиси цинка. Вопрос об анизотропии эффективной массы электронов и коэффициентов затухания плазмонов, подвижности и электропроводности монокристаллов остался открытым.

Целью данной работы явилось получение коэффициентов анизотропии эффективной массы электронов и коэффициентов затухания плазмонов методом дисперсионного анализа спектров ИК отражения монокристаллов ZnO в области плазмон-фононного взаимодействия. На основании полученных данных рассчитаны подвижности электронов и удельная электропроводность окиси цинка в зависимости от ориентации кристалла.

Оксид цинка (цинкит) ZnO является полупроводником с пространственной группой вюртцита  $R63mc$ . Элементарная ячейка состоит из двух молекул ZnO. Атомы кислорода образуют плотную гексагональную упаковку. Атомы цинка расположены в центрах тетраэдров, обра-

зованных атомами кислорода. Периоды ячейки при комнатной температуре ( $T = 293 \text{ K}$ )  $a = 0.3249858$ ,  $C = 0.52066 \text{ nm}$ . В [1] показано, что наиболее перспективным методом роста кристаллов  $\text{ZnO}$  является гидротермальный метод, который позволяет получать достаточно совершенные большого размера монокристаллы. В данной работе использованы кристаллы  $\text{ZnO}$   $n$ -типа, выращенные методом гидротермального синтеза на затравку из высокотемпературного водного раствора, содержащего  $5 \text{ m KOH}$  и  $1.2 \text{ m LiOH}$  при температуре  $543 \text{ K}$  при перепаде температур  $\Delta T = 40 \text{ K}$  и давлении  $51 \text{ MPa}$ . Образцы  $\text{ZnO}$  представляют собой прямоугольные параллелепипеды  $10 \times 8 \times 8 \text{ mm}$  с гранями, две из которых нормальны оси  $C$ . Экспериментальные спектры ИК отражения  $R(\nu)$  в области частот  $200\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  измерены при помощи спектрометра SPECORD-M80 и приставки для отражения с использованием эталонного зеркала. Спектры  $R(\nu)$  записаны с поляризатором со степенью поляризации  $P = 0.98$  при ориентациях электрического вектора излучения  $E \perp C$  и  $E \parallel C$ . Значение коэффициента отражения  $R(\nu)$  получено с точностью  $1\text{--}2\%$ . Разрешающая способность в указанном диапазоне  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты  $\epsilon(\nu)$  в области плазмон-фононного взаимодействия представлена в следующем виде [5]:

$$\begin{aligned} \epsilon(\nu) &= \epsilon_1(\nu) + i\epsilon_2(\nu) = \\ &= \epsilon_\infty + [\epsilon_\infty(\nu_L^2 - \nu_T^2)] / [\nu_T^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_{ph}] - (\nu_p^2\epsilon_\infty) / [\gamma(\nu + i\gamma_p)], \end{aligned}$$

$\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость;  $\nu_L$ ,  $\nu_T$  — частоты продольного и поперечного оптических фононов;  $\gamma_{ph}$  — коэффициент затухания оптического фонона;  $\nu_p$  — частота плазменного резонанса;  $\gamma_p$  — коэффициент затухания плазмонов. Учет анизотропии свойств плазмонов и дисперсионный анализ спектров проведены аналогично [6].

Расчеты ИК спектров отражения  $R(\nu)$  проведены по известной формуле

$$R(\nu) = \left[ \left( \sqrt{\epsilon(\nu)} - 1 \right) / \left( \sqrt{\epsilon(\nu)} + 1 \right) \right]^2.$$

Выбраны модели «полубесконечного» кристалла и системы тонкий поглощающий слой-монокристалл. Сравнение спектров проведено методом наименьших квадратов при регистрации среднего по всем точкам квадратичного отклонения  $\delta$  расчетного  $RT(\nu)$  от экспериментального  $RE(\nu)$  [6].

Анализ спектров ИК отражения  $R(\nu)$  и КРС монокристаллов окиси цинка, полученных в работах [2-4,7,8], показал, что на основе дисперсионного анализа экспериментальных спектров ИК отражения в области

Таблица 1

Взаимосогласованные параметры одноосцилляторной модели монокристалла  $\text{ZnO}$ , использованные в расчетах ( $T = 293 \text{ K}$ )

ZnO	$\epsilon_0$	$\epsilon_\infty$	$\nu_T, \text{ cm}^{-1}$	$\nu_L, \text{ cm}^{-1}$
$E \perp C$	8.1	3.95	412	591
$E \parallel C$	9.0	4.05	380	570

остаточных лучей можно получить взаимно согласованные данные об оптических параметрах кристалла в данном диапазоне частот. При расчете спектров  $R(\nu)$  мы использовали параметры для одноосцилляторной модели ZnO (табл. 1).

На рис. 1 показаны экспериментальные спектры ZО2-3 при  $E \perp C$  и  $E \parallel C$  (1, 2 — точки), при расчете  $R(\nu)$  (линии 3, 4) на ПЭВМ варьировались частота и коэффициент затухания плазмонов. Четко зарегистрирована анизотропия оптических свойств кристалла. Различие при  $E \perp C$  и  $E \parallel C$  наблюдается и в области минимума  $R(\nu)$  (рис. 1, вставка). Плазменные частоты оказались небольшими:  $\nu_{T\perp} = 90$  и  $\nu_{T\parallel} = 100 \text{ см}^{-1}$ . На слабо легированном образце ZО2-3 проверялись параметры, представленные в табл. 1. Среднее квадратичное отклонение  $\delta \approx 0.3\%$ .

На рис. 2 (1 — точки) показан экспериментальный спектр отражения  $R(\nu)$  при  $E \perp C$  образца ZО6-В с более высокой концентрацией электронов. Сравнение спектров  $R(\nu)$  (1 и 2) позволило оценить вели-

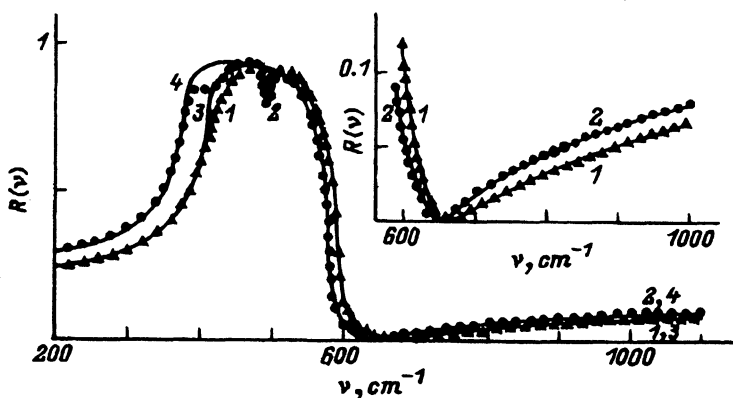


Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения ИК излучения  $R(\nu)$  монокристаллов ZnO от частоты.

1 — ZО2-3 при  $E \perp C$ , 2 —  $E \parallel C$ . Расчет: 3 —  $E \perp C$ ,  $\nu_{p\perp} = 90 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_{p\perp} = 150 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_{ph\perp} = 11 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta = 2.9 \cdot 10^{-3}$ ; 4 —  $E \parallel C$ ,  $\nu_{p\parallel} = 100 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_{p\parallel} = 170 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_{ph\parallel} = 11 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta = 2.9 \cdot 10^{-3}$ . На вставке —  $R(\nu)$ , увеличено в 5 раз.

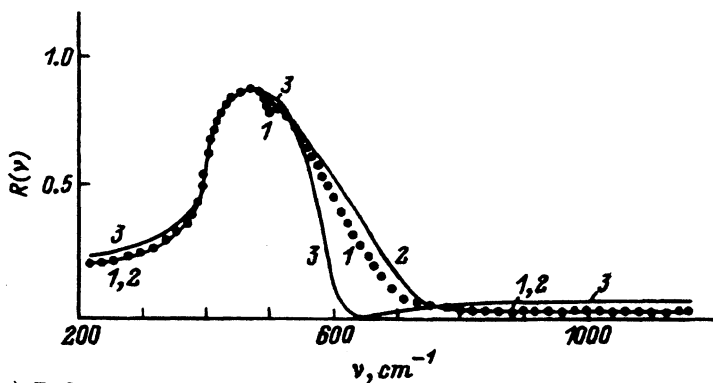


Рис. 2.  $R(\nu)$  ZnO.

1 — ZО6-В при  $E \perp C$ . Расчет: 2 —  $\nu_{p\perp} = 420 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_{p\perp} = 406 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_{ph\perp} = 21 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta = 3.1 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $\nu_{p\perp} = \gamma_{p\perp} = 5 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_{ph\perp} = 21 \text{ см}^{-1}$ .



Рис. 3.  $R(\nu)$  ZnO.

1 — ZO6-B при  $E \parallel C$ . Расчет: 2 —  $\nu_{p\parallel} = 480 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{p\parallel} = 350 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{ph\parallel} = 21 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta = 3.2 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $\nu_{p\parallel} = \gamma_{p\parallel} = 5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{ph\parallel} = 21 \text{ cm}^{-1}$ .

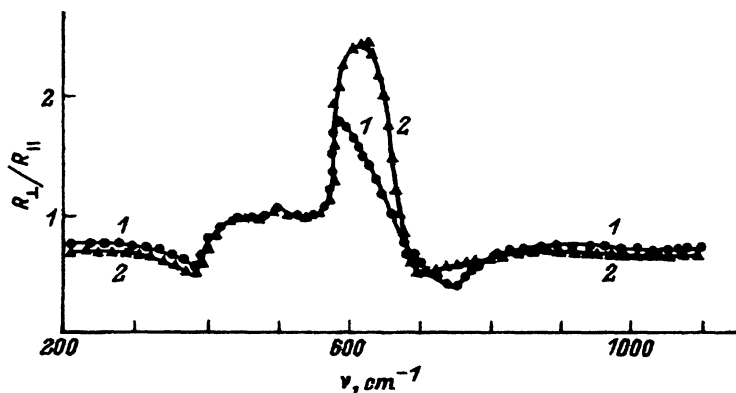


Рис. 4. Отношение экспериментальных спектров  $R_{\perp}(\nu)/R_{\parallel}(\nu)$ .

1 — ZO2-3, 2 — ZO1-3.

чины  $\nu_{p\perp} = 420 \text{ cm}^{-1}$  и  $\gamma_p = 406 \text{ cm}^{-1}$  при  $\gamma_{ph} = 21 \text{ cm}^{-1}$  с отклонением  $\delta = 3.1 \cdot 10^{-3}$ . На рис. 3 представлено сравнение  $RE(\nu)$  и  $RT(\nu)$  образца ZO6-B при  $E \parallel C$ . Получены параметры  $\nu_{p\parallel} = 480 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{p\parallel} = 350 \text{ cm}^{-1}$  и  $\gamma_{ph\parallel} = 21 \text{ cm}^{-1}$  с отклонением  $\delta = 3.2 \cdot 10^{-3}$ .

Анизотропия свойств слабо и сильно легированных образцов видна на рис. 4. Кривые 1 и 2 соответствуют отношению  $R_{\perp}(\nu)/R_{\parallel}(\nu)$  образцов ZO2-3 и ZO1-3. Характерные особенности анизотропии свойств решетки ( $R_{\perp}/R_{\parallel} < 1$ ) проявляются на частотах 200–560 и 700–1100  $\text{cm}^{-1}$ , где форма кривых 1 и 2 близка друг к другу. Четко зарегистрировано отличие 1 и 2 в диапазоне 580–660  $\text{cm}^{-1}$ , связанное с анизотропией колебательного спектра кристалла, с разными концентрациями электронов в этих образцах и с анизотропией свойств плазмы носителей зарядов. Анизотропия оптических свойств плазмонов проявляется в разных значениях для  $\nu_p$  и  $\gamma_p$  при  $E \perp C$  и  $E \parallel C$  слабо и сильно легированных образцов. Расчеты показывают, что для образца ZO2-3  $\nu_p = 90 \text{ cm}^{-1}$  и  $\gamma_p = 150 \text{ cm}^{-1}$  при  $\gamma_{ph} = 11 \text{ cm}^{-1}$  для  $E \perp C$ .

Полученные в работе параметры монокристалла ZnO позволяют прогнозировать их оптические свойства в широком диапазоне концен-

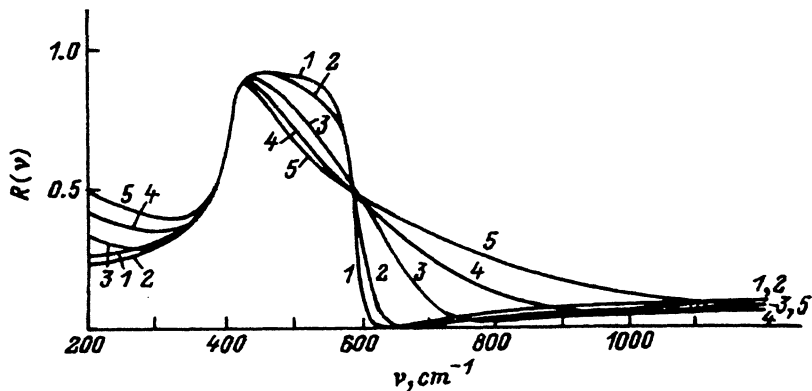


Рис. 5. Расчетные спектры  $RT(\nu)$  ZnO.

$E \perp C$ ,  $\gamma_{ph\perp} = 11 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{p\perp} = \gamma_{p\perp}$ . 1 —  $\nu_{p\perp} = 1$ , 2 — 250, 3 — 500, 4 — 750, 5 —  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

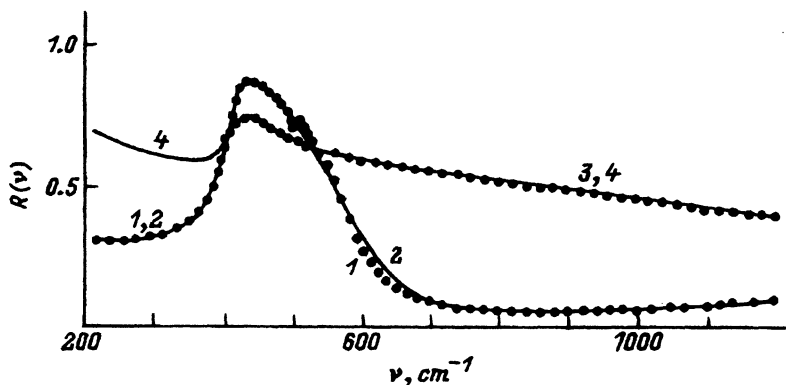


Рис. 6.  $R(\nu)$  ZnO при  $E \perp C$ .

Образец ZC1M: 1 (точки), 2 (линия) — расчет при  $\nu_{p\perp} = 605 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{ph\perp} = 14 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{p\perp} = 1020 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta = 2.0 \cdot 10^{-3}$ . Образец ZO9: 3 (точки), 4 (линия) — расчет при  $\nu_{p\perp} = 2115 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{ph\perp} = 40 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{p\perp} = 1480 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta = 1.9 \cdot 10^{-3}$ .

традий носителей зарядов. На рис. 5 показаны теоретические спектры ИК отражения ( $E \perp C$ ) при  $\gamma_{ph} = 11 \text{ cm}^{-1}$ , данных табл. 1 и значениях  $\nu_p = \gamma_p$  от 1 до  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (1-5). Видны существенные изменения спектров при концентрациях  $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Максимальное изменение наблюдается в области  $500 - 900 \text{ cm}^{-1}$ .

На рис. 6 представлены экспериментальные и расчетные спектры  $R(\nu)$  сильно легированных образцов ZC1M и ZO9 при  $E \perp C$ . Результаты сравнения этих спектров показаны в табл. 2. Форма спектров качественно согласуется с расчетом. Для кривой 1 максимальное отклонение от расчетной  $R(\nu)$  (2) наблюдается в области  $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1-3). Мы связываем это отклонение с зависимостью коэффициента затухания плазмон-фононной моды от частоты. Концентрации электронов в образцах ZC1M и ZO9  $4.2 \cdot 10^{18}$  и  $5.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (табл. 3) рассчитаны с учетом представленных выше допущений на основании данных табл. 2. В таблице однозначно проявляется зависимость коэффициентов затухания поперечных оптических фононов  $\gamma_{ph}$  и плазмонов  $\gamma_p$  от

Параметры образцов ZnO, полученные при  
 сравнении экспериментальных и расчетных  $R(\nu)$ 

Номер образца	Обра- зец	$\nu_p, \text{cm}^{-1}$		$\gamma_p, \text{cm}^{-1}$		$\gamma_{ph}, \text{cm}^{-1}$		$\delta \cdot 10^3$		$\gamma_{p\perp}$
		E $\perp$ C	E $\parallel$ C	E $\perp$ C	E $\parallel$ C	E $\perp$ C	E $\parallel$ C	E $\perp$ C	E $\parallel$ C	$\gamma_{p\parallel}$
1	ZO2-3	90	100	150	170	11	11	2.9	2.9	0.88
2	ZO1-3	240	250	280	260	13	13	3.0	3.6	1.08
3	ZO6-B	420	480	406	350	21	21	3.1	3.2	1.16
4	ZC1M	605	-	1020	-	14	-	2.0	-	-
5	ZO9	2115	-	1480	-	40	-	1.9	-	-

плазменной частоты  $\nu_p$ . Величина  $\gamma_{p\perp}$  изменяется от 150 до 1480  $\text{cm}^{-1}$  для сильно легированных ZnO. Аналогичная зависимость  $\gamma_{ph}$  и  $\gamma_{p\perp}$  от  $\nu_p$  зарегистрирована в сильно легированных монокристаллах SiC 6H [6].

Практически во всех спектрах  $R(\nu)$  для кристаллов ZnO, полученных гидротермальным методом, присутствует полоса колебаний на частоте 504  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1-3, 6). Она имеет различную контрастность при E  $\perp$  C и E  $\parallel$  C и моделируется осциллятором на частоте 504  $\text{cm}^{-1}$  при силе осциллятора 0.026 (E  $\perp$  C) и 0.04 (E  $\parallel$  C) для ZO2-3 (табл. 4, № 1 и 2). Коэффициенты затухания осциллятора соответственно  $\gamma_{2\perp} = 8$  и  $\gamma_{2\parallel} = 9 \text{ cm}^{-1}$ . Природа полосы требует дальнейших исследований. Одной из причин проявления ее в  $R(\nu)$  может быть снятие правила запрета (вследствие наличия механических напряжений в кристалле) с моды, которая обычно не проявляется в ИК и КРС-спектрах.

Для ZnO есть области спектра  $R(\nu)$ , где не удается смоделировать совпадения с ним расчетного  $R(\nu)$  в рамках одноосцилляторной модели (рис. 1). Эти области спектра 380-420  $\text{cm}^{-1}$  при E  $\parallel$  C и 400-460  $\text{cm}^{-1}$  при E  $\perp$  C существенно зависят от качества обработки поверхности и связаны с тонким нарушенным слоем у поверхности кристалла [6]. Точного совпадения расчетного и экспериментального спектров  $R(\nu)$  можно добиться при введении в модель тонкого приповерхностного слоя

Таблица 3

 Электрофизические параметры монокристаллов  
 ZnO, выращенных гидротермальным способом

Номер образца	Образец	$n, \text{cm}^{-3}$	$\mu, \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$		$\sigma \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$		$m_{\parallel}$	$\frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}}$
			E $\perp$ C	E $\parallel$ C	E $\perp$ C	E $\parallel$ C		
1	ZO2-3	$9.3 \cdot 10^{16}$	150	167	22	25	0.21	1.23
2	ZO1-3	$6.6 \cdot 10^{17}$	80	96	85	101	0.23	1.13
3	ZO6-B	$2.0 \cdot 10^{18}$	74	50	237	243	0.22	1.18
4	ZC1M	$4.2 \cdot 10^{18}$	2.2	-	148	-	-	-
5	ZO9	$5.0 \cdot 10^{19}$	1.5	-	1250	-	-	-

Дополнительные параметры многоосцилляторной модели слоя ZnO на кристалле ZnO. Толщина слоя  $d = 0.2 \mu\text{m}$  (№ 3-7 для слоя)

Номер	Образец	$\nu_{T2}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2$	$\gamma_2/\nu_{T2}$
1	$E \perp C$	504	0.026	0.0159
2	$E \parallel C$	504	0.04	0.0178
3	$E \parallel C$	402	0.00416	0.062
4	$E \parallel C$	410	0.0416	0.063
5	$E \parallel C$	420	0.0083	0.059
6	$E \parallel C$	425	0.54	0.082
7	$E \parallel C$	435	0.051	0.103

толщиной  $0.2 \mu\text{m}$  и пяти осцилляторов с параметрами, указанными (для  $E \parallel C$ ) в табл. 4 (№ 3-6).

Для гексагональных кристаллов с пространственной группой  $R\bar{3}m$  теоретико-групповой анализ предсказывает 3 акустические и 9 оптических ветвей [9,10]. Из 9 оптических ветвей два колебания типа  $B_1$  неактивны ни в КРС, ни в ИК диапазоне, два двукратно вырожденных колебания  $E_2$  активны только в КРС, а двукратно вырожденные колебания типа  $E_1$  и  $A_1$  активны как в ИК, так и в КРС [4,7,8]. Поскольку в ZnO между атомами осуществляется смешанная ионно-ковалентная связь (63% ионной связи [1]), то дальнедействующее кулоновское взаимодействие приводит к расщеплению колебаний типа  $A_1$  и  $E_1$  на продольные и поперечные составляющие. Частоты поперечных колебаний  $E_1$  и  $A_1$  соответственно  $\nu_{T\perp}$  и  $\nu_{T\parallel}$ , а частоты продольных колебаний  $\nu_{L\perp}$  и  $\nu_{L\parallel}$ .

Для обыкновенного и необыкновенного лучей могут быть записаны соотношения Лиддена-Сакса-Теллера (ЛСТ)

$$\varepsilon_{0\perp} = \varepsilon_{\infty\perp} (\nu_{L\perp}/\nu_{T\perp})^2, \quad \varepsilon_{0\parallel} = \varepsilon_{\infty\parallel} (\nu_{L\parallel}/\nu_{T\parallel})^2.$$

Для ZnO, согласно [7],

$$\nu_{L\parallel} - \nu_{T\parallel} = 199 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_{L\perp} - \nu_{T\perp} = 178 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{L\parallel} - \nu_{L\perp} = 12 \text{ cm}^{-1} (18 \text{ cm}^{-1} [4]), \quad \nu_{T\parallel} - \nu_{T\perp} = 33 \text{ cm}^{-1} (25 \text{ cm}^{-1} [4]),$$

$$|\nu_{L\parallel} - \nu_{T\parallel}|, \quad |\nu_{L\perp} - \nu_{T\perp}| \gg |\nu_{L\parallel} - \nu_{L\perp}|, \quad |\nu_{T\parallel} - \nu_{T\perp}|.$$

Это означает, что в ZnO электростатические силы в кристалле больше сил, вызванных анизотропией короткодействующих взаимодействий. Они определяют анизотропию частот колебаний в кристалле. На основе литературных данных для  $\varepsilon_{\infty\parallel}$  авторы [7] рассчитали с учетом соотношений ЛСТ значения для  $\varepsilon_{0\parallel} = 8.63$  и  $\varepsilon_{0\perp} = 7.55$ . Однако частоты колебаний получены при охлаждении образцов парами жидкого гелия.

В работе [8] в спектре КРС при 298 К проявляется мода  $A_1$   $\nu_{T\parallel} = 380 \text{ cm}^{-1}$  (что совпадает с данными [7]),  $\nu_{L\parallel} = 574 \text{ cm}^{-1}$ ,

$\nu_{T\perp} = 405 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{L\perp} = 592 \text{ см}^{-1}$ . Расхождения данных с [7] вызваны, по-видимому, неточностями в определении температуры образцов при освещении лазерным излучением. В [10] на основании экспериментальных данных [7,11] рассчитаны теоретические колебательные спектры ZnO. Результаты использованы для расчета в модели валентных сил дисперсионных зависимостей колебаний и плотности состояний для характерных направлений в кристалле ZnO. В работе учтены неточности расчетов [12]. Можно ожидать, что данные КРС для  $\nu_T$  и  $\nu_L$ , подтвержденные совпадением значений, наиболее достоверны. Таковыми оказались  $\nu_{T\parallel} = 380 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{L\perp} = 591 \text{ см}^{-1}$ . Для  $\nu_{T\perp}$  использовано среднее значение  $\nu_{T\perp} = 412 \text{ см}^{-1}$  и выбрано  $\nu_{L\parallel} = 570 \text{ см}^{-1}$ . Эти данные (табл. 1) с точностью до  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$  согласуются с наиболее достоверными литературными данными. Значительны расхождения между величинами  $\epsilon_{0\perp,\parallel}$  от 7.5 до 12 и от 2 до 4 для  $\epsilon_{\infty\perp,\parallel}$  [2-4,7,8]. Выбор значений  $\epsilon_{\infty\perp,\parallel}$  основан на точных измерениях показателя преломления в видимой области [11]. Значение  $\epsilon_{0\perp,\parallel}$  нами получено при использовании соотношений ЛСТ и сравнении экспериментальных и теоретических спектров  $RE(\nu)$  и  $RT(\nu)$  (табл. 1).

Вопрос о коэффициентах затухания фононов при  $T = 293 \text{ К}$  остается открытым.

Для окиси цинка взаимодействие излучения со свободными носителями зарядов исследовано в ряде работ, например [2,13-17]. Оптические измерения позволили получить значение эффективной массы электронов  $m^x = (0.265 \pm 0.015)m_e$ , где  $m_e$  — масса свободного электрона. В [16] по фарадеевскому вращению плоскости поляризации излучения на высоких частотах получено  $m^x = 0.24m_e$ . На низкой частоте так называемая поляронная эффективная масса равна  $m_p = 0.29m_e$ . В [17] авторы исследовали Холл-эффект в легированном ZnO. В рамках водородоподобной модели мелкого донора получено  $m_H = 0.27m_e$ ; предполагается, что  $m_p = m_H$ , тогда как «дрейфовая» эффективная масса электрона  $m_d = 0.23m_e$ . Наиболее подробно вопрос анизотропии эффективной массы электронов исследован в работе [15]. Авторы использовали зеемановское расщепление состояний и циклотронный резонанс. Последний дал  $m_{\parallel}^x = 0.28m_e$  и  $m_{\perp}^x = 0.24m_e$ , данные по зеемановскому расщеплению уровней соответствуют  $m_{\parallel}^x = 0.3m_e$  при  $H \parallel C$  и  $m_{\perp}^x = 0.34m_e$  при  $H \perp C$  для мелких примесей при  $T = 1.3 \text{ К}$ . Аномально малой оказалась величина эффективной массы электронов  $m^x = 0.06m_e$ , полученная на основе анализа спектров ИК отражения [2]. Таким образом, приведенные выше данные свидетельствуют о том, что эффективная масса электрона в ZnO имеет значения от  $0.24m_e$  до  $0.34m_e$  [4,13-17], а данные [2] не точны.

При расчете спектров ИК отражения сильно и слабо легированных монокристаллов ZnO использован опыт дисперсионного анализа спектров  $\tilde{R}(\nu)$  карбида кремния SiC 6H, который также относится к группе вюртцита  $P6_3mc$  [6] и обладает анизотропией электрофизических параметров. Отличительной особенностью ZnO оказалась более сильная анизотропия колебательных спектров решетки (табл. 1, рис. 1). Однако ожидавшиеся большие коэффициенты анизотропии параметров



плазменной системы  $ZnO$  не подтверждены. При сравнении  $R(\nu)$  слабо легированных  $ZnO$  анизотропия частот  $\nu_T$  и  $\nu_L$  очевидна. Увеличение концентрации электронов в образцах приводит к уменьшению относительных значений  $R_{\perp}(\nu)/R_{\parallel}(\nu)$  (рис. 3, 4), хотя наличие анизотропии параметров  $\nu_{p\perp}$ ,  $\gamma_{p\perp}$  и  $\nu_{p\parallel}$  и  $\gamma_{p\parallel}$  очевидно (табл. 2). Точность определения этих параметров для образца ZО2-3 занижена вследствие малого вклада плазмонов в  $\epsilon(\nu)$  при  $n = 9.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  ( $\nu_{p\perp} = 90 \text{ см}^{-1}$ ) в указанном диапазоне частот ИК излучения (рис. 1).

Расчетные спектры  $R(\nu)$  (рис. 5) показывают, что заметное влияние на величину коэффициента отражения  $ZnO$  оказывают электроны при концентрациях  $n \geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Для  $\nu_{p\perp} = 250 \text{ см}^{-1}$  при  $\nu_{p\perp} = \gamma_{p\perp}$  наблюдаются существенные различия (кривые 1, 2) в области частот 200–350 и 580–700  $\text{см}^{-1}$ . Это означает, что при  $\nu_{p\perp} > 200 \text{ см}^{-1}$  дисперсионный анализ спектров  $R(\nu)$  позволяет с достаточной точностью определять частоту плазменного резонанса и коэффициенты затухания плазмонов, а также их коэффициенты анизотропии. Данные измерений 9 образцов  $ZnO$  позволяют оценить величину  $\gamma_{p\perp}/\gamma_{p\parallel} = 1.1$  и коэффициента анизотропии эффективных масс  $m_{\perp}^*/m_{\parallel}^* = 1.15$ .

Мы использовали наиболее достоверное значение поперечной эффективной массы  $m_{\perp}^* = 0.26m_e$ . Это значение и данные табл. 2 позволяют оценить по методике [6] величину продольной массы  $m_{\parallel}^* = 0.22m_e$ . С точностью до значения  $m_{\perp}^* = 0.26m_e$  были определены концентрации электронов, подвижности и удельная электропроводность образцов (табл. 2, 3). Эти параметры отличаются на 7 %, если  $m_{\perp}^* = 0.28m_e$ . Представленные в табл. 3 данные для  $\mu$  и  $\sigma$  согласуются с подобными значениями, полученными для  $ZnO$  другими исследователями [1]. Таким образом, плазмоны в монокристаллах  $ZnO$  обладают значительно меньшим коэффициентом анизотропии, чем в  $SiC$  6H [6], что, по-видимому, связано с более простой структурой дисперсионных зависимостей [10].

В работе впервые получены зависимости коэффициентов затухания оптических фононов  $ZnO$   $\gamma_{ph\perp, \parallel}$  от частоты плазменного резонанса (табл. 2). Повышение концентрации электронов до  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  приводит к увеличению  $\gamma_{ph}$  от 11 до 40  $\text{см}^{-1}$ . Анализ спектров показал, что  $\gamma_{ph\perp} = \gamma_{ph\parallel} = \gamma_{ph}$ . Изменение концентрации электронов связано с наличием междоузельного цинка [1]. Лишь 0.1 % атомов цинка выступает в качестве активного донора. Поэтому такое значительное количество междоузельного цинка в кристалле приводит к высокой концентрации дефектов, что сказывается в увеличении коэффициентов затухания фононов и плазмонов (табл. 3).

Таким образом, в работе приведены результаты исследований оптическим методом электрофизических свойств монокристаллов окиси цинка, выращенного гидротермальным способом. Методом дисперсионного анализа спектров  $R(\nu)$  при использовании ПЭВМ получены взаимосогласованные параметры кристалла. Впервые обнаружена полоса колебаний на частоте 504  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которой зависит от поляризации ИК излучения. Измерены анизотропия эффективных масс электронов  $m_{\perp}^*/m_{\parallel}^* = 1.15$  и анизотропия коэффициентов затухания

хания плазмонов  $\gamma_{p\perp}/\gamma_{p\parallel} = 1.1$ . При расчетах использовано значение  $m_{\perp}^* = 0.26m_e$ . Полученные значения для подвижности и удельной электропроводности ZnO хорошо согласуются с литературными данными.

Авторы выражают благодарность Л.Н. Демьянец и И.П. Кузьминой за предоставление образцов ZnO для измерений и полезное обсуждение полученных результатов.

### Список литературы

- [1] Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. 166 с.
- [2] Collins R.J., Kleinman D.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 11. N 1. P. 190-194.
- [3] Heltemes E.C., Swinney H.L. // J. Appl. Phys. 1967. V. 47. N 8. P. 2387-2388.
- [4] Damen T.C., Porto S.P.S., Tell B. // Phys. Rev. 1966. V. 142. N 2. P. 570-574.
- [5] Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ. 1958. 488 с.
- [6] Мельничук А.В., Пасечник Ю.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 2. С. 423-428.
- [7] Arquello C.A., Rousseau D.L., Porto S.P.S. // Phys. Rev. 1969. V. 181. N 3. P. 1351-1363.
- [8] Виноградов Е.А., Мельник Н.Н., Цуркан А.Е., Кичерман Л.В. // ЖПС. 1969. Т. 26. № 6. С. 1059-1062.
- [9] Loudon R. // Advan. Phys. 1964. V. 13. N 2. P. 423-432.
- [10] Мельничук С.В., Соколов В.И., Суркова Т.П., Чернов В.М. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 11. С. 3247-3254.
- [11] Thoma K., Dorner B., Duesing G., Weqenev W. // Solid State Commun. 1974. V. 15. N 3. P. 1111-1119.
- [12] Bond W.L. // J. Appl. Phys. 1965. V. 5. N 6. P. 1674-1677.
- [13] Weiger R.L. // Phys. Rev. 1966. V. 152. N 2. P. 736-739.
- [14] Finkenraft H., Krug K., Uhle N. // Phys. Stat. Sol. B. 1976. V. 78. N 1. P. 27-30 (K27).
- [15] Button K.J., Cohn D.R., Ortenbert M.V. et al. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. N 8. P. 1637-1638.
- [16] Baer W.S. // Phys. Rev. 1967. V. 154. N 1. P. 785-787.
- [17] Hutson A.R. // J. Phys. and Chem. Solids. 1959. V. 8. N 1. P. 467-470.

Украинский государственный педагогический университет им. П.М. Драгманова  
Киев

Поступило в Редакцию  
1 марта 1994 г.