

Моделирование динамики решетки и изучение вибронной структуры внутрицентровых переходов в кристаллах $\text{ZnO}:\text{Ni}^{+2}$

© А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: ank@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 31 марта 1998 г.
В окончательной редакции 4 июня 1998 г.)

Проведен расчет дефектных колебаний в кристалле $\text{ZnO}:\text{Ni}$, индуцируемых примесью Ni^{+2} . Вычисления выполнены рекурсивным методом в модели оболочек. На основе модельных расчетов интерпретирована вибронная структура в спектрах поглощения внутрицентровых $d-d$ -переходов в кристалле $\text{ZnO}:\text{Ni}$.

Кристаллы окиси цинка ZnO , легированные примесями $3d$ -переходных металлов, из-за особенностей некоторых своих химических и физических свойств находят широкое применение в различных областях техники. Особый интерес представляет исследование колебательных свойств этих кристаллов. К настоящему времени по колебательным спектрам кристаллов ZnO с примесями $3d$ -элементов накоплен обширный экспериментальный материал [1,2]. Однако экспериментальные данные не всегда позволяют детально изучить изменение фононного спектра при внедрении дефекта в кристалл. Необходимо использовать численные методы, опирающиеся на определенные теоретические модели. Наиболее перспективным методом, используемым при исследовании колебательных свойств кристаллов с дефектами, является рекурсивный метод [3]. Этот метод оказался одним из немногих, пригодных для моделирования динамики решетки ионных кристаллов, в которых существенную роль играет кулоновское дальнедействующее взаимодействие с заряженными дефектами. Расчеты этим методом колебательного спектра некоторых дефектных кристаллов с ионным типом связи были выполнены в ряде работ [4,5].

Целями настоящей работы являются моделирование колебательного спектра ионно-ковалентного кристалла ZnO с примесью никеля Ni^{+2} ($3d^8$), находящейся в нейтральном относительно кристаллической решетки состоянии, и интерпретация на основе этого расчета вибронной структуры бесфононной линии внутрицентровых $d-d$ -переходов: $A_1-^3T_1(F) \rightarrow A_1-^3T_1(P)$, $A_1-^3T_1(F) \rightarrow E-^3T_1(P)$ [2,6], $A_1-^3T_1(F) \rightarrow A_1-^3T_2(F)$, $A_1-^3T_1(F) \rightarrow E-^3T_2(F)$ [7].

1. Методика и результаты расчетов

Существенной проблемой при моделировании структуры и динамики решетки кристаллов с примесями является корректное описание взаимодействия не только между ионами кристалла-матрицы, но и между примесью и остальными ионами кристалла. В силу сложности этой задачи в практических расчетах в настоящее время получил распространение подход, в котором для ок-

сидов многих элементов [8–10] взаимодействие между ионами предполагается парным и центральным, а поляризуемость ионов учитывается использованием оболочечной модели. В этой феноменологической модели потенциал взаимодействия $U_{ij}(r)$ ион–ион, ион–оболочка и оболочка–оболочка представляется суммой близкодействующего $V_{ij}(r)$ и кулоновского дальнедействующего слагаемых

$$U_{ij}(r) = V_{ij}(r) + Z_i Z_j / r, \quad (1)$$

причем при записи кулоновской части учитывается предположение о точечности ионов и неизменности их зарядов. Близкодействующая часть $V_{ij}(r)$ состоит из борн–майеровского слагаемого, описывающего отталкивание ионов из-за перекрытия их электронных оболочек, и слагаемого, ответственного за диполь–дипольное взаимодействие ионов:

$$V_{ij}(r) = A_{ij} \exp(-r/\rho_{ij}) - C_{ij}/r^6, \quad (2)$$

где индексы i и j нумеруют ионы и оболочки, которые находятся на расстоянии r друг от друга, A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} — постоянные потенциала взаимодействия, зависящие от типа иона.

Для кристалла ZnO параметры A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} , а также заряды оболочек, константы связи ядра и оболочки представлены в работе [9]. Параметры короткодействующей части потенциала взаимодействия $V_{ij}(r)$ в этой работе были подогнаны под упругие постоянные и диэлектрические проницаемости. При этом устойчивость кристалла ZnO определялась для случая, когда он имеет кубическую структуру. Результаты наших расчетов дисперсионных кривых для ряда высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна на основе этих параметров показали невозможность использования их в дальнейших теоретических расчетах, так как поведение акустических и оптических ветвей качественно отличается от экспериментальных данных [11]. В настоящей работе был использован подход, при котором параметры A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} в кристалле ZnO определялись на основе известного короткодействующего потенциала для пары ионов с близким электронным строением, а именно ионов никеля Ni^{2+} и кислорода O^{2-} . Исходя из различных

наборов параметров короткодействующего потенциала, представленных в [8–10] для кристалла NiO, и подгоняя результаты расчета под экспериментальные значения частот в высокосимметричных направлениях зоны Бриллюэна, мы получили набор параметров (табл. 1), который хорошо описывает дисперсионные кривые для кристалла ZnO (рис. 1). Отметим, что при выборе параметров A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} (табл. 1), зарядов оболочек и констант связи (табл. 2) учитывалась устойчивость кристаллической решетки относительно значений параметров решетки $a = 3.25 \text{ \AA}$, $c = 5.21 \text{ \AA}$ в рамках метода молекулярной статики [12].

Известно, что оксид цинка кристаллизуется в гексагональной структуре вюрцита с четырьмя ионами в примитивной ячейке и характеризуется пространственной группой симметрии C_{6v}^4 . Его фононный спектр состоит из девяти оптических и трех акустических ветвей, которые при нулевом волновом векторе \mathbf{q} классифицируются по четырем типам: A_1 , B_1 , E_1 , E_2 , определяемым неприводимыми представлениями пространственной группы C_{6v}^4 . Колебания симметрии B_1 не активны в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасного (ИК) поглощения. Колебание типа E_2 активно только в спектре КРС. Колебание типа A_1 , поляризованное вдоль гексагональной оси C , и колебание типа E_1 , поляризованное перпендикулярно оси C , наблюдаются в спектрах ИК-поглощения и КРС. Фононные ветви дипольных оптических колебаний, преобразующихся при операциях симметрии как полярный вектор, которые активны в спектрах ИК-поглощения, расщепляются за счет взаимодействия с электростатическим кулоновским полем на продольные (LO) и поперечные (TO). Из рис. 1 видно, что рассчитанное LO – TO -расщепление несколько отличается от экспериментально наблюдаемого.

Важную информацию при интерпретации физических процессов, происходящих с участием фононов, несут

Таблица 1. Параметры потенциалов межионного взаимодействия в ZnO

Взаимодействующие ионы	A_{ij} eV	ρ_{ij} \AA	C_{ij} , eV · \AA ⁻⁶
Zn ⁺² –Zn ⁺²	890	0.3	0
Zn ⁺² –O ⁻²	1934	0.2792	0
O ⁻² –O ⁻²	88760	0.149	0

Таблица 2. Параметры оболочечной модели для кристалла ZnO

Ион	Заряд оболочки, e	Константа связи, eV · \AA ⁻⁶
Zn ⁺²	3.7492	116.40
O ⁻²	–2.9345	51.78

локальные колебания определенной симметрии, которые характеризуются симметризованными локальными плотностями состояний (СЛПС) фононов. В рекурсивном методе для расчета СЛПС фононов используются диагональные элементы функции Грина, связанные с динамической матрицей кластера ионов в реальном пространстве. Точность вычисления СЛПС фононов в рекурсивном методе определяется размерами рассматриваемого кластера. Исследование фононного спектра рекурсивным методом в модели жестких ионов показало, что необходимая точность расчетов с явным учетом кулоновского дальнего действия достигается для кластера из 1000–1500 ионов. В оболочечной модели при вычислениях динамической матрицы существенно возрастают временные затраты ЭВМ. В настоящее время использование технологии разреженных матриц позволяет рассматривать кластеры до 1000 ионов.

При внедрении в кристалл ZnO примеси Ni⁺² происходит искажение кристаллических колебательных состояний, которые проявляются в реальных процессах. Существенное влияние дефект оказывает на движение ионов ближайшего окружения. Из-за этого наиболее значимую информацию о колебаниях кристалла с дефектом несут СЛПС фононов, спроектированные на область из первой координационной сферы (КС). Примесь Ni⁺², замещая ион Zn⁺² в кристалле ZnO, нарушает трансляционную симметрию, и при описании колебаний необходимо учитывать точечную группу позиционной симметрии примеси (группу C_{3v}). Пятнадцатимерное колебательное представление дефектной области, включающей первую КС, разбивается на неприводимые представления (НП) точечной группы C_{3v}

$$\Gamma(15) = 4A_1 + A_2 + 5E. \quad (3)$$

Выбирая за начальный вектор базисный вектор НП, полученный стандартными методами теории групп, рассчитываем рекурсивным методом СЛПС заданной симметрии Γ для идеального $G_{\Gamma}^0(\nu)$ или дефектного $G_{\Gamma}(\nu)$ кристаллов. Максимумы в спектре $G_{\Gamma}(\nu)$, не совпада-

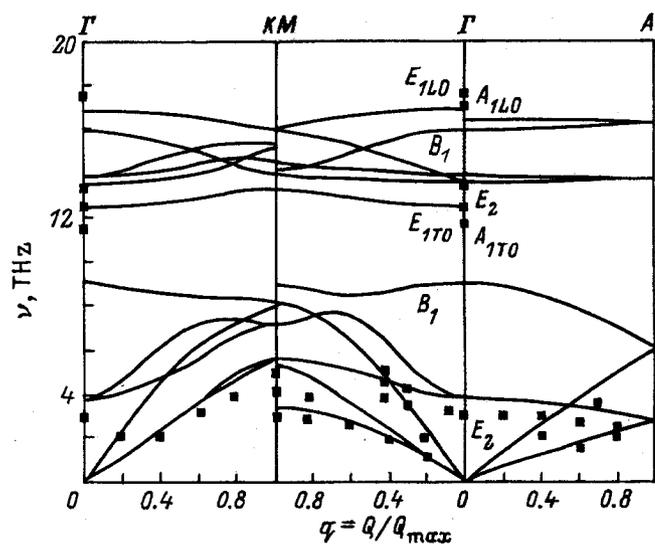


Рис. 1. Результаты расчета дисперсионных кривых для кристалла ZnO. Квадраты — экспериментальные значения [10].

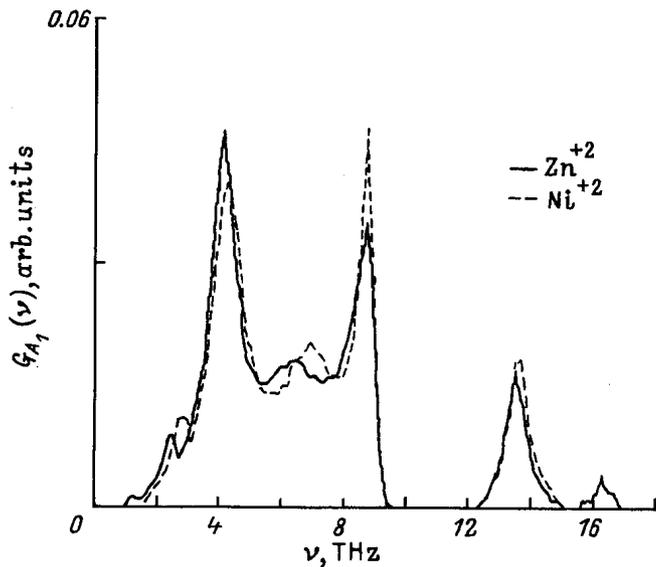


Рис. 2. СЛПС колебаний, спроектированных на смещение симметрии типа A_1 иона Zn^{+2} в кристалле ZnO (сплошная кривая) и иона Ni^{+2} в $ZnO:Ni^{+2}$ (штриховая кривая).

ющие с особенностями в $G_{\Gamma}^0(\nu)$, определяют колебания симметрии Γ , индуцируемые примесью Ni^{+2} в ZnO .

Статическое искажение кристаллической решетки примесью Ni^{+2} вычислялось в приближении метода молекулярной статики. Расчеты показали, что сдвиг равновесного положения ближайших соседей никеля очень незначителен и им можно пренебречь. Это объясняется схожестью в поведении короткодействующей части потенциала взаимодействия для ионов Zn^{+2} и Ni^{+2} в кристалле ZnO , а следовательно, небольшим отличием матриц силовых постоянных для данных ионов, которые используются в методе молекулярной статики.

По описанной выше методике были рассчитаны СЛПС фононов симметрии A_1 , A_2 и E . На рис. 2 в качестве примера представлены рассчитанные СЛПС колебаний, спроектированных на смещение симметрии A_1 иона Zn^{+2} в кристалле ZnO и иона Ni^{+2} в $ZnO:Ni^{+2}$. Видно, что на частотах $\nu_{Ni}(A_1) = 2.8$ и 6.8 THz появляются два резонансных колебания, в которых участвует сама примесь. Расчеты не предсказывают существования дефектных колебаний типа A_1 , в которых примесь покоится.

2. Обсуждение результатов

При введении примеси никеля в решетку ZnO возникает возмущение, ответственное за искажение кристаллической решетки. Это возмущение можно представить набором фононов, с которыми взаимодействует основное электронное состояние примеси. Симметрия этих колебаний определяется НП, присутствующими в разложении симметризованного произведения НП $[\Gamma_a^2]$, по которому преобразуется при операциях симметрии вол-

новая функция основного электронного состояния (a). Для Ni^{+2} в кристалле ZnO основным состоянием конфигурации d^8 является A_1 . Поэтому с колебаниями симметрии A_1 связано изменение равновесных положений ионов при наличии в кристалле ZnO примеси Ni^{+2} , находящейся в основном состоянии.

Изучение оптических переходов с участием фононов дает понимание реальной картины внутренних процессов взаимодействия излучения с веществом. В кристалле $ZnO:Ni^{+2}$ возможны внутрицентровые переходы между примесными уровнями. Бесфононную линию такого перехода сопровождают колебательные спутники, обусловленные испусканием фонона за счет электрон-фононного взаимодействия. Интенсивность этих спутников зависит от квадрата матричного элемента оператора возмущения f , переводящего систему из одного электронного состояния (a) в другое (b), от величины электрон-фононной связи перехода и от плотности фононных состояний кристалла с примесью. Причем на внутрицентровый переход накладываются ограничения, которые определяются по известным правилам отбора.

Для кристаллов $ZnO:Ni^{+2}$ спектры поглощения при низких температурах для внутрицентровых $d-d$ -переходов типа $A_1-^3T_1(F) \rightarrow A_1-^3T_1(P)$, $A_1-^3T_1(F) \rightarrow E-^3T_1(P)$, представлены в [2,6], а типа $A_1-^3T_1(F) \rightarrow A_1-^3T_2(F)$, $A_1-^3T_1(F) \rightarrow E-^3T_2(F)$ даны в [7]. Наличие таких переходов обусловлено расщеплением состояний 3F и 3P свободного иона Ni^{+2} тетраэдрическим кристаллическим полем симметрии Td . Полученные состояния за счет спин-орбитального взаимодействия разделяются на ряд энергетических уровней, которые в свою очередь под действием реального тригонального поля C_{3v} снова расщепляются на подуровни определенной симметрии. Основным состоянием, с которого осуществляются переходы, для примеси Ni^{+2} в кристалле ZnO является состояние $A_1-^3T_1(F)$; при гелиевых температурах у него заселен только нулевой колебательный уровень.

Если излучение, взаимодействующее с электронно-колебательным состоянием и осуществляющее электронно-колебательный переход, имеет π -поляризацию, т.е. поляризовано в ориентации $\mathbf{E} \parallel C$ (где \mathbf{E} — вектор электрической составляющей излучения), то оператор электрического дипольного момента преобразуется по НП типа A_1 . Для излучения с σ -поляризацией ($\mathbf{E} \perp C$) оператор электрического дипольного момента, определяющего вероятность перехода, преобразуется по НП типа E . В настоящем случае, согласно правилу отбора, дипольно-активными могут являться состояния симметрии A_1 и E . При этом переход $A_1 \rightarrow A_1$ разрешен для π -поляризованного излучения, а $A_1 \rightarrow E$ — для σ -поляризованного излучения. Причем для внутрицентрового перехода типа $A_1 \rightarrow A_1$ бесфононную линию сопровождает фононное крыло, состоящее из колебаний симметрии A_1 . При переходе типа $A_1 \rightarrow E$ в создании вибронного спутника вносят вклад колебания симметрии E .

В работе [7] представлены спектры поглощения кристалла ZnO, легированного Ni^{+2} , при переходах $A_1 - {}^3T_1(F) \rightarrow A_1 - {}^3T_2(F)$, $A_1 - {}^3T_1(F) \rightarrow E - {}^3T_2(F)$. В этих спектрах интенсивность колебательного фона незначительна. Усиление структуры спектра, связанной с колебаниями типа A_1 , наблюдается в области частот 3.1, 7.4, 16.4 THz, а с колебаниями типа E — около частот 4.8, 14.4, 16.4 THz. Строгий анализ вибронных спутников в этом случае затруднен. Однако можно заметить, что в рассчитанных спектрах $G_T(\nu)$ для соответствующих симметрий A_1 (рис. 3) и E присутствуют максимумы вблизи этих частот.

Более детальную интерпретацию можно провести для спектров поглощения при переходах $A_1 - {}^3T_1(F) \rightarrow A_1 - {}^3T_1(P)$, $A_1 - {}^3T_1(F) \rightarrow E - {}^3T_1(P)$ [6]. Колебательный фон спектров обладает богатой структурой. В табл. 3 представлены значения частот, соответствующие положениям наиболее интенсивных пиков. Здесь же даны значения частот положений особенностей в рассчитанных спектрах $G_T(\nu)$ СЛПС для колебаний симметрии A_1 и E . Наблюдается хорошая корреляция между частотами. Можно утверждать, что две линии в вибронной структуре, определяемой колебаниями симметрии A_1 , на частотах 3.2 и 7.0 THz обусловлены взаимодействием с электронным переходом резонансных колебаний примеси Ni^{+2} . Интерпретация остальных линий аналогична интерпретации их в [6], где положение линий сравнивалось с положением критических точек дисперсионных кривых, на частоте которых наблюдается сингулярность Ван-Хова в полной плотности фононных состояний идеального кристалла ZnO. Анализ колебательного фона бесфононной линии позволяет утверждать, что его структуру качественно отражает вид СЛПС фононов, получаемый в численных расчетах для кристалла с дефектом.

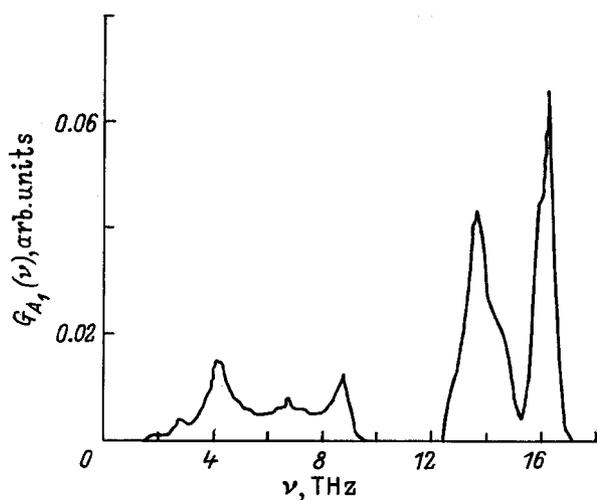


Рис. 3. Рассчитанная СЛПС колебаний симметрии A_1 , спроектированная на дефектную область, ограниченную первой КС, для кристалла $ZnO:Ni^{+2}$.

Таблица 3. Значения частот максимумов в спектрах поглощения и СЛПС в кристалле $ZnO:Ni^{+2}$ (в THz)

Колебания симметрии A_1		Колебания симметрии E	
расчет	эксперимент [6]	расчет	Эксперимент [6]
2.8	3.2	2.2	3.0
4.0	4.0	4.0	4.0
–	4.9	6.0	5.8
–	5.3	8.8	8.6
6.8	7.0	13.6	13.1
8.6	8.1	14.2	15.5
13.6	13.0	16.2	17.3
16.2	16.4		

Таким образом, проведенные расчеты дефектных колебаний различной симметрии для легированной никелем Ni^{+2} окиси цинка ZnO позволили связать наблюдаемые вибронные пики в спектре внутрицентровых переходов с колебательным спектром $ZnO:Ni^{+2}$. При анализе вибронных пиков такой подход является более корректным, чем подход, при котором анализ экспериментальных данных осуществляется на основе информации о колебательном спектре идеального кристалла и не учитывается появление дефектных колебаний, индуцируемых примесью.

Авторы выражают благодарность А.Н. Вараксину за проверку устойчивости кристаллов ZnO с используемыми в расчетах параметрами потенциалов межионного взаимодействия.

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

Список литературы

- [1] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. Окись цинка. Получение и оптические свойства. Наука, М. (1984). 166 с.
- [2] H.A. Weakliem. J. Chem. Phys. **36**, 8, 2117 (1962).
- [3] R. Haydock, V. Heine, M.J. Kelly. J. Phys. **C5**, 20, 2845 (1972).
- [4] В.Г. Мазуренко, А.Н. Кислов. ФТТ **33**, 11, 3433 (1991).
- [5] А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко, В.И. Соколов, А.Н. Вараксин. ФТТ **39**, 12, 2147 (1997).
- [6] U.G. Kaufmann, P. Koidl. J. Phys. **C7**, 4, 791 (1974).
- [7] U.G. Kaufmann, P. Koidl, O.F. Schirmer. J. Phys. **C6**, 12, 310 (1973).
- [8] M.J.L. Sangster, A.M. Stoneham. Phil. Mag. **B43**, 4, 597 (1981).
- [9] G.V. Lewis, C.R.A. Catlow. J. Phys. **C18**, 6, 1149 (1985).
- [10] A.M. Stoneham, M.J.L. Sangster. Phil. Mag. **B52**, 3, 597 (1985).
- [11] A.W. Hewat. Solid State Commun. **8**, 3, 187 (1970).
- [12] Ю.Н. Колмогоров, А.Н. Вараксин. Деп. в ВИНТИ, пер. № 2395 (1989). 137 с.