

# Взаимодействие донорных и акцепторных экситонов никеля с дефектными колебаниями в кристаллах ZnSe : Ni

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

Уральский государственный технический университет,  
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 20 июня 1997 г.)

Проведен расчет дефектных колебаний в кристалле ZnSe:Ni, индуцируемых примесью Ni, имеющей по отношению к нейтральному состоянию заряд  $\pm 1$ . Вычисления выполнены в рамках рекурсивного метода в оболочечной модели. Модельные расчеты позволили провести интерпретацию вибронных структур в спектрах электропоглощения для донорных и акцепторных экситонов никеля в кристалле ZnSe:Ni.

Примеси переходных  $3d$ -металлов в полупроводниковых соединениях  $A^2B^6$  изоэлектронно замещают атомы II группы, имея  $n$  электронов в  $3d$ -оболочке. Для  $d^n$ -конфигурации конкретной примеси существует определенное количество многоэлектронных внутрицентровых состояний, которые классифицируются по неприводимым представлениям точечной группы позиционной симметрии примеси. Переходы между этими состояниями хорошо наблюдаются в спектрах поглощения и фотолюминесценции. Как правило, электронные переходы сопровождаются вибронными повторениями, обусловленными колебаниями ионов в кристалле. Эти колебания также классифицируются по неприводимым представлениям точечной группы примесного иона. Причем при наличии примеси вид колебаний, т.е. соотношение амплитуд, фаз и частот, может значительно отличаться от случая идеального кристалла.

В последние годы активно исследуются экспериментальными методами водородоподобные возбуждения примесей  $3d$ -металлов в полупроводниках  $A^2B^6$ . В зависимости от типа водородоподобного носителя такое возбуждение называется донорным экситоном (ДЭ) или акцепторным экситоном (АЭ) [1]. Для этих возбуждений (ДЭ и АЭ) характерно изменение числа электронов в  $3d$ -оболочке на  $-1$  для ДЭ и на  $+1$  для АЭ, т.е. изменение заряда примеси, и наличие носителя (электрона для ДЭ и дырки для АЭ) на размытой, водородоподобной орбите, удерживаемого кулоновским взаимодействием. Экспериментальные данные свидетельствуют об интенсивном взаимодействии ДЭ и АЭ с колебаниями решетки. Во всех известных случаях бесфононная линия (БФЛ) сопровождается колебательными повторениями, значительно более интенсивными по сравнению с колебательными повторениями БФЛ, наблюдаемыми для внутрицентровых переходов [1]. В [2] на основе теоретико-групповых соображений было показано, что ДЭ Ni и АЭ Ni взаимодействуют с колебаниями, неприводимые представления которых совместимы с симметрией основного состояния  $d^7$ -конфигурации для ДЭ Ni и  $d^9$ -конфигурации для АЭ Ni. В [3] рассматривалось взаимодействие близкой по смыслу системы "электрон в состоянии большого радиуса  $+Cr^{4+}$ " с колебаниями решетки в рубине  $Al_2O_3:Cr$  для объяснения фототока при внутрицентровом возбуждении  $Cr^{+3}$ .

При введении в кристалл примеси кристаллические колебания подвержены изменениям такого же характера, как и при изменении ее электронного состояния (электронном переходе), поэтому теоретические расчеты колебательного спектра должны хорошо коррелировать с экспериментально полученными спектрами. В [2,4] был проведен качественный анализ структуры вибронных повторений БФЛ для ДЭ Ni [ $d^7e$ ] и АЭ Ni [ $d^9h$ ] в соединениях типа  $A^2B^6$ . Однако анализ экспериментальных данных осуществлялся на основе информации о колебательном спектре идеального кристалла, и не учитывалось возможное появление дефектных колебаний, индуцируемых примесью.

Целью настоящей работы является моделирование колебательного спектра кристаллов ZnSe с примесью Ni в различном зарядовом состоянии без учета гибридизации  $d$ -электронов с  $s$ - и  $p$ -электронами, а также интерпретация вибронных структур для ДЭ и АЭ никеля, наблюдаемых в спектрах электропоглощения (ЭП).

## 1. Методика и результаты расчетов

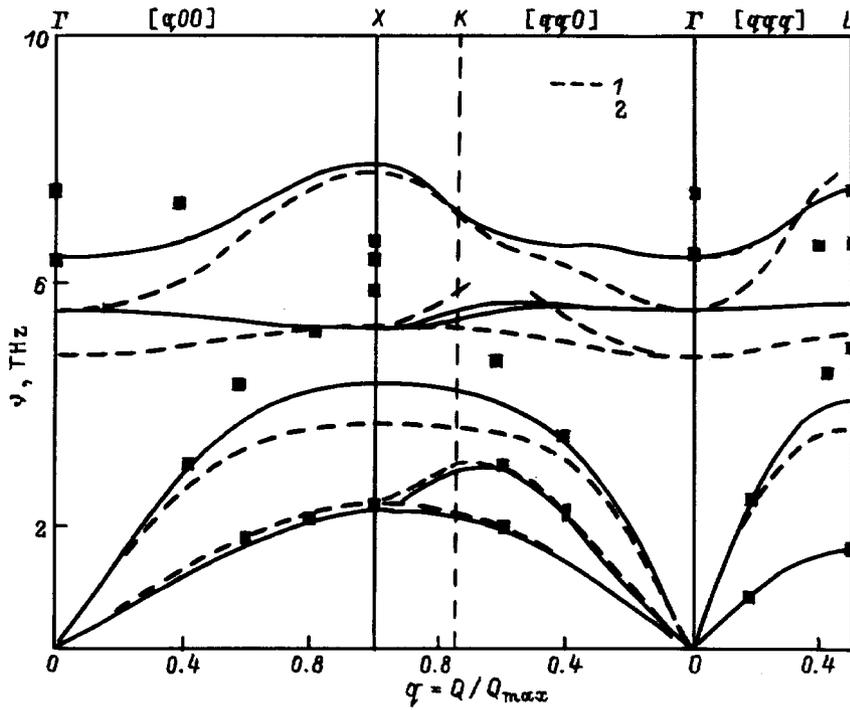
Анализ экспериментальных данных, связанных с фононной подсистемой, удобно проводить с использованием локальной плотности состояний (ЛПС) фононов. В настоящей работе рассчитывались симметризированные ЛПС фононов, спроектированные на определенную область вблизи рассматриваемого атома (ССЛПС) на основе рекурсивного метода [5] в модели оболочек. В данной модели предполагали, что потенциал взаимодействия  $U_{ij}(r)$  ион-ион, ион-оболочка и оболочка-оболочка представляется суммой борн-майеровского близкодействующего  $V_{ij}(r)$  и кулоновского далекодействующего слагаемых

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

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

где индексы  $i$  и  $j$  нумеруют ионы и оболочки, находящиеся на расстоянии  $r$  друг от друга,  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$ ,  $C_{ij}$  — постоянные, зависящие от типа иона.

Основные формулы и методика использования рекурсивного метода в модели оболочек с учетом кулоновского далекодействия для вычисления ССЛПС и частот



**Рис. 1.** Дисперсионные кривые для кристалла ZnSe. Кривые 1 и 2 — наш расчет в моделях I и II соответственно. Квадраты — экспериментальные значения [10].

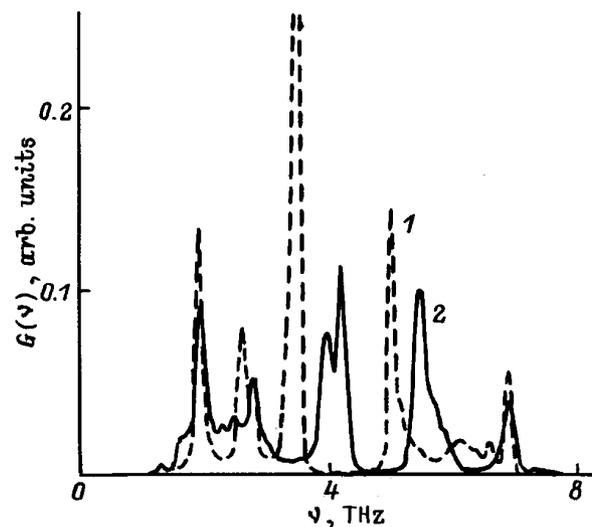
колебаний, обусловленных наличием дефекта в кристалле, изложены в [6,7]. Здесь же отметим, что в настоящей работе использовался кластер, содержащий около 250 ионов. Для вычисления диагональных элементов матриц силовых постоянных взаимодействия ион–ион, ион–оболочка и оболочка–оболочка по методу Эвальда рассматривалась область, содержащая около 1000 ионов.

Для моделирования структуры и динамики решетки кристаллов ZnSe с примесью Ni в модели оболочек использовались два набора полуэмпирических параметров межионного взаимодействия, представленных в работах [8] и [9] (модели I и II соответственно). Эти параметры были получены на основе подгонки под экспериментальные значения упругих и пьезоэлектрических постоянных, диэлектрических проницаемостей и энергии связи.

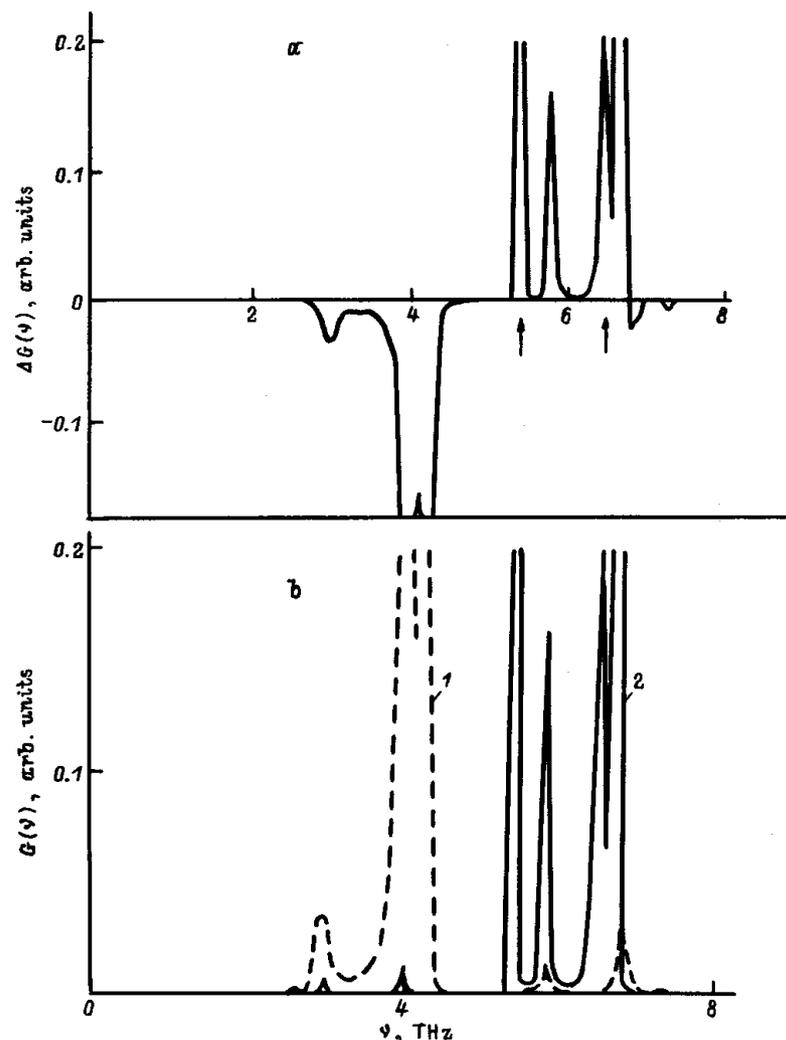
На основе этих параметров потенциалов межионного взаимодействия нами были вычислены дисперсионные зависимости  $\nu(\mathbf{q})$  для трех высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна (рис. 1). Сопоставление теоретических и экспериментальных значений частот показывает хорошее согласие для поперечных акустических ветвей. Хуже описываются оптические дисперсионные кривые. С использованием этих параметров была вычислена другая основная характеристика колебательного спектра — полная плотность состояний (ППС) фононов идеального кристалла (рис. 2).

Сравнение результатов нашего расчета ППС с расчетом, выполненным интегрированием по зоне Бриллюэна [11], позволяет отметить неплохую корреляцию

между ними. Для обеих наших моделей, как и в расчете [11], в акустической и оптической областях ППС фононов наблюдаются три больших пика. Отличие проявляется в сужении высокочастотной и низкочастотной части фононного спектра, а также в положении и ширине запрещенной зоны: она смещена в низкочастотную область, а величина ее больше, чем в [11]. Первое расхождение связано, по-видимому, с небольшим размером кластера, а вследствие этого и с недостаточно



**Рис. 2.** ППС фононов идеального кристалла ZnSe, вычисленная в модели I (1) и в модели II (2).



**Рис. 3.** а) Изменение ССЛПС колебаний симметрии  $A_1$ , связанное с введением примеси  $Ni^{+3}$  в кристалл ZnSe. б) ССЛПС  $A_1$ -колебаний в ZnSe (1) и в ZnSe: $Ni^{+3}$  (2).

точным вычислением пар коэффициентов разложения функции Грина в непрерывную дробь. Отличие в ширине щели обусловлено используемыми в наших расчетах параметрами межионных потенциалов. Таким образом, удовлетворительное согласие расчетных значений частот и ППС фононов с экспериментальными значениями и более точными расчетами указывает на корректность используемых моделей.

Введение в кристалл ZnSe примеси  $Ni^{+1}$  и  $Ni^{+3}$  приводит к искажению решетки вблизи дефекта. Основной проблемой при моделировании структуры и динамики решетки кристаллов с примесями является корректное описание взаимодействия примеси с ионами кристалла-матрицы. В силу сложности этой задачи в практических расчетах в настоящее время получил распространение подход, основанный на аппроксимации парного ближкодействующего потенциала рассматриваемой пары ионов известным потенциалом ближкодействия для пары ионов с близким электронным строением. Корректность такого подхода была подтверждена многочисленными кон-

кретными расчетами упругих, диэлектрических свойств и фононных спектров ряда кристаллов (см., например, [12,13]).

В настоящей работе был использован аналогичный подход, при котором параметры  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$ ,  $C_{ij}$  короткодействующей части потенциала взаимодействия  $V_{ij}(r)$  примеси никеля Ni с окружающими ионами совпадали с соответствующими параметрами для иона цинка Zn. Отметим, что в расчетах учитывалось изменение массы и зарядового состояния, обусловленное замещением иона цинка ионом никеля. В этой модели рассчитывалась релаксация решетки около  $Ni^{+1}$  и  $Ni^{+3}$  на основе метода молекулярной статистики путем минимизации полной энергии по программе MOLSTAT [14]. Значения смещений ближайших соседей около примеси приведены в таблице.

Расчеты показывают, что существенно смещаются ионы только первой координационной сферы. Сдвиг равновесного положения ионов второй координационной сферы на порядок меньше, чем у ближайших к дефекту соседей. Величина смещения для моделей I и II соста-

Смещение ионов ближайшего окружения примеси никеля в кристалле ZnSe:Ni (в Å)

Модель I		Модель II	
Ni <sup>+1</sup>	Ni <sup>+3</sup>	Ni <sup>+1</sup>	Ni <sup>+3</sup>
0.241	-0.266	0.255	-0.28

Примечание. Знак минус означает сдвиг равновесного положения ионов ближайшего окружения к примеси.

влетает около 4.5% от постоянной решетки, однако для случая Ni<sup>+1</sup> ионы ближайшего окружения сдвигаются от дефекта, а для Ni<sup>+3</sup> к дефекту.

Примесный ион никеля Ni в различном зарядовом состоянии в кристалле ZnSe находится в позиции с точечной группой симметрии  $T_d$ . В настоящей работе рассчитывались симметризованные колебания, спроектированные на область, содержащую одну координационную сферу вблизи иона Zn или замещающей его примеси. В этом случае пятнадцатимерное пространство смещений распадается на неприводимые представления точечной группы  $T_d$

$$\Gamma_{15} = A_1 + E + T_1 + 3T_2. \quad (3)$$

Для выделения дефектных колебаний симметрии  $\Gamma$  сначала рассчитывались ССЛПС фононов идеального  $G_{\Gamma^0}(\nu)$  и дефектного  $G_{\Gamma}(\nu)$  кристаллов. Максимумы в приращении ССЛПС  $\Delta G_{\Gamma} = G_{\Gamma} - G_{\Gamma^0}$ , не совпадающие с особенностями  $G_{\Gamma^0}$ , связывались с дефектными колебаниями.

Рассмотрим изменения в ССЛПС при введении в кристалл ZnSe примеси Ni, имеющей по отношению к нейтральному состоянию заряд  $\pm 1$ . На рис. 3 в качестве примера представлены ССЛПС фононов типа  $A_1$  в идеальном кристалле ZnSe, в кристалле ZnSe:Ni<sup>+3</sup> и их приращение  $\Delta G$ , вычисленные в модели II. Введение вместо иона Zn<sup>+2</sup> примеси Ni<sup>+3</sup> приводит к перераспределению ЛПС фононов и возникновению двух дефектных колебаний: щелевого и резонансного, находящегося в оптической зоне (на рис. 3, а отмечены стрелками). Кроме того, происходит смещение "эффективной" частоты моды  $A_1$  в высокочастотную область. Это увеличение частоты "дыхательной" моды  $A_1$  связано с ужесточением силового взаимодействия и коррелирует с результатами работы [15]. Подобные результаты получены и при использовании модели I.

Внедрение в решетку кристалла ZnSe примеси Ni<sup>+1</sup> не приводит к появлению новых дефектных колебаний симметрии  $A_1$ . Для E- и T<sub>2</sub>-типов симметрии в кристаллах ZnSe:Ni<sup>+1</sup> независимо от используемых моделей не только наблюдается перераспределение ЛПС, но и появляются три резонансных колебания. У двух колебаний симметрии E и T<sub>2</sub> частоты попадают в зону оптических фононов. Причем частота E-колебания больше частоты T<sub>2</sub>-колебания. Третье резонансное колебание типа T<sub>2</sub> обусловлено движением самого примесного иона и находится в акустической области.

## 2. Сравнение с экспериментом и обсуждение результатов

Как отмечалось выше, в кристаллах ZnSe:Ni донорные и акцепторные экситоны интенсивно взаимодействуют с колебаниями решетки. Это взаимодействие проявляется в виде вибронных спутников БФЛ в спектрах электропоглощения (рис. 4).

Следует подчеркнуть, что пики в спектрах ЭП дают информацию косвенно о положении линии в спектре поглощения. Если под влиянием электрического поля происходит уширение линии поглощения, то в спектре ЭП наблюдается структура, состоящая из двух положительных и более интенсивного отрицательного пиков. Положение линии поглощения совпадает с положением отрицательного пика. Такая ситуация наблюдается для ДЭ никеля в ZnSe:Ni. На рис. 4, а стрелки 1–3 указывают положение линий поглощения. Если электрическое поле сдвигает линию поглощения в сторону меньших энергий (квадратичный эффект Штарка), то в спектре ЭП наблюдается структура, состоящая из равных положительного и отрицательного пиков. Такая структура проявляется для АЭ никеля. Линии поглощения соответствует точка перехода через нуль или область с наибольшим наклоном. Именно так поставлены стрелки 1–3 на рис. 4, b.

Сплошной вибронный фон, сопутствующий БФЛ, охватывает весь частотный диапазон колебаний кристалла ZnSe. Это указывает на то, что экситон может взаимодей-

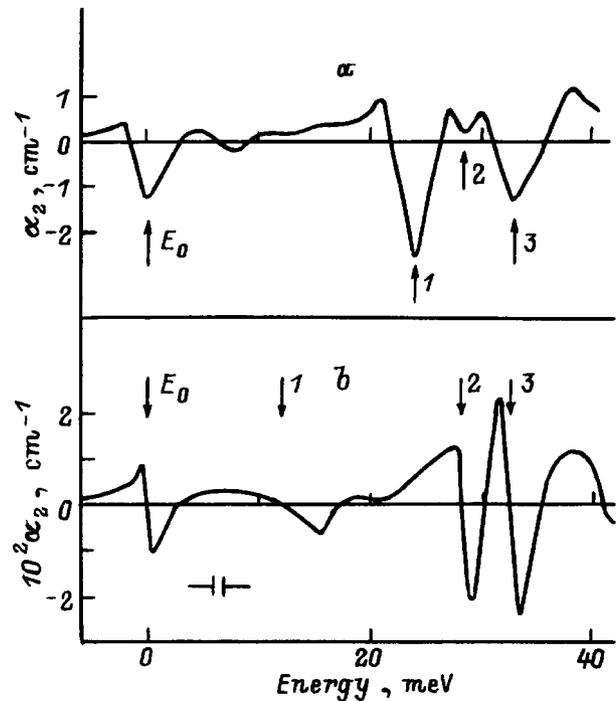


Рис. 4. Спектральная зависимость амплитуды второй гармоники ЭП кристаллов ZnSe:Ni для донорного (а) и акцепторного (b) экситонов [2]. Положения БФЛ ( $E_0$ ) приняты за нуль на шкале энергий.

действовать с дефектными и с решеточными колебаниями. Форма вибронного спектра описывается определенной комбинацией функции, характеризующей взаимодействие с колебаниями и связанной как с ЛПС, так и с коррелятором смещений ионов. Отметим, что дефектные колебания характеризуются не только пиком в приращении  $\Delta G(\nu)$ , но и увеличением амплитуды колебаний примеси и ионов ближайшего окружения, поэтому такие колебания имеют определяющее влияние на вибронные спектры. Однако в общем случае в вибронном спектре могут наблюдаться существенные структуры, не только связанные с дефектными колебаниями, но и обусловленные сингулярностями Ван-Хова в спектре  $G_T(\nu)$ .

Донорный экситон Ni представляет собой образование, когда один электрон  $d$ -оболочки переходит на водородоподобную орбиту и образуется состояние  $[d^7e]$ . Основное состояние  $d^7$ -конфигурации в решетке селенида цинка  $ZnSe^{-4}A_2$ ; оно взаимодействует с колебаниями симметрии  $A_1$  [2].

В вибронном повторении БФЛ для ДЭ Ni в спектре ЭП (рис. 4, *a*) наблюдаются две интенсивных структуры, одна из которых расположена в зоне оптических фононов (стрелка 3), другая в области щели (стрелка 1). Между ними проявляется еще слабая особенность (стрелка 2). Наши расчеты показывают (рис. 3, *a*), что с примесью  $Ni^{3+}$  связаны два дефектных колебания: одно щелевое, второе резонансное с частотой, равной частоте оптических фононов. В промежутке между частотами данных колебаний наблюдается увеличение плотности кристаллических колебаний (рис. 3, *b*). С учетом отмеченного выше можно заметить общие детали при сравнении теоретического расчета и экспериментального спектра ЭП. Вероятно, что две особенности в спектре ЭП, обладающие большой амплитудой (отмечены стрелками 1 и 3), обусловлены взаимодействием ДЭ с дефектными колебаниями симметрии  $A_1$ . Небольшая особенность между ними соответствует ван-ховской сингулярности ЛПС и связана, по-видимому, с колебаниями основной решетки.

Для АЭ Ni  $[d^9h]$  основное состояние конфигурации  $d^9$  вырождено и преобразуется по неприводимому представлению  ${}^2T_2$ . Из теоретико-группового анализа следует, что это состояние взаимодействует с колебательными модами типа  $A_1$ ,  $E$  и  $T_2$  [2].

В спектре ЭП для АЭ Ni (рис. 4, *b*) заметно выражены три особенности с наибольшим наклоном. Одна из них расположена в акустической зоне, две других в зоне оптических колебаний. В наших расчетах также получены три дефектных колебания, индуцируемых примесью  $Ni^{+1}$ . Поэтому можно предположить, что интенсивная структура в вибронных повторениях в акустической области определяется взаимодействием АЭ Ni с резонансным колебанием, в котором участвует примесь  $Ni^{+1}$ , симметрии  $T_2$ , а в оптической области обусловлена взаимодействием с резонансными колебаниями симметрии  $T_2$  и  $E$  (стрелки 2 и 3 на рис. 4, *b* соответственно).

Таким образом, проведенные расчеты дефектных колебаний кристаллов ZnSe с примесью никеля  $Ni^{+1}$  и  $Ni^{3+}$  позволили провести анализ спектров ЭП и связать наблюдаемые вибронные пики с локализованными колебаниями, индуцируемыми примесями. Следует отметить, что только при учете релаксации решетки в фононном спектре дефектных кристаллов возникают дополнительные пики. В расчетах, не учитывающих смещения ионов в дефектной области, наблюдается только перераспределение ЛПС фононов при переходе от идеального кристалла к дефектному. Это указывает на существенную роль деформации решетки в формировании локализованных колебаний.

Для однозначного разделения вкладов мод  $A_1$ ,  $E$  и  $T_2$  в вибронный спектр ЭП АЭ Ni необходимо провести дополнительные исследования фононного спектра кристалла  $ZnSe:Ni^{+1}$  экспериментальными методами (комбинационное рассеяние, оптическая спектроскопия при одноосном давлении). Для дальнейших исследований важно использовать модель, дающую лучшее описание динамики решетки идеального кристалла, а также расширить размеры кластера при реализации рекурсивного метода. Это позволит уточнить интерпретацию экспериментальных данных по вибронным спектрам ДЭ Ni и АЭ Ni в соединениях  $A^2B^6$ .

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

## Список литературы

- [1] В.И. Соколов. ФТП **28**, 4, 545 (1994).
- [2] В.И. Соколов, Т.Г. Суркова. ФТТ **29**, 10, 2938 (1987).
- [3] В.С. Вихнин. ФТТ **31**, 11, 149 (1989).
- [4] С.В. Меленчук, В.И. Соколов, Т.Г. Суркова, В.М. Чернов. ФТТ **33**, 11, 3247 (1991).
- [5] R. Haydock, V. Heine, M.J. Kelly. J. Phys. **C5**, 20, 2845 (1972).
- [6] В.Г. Мазуренко, А.Н. Кислов. ФТТ **33**, 11, 3433 (1991).
- [7] В.Г. Мазуренко, А.Н. Кислов. ФТТ **34**, 11, 3403 (1992).
- [8] J.H. Harding, A.M. Stoneham. J. Phys. **C15**, 22, 4649 (1982).
- [9] J.H. Harding. J. Phys. **C14**, 33, 5049 (1981).
- [10] B. Hennion, F. Moussa, G. Pepy, K. Kunc. Phys. Lett. **A36**, 5, 376 (1971).
- [11] K. Kunc, M. Balkanski, M.A. Nusimovici. Phys. Stat. Sol. (b) **72**, 1, 229 (1975).
- [12] W. Kress, U. Schroder, J. Prade, A.D. Kulkarni, F.W. Wette. Phys. Rev. **B38**, 4, 2906 (1988).
- [13] В.Г. Мазуренко, А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. ФТТ **34**, 2, 561 (1992).
- [14] Ю.Н. Колмогоров, А.Н. Вараксин. Деп. в ВИНТИ, рег. № 2395 (1989). 137 с.
- [15] А.В. Кроль, Н.В. Левичев, А.Л. Натадзе, А.И. Рыскин. ФТТ **20**, 1, 154 (1978).