

## Ангармоничность колебаний решетки, индуцированных заряженными примесями никеля в полупроводниках $A^2B^6$

© В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, Е.А. Широков, А.Н. Кислов\*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\* Уральский государственный технический университет,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: visokolov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2000 г.  
В окончательной редакции 29 мая 2001 г.)

Изложены результаты исследований колебаний решетки, индуцированных примесями никеля, имеющими отрицательный заряд относительно решетки, в полупроводниках  $ZnSe:Ni$ ,  $ZnO:Ni$ ,  $ZnS:Ni$ ,  $CdS:Ni$ . Для исследования колебаний используется очень чувствительный метод полевой экситонно-колебательной спектроскопии. Он основан на взаимодействии колебаний решетки с примесными экситонами и влиянии электрического поля на примесный экситон. Экспериментально наблюдаются колебательные повторения головной линии примесного экситона, в том числе интенсивные пики комбинированных повторений до восьмого порядка. Это является новым результатом для изучаемых систем, позволяющим анализировать взаимодействие различных колебаний друг с другом. Экспериментальные результаты обсуждаются на основе модельных расчетов колебаний решетки с заряженным примесным центром, а также расчетов колебаний монокристаллической цепочки с большой ангармоничностью. Показано, что заряженные примесные центры индуцируют новые колебания решетки — примесные ангармонические моды, существенным свойством которых является значительная ангармоничность третьей или четвертой степени.

Индуцированные примесями колебания решетки изучаются уже несколько десятилетий. С целью выявления новых колебаний решетки, обусловленных изменением массы или силовых констант при введении в кристалл изовалентной (нейтральной относительно решетки) примеси, обычно наблюдаются спектры инфракрасного поглощения или рамановского рассеяния света первого порядка. В основном изучались либо легкие примеси, которые создают локальные колебания, значительно превышающие частоты фононов идеальной решетки, либо тяжелые, создающие заметные пики в области акустических фононов. Новые колебания — как локальные, так и резонансные — формируются главным образом колебаниями примесного центра и являются гармоническими.

Примеси замещения, имеющие избыточный заряд относительно решетки в полупроводниках, являются, как правило, ионами  $3d$ - или  $4f$ -элементов, так как локализация избыточного заряда на самой примеси возможна только за счет изменения числа электронов в частично заполненной  $d$ - или  $f$ -оболочке. Стационарный избыточный заряд  $3d$ -примеси возможен при наличии компенсирующей примеси. При фотоионизации  $3d$ -примеси, когда происходит отрыв  $d$ -электронов или  $d$ -дырки от примеси под влиянием света, создается нестационарный избыточный заряд. Колебания, индуцированные при этом заряженной примесью, будем называть фотоиндуцированными. Обычно  $3d$ -примеси в полупроводниках не являются очень легкими или очень тяжелыми по сравнению с атомами основной решетки. Поэтому новые колебания будут в основном формироваться движением атомов решетки, окружающих примесь. Учитывая смещение ионов ближайшего окружения в разные стороны

в кулоновском поле заряженного центра, можно ожидать, что новые колебания вблизи смещенных положений равновесия будут иметь заметную ангармоничность. Это представляется интересным в связи с теоретическими идеями о возникновении локализованных колебаний в модели монокристаллической цепочки при условии очень сильной ангармоничности [1–4].

Под влиянием света примесь переходит в возбужденное состояние водородоподобного типа — примесный экситон. Возможно образование как донорного, так и акцепторного экситона [5]. Образование примесного экситона происходит при изменении заряда примеси. Это приводит к фотоиндуцированным колебаниям решетки. Носитель, связанный кулоновским полем примесного центра, достаточно удален и практически не влияет на деформацию решетки вблизи заряженной примеси. Поэтому, зная тип примесного экситона, можно однозначно соотнести новые колебания решетки с определенным зарядом примесного центра.

Спектр поглощения на краю полосы фотоионизации никеля состоит из электронного перехода в состояние примесного экситона (головная линия) и серии ее колебательных повторений, обусловленных взаимодействием примесного экситона главным образом с фотоиндуцированными колебаниями решетки. Серия колебательных повторений накладывается на поглощение за счет перехода носителя с примеси в разрешенную зону, поэтому регистрация серии колебательных повторений головной линии примесного экситона по спектрам поглощения чрезвычайно трудна или невозможна. Мы используем принципиально иной подход для регистрации фотоиндуцированных колебаний,

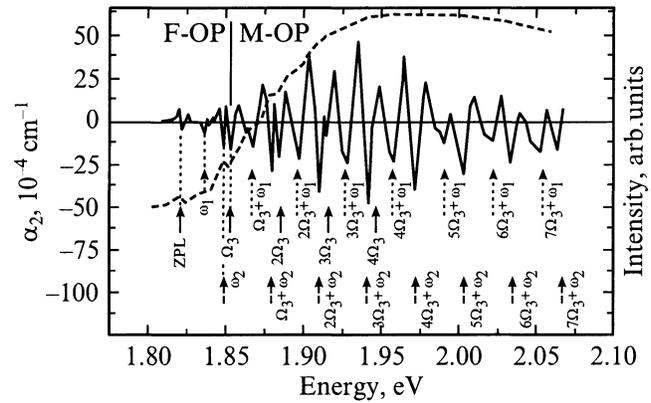
учитывая сильное влияние переменного электрического поля на водородоподобную составляющую волновых функций экситонно-колебательных состояний и слабое влияние его на фоновое поглощение. Такой метод полевой экситонно-колебательной спектроскопии имеет значительно большую чувствительность по сравнению с традиционными методами. Он позволяет четко выделить колебательные повторения головной линии и детально систематизировать их. Оказалось, что они разбиваются на серию обертонов доминантной моды с частотами  $n\Omega$  и комбинированные колебательные повторения с частотами  $(n\Omega + \omega_i)$ , являющиеся суперпозицией обертонов доминантной моды и партнерских мод с частотами  $\omega_i$  [6,7]. Мы уделяем особое внимание комбинированным колебательным повторениям, которые позволяют получать информацию как о взаимодействии примесных экситонов с фотоиндуцированными колебаниями решетки, так и о взаимодействии доминантной моды с партнерскими колебаниями. Данная работа содержит систематическое изложение результатов для четырех соединений II–VI: Ni и сравнительный анализ экспериментальных спектров.

## 1. Эксперимент

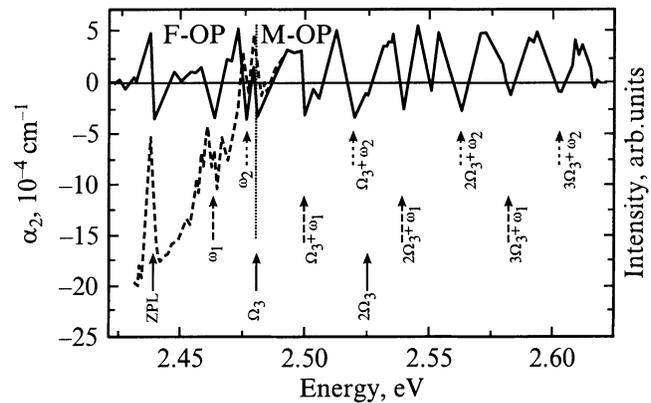
Детальное описание измерений методом электропоглощения применительно к примесным экситонам дано в обзоре [5]. Для получения спектров с большим числом колебательных повторений головной линии необходимо измерять спектры на образцах с низкой концентрацией примеси никеля, чтобы уверенно регистрировать сигналы для таких энергий кванта света в области полосы фотоионизации, где поглощение заметно возрастает по сравнению с краем полосы фотоионизации. Мы проводили измерения на нескольких образцах с разной толщиной и концентрацией примеси для оптимизации условий измерения переменной и постоянной составляющих интенсивности света [5]. Спектры второй гармоники электропоглощения регистрировались на установке с монохроматором МДР-3. В зависимости от области спектра разрешение составляло 1–2 meV. Наихудшие условия измерения в таких областях спектра, где поглощение образца изучаемого материала наибольшее, т.е. в высокоэнергетической части спектра электропоглощения. Погрешность определения  $\alpha_2$  возрастает в этой части спектра до 20–30% по сравнению с 3–5% в начальной части каждого спектра. Как правило, воспроизводимость спектров проверялась на образцах с различной толщиной.

## 2. Экспериментальные спектры

На рис. 1–3 представлены спектры второй гармоники  $\alpha_2$  электропоглощения для ZnSe: Ni, ZnS: Ni и CdS: Ni. Спектр для ZnO: Ni приведен в [6]. На рис. 1 и 2 представлены для сравнения спектры возбуждения внутрицентральной люминесценции ZnSe: Ni [8]

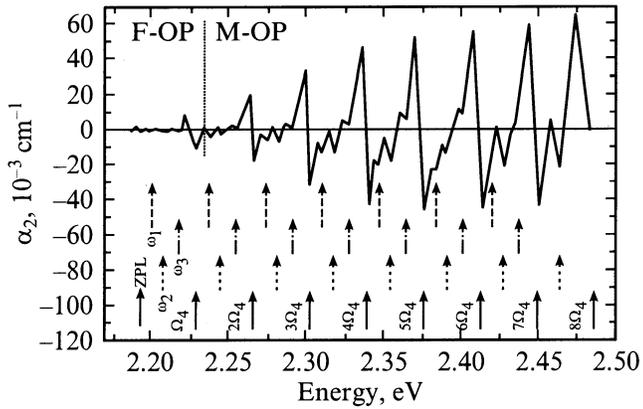


**Рис. 1.** Спектр электропоглощения ZnSe: Ni в области акцепторного экситона  $[d^9h]$  (сплошная линия),  $T = 4.2$  K, амплитуда переменного электрического поля  $F_M = 20$  kV/cm. Штриховая линия — спектр возбуждения внутрицентральной фотолюминесценции  $Ni^{+2}(d^8)$  [8]. Стрелки показывают положения головной линии (ZPL), ее повторений с частотами партнерских мод  $\omega_1, \omega_2$  и доминантной моды  $\Omega_3$ , а также их комбинаций  $(n\Omega_3 + \omega_i)$ . Спектры электропоглощения и возбуждения внутрицентральной люминесценции разделены на две области — процессы первого порядка (F–OP) и процессы высоких порядков (M–OP).



**Рис. 2.** Спектр электропоглощения ZnS: Ni в области акцепторного экситона  $[d^9h]$  (сплошная линия),  $T = 4.2$  K, амплитуда переменного электрического поля  $F_M = 25$  kV/cm. Штриховая линия — спектр возбуждения внутрицентральной фотолюминесценции  $Ni^{+2}(d^8)$  [9]. Стрелки указывают положения доминантной и партнерских мод, а также их комбинации.

и ZnS: Ni [9], чтобы ярче продемонстрировать преимущества метода полевой экситонно-колебательной спектроскопии. Спектры разделены на области процессов первого порядка (F–OP) и процессов высоких порядков (M–OP). Стрелки на спектрах указывают положения отрицательных пиков. Для всех кристаллов наблюдается сдвиг линии акцепторного экситона под влиянием электрического поля, что дает в спектре электропоглощения структуру, состоящую из равных по величине положительного и отрицательного пиков [5], а точка перехода



**Рис. 3.** Спектр электропоглощения CdS:Ni в области акцепторного экситона  $[d^9h]$   $T = 4.2$  К, амплитуда переменного электрического поля  $F_M = 30$  кВ/см. Электрический вектор световой волны перпендикулярен оптической оси. Стрелки указывают положения доминантной и партнерских мод, а также их комбинации.

через нуль в этой структуре соответствует центру линии в спектре поглощения. Если линии в спектре поглощения лежат близко друг от друга, то структуры в спектре электропоглощения перекрываются, что заметно проявляется в наших спектрах. Поскольку в этой ситуации истинное энергетическое положение линий поглощения неоднозначно, мы показываем положения отрицательных пиков, энергии которых (в пределах разрешения) точно определены.

Для всех представленных спектров четко видна общая особенность, состоящая в том, что колебательные повторения головной линии распадаются на несколько серий в области процессов высокого порядка. Пики во всех сериях повторяются с частотой одной моды. Рассмотрим это детально для ZnSe:Ni. На рис. 1 представлен спектр электропоглощения ZnSe:Ni обусловленный влиянием электрического поля на головную линию акцепторного экситона  $[d^9h]$  и ее колебательные повторения. В первой области проявляется взаимодействие примесного экситона с колебаниями первого порядка, а во второй — с колебательными процессами второго, третьего и более высоких порядков. В первой части указаны повторения головной линии с частотами  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  и наиболее интенсивная структура с частотой  $\Omega_3$ . В области многомодовых повторений наблюдаются пики  $2\Omega_3$ ,  $3\Omega_3$  и  $4\Omega_3$  и более интенсивные комбинированные пики  $(n\Omega_3 + \omega_1)$ ,  $(n\Omega_3 + \omega_2)$ . Таким образом, все пики первого порядка появляются в области высоких порядков на частотах, сдвинутых на величины  $n\Omega_3$ . Самым неожиданным в структуре колебательных повторений, наблюдаемых в нашей работе, является то, что величины пиков  $(n\Omega_3 + \omega_1)$  и  $(n\Omega_3 + \omega_2)$  комбинированных повторений значительно превышают величины пиков обертонов доминантной моды  $n\Omega_3$ . Интенсивные комбинированные повторения наблюдаются для  $n > 4$ , для которых нет пи-

ков доминантной моды  $n\Omega_3$ . Это невозможно объяснить, рассматривая колебательный процесс в гармоническом приближении, так как в этом случае интенсивность пиков комбинированных колебательных повторений должна быть пропорциональна произведению интенсивностей пиков, образующих комбинированное повторение [10]. Поэтому интенсивности  $(n\Omega_3 + \omega_1)$  комбинированных пиков должны быть малы из-за малости пика первого порядка с частотой  $\omega_1$ , а пики для  $n > 4$  должны отсутствовать в принципе. Фактически комбинированные пики превышают значительно как пики головной линии, так и максимальные пики доминантной моды для  $n = 2$ . Номер последнего пика  $n$ , наблюдаемого в серии обертонов доминантной моды, назовем критическим  $n_{cr}$ . Как видно из рисунков, для ZnS:Ni  $n_{cr} = 2$ , ZnSe:Ni  $n_{cr} = 4$ , CdS:Ni  $n_{cr} = 8$ . Для ZnO:Ni  $n_{cr} = 6$  [6].

Сравним наши спектры электропоглощения со спектрами других систем, где имеется локализация носителей и для которых наблюдаются достаточно интенсивные колебательные повторения электронных переходов. Для ZnSe многократно наблюдались линия связанного на вакансии цинка или примеси Cu, замещающий Zn, экситона (суммарная энергия дополнительной локализации электронно-дырочной пары составляет приблизительно 20 meV) и серия колебательных повторений за счет взаимодействия с LO фононами. На рис. 1 из [11] четко видны 4 LO повторения линии  $I_1^{DEEP}$ , которые значительно слабее головной линии и быстро убывают с номером повторения  $n$ . Это свидетельствует о том, что фактор Хуанга–Рис  $S$ , характеризующий связь LO колебаний решетки с водородоподобным электронным состоянием, значительно меньше 1. Отметим, что для этой системы не обнаружено комбинированных состояний типа  $(n\omega_{LO} + \omega)$ . Недавно сообщалось о наблюдении в спектре катодолуминесценции ZnSe серии  $I_i^S - nLO = mPI$ , где  $I_i^S$  — линия экситона, связанная на дефекте, основанном на вакансии цинка,  $mPI$  — серия колебательных повторений плазменного типа [12]. Но серии  $nLO$  и  $mPI$  проявляются независимо друг от друга и не являются комбинированными колебательными повторениями, когда каждое  $nLO$  повторение головной линии сопровождается только одним PI пиком.

Другой локальной системой является экситон, связанный с примесью кислорода O в ZnTe:O [13]. Энергия дополнительной локализации электронно-дырочной пары составляет приблизительно 410 meV, причем 350 meV приходится на сильно-локализованный электрон, захваченный локальным потенциалом, и 60 meV составляет энергия водородоподобной дырки. Волновая функция электрона локализована в пространстве и имеет резкий спад, вследствие чего наблюдается интенсивное взаимодействие локализованного экситона с колебаниями решетки [14]. Поэтому в спектрах люминесценции и примесного поглощения наблюдаются интенсивные колебательные повторения, состоящие из серии  $n\Omega$  пиков и комбинированных повторений  $(n\Omega + \omega_i)$ , причем частота колебания  $\Omega$  близка частоте LO фонона. Необходимо

Параметры колебаний решетки и экспериментальные частоты колебательных повторений в спектрах электропоглощения кристаллов (в THz)

Кристалл	Gap	$\omega_M$	LO	TO	$\Omega$	$\omega_i$			Литературная ссылка
						$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	
ZnSe	5.76–6.00	8.32	7.58	6.26	$\Omega_3 = 7.84$	$\omega_1 = 3.48$	$\omega_2 = 6.28$	—	[17,20]
ZnO	8.25–11.58	17.00	17.22	11.40	$\Omega_4 = 17.65$	$\omega_1 = 3.63$	$\omega_2 = 10.63^*$	$\omega_3 = 15.74$	[7,18,20]
ZnS	6.18–8.10	10.5	11.00	8.22	$\Omega_3 = 10.35$	$\omega_1 = 5.32$	$\omega_2 = 9.19$	—	[17,20]
CdS	4.0–6.9	9.2	9.06	6.84	$\Omega_4 = 8.94$	$\omega_1 = 1.43$	$\omega_2 = 3.63$	$\omega_3 = 6.29^*$	[19,20]

\* Экспериментальные частоты колебательных мод, попадающие в щель между акустическими и оптическими колебаниями, полученные из расчетов кристаллов без примеси Ni.

отметить, что интенсивности комбинированных повторений головной линии в спектре люминесценции не превышают интенсивности  $n\Omega$  пиков. В спектре поглощения имеется фоновый вклад за счет переходов примесь–валентная зона, который искажает соотношение пиков  $n\Omega$  и  $(n\Omega + \omega_i)$ . Для этой системы фактор  $S$  равен приблизительно 3, что соответствует наибольшей интенсивности пиков с  $n = 3$ .

Молекулярный ион  $\text{MnO}_4^-$  в решетке щелочно-галогенидных кристаллов KBr и RbBr [15,16] представляет собой наиболее яркий пример системы локального типа. Он имеет частоты колебаний значительно выше предельной частоты оптических фононов указанных кристаллов. Колебательные повторения электронного перехода  ${}^1A_1 - {}^1T_2$  в спектрах поглощения и фотолюминесценции KBr состоят из серии пиков  $nv_1$  и  $(nv_1 + v_2)$ . Интенсивность обертонов  $nv_1$  описывается распределением Пуассона  $I_n \sim (e^{-S} S^n / n!)$  с фактором  $S$ , равным 2–3, но комбинированные (составные) моды  $(nv_1 + v_2)$  никогда не превышают по интенсивности пиков  $nv_1$ . Для этих систем не наблюдается такой ситуации, когда обертоны доминантной моды не обнаруживаются для  $n > n_{cr}$ , в то время как комбинированные моды отчетливо видны для  $n > n_{cr}$ .

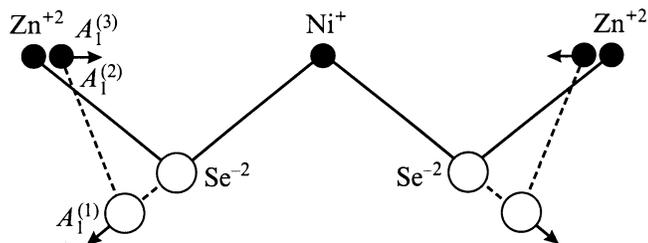
Таким образом, наблюдаемая нами структура колебательных повторений головной линии для примесных экситонов никеля отличается от полученных ранее спектров для других систем в двух отношениях. Во-первых, для ZnSe:Ni и ZnO:Ni интенсивности комбинированных пиков существенно превышают интенсивности обертонов доминантной моды. Во-вторых, для кристаллов ZnSe:Ni, ZnS:Ni и ZnO:Ni в серии колебательных повторений бесфононной линии существует  $n_{cr}$  такое, что для  $n < n_{cr}$  наблюдаются обертоны доминантной моды  $n\Omega$  и комбинированные пики  $(n\Omega + \omega_i)$ , в то время как для  $n > n_{cr}$  — только комбинированные пики  $(n\Omega + \omega_i)$ . Такие особенности наблюдаются только для примесных экситонов в кристаллах II–VI:Ni.

### 3. Обсуждение

Начнем с обсуждения того, какие колебания решетки взаимодействуют с примесным экситоном. Теоретически рассчитанные параметры колебательного спектра и дан-

ные о частотах колебательных повторений в спектрах электропоглощения кристаллов II–IV представлены в таблице. Видно, что в ряде случаев частота  $\Omega$  доминантной моды очень близка к частотам LO колебаний. Возможно поэтому пики в спектрах поглощения или возбуждения внутрицентральной люминесценции интерпретировались как LO фононы [8,9]. Примесный экситон может взаимодействовать с фононами за счет водородоподобного носителя. Но в этом случае фактор  $S$  должен быть меньше 1. В нашем случае структура колебательных повторений подобна структуре для систем со значительной локализацией потому, что носитель, удерживаемый локальным потенциалом, находится в  $d$ -оболочке. Возникающий за счет этого избыточный заряд примеси вызывает деформацию решетки и появление локализованных колебаний. Именно с этими колебаниями взаимодействует примесный экситон через  $d$ -оболочку примесного центра. Модельный расчет таких колебаний был проведен для ZnSe:Ni и ZnO:Ni [21,22].

Вначале проводился расчет сдвигов ионов ближайшего окружения в новые положения равновесия (релаксация решетки) после изменения заряда примеси. При этом предполагается, что радиус примеси в нейтральном состоянии близок радиусу замещенного атома и нет смещения ближайших соседей относительно нейтрального примесного центра. Именно такая ситуация имеет место для  $\text{Ni}^{+2}$ , замещающего  $\text{Zn}^{+2}$  в соединениях II–VI. После этого вычисляется колебательный спектр решетки. Расчет релаксации решетки [9] выполнялся без учета гибридизации электронов  $d$ -оболочки с зонными состояниями, т.е. заряд примесного иона  $\text{Ni}^+$  ( $d^9$  конфигурация) принимался равным точно  $-1$ . Результаты модельного расчета показывают, что наибольшее смещение испытывают ионы первой координационной сферы. Оно равно  $0.24\text{--}0.25 \text{ \AA}$ , что составляет приблизительно 10% от длины связи. Ионы второй координационной сферы смещаются относительно нормального положения равновесия приблизительно на  $0.04 \text{ \AA}$ , что составляет приблизительно 1% от расстояния до примеси. Смещение ионов других координационных сфер значительно меньше. Характер деформации показан на рис. 4. Изменение расстояния между ионами первой  $\text{Se}^{-2}$  (I) и второй  $\text{Zn}^{+2}$  (II) координационных сфер составляет  $0.1 \text{ \AA}$ , т.е. 4% от длины связи. Укажем для сравнения, что при температуре плавления большинства твердых тел

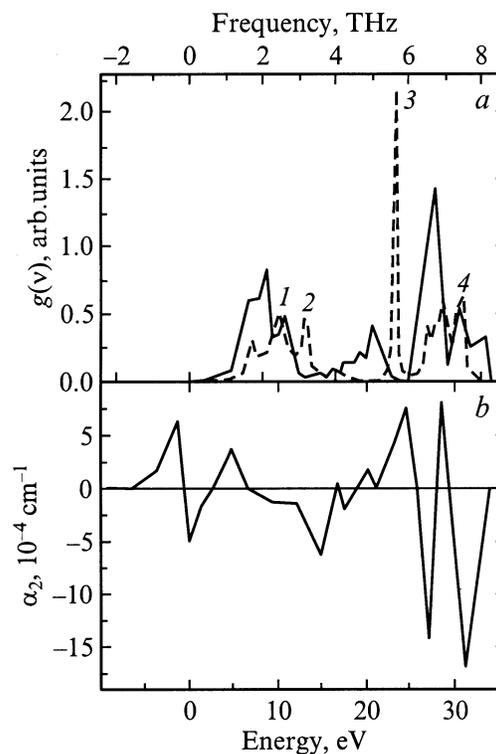


**Рис. 4.** Сечение кластера  $\text{NiSe}_4\text{Zn}_{12}$  плоскостью  $[110]$ . Показаны положения ионов первой  $\text{Se}^{-2}$  (I) и второй  $\text{Zn}^{+2}$  (II) координационных сфер и химические связи для нейтральной примеси  $\text{Ni}^{+2}(d^8)$  — сплошные линии и для примеси с избыточным отрицательным зарядом  $\text{Ni}^+(d^9)$  — штриховые линии. Стрелками показаны смещения ионов, соответствующие полносимметричным колебательным модам  $A_1$  кластера  $T_d$ .

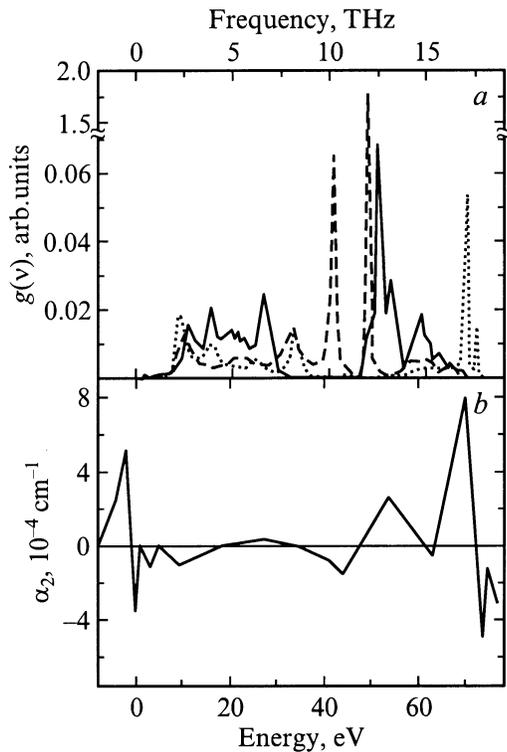
происходит удлинение связей приблизительно на 3%, при гидростатическом сжатии кристалла ZnSe изменение постоянной решетки на 4% происходит при давлении приблизительно 100 kbar, а при гидростатическом давлении 135 kbar происходит фазовый переход цинковая обманка–решетка типа NaCl [23]. Эти сравнения дают основание считать, что вблизи заряженного примесного центра при фотоионизации примеси может происходить существенная деформация решетки. Легко представить в модели двухатомной цепочки с заряженной примесью, что смещение ионов  $\text{Zn}^{+2}$  (II) и  $\text{Se}^{-2}$  (I) приводит к появлению асимметрии этих ионов относительно ближайших соседей. Кроме изменения расстояний между атомами I и II координационных сфер при деформации происходит также изменение расстояний между соседними ионами одной координационной сферы. В нашем случае ионы  $\text{Zn}^{+2}$  (II) сближаются друг с другом, в то время как ионы  $\text{Se}^{-2}$  (I) удаляются друг от друга. Это можно представить как симметричное искажение решетки, эквивалентное равномерному сжатию или удлинению монокристаллической цепочки.

На рис. 5 и 6 показаны результаты расчета колебательных мод для  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^+(d^9)$  и  $\text{ZnO}:\text{Ni}^+(d^9)$ . Для  $\text{ZnSe}:\text{Ni}$  при изменении заряда  $\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^+$  появляются пики 1-4. Пики 1 и 2 в акустической части спектра обусловлены движением ионов  $\text{Se}^{-2}$  и коррелируют со структурой на частоте  $\omega_1$  в экспериментальном спектре. Пик 3, связанный с движением ионов  $\text{Zn}^{+2}$ , с симметрией  $A_1$  и  $E$  (сумма мод  $A_1(\text{Zn})$  и  $E(\text{Zn})$ ), можно соотнести с партнерской модой частоты  $\omega_2$ . Пик 4, коррелирующий с доминантной модой частоты  $\Omega_3$ , обусловлен колебанием ионов  $\text{Zn}^{+2}$  симметрии  $A_1$ . Модельный расчет для  $\text{ZnO}:\text{Ni}$  показывает, что доминантная мода с частотой  $\Omega_4$  соответствует пику типа  $E(\text{O})$ , расположенному в оптической части колебательного спектра, а партнерская мода с частотой  $\omega_2$ , дающая самые интенсивные комбинированные пики, обусловлена щелевой модой в симметрии  $A_1(\text{O})$ .

Результаты модельных расчетов, а также некоторое сходство структуры комбинированных колебательных повторений в спектрах электропоглощения и спектров поглощения для систем с сильной локализацией [15,16] показывают, что колебания, возникающие при изменении заряда примесного центра, имеют заметные отличия от колебаний идеальной решетки. Эти отличия обусловлены характером деформации, т.е. как симметричным, так и асимметричным изменением положений ионов I и II координационных сфер по отношению к ближайшим соседям. Это отчетливо видно на рис. 4. Ион  $\text{Se}^{-2}$  (I) расположен асимметрично относительно  $\text{Ni}^+$  и  $\text{Zn}^{+2}$  (II), в то время как ион  $\text{Zn}^{+2}$  (II) расположен асимметрично относительно  $\text{Se}^{-2}$ (I) и  $\text{Se}^{-2}$ (III). Последние на рис. 4 не показаны. Это означает, что может появиться заметная кубическая ангармоничность ( $K_{3x^3}$ ) колебаний решетки, индуцированных заряженной примесью. Именно кубический ангармонизм является причиной того, что одна из мод становится доминантной. Это происходит потому, что за счет ангармонизма она передает свою энергию другим колебаниям. С ростом номера повторения  $n$  амплитуда доминантного колебания и соответственно ангармонизм увеличиваются, в результате чего скорость передачи энергии возрастает. Для  $n = n_{cr}$  доминантная



**Рис. 5.** Колебательные состояния  $\text{ZnSe}$ . *a* — полная плотность колебаний идеального кристалла (сплошная линия) [17] и суммарная плотность спроектированных мод  $A_1$ ,  $E$ ,  $T_2$  для кристалла с ионом  $\text{Ni}^+$  (штриховая линия). Пики 1 ( $A_1$ ) и 2 ( $T_2$ ) обусловлены движением ионов  $\text{Se}^{-2}$  (I), пики 3 ( $A_1, E$ ) и 4 ( $A_1$ ) связаны с ионами  $\text{Zn}^{+2}$  (II). *b* — колебательные повторения головной линии акцепторного экситона [ $d^9h$ ] в области процессов первого порядка (F-OP).



**Рис. 6.** Колебательные состояния ZnO. *a* — полная плотность колебаний идеального кристалла (сплошная кривая) и спроектированная плотность колебательных мод симметрий  $A_1$  (штриховая линия) и  $E$  (пунктирная линия) для кластера  $NiO_4$  с отрицательным избыточным зарядом примеси никеля. *b* — колебательные повторения головной линии акцепторного экситона  $[d^9h]$  в области процессов первого порядка (F-OP).

мода передает всю запасенную от света энергию другим колебаниям и поэтому не наблюдается в спектре для  $n > n_{cr}$ . Казалось бы, что должны исчезнуть и комбинированные колебания, потому что две или три партнерские моды составляют очень малую часть от совокупности числа колебаний, которым доминантная мода передает энергию. Поэтому естественно ожидать, что получаемая партнерскими модами энергия должна быть невелика. Но фактически интенсивность комбинированных пиков убывает медленно с ростом  $n$  для  $n > n_{cr}$ . На наш взгляд, это может быть обусловлено тем, что партнерские моды тоже имеют ангармоничность, величина и характер которой отличны от ангармоничности доминантной моды, а взаимодействие между ними имеет необычный характер.

Сравнение спектров электропоглощения для разных материалов позволяет говорить о различии в них интенсивностей комбинированных пиков относительно пиков доминантной моды. Например, комбинированные пики для  $ZnSe:Ni$  значительно превышают пики доминантной серии, в то время как в  $CdS:Ni$  комбинированные пики с ростом  $n$  становятся интенсивнее головной линии, но остаются значительно слабее пиков доминантной моды.

Различие в интенсивности комбинированных повторений для разных партнерских мод в одном материале особенно ярко заметно для моды  $\omega_2$  для  $ZnO:Ni$ , которая наблюдается только одна для  $n > n_{cr}$ . Все это свидетельствует о различии взаимодействия партнерских мод с доминантными колебаниями, обусловленного различием ангармоничности партнерских мод.

Сейчас трудно говорить о характере ангармоничности партнерских мод. Можно только высказать некоторые соображения, учитывая как последние теоретические результаты о сильной ангармоничности, так и экспериментальные данные об ангармоничности молекул и молекулярных дефектов в кристаллах халькогенидов щелочных элементов. Для цепочки однотипных атомов потенциальная энергия может быть представлена в виде  $U(x) = K_2x^2 + K_4x^4$ , где  $x$  — смещение из положения равновесия. Ангармоничность четвертого порядка может вызывать в идеальной решетке специфические колебания, частота которых зависит от амплитуды колебаний и соотношения ангармонической и гармонической констант  $K_4/K_2$ . В случае  $K_4 > 0$  возникает высокочастотная локализованная мода (называемая дискретным бризером [4]), в то время как для  $K_4 < 0$  возникает ангармоническая резонансная мода. Согласно [3], ангармоническая резонансная мода формируется движением только одного атома, а соседние атомы практически покоятся. В работе [24] в модели монокатомной цепочки с ангармоничностью четвертого порядка и примесным центром показано, что ангармоничность облегчает образование квазилокализованных колебаний примесного центра. В нашем случае доминантные и партнерские моды стимулированы примесью, поэтому их естественно назвать примесными ангармоническими модами или примесными бризерами. Примесные ангармонические моды формируются движением ионов I и II координационных сфер, так как только для этих ионов в результате деформации решетки появляются симметричные и асимметричные искажения расстояний между соседними ионами кластера, следовательно, можно ожидать появления заметной ангармоничности соответственно четвертой ( $K_4x^4$ ) и третьей ( $K_3x^3$ ) степени по смещению от положения равновесия в разложении потенциальной энергии. Возможно, что различное соотношение этих вкладов определяет специфику взаимодействия партнерских мод с доминантными модами. Например, доминантная мода  $\Omega_3$  для акцепторного экситона Ni в  $ZnSe:Ni$  имеет симметрию  $A_1$  и обусловлена движением иона  $Zn^{+2}$  в условиях асимметричной деформации при смещении ионов в новые положения равновесия (рис. 4). Для нее должна появиться заметная кубическая ангармоничность ( $K_3x^3$ ). Партнерская мода  $\omega_2$  соответствует расчетному пику 3 в спроектированной плотности состояний (рис. 5), который имеет два вклада  $A_1(Zn)$  и  $E(Zn)$ . Моде  $A_1(Zn)$  имеет кубическую ангармоничность. Колебание симметрии  $E(Zn)$  обусловлено взаимодействием всех ионов кластера, в том числе и взаимодействием ионов  $Zn^{+2}-Zn^{+2}$ , которые сближаются при деформации

решетки в поле отрицательного заряда иона  $Ni^{+}$ . Это позволяет предположить, что для моды  $E(Zn)$  увеличивается ангармоничность четвертого порядка аналогично монокристаллической цепочке при ее сжатии. Колебания  $A_1(Zn)$  и  $E(Zn)$  различаются по способу получения энергии от доминантной моды. Осциллятор  $A_1(Zn)$  с кубической симметрией теряет энергию при отрицательном смещении  $x$ , так как ангармоническая сила  $-K_3x^2$  действует против гармонической силы  $-K_2x$ . Для осциллятора  $E(Zn)$  ангармоническая сила  $-K_4x^3$  всегда совпадает по направлению с гармонической силой  $-K_2x$ . Следовательно, такой осциллятор аккумулирует энергию, получаемую от доминантной моды. Это проявляется в увеличении пиков комбинированных повторений ( $n\Omega_3 + \omega_2$ ) с ростом  $n$ . Партнерская мода с ангармоничностью  $K_4x^4$  напоминает ангармоническую резонансную моду [3], с той разницей, что в примесной ангармонической моде участвуют ионы кластера  $NiSe_4Zn_{12}$ , в то время как моды [3] формируются движением одного атома цепочки. Поэтому есть основания полагать, что при деформации кластера в поле отрицательного заряда примеси  $Ni^{+}$  для партнерской моды  $\omega_2$  увеличивается ангармоничность четвертого порядка (аналогично монокристаллической цепочке при ее равномерном сжатии), а для доминантной моды  $\Omega_3$  усиливается кубическая ангармоничность. Величина константы  $K_3$  может быть различной в разных материалах. Поэтому можно ожидать, что скорость передачи энергии другим колебаниям в разных материалах будет различаться. Кроме того, при наличии нескольких мод ангармоничность может быть перекрестной (в [25] константы ангармоничности обозначаются как  $x_{ij}$ ), причем  $x_{ij}$ , описывающая взаимодействие двух мод, как правило, бывает несколько больше ангармоничности  $x_{ii}$ . В том случае, когда ангармоничности  $x_{ij}$  и  $x_{ii}$  малы, наблюдаются только доминантные пики и очень слабые комбинированные повторения, не превышающие доминантных пиков и не существующие при  $n > n_{cr}$ . Именно такая картина проявляется в спектрах поглощения, люминесценции и рамановского рассеяния в кристаллах  $KBr:MnO_4$ ,  $RbBr:MnO_4$  и в спектре электропоглощения  $CdS:Ni$ . В последнем случае мы не знаем полного спектра колебательных повторений из-за близости края основного поглощения, что затрудняет правильное понимание проблемы.

Таким образом, результаты экспериментов и модельных расчетов позволяют сделать некоторые выводы о природе колебаний, индуцированных заряженными примесными центрами. Во-первых, колебания формируются главным образом движением ионов решетки вблизи примесного центра и являются щелевыми или квазилокальными, частоты которых не превышают сколько-нибудь заметно предельные частоты оптических колебаний  $\omega_M$ . Вклад примесного центра  $Ni^{+}(d^9)$  в формирование как доминантной, так и партнерских мод не очень заметен. Во-вторых, существенным свойством доминантных и партнерских мод является их значительная ангармоничность, что оправдывает введенный нами термин примес-

ные ангармонические моды (примесные бризеры). Партнерские моды с ангармоничностью четвертого порядка несколько напоминают ангармонические резонансные моды Такено и Сиверса для монокристаллической цепочки [3]. Требуется дальнейшее экспериментальное и теоретическое исследование примесных ангармонических доминантных и партнерских мод, индуцированных заряженными примесными центрами в полупроводниках II–VI, а также характера их взаимодействия друг с другом и с примесными экситонами. По нашему мнению, было бы весьма интересно попытаться выявить колебания, индуцированные заряженными примесями, в кристаллах, имеющих изначально заметную ангармоничность, например  $BeSe$ ,  $BeTe$  [26]. В-третьих, образование примесных ангармонических мод при фотоионизации примесного центра позволяет использовать очень чувствительный метод полевой экситонно-колебательной спектроскопии для наблюдения новых колебаний. Но создание заряженных центров при фотоионизации примеси открывает и другие возможности. Оно позволяет трансформировать энергию света в энергию колебаний кристалла в условиях значительной ангармоничности. Кроме того, изучение фотоиндуцированных колебаний открывает возможность исследования динамики формирования примесных бризеров при изменении заряда примеси с использованием коротких лазерных импульсов — аналогично изучению динамики протекания химических реакций [27].

Авторы выражают благодарность А.Б. Борисову и К.А. Кикоину за обсуждение проблем ангармоничности колебаний решетки.

## Список литературы

- [1] А.С. Долгов. ФТТ **28**, 6, 1641 (1986).
- [2] A.J. Sievers, S. Takino. Phys. Rev. Lett. **61**, 8, 970 (1988).
- [3] S. Takeno, A.J. Sievers. Solid State Commun. **67**, 11, 1023 (1988).
- [4] S. Flach, C.R. Willis. Physics Reports **295**, 181 (1998).
- [5] В.И. Соколов. ФТП **28**, 4, 545 (1994).
- [6] V.I. Sokolov, E.A. Shirokov, A.N. Kislov, V.G. Mazurenko. Phys. Stat. Sol. **221**, 1, 553 (2000).
- [7] V.I. Sokolov, E.A. Shirokov, A.N. Kislov, V.G. Mazurenko. J. Crystal Growth **214/215**, 4, 304 (2000).
- [8] S.G. Bishop, D.J. Robbins, P.J. Dean. Solid State Commun. **33**, 119 (1980).
- [9] R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser. Phys. Rev. **B48**, 12, 8672 (1993).
- [10] К.К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. Наука, М. (1968). 232 с.
- [11] S. Satoh, K. Igaki. Jap. J. Appl. Phys. **20**, 10, 1889 (1981).
- [12] В.С. Вавилов, А.А. Клюканов, К.Д. Сушкевич, М.В. Чукичев, А.З. Авадех, Р.Р. Резванов. ФТТ **41**, 7, 1176 (1999).
- [13] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, C.J. Frosch. Phys. Rev. Lett. **15**, 857 (1965).
- [14] В.И. Соколов, Т.П. Суркова. ФТТ **29**, 10, 2938 (1987).
- [15] Т.И. Максимова, А.М. Минтаиров. ФТТ **27**, 8, 2468 (1985).
- [16] Т.И. Максимова, А.М. Минтаиров. ФТТ **29**, 5, 1422 (1987).

- [17] K. Kunc, M. Balkanski, M.A. Nusimovici. *Phys. Stat. Sol. (b)* **72**, 229 (1975).
- [18] С.В. Мельничук, В.И. Соколов, Т.П. Суркова, В.М. Чернов. *ФТТ* **33**, *11*, 3247 (1991).
- [19] J. Camacho, A. Cantarero. *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 181 (1999).
- [20] Landolt-Börnstein. Vol. 17. Semiconductors. Physics of II–VI Compounds / Ed. by O. Madelung. Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [21] А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко, В.И. Соколов, А.Н. Варакин. *ФТТ* **39**, *12*, 2147 (1997).
- [22] А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко, В.И. Соколов, А.Н. Варакин. *ФТТ* **41**, *6*, 986 (1999).
- [23] S. Ves, K. Strössner, N.E. Christensen, Chul Koo Kim, M. Cardona. *Solid State Commun.* **56**, 479 (1985).
- [24] А.М. Косевич, А.С. Ковалев. *Физика низких температур* **1**, *12*, 1544 (1975).
- [25] А.А. Овчинников, Н.С. Эрихман. *УФН* **138**, *2*, 289 (1982).
- [26] V. Wagner, J.J. Liang, R. Kruse, S. Gundel, M. Keim, A. Waag, J. Geurts. *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, *1*, 87 (1999).
- [27] M. Gruebele, A. Zewail. *Physics Today* 24 (1990).