

УДК 538.214+535.34

© 1991

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ОКИСИ ЦИНКА

*C. B. Мельничук, B. И. Соколов, T. P. Суркова,
B. M. Чернов*

Колебательный спектр окиси цинка рассчитан в модели валентных сил. На основе найденного спектра определены теплоемкость, температурная зависимость параметра Дебая, полная и спроектированная плотности состояний колебательного спектра. Экспериментальная информация об особенностях колебательного спектра получена из данных по электропоглощению и люминесценции. Исследование указанными методами донорных экситонов в ZnO : Ni и акцепторных экситонов в ZnO : Cu позволяет выделить колебательные спутники и сравнить их с рассчитанными спроектированными плотностями для мод типа A_1 .

Особенности ряда химических и физических свойств окиси цинка определяют широкий диапазон возможных применений этого материала [1]. Перспективным является ZnO в опто-, фото-, акустоэлектронике, в производстве люминофоров и в других областях. Это требует совершенствования как методики получения материала, так и понимания природы его физико-химических свойств. Измерения отражения в различных областях спектра [1], вычисления, проведенные в [2], позволили понять схему образования энергетических зон электронного спектра. Известен также ряд экспериментальных измерений свойств, связанных с колебательным спектром данного кристалла [3-5]. Имеющиеся данные часто противоречивы. Численные же расчеты данных свойств отсутствуют.

Чаще всего экспериментальную информацию о колебательном спектре получают из данных по ИК-отражению или поглощению, по комбинационному рассеянию света, по рассеянию тепловых нейтронов. В этих экспериментах проявляется взаимодействие света или нейтронов с группой фононов определенной симметрии.

В последние годы активно исследуются водородоподобные возбуждения 3d примесей в соединениях A^2B^6 — донорные или акцепторные экситоны (ДЭ, АЭ) [6]. ДЭ и АЭ интенсивно взаимодействуют с колебаниями решетки [7]. Важной особенностью является то, что ДЭ и АЭ взаимодействуют с локальными колебаниями определенной симметрии. Последние описываются спроектированными плотностями колебательных состояний, что по существу является интегральной характеристикой колебательного спектра кристалла с дефектом. Это позволяет получать экспериментальные данные о колебательном спектре кристалла. Такой подход продуктивен в том случае, если ДЭ или АЭ взаимодействуют только с локальной модой одной симметрии. Метод позволяет выявить также такие фононы, которые запрещены для наблюдения в спектре поглощения или рамановского рассеяния идеальных кристаллов. Такая ситуация реализуется, например, для моды $B_1(\Gamma_4)$ в кристаллах со структурой вюрцита (ZnO , CdS). Фононы $B_1(\Gamma_4)$ дают вклад в спроектированную плотность локальной моды A_1 (обозначение для квазикубической модели), взаимодействующей с ДЭ или АЭ. Поэтому исследование колебательных спутников при наблюдении ДЭ или АЭ может рассматриваться как метод фононной спектроскопии, дающий представление об интегральной характеристике колебаний кристалла с дефектами. По существу такой метод эквивалентен

подходу авторов [8], которые по вибронным спутникам внутрицентровых $f-f$ переходов извлекали данные о спектральных плотностях локальных колебаний. Такого типа информация очень важна, например, для понимания различных ян-теллеровских задач.

В данной работе производился расчет колебательного спектра кристалла ZnO в модели валентных сил [9]. Полученный спектр использовался для расчета теплоемкости, температурной зависимости параметра Дебая, полной и спроектированной плотностей состояний колебательного спектра идеального кристалла ZnO. Спроектированные плотности для мод типа A_1 сравниваются с экспериментальными данными о колебательных состояниях, полученных для ДЭ в ZnO : Ni [10] и АЭ в ZnO : Cu [11, 12].

Колебательный спектр кристалла определяется как решение секулярного уравнения

$$|D_{\alpha\beta}(ss'|\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ss'}| = 0 \quad (1)$$

в каждой точке зоны Бриллюэна. Динамическая матрица имеет вид [5]

$$D_{\alpha\beta}(ss'|\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \sum_{ll'} \Phi_{\alpha\beta}(ll', ss') \exp[-2\pi i \mathbf{q}(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'})], \quad (2)$$

где $\alpha, \beta = X, Y, Z$; ll' нумеруют элементарные ячейки; ss' — ионы внутри ячейки (для элементарной ячейки окиси цинка, которая имеет структуру вюрцита, $ss'=1, 2, 3, 4$, а динамическая матрица имеет размерность 12×12); M_s — масса атомов Zn и O; $\Phi_{\alpha\beta}(ll', ss')$ — матрица силовых постоянных

$$\Phi_{\alpha\beta}(ll', ss') = \frac{\partial^2 V}{\partial U_\alpha(l) \partial U_\beta(l')}, \quad (3)$$

V — потенциальная энергия взаимодействия ионов кристаллической решетки; $U_\alpha(l, s)$ — α -я проекция смещения s -го атома l -й элементарной ячейки.

Поскольку ZnO обладает смешанной ионно-ковалентной связью, то потенциальную энергию V представим как сумму $V = V^{sr} + V^c$ короткодействующей V^{sr} и дальнодействующей V^c частей. Короткодействующая часть в модели валентных сил [9] учитывает линейные и угловые смещения и имеет вид

$$\begin{aligned} V^{sr} = & \frac{1}{2} \left\{ \sum_{1^o} \lambda (\delta r_{ij}) + \sum_{2^o} \mu (\delta r_{ii})^2 + \sum_{2^o} \nu (\delta r_{ik})^2 + \sum_{1^o} \delta (\delta r_{ij})^2 + \right. \\ & + \sum_{A-C-A} k_\theta r_0^2 (\delta \theta_{ijk})^2 + \sum_{O-A-C} k'_\theta r_0^2 (\delta \theta_{jkl})^2 + \sum_{A-C-A} k_r r_0 (\delta \theta_{ijk}) (\delta r_{ij}) + \\ & \left. + \sum_{O-A-C} r'_r r_0 (\delta \theta_{jkl}) (\delta r_{jk}), \right. \end{aligned} \quad (4)$$

где константы $\lambda, \mu, \nu, \delta$ характеризуют двухчастичные взаимодействия, связанные с изменением расстояния между ионами: λ — между ближайшими катионами (c) и анионами (a) (первые соседи); μ — между катионами двух соседних координационных сфер (вторые соседи); ν — между анионами двух соседних координационных сфер (вторые соседи); δ — между катионами и анионами третьих ближайших соседей; k_θ, k'_θ описывают трехчастичные взаимодействия, обусловленные изменениями $\delta \theta$ равновесных значений углов между направлениями связей $a-c-a$ (k_θ) и $c-a-c$ (k'_θ); k_r и k'_r учитывают линейные продольные и угловые смещения.

Подставляя (4) в (3) и учитывая гексагональную структуру, после суммирования по ближайшим и следующим соседям выделенного атома для короткодействующей части динамической матрицы $D_{\alpha\beta}^{sr}(ss'|\mathbf{q})$ получаем [9]

$$\begin{vmatrix} R & S & T & U \\ S & R & U & T \\ T & U & E & F \\ U & T & F & E \end{vmatrix},$$

где R, S, T, U, F, E — матрицы размерности 3×3 . Явный вид матричных элементов в центре зоны Бриллюэна и детали расчета приведены в [13]. Дальноводействующая часть динамической матрицы описана в ряде работ [14, 15]. Ограничимся представлением конечных выражений

$$D_{\alpha\beta}(ss' | \mathbf{q}) = M^{-1/2} (Q + N(\mathbf{q})) B(\mathbf{q}) (1 - \tilde{\alpha} B(\mathbf{q}))^{-1} (Q + N(\mathbf{q})) M^{-1/2}, \quad (5)$$

где

$$N(\mathbf{q})_{ss'} = \gamma_s \sum_l \frac{r(0l, ss') r(0l, ss')}{r_0^2} \exp[-2\pi i \mathbf{q}(\mathbf{r}(ls) - \mathbf{r}(s'))],$$

$$\tilde{\alpha}_{ss'} = \alpha_s \delta_{ss'}, \quad M_{ss'} = M_s \delta_{ss'}, \quad Q_{ss'} = q_s \delta_{ss'}, \quad (6)$$

$$B_{\alpha\beta}(q) = -\frac{4\pi}{V} \frac{\mathbf{q}_\alpha \mathbf{q}_\beta}{|\mathbf{q}|^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4R^2}\right) - \frac{\pi}{4R^2} \sum_{h \neq 0} (\mathbf{q}_\alpha + \tau_\alpha(h)) \times$$

$$\times (\mathbf{q}_\beta + \tau_\beta(h)) G\left(\frac{|\mathbf{q} + \tau(h)|^2}{4R^2}\right) \exp[2\pi i \tau(h)(\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s'))] +$$

$$+ R^2 \sum_{l'} H_{\alpha\beta}[R(\mathbf{r}(l's') - \mathbf{r}(s))] \exp[2\pi i \mathbf{q}(\mathbf{r}(l's') - \mathbf{r}(s))], \quad (7)$$

$$H_{\alpha\beta}(x \neq 0) = -\hat{\delta}_{\alpha\beta} \left(\frac{1 - F(|x|)}{x^3} + \frac{2 \exp[-x^2]}{\sqrt{\pi} x^2} \right) +$$

$$+ x_\alpha x_\beta \left(\frac{3(1 - F(|x|))}{x^5} + \frac{4 \exp[-x^2]}{\sqrt{\pi} x^2} + \frac{6 \exp[-x^2]}{\sqrt{\pi} x^2} \right),$$

$$H_{\alpha\beta}(0) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \hat{\delta}_{\alpha\beta}, \quad G(x) = \exp(-x)/x, \quad F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt, \quad (8)$$

$r(l, s)$ — радиус-вектор s -го атома в l -й элементарной ячейке; R — параметр, который выбирается из условия сходимости рядов в прямом и обратном пространствах; V — объем элементарной ячейки; $\tau(h)$ — вектор обратной решетки; q_s — эффективный заряд ионов; γ_s — поляризация кристалла; α_s — поляризация атомов кристалла.

Диагонализация полной динамической матрицы

$$D_{\alpha\beta}(ss' | \mathbf{q}) = D_{\alpha\beta}^{sr}(ss' | \mathbf{q}) + D_{\alpha\beta}^c(ss' | \mathbf{q})$$

в произвольной точке зоны Бриллюэна проводилась численно на ЭВМ ЕС-1045 с использованием различных процедур. Подгоняя результаты расчета под экспериментальные данные в высокосимметрических точках ЗБ, находим параметры задачи. Результаты расчета колебательного спектра приведены на рис. 1. Параметры, при которых получены соответствующие спектры, даны в таблице.

Для определения плотности состояний

$$\rho(\omega) = \sum_{q,j} \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q})) \quad (9)$$

находим фононный спектр в 528 точках $1/24$ зоны Бриллюэна. Увеличение числа точек не изменяет формы кривой плотности состояний. Полная плотность состояний для ZnO представлена на рис. 1.

Определяя теплоемкость кристалла

$$c_v = k_B \sum_{q,j} \left(\frac{\hbar \omega_j(\mathbf{q})}{2k_B T} \right) \sinh^2 \frac{\hbar \omega_j(\mathbf{q})}{2k_B T} \quad (10)$$

λ	μ	ν	δ	k_0	k'_0	k_{r0}	q	γ
$\cdot 10^4$, дин/см						ед. е		
11.925	1.117	-0.108	-0.26	-0.493	0.798	-0.048	0.9883	-0.005

и выражая, с другой стороны, c_v в модели Дебая [5], находим температурную зависимость параметра Дебая $\Theta_D(T)$. Результаты расчета $c_v(T)$ и $\Theta_D(T)$ приведены на рис. 2.

Для изучения спроектированных плотностей состояний необходимо выделить пятиатомный кластер, состоящий из центрального атома и че-

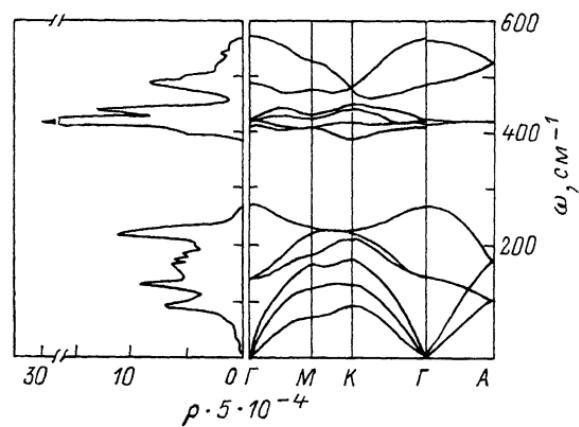


Рис. 1. Дисперсия фононов и плотность колебательных состояний кристалла ZnO.

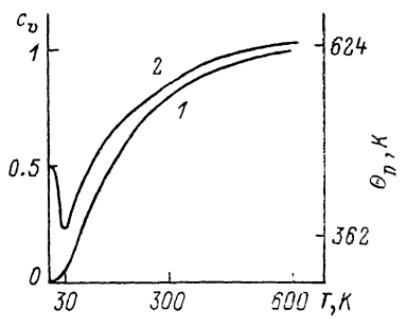


Рис. 2. Расчетные значения $c_v(T)$ (1) и $\Theta_D(T)$ (2) для ZnO.

тырех соседей и имеющий в данном случае точечную симметрию C_{3v} . Тогда $\rho_F(\omega)$ может быть выражена через мнимую часть соответствующей функции Грина [5]

$$\rho_F(\omega) = \operatorname{Im} \sum_{\gamma, j} \frac{|\alpha_{\mu\Gamma\gamma}(q_j)|^2}{\omega^2 - \omega_j^2(q) - i\varepsilon}, \quad (11)$$

$\omega_j(q)$ — определенный выше фононный спектр кристалла; коэффициенты Ван—Флека $\alpha_{\mu\Gamma\gamma}$ выражаются через собственные векторы динамической матрицы $W_\alpha(q_j)$ и матрицу S [13], которая задает базис симметризованных колебаний атомов кластера

$$\alpha_{\mu\Gamma\gamma}(q_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{als} \frac{1}{\sqrt{M_s}} S_{als}^{\mu\Gamma\gamma} W_\alpha(s | q_j) \exp[2\pi i q r(ls)], \quad (12)$$

M_s — масса s -го иона в ячейке.

Пятнадцатимерное приводимое пространство смещений пятиатомного кластера разбивается на базисы неприводимых представлений точечной группы C_{3v} .

$$\Gamma_{15} = 4A_1 + A_2 + 5E. \quad (13)$$

Используя проекционный оператор [16], можно построить базисы неприводимых представлений (13). На рис. 3 приведены результаты расчета спроектированных плотностей состояний.

Экспериментальные спектры состоят из бесфононной линии (БФЛ) и большого числа ее колебательных повторений. Структура колебатель-

ных повторений такова, что от БФЛ до первого LO повторения БФЛ мы имеем различающиеся по энергии пики, которые в дальнейшем повторяются с энергией LO фона (или близкой к ней по величине энергией). Такая периодичность для электропоглощения $ZnO : Ni$ была продемонстрирована специальным построением LO интервалов [10]. Независимую информацию о колебательном спектре несет интервал от БФЛ до первого LO повторения. Поэтому на рис. 4 представлены только первые LO интервалы, при этом положение БФЛ принято за нуль.

Для спектра электропоглощения $ZnO : Ni$ энергия БФЛ равна 2.152 эВ [10], а энергия люминесценции и возбуждения фотолюминесценции $ZnO : Cu$ — 2.859 эВ [11, 12].

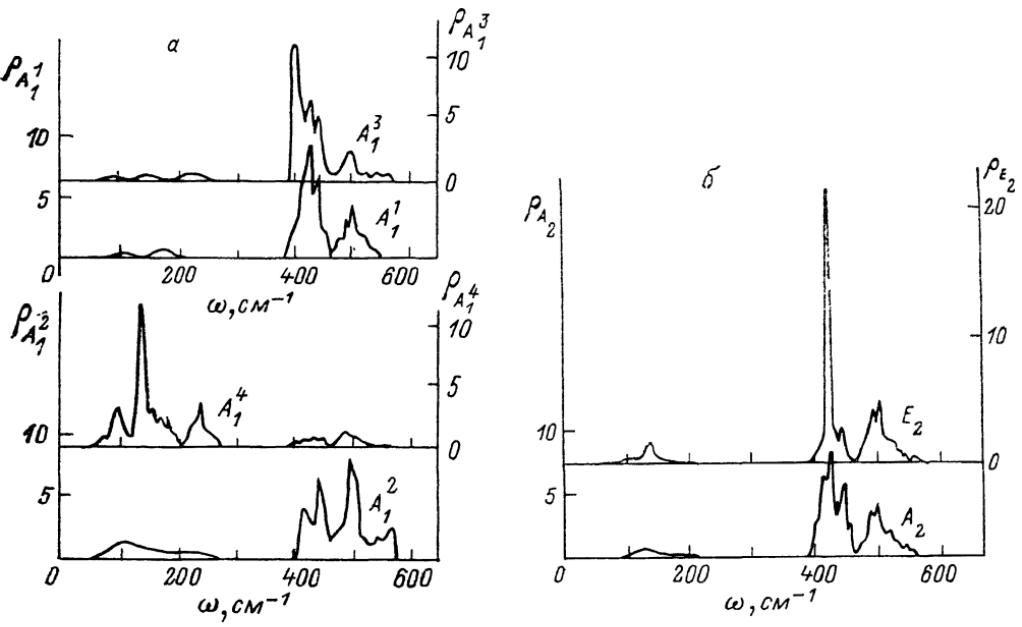


Рис. 3. Спроектированные плотности симметрии A_1 (а) и A_2 , E_2 (б).

Необходимо отметить различие экспериментальной информации о колебательной структуре, получаемой из данных по электропоглощению и люминесценции. Спектр возбуждения люминесценции отражает спектр поглощения и дает представление о полном спектре локальных колебаний. То же справедливо и для спектра люминесценции. Спектр электропоглощения (в случае $ZnO : Ni$) формируется как результат сдвига БФЛ и всех пиков колебательных повторений под влиянием электрического поля (квадратичный эффект Штарка). Экспериментальный спектр электропоглощения можно считать эквивалентным первой производной спектра поглощения по энергии кванта света. Поэтому пикам в спектре люминесценций и возбуждения люминесценции нужно сопоставить особенности с наибольшим наклоном или точки перехода через нуль. Именно такие особенности указаны стрелками 1—6 в спектре электропоглощения (рис. 4).

С учетом последнего замечания легко усмотреть общие детали в двух спектрах. Наиболее ярко выделяется колебательное повторение БФЛ с энергией, близкой к энергии LO фона (для спектра электропоглощения отмечено стрелкой 6). Хорошо заметны два широких пика в спектре люминесценции. В этой же области энергий в спектре электропоглощения наблюдаются две широкие структуры, отмеченные стрелками 4 и 5, и, наконец, колебательные повторения 1—3 с малыми энергиями в спектре электропоглощения и β , γ в спектре возбуждения фотолюминесценции.

Прежде всего для суждения о структуре локальных колебаний важно решить, какие локальные колебания взаимодействуют с водородоподоб-

ными возбуждениями примеси. Ранее был сделан вывод, что в ZnO : Ni наблюдается ДЭ на основании качественного понимания того, что ДЭ взаимодействует только с модой A_1 (квазикубическое приближение), вклад в которую дают фононы единичной размерности, в том числе B_1 (Γ_4). Поскольку в области фононной ветви B_1 нет других близких по энергии ветвей, то это существенно облегчает идентификацию типов локальных колебаний.

Расчет колебательного спектра ZnO показывает, что действительно только мода $A_1^{(4)}$ имеет большой пик в этой области. Следовательно, можно увереннее сказать, что в ZnO : Ni наблюдается ДЭ [d^7e], взаимодейству-

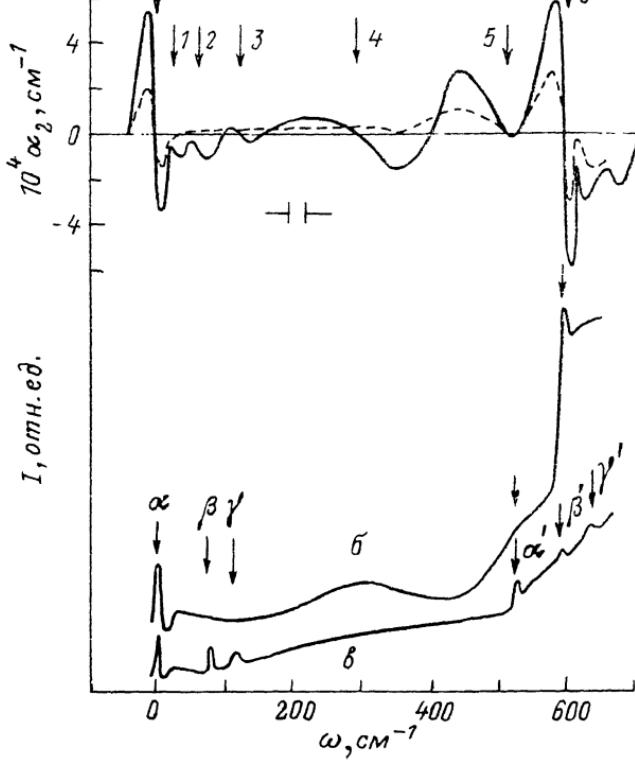


Рис. 4. Спектры электропоглощения ZnO : Ni [10] (a), люминесценции (б) и возбуждения фотолюминесценции (с) ZnO : Cu [11, 12].

За нуль на шкале энергии принято положение бесфононной линии (БФЛ).

ющий с колебаниями типа A_1 . Точно так же АЭ [$d^{10}h$] в ZnO : Cu будет взаимодействовать только с модами A_1 . Острые пики в области 100 cm^{-1} в спектрах электропоглощения и возбуждения фотолюминесценции также взаимодействуют с модой $A_1^{(4)}$, так как только эта мода имеет острые пики в области 100 cm^{-1} . Вклад в эти пики дают акустические фононы на границах, а также оптические колебания в центре зоны Бриллюэна.

Сложнее ситуация в области 400 cm^{-1} и выше. Три моды $A_1^{(1)}$, $A_1^{(2)}$, $A_1^{(3)}$ имеют интенсивные пики в этой области и могут объяснить широкую структуру 5 в спектре электропоглощения и соответствующее плечо в спектре люминесценции, но только мода $A_1^{(2)}$ имеет достаточно интенсивный пик в области, где экспериментально наблюдаются интенсивные повторения БФЛ с энергией, близкой к энергии продольного LO фона.

В спектрах электропоглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции не наблюдается узких интенсивных пиков, обусловленных модами типа E , вклад в которые дают фононные ветви двойной размерности в центре зоны Бриллюэна. Однако такие колебательные моды наблюдаются в спектрах внутрицентровой люминесценции ZnO : Co [17]. От-

существие узких интенсивных пиков в области 400 см^{-1} за счет локальных мод типа E делает более надежной интерпретацию водородоподобных возбуждений как ДЭ в ZnO : Ni и АЭ в ZnO : Cu .

Взаимодействие ДЭ или АЭ с конкретными типами локальных мод определяется симметрией основного состояния центрального иона после изменения его зарядового состояния [7]. Различие взаимодействия ДЭ или АЭ с разными модами A_1 является интересным экспериментальным фактом и может быть качественно понято с учетом смещения атомов, образующих кластер C_{3v} . Он состоит из центрального «тяжелого» атома цинка и четырех «легких» атомов кислорода в вершинах тетраэдра, одна из связей которого отличается от трех других. Наличие нескольких колебательных мод одинаковой симметрии позволяет определить их базисы в пространстве смещений атомов кластера с точностью до унитарного преобразования. Если выбрать, согласно [13], моды $A_1^{(1)}$, $A_1^{(2)}$ и $A_1^{(3)}$, описывающие движения легких атомов, то максимумы соответствующих спроектированных плотностей попадают в высокочастотные области (рис. 3, a). Наибольшее взаимодействие наблюдается с модой $A_1^{(2)}$, описываемой движением трех легких атомов к центральному атому. Именно эта мода происходит от дыхательной моды A_1 кластера T_d , с которой взаимодействуют ДЭ или АЭ в кристаллах со структурой цинковой обманки. Движение центрального «тяжелого» атома обусловливает моду $A_1^{(1)}$ [13], для которой характерны акустические и низкочастотные оптические колебания. Четко обнаруживаемое взаимодействие ДЭ [d^7e] в ZnO : Ni и АЭ [$d^{10}h$] в ZnO : Cu с этой модой может быть понято как результат того, что именно центральный атом изменяет зарядовые состояния на $+1$ для ДЭ и -1 для АЭ. Поэтому понятно, что локальная мода, формируемая движением этого атома, должна играть важную роль в электронно-колебательном движении.

Итак, структура колебательных повторений зависит не только от симметрии основного состояния заряженного иона, но и от его движения относительно ближайших атомов. На примере ДЭ в ZnO : Ni и АЭ в ZnO : Cu видно, что важное значение имеет то локальное колебание, которое формируется с участием центрального иона.

Информация о локальных колебаниях может быть получена из наблюдения внутрицентровых переходов как в поглощении, так и в люминесценции. Но число возбужденных состояний, скажем иона Co^{2+} , очень велико и поэтому будет много БФЛ. Колебательные повторения различных БФЛ будут налагаться друг на друга, что усложнит идентификацию типов колебаний, взаимодействующих с электронной системой в основном или возбужденном состояниях. Кроме того, колебательные повторения в случае внутрицентровых переходов не столь интенсивны, как для ДЭ или АЭ, поскольку внутрицентровые переходы не сопровождаются изменением зарядового состояния центрального иона.

Таким образом, спектроскопия ДЭ или АЭ открывает новые перспективы для исследования локальных колебаний решетки с изовалентными примесями. Однако для лучшего понимания структуры колебательных повторений очень важно рассчитать спроектированные плотности колебательных состояний для кластера с реальным примесным атомом, имеющим заряд ± 1 по отношению к нейтральному состоянию.

Список литературы

- [1] Кузьмина И. П., Никитенко В. А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. С. 166.
- [2] Hjewell R. A., Spicer W. E. McMenamin // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 5. P. 3056–3065.
- [3] Thoma K., Darner B., Duesik G., Wegener W. // Sol. State. Comm. 1974. V. 15. N 6. P. 1111–1114.
- [4] Виноградов Е. А., Мельник Н. Н., Цуркан А. Е., Кигерман Л. В. // ЖПС. 1977. Т. 26. С. 1059–1062.
- [5] Maradudin A. A., Montrall E. W., Weiss G. H., Ipatova I. P. Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation 2nd Ed. N. Y., Acad. Press., 1971. 708 p.

- [6] Sokolov V. I., Kikoin K. A. // Soviet Scientific Reviews Physics. 1989. V. 12, Pt. 3. P. 147—184.
- [7] Соколов В. И., Суркова Т. П. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 2938—2948.
- [8] Игнатьев И. В., Овсянкин В. В. Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1989. С. 36—57.
- [9] Nusimovici M. A. // Ann. Phys. 1969. V. 4. N 2. P. 97—147.
- [10] Соколов В. И., Мамедов А. Н., Резницкий А. Н., Емельченко Г. А., Колинова Л. Г. // ФТТ. 1985. Т. 25. № 11. С. 3319—3326.
- [11] Dingle R. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23. N 11. P. 579—584.
- [12] Broser I., Germer R. K. F., Schulz H. J., Wisznewski K. P. // Solid State Electronics. 1978. V. 121. N 11/12. P. 1597—1602.
- [13] Чернов В. М., Мельничук С. В. // Препринт ИТФ90-34Р. 33 с.
- [14] Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958. 488 с.
- [15] Kunz K. // Ann. Phys. 1973—1974. V. 8. P. 319—401.
- [16] Бирман Дж. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел. Т. 1, 2. М.: Мир, 1978.
- [17] Schulz H.-J., Thiede M. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 1. P. 18—34.

Черновицкий государственный университет

Поступило в Редакцию
29 мая 1991 г.