

# Изучение спектра электропоглощения акцепторного экситона никеля в кристалле ZnO : Ni на основе расчета колебаний, связанных с примесью Ni<sup>+1</sup>

© А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко, В.И. Соколов, А.Н. Вараксин

Уральский государственный технический университет,  
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: ank@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 2 сентября 1998 г.)

Проведено моделирование локализованных в кристаллах ZnO колебаний, обусловленных примесью замещения Ni<sup>+1</sup>. Расчеты выполнены в модели оболочек с использованием рекурсивного метода для колебаний с A<sub>1</sub> и E типом симметрии. Численные расчеты позволили провести анализ вибронной структуры в спектрах электропоглощения для акцепторных экситонов никеля в кристалле ZnO : Ni.

Систематическое исследование в течение ряда лет электронно-колебательных состояний примесей 3d-элементов в полупроводниках соединениях типа A<sup>3</sup>B<sup>6</sup> обусловлено широким практическим применением данных систем. Особый интерес представляет изучение состояний водородоподобного типа, которые называются донорным экситоном (ДЭ) или акцепторным экситоном (АЭ) 3d-примеси [1]. Образование водородоподобных состояний происходит с изменением числа электронов в 3d-оболочке на единицу. При экспериментальном исследовании данных возбужденных состояний 3d-примеси применяют разные методы для наблюдения спектров поглощения или люминесценции. Наличие наряду с водородоподобными возбуждениями внутрицентровых состояний часто приводит к безызлучательным переходам из водородоподобных во внутрицентровые состояния. Это ограничивает излучательный распад АЭ или ДЭ 3d-примеси, а следовательно, и использование методов люминесценции. Перспективным и более эффективным является модуляционный метод электропоглощения [1], в котором регистрируется изменение коэффициента поглощения под влиянием электрического поля. Причем в спектрах электропоглощения бесфононную линию ДЭ или АЭ всегда сопровождает сложный колебательный фон, обусловленный рождением или уничтожением фононов в кристалле.

При изучении водородоподобного возбуждения 3d-примеси могут возникнуть ситуации, когда достаточно сложно на основе экспериментальной информации конкретизировать его тип, например, как для кристалла ZnO : Ni. ДЭ и АЭ 3d-примеси по-разному взаимодействуют с колебаниями решетки, поэтому определение типа водородоподобного возбуждения может быть основано на анализе формы вибронных повторений бесфононной линии спектра электропоглощения. Интерпретация колебательного фона предполагает проведение теоретического излучения фононного спектра дефектного кристалла.

В работе [2] был проведен анализ вибронной структуры спектра электропоглощения в кристалле ZnO : Ni.

Однако интерпретация вибронного повторения выполнена путем сравнения его с рассчитанным колебательным спектром идеального кристалла. На основании проведенного расчета авторы предположили, что наблюдается спектр ДЭ никеля. По-видимому, такой анализ является не совсем корректным, так как не учитывалось появление колебаний, индуцируемых дефектом.

В настоящей работе проведено моделирование колебательного спектра ионно-ковалентного кристалла ZnO с заряженной относительно кристаллической решетки примесью никеля Ni<sup>+1</sup>[3d<sup>9</sup>] с помощью рекурсивного метода для оболочечной модели. По результатам расчетов выполнена интерпретация вибронного крыла бесфононной линии спектра электропоглощения в кристалле ZnO : Ni [3], которая позволила предположить, что данный спектр характеризует АЭ [d<sup>9</sup>h] никеля, возникающий при переходе [d<sup>8</sup>] → [d<sup>9</sup>h].

## 1. Методика и результаты расчетов

Современный последовательный подход к теоретическому исследованию колебательного фона бесфононной линии спектра электропоглощения АЭ никеля в ZnO : Ni подразумевает, во-первых, расчет динамики кристалла-матрицы с дефектом с учетом искажения кристаллической решетки из-за наличия дефекта, во-вторых, рассмотрение изменения электрон-фононного взаимодействия при переходе [d<sup>8</sup>] → [d<sup>9</sup>h]. При численном моделировании динамики решетки дефектного кристалла и расчете искажения решетки, вызванного дефектом, важной проблемой является правильное описание взаимодействия как между дефектом и остальными атомами кристалла, так и между самими атомами кристалла-матрицы. В традиционном подходе к практическим расчетам различных физических характеристик оксидов многих элементов используется приближение парных центральных взаимодействий [4–7]. Парный потенциал взаимодействия между атомами представляется суммой близкодействующего и кулоновского дальнедействующего слагаемых. Первое слагаемое аппроксими-

руют хорошо известным потенциалом Борна–Майера и потенциалом, описывающим ван-дер-ваальсово взаимодействие. Кулоновскую часть записывают в виде взаимодействия точечных зарядов. При рассматриваемом подходе электронную (безынерционную) поляризацию атомов описывают в рамках оболочечной модели. Следует отметить, что наряду с парными потенциалами взаимодействия, полученными из квантово-механического расчета [4], широко используются эмпирические потенциалы, полученные в результате подгонки некоторых физических величин кристалла под их экспериментальные значения [5–7].

Ввиду сложности структуры АЭ никеля теоретическое исследование его взаимодействия с колебаниями решетки затруднительно. Для анализа колебательного фона спектра электропоглощения АЭ никеля в оксиде цинка проведено численное моделирование фононного спектра для несколько упрощенной системы, а именно, вместо АЭ никеля рассмотрена примесь  $Ni^{+1}$ . Поэтому в данной работе анализ колебательного фона бесфононной линии спектра электропоглощения АЭ никеля основывался на результатах моделирования динамики решетки кристалла ZnO:  $Ni^{+1}$ .

Для легированного ионом никеля  $Ni^{+1}$  оксида цинка со структурой вюрцита были использованы параметры модели оболочек: заряд оболочки иона и константа связи "ядро–оболочка", а также параметры короткодействующей части парного потенциала, которые для взаимодействия иона  $Ni^{+1}$  с остальными ионами предполагались такими же, как в кристалле NiO [7], а для взаимодействия иона  $Zn^{+2}$  — как в кристалле ZnO [8]. При проведении всех расчетов учитывали короткодействующий межионный потенциал до вторых соседей включительно.

Расчет статического искажения кристаллической решетки в ZnO примесью замещения  $Ni^{+1}$  проводили в приближении метода молекулярной статики [9] без учета компенсации избыточного заряда. Расчеты показали, что ближайшие соседи примеси  $Ni^{+1}$  удаляются от нее. Характер искажения решетки вблизи никеля  $Ni^{+1}$  согласуется с тем, что примесь  $Ni^{+1}$  имеет отрицательный относительно решетки избыточный заряд. Смещение равновесного положения ближайшего иона  $O^{-2}$ , расположенного на гексагональной оси  $C$ , происходит на 0.275 Å, остальные три ближайших иона  $O^{-2}$  сдвигаются на 0.25 Å. Сдвиги положений равновесия ионов уже следующей координационной сферы (КС) на порядок меньше, чем для данных четырех ионов  $O^{-2}$ , поэтому в расчетах динамики решетки ими пренебрегали. Для полученной равновесной конфигурации решетки ZnO:  $Ni^{+1}$  была рассчитана энергия образования примеси замещения  $Ni^{+1}$ , которая равна 18.4 eV.

Появившийся в кристалле точечный дефект бесконечно мало меняет частоты нормальных колебаний, а следовательно, и полную плотность фононных состояний идеального кристалла, за исключением случая, когда возникает локальное или целевое колебание. Однако вид

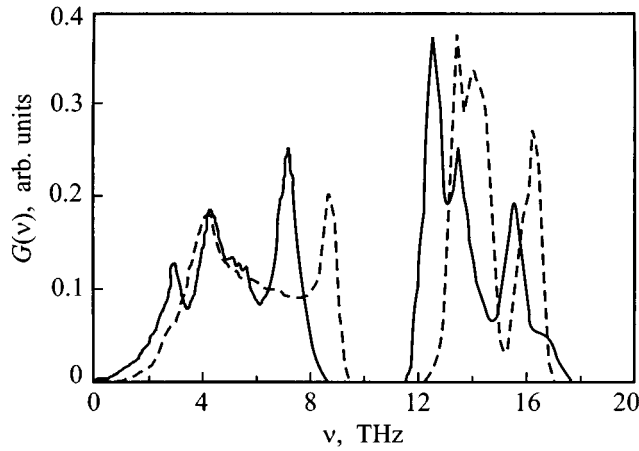
кристаллических колебаний вблизи дефекта из-за изменения силовых постоянных и массы может существенно меняться. Причем, при наличии заряженного относительно кристаллической решетки дефекта возмущение решетки за счет кулоновского взаимодействия не локализовано в малой окрестности дефекта. Отметим, что изменения подобного типа кристаллических колебаний происходят и при изменении электронного состояния дефекта.

В различных физических процессах с участием дефекта обычно движение ближайших к нему ионов играет огромную роль. Например для электронно-колебательных переходов на примесном центре, в основном движение ионов около примеси определяет характер колебательной структуры, сопровождающей бесфононную линию. Это вызвано тем, что локализованные вблизи примеси электроны наиболее сильно взаимодействуют с колебаниями ионов первых КС.

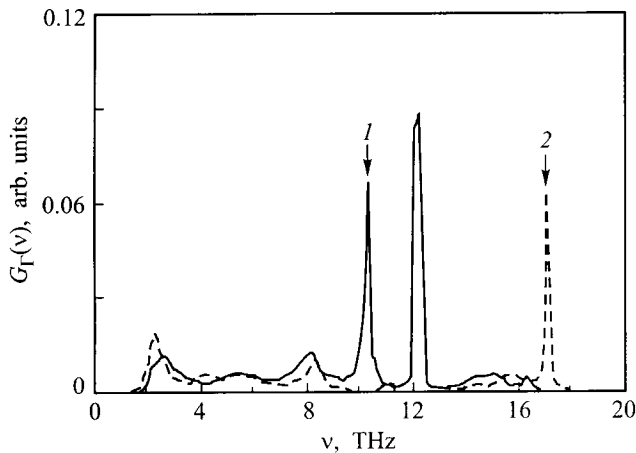
Для изучения локальной динамики решетки удобно использовать функцию, называемую локальной плотностью состояний (ЛПС) фононов. Эта функция описывает зависимость квадрата амплитуды смещения определенного атома от частоты нормальных колебаний кристалла [10]. Отметим, что суммирование ЛПС фононов по неэквивалентным атомным смещениям для идеального кристалла позволяет восстановить для него полную плотность фононных состояний. Важным свойством ЛПС фононов является то, что ее можно использовать для обнаружения колебаний, связанных с появлением разного рода дефектов. Максимумы в ЛПС фононов кристалла с дефектом, не совпадающие с максимумами ЛПС фононов идеального кристалла, определяют частоту локализованного колебания, индуцируемого дефектом.

При анализе вибронного крыла электронно-колебательного спектра дефектного кристалла важно учитывать свойства точечной группы симметрии дефекта, что позволяет значительно его упростить. Это обусловлено тем, что электроны, принадлежащие к дефекту, взаимодействуют с колебаниями только определенной симметрии  $\Gamma$ . Поэтому разумно работать с симметризованными смещениями атомов, частотная зависимость которых характеризуется симметризованной ЛПС фононов (СЛПС). СЛПС фононов выражается через мнимую часть диагонального элемента фурье-образа одночастичной функции Грина для смещений. Последняя в свою очередь определяется динамической матрицей кристалла для прямого пространства [11]. Используя рекурсивный метод, преобразуем динамическую матрицу к трехдиагональному виду. В этом случае диагональный элемент функции Грина принимает вид легко вычисляемой непрерывной дроби.

Моделирование локальной динамики решетки ионных кристаллов, особенно в присутствии заряженной примеси, требует корректного вычисления динамической матрицы с явным учетом кулоновского дальнего действия, что подразумевает построение кластера достаточно больших



**Рис. 1.** Полная плотность фоновых состояний в кристалле ZnO. Сплошная линия — результат расчета [2], штриховая — наш расчет.



**Рис. 2.** Рассчитанные для кристалла ZnO:Ni<sup>+1</sup> СЛПС фононов, спроектированные на смещения ионов первой КС симметрии A<sub>1</sub> (сплошная кривая) и E (штриховая кривая).

размеров. Проведенное авторами исследование показало, что в зависимости от типа кристалла необходимая точность расчетов достигается, если рассматривать кластер с радиусом приблизительно от 15 до 25 Å. При этом кластер обычно содержит 1000–1500 атомов. В настоящих расчетах для кристалла ZnO:Ni<sup>+1</sup> в рамках модели оболочек динамическая матрица строилась для 1000 атомов. Причем при вычислении диагональных элементов динамической матрицы рассматривали кластер, содержащий 4200 атомов.

Проверкой корректности использования в расчетах упомянутых выше динамической модели и подхода к проблеме динамики решетки служит вычисленная полная плотность фоновых состояний идеального кристалла ZnO (рис. 1). Из сравнения результатов нашего расчета и расчета, выполненного в модели валентных сил путем интегрирования по зоне Бриллюэна [2], видна удовлетво-

рительная их корреляция. Отличие в положении запрещенной для фононов области и некоторых максимумов обусловлено ограничениями, связанными с используемой в расчетах моделью оболочек. Отметим, что по данным электронной [12] и нейтронной [13] спектроскопий, щель между акустической и оптической областями занимает интервал от 8.0 до 11.5 THz, а весь частотный спектр заканчивается при 17.7 THz. Наши рассчитанные значения для ширины щели равны 9.0–12.3 THz, для верхней границы частотного спектра — 16.9 THz.

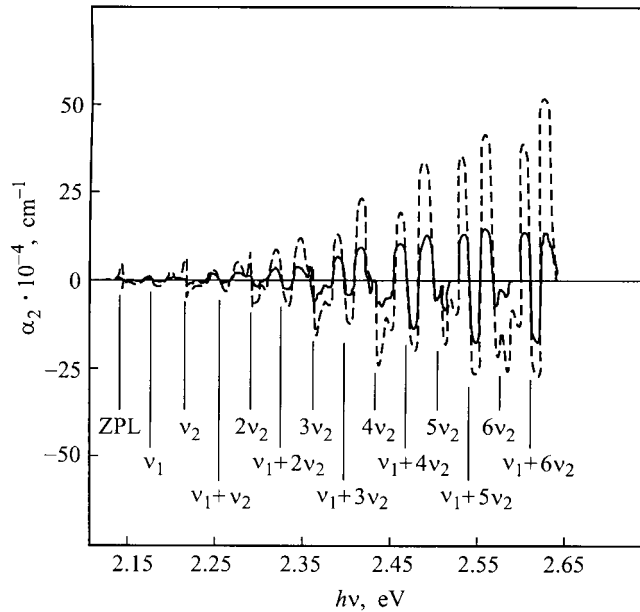
В настоящей работе исходными векторами для рекурсивного метода выбирали симметризованные смещения, которые являются нормальными координатами области около иона цинка Zn<sup>+2</sup> или замещающей его примеси никеля Ni<sup>+1</sup>, ограниченной первой КС. Центр этой области в кристалле ZnO занимает положение, характеризующее точечной группой симметрии C<sub>3v</sub>. Согласно теоретико-групповому анализу, для данной области имеются девять нормальных координат: 4A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, 5E, для которых вычислялись СЛПС фононов.

На рис. 2 представлены СЛПС фононов, спроектированные на смещения симметрии A<sub>1</sub> и E ионов первой КС, для кристалла ZnO:Ni<sup>+1</sup>. Особенностью этого рисунка является наличие четырех интенсивных пиков, определяющих два резонансных колебания симметрии A<sub>1</sub>, щелевое колебание симметрии A<sub>1</sub> и локальное колебание симметрии E. Резонансное колебание, расположенное в акустической зоне на частоте  $\nu_{\text{Ni}}(A_1) = 2.4$  THz, связано с движением примеси Ni<sup>+1</sup>, а в резонансном колебании с частотой  $\nu_{\text{O}}(A_1) = 12.3$  THz участвуют ионы O<sup>-2</sup>. Щелевое колебание на частоте  $\nu_{\text{O}}(A_1) = 10.2$  THz индуцируется примесью Ni<sup>+1</sup> и трех ионах O<sup>-2</sup>. Локальное колебание с частотой  $\nu_{\text{O}}(E) = 17.2$  THz, находящееся вблизи верхней границы оптической зоны, рассчитанная частота которой равна 16.9 THz, связано с движением ионов O<sup>-2</sup>.

## 2. Обсуждение результатов

АЭ никеля представляет собой возбужденное водородоподобное состояние примеси Ni и обозначается как [d<sup>9</sup>h] [1]. Такое образование возникает под действием электромагнитного поля частоты  $\omega_a$  при переходе дырки из 3d-оболочки примеси никеля Ni<sup>+2</sup> на слабокализованную водородоподобную орбиту, на которой дырка удерживается кулоновским полем вновь образованной примеси никеля Ni<sup>+1</sup>. Схематично процесс образования АЭ никеля записывается следующим образом: Ni<sup>+2</sup> +  $\hbar\omega_a$  → [Ni<sup>+1</sup>h] или d<sup>8</sup> +  $\hbar\omega_a$  → [d<sup>9</sup>h]. Из работ [1,14] следует, что состояние АЭ никеля конструируется из состояний иона Ni<sup>+1</sup> и дырки некоторой валентной подзоны, причем дырка находится на водородоподобной орбите с главным квантовым числом n.

Полное представление АЭ никеля в окиси цинка для основного состояния находится в виде прямого произведения  $\Gamma_{AE} = \Gamma(d^9) \times \Gamma(s) \times \Gamma(v)$  неприводимых



**Рис. 3.** Спектр электропоглощения в ZnO: Ni [3]. Штриховая линия — для  $\sigma$ -поляризации, сплошная линия — для  $\pi$ -поляризации.

представлений (НП)  $\Gamma(d^8)$ ,  $\Gamma(s)$  и  $\Gamma(v)$ , описывающих основное состояние конфигурации  $d^9$ , волновую функцию дырки в водородоподобном состоянии  $s$ -типа с квантовым числом  $n = 1$  и вершину валентной зоны соответственно. Таким образом, основное состояние АЭ никеля  $\Gamma_{AE}$  в гексагональном кристалле ZnO с учетом спин-орбитального взаимодействия представляет собой суперпозицию состояний, преобразующихся по НП  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  и  $\Gamma_3$ .

Поскольку ион никеля, на котором происходит процесс с образованием АЭ, в кристалле ZnO находится в тригональном поле симметрии  $C_{3v}$ , то оператор электрического дипольного момента для электромагнитного поля с  $\pi$ -поляризацией преобразуется по НП типа  $\Gamma_1$ , а с  $\sigma$ -поляризацией — по НП типа  $\Gamma_3$ . Согласно правилам отбора, переход из начального состояния  $d^8$  симметрии  $\Gamma_1$  (с учетом спина) в конечное состояние  $[d^9h]$  является разрешенным в электродипольном приближении для обеих поляризаций. При этом колебания, взаимодействующие с данным переходом, независимо от типа поляризации электромагнитного поля обладают симметрией  $A_1$  и  $E$ . Следовательно, фонные крылья спектра электропоглощения для АЭ никеля, в которых проявляются все  $A_1$ - и  $E$ -колебания, должны иметь особенности одинакового вида для разных поляризаций. Этот факт хорошо иллюстрируется на рис. 3.

Форму вибронного спутника бесфонной линии спектра электропоглощения АЭ никеля в общем случае определяют колебательные состояния кристалла с дефектом, находящимся в исходном  $d^8$  и конечном  $[d^9h]$  состояниях. В ряде случаев при анализе колебатель-

ного фона используют упрощенную формулу, которая не учитывает изменения упругих постоянных [15,16]. В этой формуле вид колебательного фона выражается через линейную часть разложения по нормальным координатам электрон-фонной связи перехода и плотность фонных состояний кристалла с дефектом в начальном состоянии. Для АЭ никеля использование такой формулы, по-видимому, не допустимо. Это обусловлено тем, что, во-первых, переход  $d^8 \rightarrow [d^9h]$  происходит для системы со средним электрон-фонным взаимодействием, поэтому нельзя ограничиваться линейной частью электрон-фонной связи перехода. Во-вторых, при рассматриваемом переходе наблюдается достаточно сильное возмущение колебаний кристалла, вследствие чего требуется также информация о колебательном состоянии кристалла с дефектом, находящимся в конечном  $[d^9h]$ -состоянии.

Однако, если на основе результатов численного расчета анализировать вклад в вибронное крыло, формируемое однофонными процессами, то достаточно рассматривать линейную часть электрон-фонной связи перехода. Получить численные значения частотной зависимости электрон-фонного взаимодействия даже в линейном по нормальным координатам приближении представляется довольно сложной задачей. При анализе колебательного фона спектра электропоглощения АЭ никеля предполагали, что частотная зависимость электрон-фонной связи перехода определяется главным образом колебаниями ближайших к дефекту ионов. С учетом этого провели интерпретацию колебательного фона без вычисления электрон-фонного и экситон-фонного взаимодействий, основываясь только на рассчитанных СЛПС фононов для кристалла ZnO с примесью  $Ni^{+2}$  [8] и  $Ni^{+1}$ .

Следует отметить, что в спектре электропоглощения определенные точки соответствуют максимумам спектра поглощения. В нашем случае для АЭ никеля в ZnO: Ni этими точками в спектре электропоглощения являются точки перехода через нуль или точки, связанные с наибольшим наклоном в областях убывания коэффициента поглощения. Именно эти точки выделяют вертикальные линии на рис. 3.

Спектр электропоглощения, изображенный на рис. 3, измерен при температуре жидкого гелия  $T = 4.2$  K, поэтому его вибронная часть сдвинута в стоксовую область спектра и связана с рождением фононов. Колебательный фон данного спектра имеет сложную структуру, которая обусловлена наложением многофонных переходов. Учитывая, что электрон-фонное взаимодействие для рассматриваемого перехода  $d^8 \rightarrow [d^9h]$  не является малым, то согласно [17], интенсивность многофонного перехода возрастает при увеличении порядка фонного процесса и достигает максимального значения при порядке, который определяется принципом Франка–Кондона. Это хорошо согласуется с тем, что в экспериментальном спектре (рис. 3) интенсивность колебательного фона растет при увеличении частоты.

Среди особенностей в области однофононного вклада в колебательный фон можно выделить две интенсивные структуры. Согласно рис. 3, одна находится на частоте  $\nu_1 = 9.0 \text{ THz}$  от бесфононной линии и попадает в область между акустическими и оптическими зонами однофононных состояний кристалла  $\text{ZnO}$ , вторая с частотой  $\nu_2 = 17.8 \text{ THz}$  лежит выше верхней границы разрешенных частот однофононных состояний. Эти структуры очень хорошо коррелируют с двумя интенсивными пиками под номером 1 и 2 соответственно в рассчитанных спектрах СЛПС фононов типа  $A_1$  и  $E$  для кристалла  $\text{ZnO:Ni}^{+1}$  (рис. 2).

Следует заметить, что в области многофононных переходов воспроизводятся в различных комбинациях особенности, присущие однофононным переходам. Такие комбинации наиболее интенсивных особенностей показаны на рис. 3. Видно, что интенсивные особенности соответствуют серии для локального колебания  $k\nu_2$ , где  $k$  — порядок фононного процесса, и комбинированным повторениям вида  $\nu_1 + k\nu_2$ . Наличие последних, по-видимому, объясняется тем, что в формирование колебательного фона вносит еще вклад механизм, за который ответственно ангармоническое взаимодействие локального колебания с остальными колебаниями кристалла  $\text{ZnO:Ni}$ . Из-за этого взаимодействия локальное колебание и его многофононные повторения сопровождается некоторая вибронная структура [17]. Поскольку локальное колебание имеет  $E$ -симметрию, то взаимодействовать оно может с колебаниями симметрии  $A_1$  и  $E$ . Поэтому структуру вибронной части, связанной с локальным колебанием, определяют колебания той же симметрии, что и в отсутствие локального колебания. При этом взаимодействие локального и щелевого колебаний определяет появление наиболее сильных особенностей в колебательной части спектра электропоглощения АЭ никеля в кристалле  $\text{ZnO:Ni}$ .

Таким образом, анализ многофононного вибронного крыла бесфононной линии спектра электропоглощения в  $\text{ZnO:Ni}$  на основе модельного расчета локализованных колебаний решетки вблизи заряженного примесного центра  $\text{Ni}^{+1}$  позволил продвинуться в понимании колебательной структуры спектра электропоглощения и предположить, что данный спектр соответствует АЭ никеля. Достигнутое понимание нельзя еще назвать полным. Нужны более детальные экспериментальные результаты, включая трансформацию спектров электропоглощения с ростом температуры, а также спектры комбинационного рассеяния света.

Настоящая работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 96-02-16278-а и № 96-02-19785).

## Список литературы

- [1] В.И. Соколов. ФТП **28**, 4, 545 (1994).
- [2] С.В. Мельничук, В.И. Соколов, Т.Г. Суркова, В.М. Чернов. ФТТ **33**, 11, 3247 (1991).
- [3] В.И. Соколов, А.Н. Мамедов, А.Н. Резницкий, Г.А. Емельченко, Л.Г. Колинова. ФТТ **27**, 11, 3319 (1985).
- [4] J. Kendrick, W.C. Mackrodtl. Solid State Ionics **8**, 1, 247 (1983).
- [5] M.J.L. Sangster, A.M. Stoneham. Phil. Mag. **B43**, 4, 597 (1981).
- [6] G.V. Lewis, C.R.A. Catlow. J. Phys. **C18**, 6, 1149 (1985).
- [7] A.M. Stoneham, M.J.L. Sangster. Phil. Mag. **B52**, 3, 717 (1985).
- [8] А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко. ФТТ **40**, 12, 2180 (1998).
- [9] Ю.Н. Колмогоров, А.Н. Варакин. Деп. в ВИНТИ № 2395 (1989). 137 с.
- [10] P.E. Meek. Phil. Mag. **33**, 6, 897 (1976).
- [11] J. Hafner. Helvet. Phys. Acta **56**, 3, 257 (1983).
- [12] A.W. Hewat. Solid State Commun. **8**, 3, 187 (1970).
- [13] K. Thoma, B. Dorner, G. Duesing, W. Wegener. Solid State Commun. **15**, 6, 1111 (1974).
- [14] С.А. Казанский, А.Л. Натадзе, А.И. Рыскин, Г.И. Хилько. Изв. АН СССР. Сер. физ. **37**, 3, 670 (1973).
- [15] А. Марадудин. Дефекты и колебательные спектры кристаллов. Мир, М. (1968). 432 с.
- [16] И.В. Игнатъев, В.В. Овсянкин. В кн.: Спектроскопия кристаллов. Наука, Л. (1983). 230 с.
- [17] К.К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. Наука, М. (1968). 232 с.