

Анализ вибронной структуры оптических спектров в кристаллах $\text{ZnO}:\text{Ni}^{+3}$ на основе моделирования локализованных колебаний

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

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: ank@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 1998 г.)

Проведено теоретическое исследование колебаний, связанных с заряженной относительно кристаллической решетки примесью никеля Ni^{+3} в кристалле ZnO . Расчеты выполнены в модели оболочек в рамках рекурсивного метода для колебаний с различным типом симметрии. На основе модельных расчетов интерпретирована вибронная структура в спектрах излучения внутрицентровых $d-d$ переходов в примеси Ni^{+3} .

Широкое практическое применение полупроводниковых соединений A^2B^6 , легированных примесями переходных $3d$ -металлов, привело к системному изучению их физических свойств. В этом плане одним из важных направлений является исследование электронно-колебательных состояний $3d$ -оболочки. Экспериментально это осуществляется измерением спектров поглощения или люминесценции. В случаях когда число электронов в $3d$ -оболочке остается неизменным, наблюдаются внутрицентровые $d-d$ электронно-колебательные переходы. В большинстве случаев оптические спектры переходов между электронно-колебательными состояниями, вызванных взаимодействием электрона с электромагнитным полем, имеют вибронные повторения, обусловленные рождением или уничтожением фононов в кристалле. По форме вибронного повторения можно восстановить вид фононного спектра примесного кристалла, включающего информацию об электрон-фононной связи при переходе [1]. Анализ спектроскопических данных опирается непосредственно на теоретическое изучение таких электронно-колебательных переходов. Строгое использование последовательной квантово-механической теории для получения количественных характеристик связано со значительными математическими трудностями, даже с учетом ряда приближений. Часто применяют феноменологический подход, опираясь на который, моделируют различные свойства примесного иона. В частности, такой подход к динамике решетки может лежать в основе количественной обработки формы фононного крыла оптического спектра для примесного кристалла. Однако при интерпретации вибронной структуры, как правило, производят ее сравнение с колебательным спектром идеального кристалла [2–4] и не учитывают появление дефектных колебаний, индуцируемых примесью, что особенно существенно в случае заряженной примеси. В качестве грубого приближения такой подход оправдывает себя, но в общем случае он является не совсем корректным [2]. При численном моделировании колебательного спектра кристалла с дефектом перспективным является рекурсивный метод [5]. Этот метод оказался одним из немногих пригодных для ионных кристаллов, в которых

существенную роль играет кулоновское дальнедействующее взаимодействие с заряженными дефектами.

В данной работе рекурсивным методом осуществляется моделирование колебательного спектра ионно-ковалентного кристалла ZnO с примесью никеля $\text{Ni}^{+3}(3d^7)$, находящейся в заряженном относительно кристаллической решетки состоянии, и интерпретация на основе этого расчета фононного крыла бесфононной линии для спектра излучения в кристалле $\text{ZnO}:\text{Ni}$ при внутрицентровом $d-d$ переходе $\Gamma_1 - {}^4T_2(F) \rightarrow \Gamma_2 - {}^4A_2(F)$ для примеси Ni^{+3} [4].

1. Методика и результаты расчетов

Одно из следствий гармонического приближения в динамике решетки состоит в том, что смещение любого атома кристалла из положения равновесия является сложным колебательным процессом, представляющим собой наложение всех независимых нормальных колебаний кристалла с различными частотами ν . При этом частотное распределение вклада нормальных колебаний определяется функцией, называемой локальной плотностью состояний (ЛПС) фононов. Эту величину используют при анализе различных физических процессов с участием фононов. ЛПС фононов связана с мнимой частью диагонального элемента фурье-образа одночастичной функции Грина, которая в свою очередь определяется динамической матрицей кристалла, записанной для реального пространства [6]. В приложении к проблеме динамики решетки суть рекурсивного метода состоит в построении с помощью рекуррентного соотношения Ланцоша из исходного вектора смещений выбранного атома ортогонального набора векторов. На каждом этапе процесса построения векторов включается все большее число атомов, окружающих исходный атом. При этом каждый новый вектор несет в себе информацию о смещениях атомов, которые вносят вклад в предыдущий вектор смещений. В базисе этих векторов динамическая матрица преобразуется к трехдиагональному виду, а диагональный элемент функции Грина представляется в виде легко вычисляемой непрерывной дроби.

Для ионных кристаллов, особенно в присутствии заряженной примеси, существенным при вычислении динамической матрицы является корректный учет кулоновского дальнего действия. Это подразумевает построение кластера достаточно больших размеров и учет взаимодействия между всеми атомами. Исследование [7] показало, что необходимая точность расчетов с явным учетом кулоновского дальнего действия достигается для кластера из 1000–1500 атомов. В настоящее время использование технологии разреженных матриц позволяет рассматривать при моделировании динамики решетки в модели оболочек кластеры до 1000 атомов.

Значительное упрощение при интерпретации примесных оптических спектров достигается использованием свойств точечной симметрии дефекта. Это обусловлено тем, что электрон примеси взаимодействует только с колебаниями симметрии Γ , смещения которых преобразуются по неприводимому представлению (НП) точечной группы симметрии примеси, которое содержится в симметричном произведении $[\Gamma_a^2]$ для НП волновой функции электронного состояния (a). Поэтому удобно работать с симметризованными смещениями ионов. В этом случае вклад в распределение частот нормальных колебаний характеризуется симметризованной ЛПС фононов (СЛПС), которая определяется путем проектирования нормальных колебаний кристалла на смещение с симметрией Γ .

При внедрении дефекта в кристалл из-за изменения силовых постоянных и массы происходит искажение кристаллических колебаний. В случае их сильного изменения говорят о возникновении дефектных колебаний: резонансных (псевдолокальных), щелевых или локальных. Использование СЛПС фононов для идеального $G_{\Gamma}^0(\nu)$ и дефектного $G_{\Gamma}(\nu)$ кристаллов позволяет выделить колебания такого типа. Максимумы в спектре $G_{\Gamma}(\nu)$, не совпадающие с максимумами в $G_{\Gamma}^0(\nu)$, определяют частоту колебания симметрии Γ , связанную с дефектом. При интерпретации колебательной структуры спектра примесного кристалла дефектные колебания играют существенную роль.

Корректное описание взаимодействия между атомами кристалла-матрицы, а также между примесью и остальными атомами кристалла является одной из главных проблем при численном моделировании динамики решетки кристаллов с примесями. В настоящее время в практических расчетах структуры и других характеристик для многих оксидов получил распространение подход [8–10], в котором взаимодействие между атомами предполагается парным и центральным, а учет поляризуемости атомов осуществляется за счет использования модели оболочек. В этой феноменологической модели потенциал взаимодействия между ионами и оболочками представляется суммой ближкодействующего и кулоновского дальнего действующего слагаемых. Ближкодействующая часть состоит из хорошо известного Борн-Майеровского слагаемого, описывающего отталкивание ионов из-за перекрытия их электронных оболочек и слагаемого, ответственно-

Таблица 1. Параметры короткодействующей части потенциала взаимодействия в ZnO

Взаимодействующие ионы	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (Å)	C_{ij} (eV · Å ⁻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

го за диполь-дипольное взаимодействие ионов, а кулоновская часть учитывает предположение о точечности ионов.

В настоящее время для отмеченной выше модели в литературе отсутствуют данные о потенциалах взаимодействия для оксида цинка, кристаллизующегося в гексагональной структуре вюрцита, хорошо описывающие его колебательные свойства. В данной работе для кристалла ZnO были использованы потенциалы межионного взаимодействия, у которых параметры короткодействующей части определялись на основе известного эмпирического потенциала взаимодействия иона никеля Ni⁺² с близкой к иону Zn⁺² электронной структурой, и иона кислорода O⁻². Подгоняя параметры короткодействующих потенциалов, представленных в [10] для кристалла NiO, под экспериментальные значения частот в высокосимметричных направлениях зоны Бриллюэна кристалла ZnO [11], получили требуемый набор параметров (табл. 1). Отметим, что в рамках метода молекулярной статики [12] при выборе данных параметров учитывалась устойчивость кристаллической решетки относительно значений параметров решетки $a = 3.25$ и $c = 5.21$ Å. Кроме этого, была вычислена энергия связи бездефектной кристаллической решетки ZnO, равная 41.2 eV, которая хорошо согласуется с экспериментальным значением 42.2 eV [9], а также рассчитаны статическая и высокочастотная диэлектрические постоянные, равные 6.0 и 3.7, которые несколько отличаются от экспериментальных данных (8.5 и 4.1 [13] соответственно). При вычислении этих величин и при выполнении других расчетов учитывали короткодействующий межионный потенциал до вторых соседей включительно.

В идеальном кристалле ZnO ближайшие к иону цинка четыре иона кислорода образуют искаженный тетраэдр, в котором длина связи между Zn⁺² и O⁻², находящимся на гексагональной оси C , составляет 1.99 Å, а между Zn⁺² и другими тремя O⁻² — равна 1.975 Å. Замена цинка примесью никеля приводит к сдвигу положений равновесия окружающих ионов. Расчет статического искажения кристаллической решетки примесью Ni⁺³ из-за изменения кулоновской части силовых постоянных проводили в приближении метода молекулярной статики без компенсации избыточного заряда. Минимум полной энергии кристалла с примесью определяли градиентным методом. Расчеты показали, что ближайшие соседи примеси Ni⁺³ приближаются к ней. Сдвиг равновесного положения иона O⁻², расположенного на оси C , происходит на 0.246 Å, остальные три ближайших иона O⁻²

сдвигаются на 0.24 \AA . Результаты расчетов показывают сильное затухание искажения решетки. Сдвиги положений равновесия ионов уже следующей координационной сферы (КС) на порядок меньше, чем для четырех ионов O^{2-} , поэтому ими можно пренебречь. При вычисленной равновесной конфигурации искаженной примесью замещения Ni^{+3} решетки была рассчитана энергия ее образования, которая равна 30.3 eV .

Локализованные вблизи примеси электроны наиболее сильно взаимодействуют с колебаниями атомов в основном первых КС. В силу упругого взаимодействия между атомами эти колебания не являются нормальными, а представляют собой волновой пакет всех нормальных колебаний кристалла, информация о которых заложена в СЛПС фононов $G_T(\nu)$, спроектированных на область из первых КС.

В данной работе в качестве исходных векторов для рекурсивного метода выбирали симметризованные смещения, являющиеся нормальными координатами области около примеси никеля, ограниченной первой КС из четырех ионов O^{2-} . Примесь замещения Ni^{+3} в кристалле ZnO занимает положение с точечной группой симметрии C_{3v} . Из теоретико-группового анализа определялось девять симметризованных смещений: $4A_1, A_2, 5E$, для которых вычислялись СЛПС фононов.

На рис. 1 в качестве примера представлены рассчитанные СЛПС колебаний, спроектированные на смещение симметрии A_1 иона Zn^{+2} в кристалле ZnO и иона Ni^{+3} в $ZnO:Ni^{+3}$. Видно, что появляются резонансное колебание на частоте $\nu_{Ni}(A_1) = 8.2 \text{ THz}$ и щелевое колебание на частоте $\nu_{Ni}(A_1) = 11.2 \text{ THz}$, в котором участвует сама примесь. Расчеты предсказывают в колебательном движении симметрии A_1 иона O^{2-} , находящегося на оси C , также наличие на частоте $\nu_0(A_1) = 11.2 \text{ THz}$ щелевого колебания, индуцируемого примесью Ni^{+3} . Частотное распределение нормальных колебаний, имеющих проек-

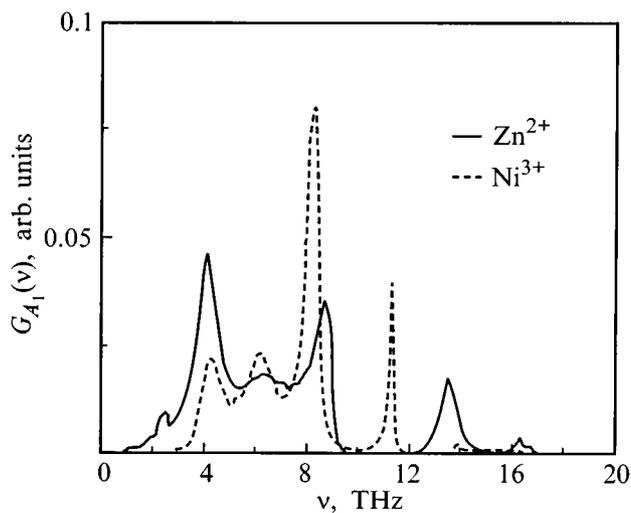


Рис. 1. Вычисленные СЛПС фононов, спроектированные на смещение симметрии типа A_1 иона Zn^{+2} в кристалле ZnO и иона Ni^{+3} в $ZnO:Ni^{+3}$.

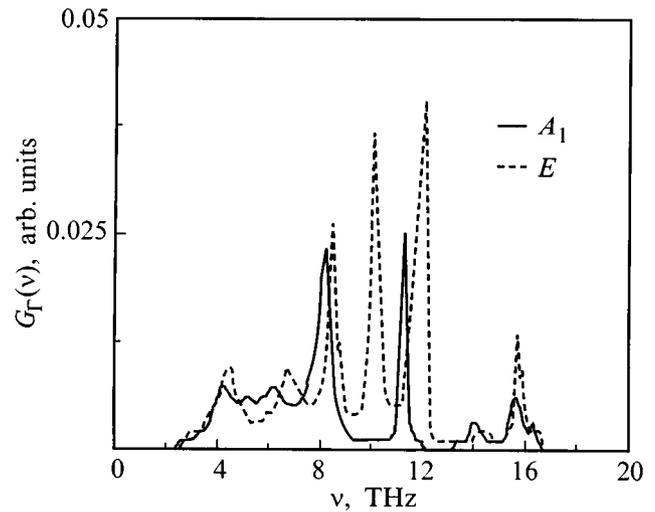


Рис. 2. СЛПС фононов, спроектированные на смещения ионов симметрии A_1 и E дефектной области, ограниченной первой КС, для кристалла $ZnO:Ni^{+3}$.

цию на симметризованные смещения всех ионов первой КС для симметрии A_1 и E в кристалле $ZnO:Ni^{+3}$, изображено на рис. 2. В СЛПС фононов симметрии E обращает на себя внимание сильный пик, расположенный в запрещенной зоне, положение которого определяет частоту щелевого колебания ионов кислорода O^{2-} $\nu_0(E) = 10.0 \text{ THz}$.

2. Обсуждение результатов

Контур оптического спектра примесного центра связан в общем случае с интенсивностью всевозможных электронно-колебательных переходов, соответствующего электронного перехода примеси, а форма вибронного спутника бесфононной линии определяется колебательными состояниями системы в исходном (а) и конечном (b) электронном состояниях. Математически форма вибронного спутника, связанного с однофононными процессами, в приближении Кондона и предположении, что при электронном переходе не меняются упругие постоянные, задается через функцию частоты линейной части разложения по нормальным координатам электрон-фононной связи перехода и плотность фононных состояний кристалла с примесью, находящейся в исходном состоянии [2,14]. В таком подходе можно рассматривать системы, характеризующиеся слабым электрон-фононным взаимодействием и небольшим возмущением при электронном переходе колебательных состояний кристалла. Фононные крылья спектров таких систем при низких температурах являются в основном однофононными. Примером служит спектр излучения примеси Ni^{+3} при внутрицентровом $d-d$ переходе $\Gamma_1 - {}^4T_2(F) \rightarrow \Gamma_2 - {}^4A_2(F)$ в кристалле $ZnO:Ni$, измеренный при 4.2 K [4].

По правилам отбора по симметрии электронный переход под действием возмущения f разрешен из исходного (a) в конечное (b) электронное состояние, если НП Γ_a , описывающее симметрию волновой функции состояния (a), содержится в прямом произведении НП $\Gamma_f \otimes \Gamma_b$, по которому преобразуются оператор возмущения f и волновая функция состояния (b). Согласно этим правилам, рассматриваемый переход запрещен в электродипольном приближении. Это обусловлено тем, что ион Ni³⁺ находится в поле симметрии C_{3v} , и для излучения с π -поляризацией ($\mathbf{E} \parallel C$), где \mathbf{E} — вектор электрической составляющей излучения, оператор электрического дипольного момента f преобразуется по НП типа Γ_1 , а для излучения с σ -поляризацией ($\mathbf{E} \perp C$) — по НП типа Γ_3 . Электродипольный переход становится разрешенным из-за спин-орбитального взаимодействия, приводящего к расщеплению каждого энергетического уровня состояния Γ_1 и Γ_2 на два вырожденных по спину подуровня Γ_4 и $\Gamma_{5,6}$, которые описываются двойной точечной группой \tilde{C}_{3v} . В этом случае энергетическим уровнем состояния, с которого осуществляется переход, является спин-орбитальная компонента $\Gamma_{5,6}$ уровня $\Gamma_1 - {}^4T_2(F)$. При этом переход $\Gamma_{5,6} - \Gamma_1 - {}^4T_2(F) \rightarrow \Gamma_{6,5} - \Gamma_2 - {}^4A_2(F)$ разрешен для π -поляризованного излучения, а $\Gamma_{5,6} - \Gamma_1 - {}^4T_2(F) \rightarrow \Gamma_4 - \Gamma_2 - {}^4A_2(F)$ — для σ -поляризованного излучения.

Отметим энергетически близкое расстояние между спин-орбитальными компонентами каждого из уровней Γ_1 и Γ_2 и их спиновое вырождение. Это приводит к смешиванию состояний спин-орбитальных электронных уровней смещениями ионов E -симметрии, являющихся дипольно-активными и активными в псевдоэффекте и в эффекте Яна-Теллера соответственно. Однако эти явления влияют только на тонкую структуру фононного крыла, учет которой предполагает точное знание собственного значения электронного уравнения Шредингера для разных конфигураций ионов и решение уравнения Шредингера для ионов с учетом члена неадиабатичности. Это, в свою очередь, является достаточно сложной задачей. В этой связи анализ спектров излучения проведем без учета эффекта и псевдоэффекта Яна-Теллера.

По правилам теории групп колебания, взаимодействующие с электронным переходом, происходящим под влиянием оператора возмущения f из электронного состояния с Γ_a в Γ_b , обладают симметрией НП, принадлежащего прямому произведению $\Gamma_a \otimes \Gamma_f \otimes \Gamma_b$. В связи с этим для внутрицентрового перехода типа $\Gamma_{5,6} \rightarrow \Gamma_{6,5}$ электрона примеси Ni³⁺ бесфононную линию сопровождает фононное крыло, состоящее из колебаний симметрии A_1 . При переходе типа $\Gamma_{5,6} \rightarrow \Gamma_4$ в создание вибронного спутника вносят вклад колебания симметрии A_1 и E . Представленный в [4] колебательный фон спектра излучения, определяемый однофононными процессами с рождением фонона, не обладает разрешением, выявляющим отдельно фононный вклад от каждого из этих переходов. Поэтому в фононном крыле спектра излучения проявляются все A_1 и E колебания, что несколько усложняет анализ данного фононного крыла.

Таблица 2. Значения частот интенсивных пиков фононного крыла спектра излучения и СЛПС в кристалле ZnO: Ni³⁺ (в THz)

Расчет		Эксперимент [4]
$G_{\Gamma}^0(\nu)$	$G_{\Gamma}(\nu)$	
4.1 (A_1 и E)	4.2 (A_1 и E)	3.2
6.5 (A_1 и E)	6.3 (A_1 и E)	—
8.7 (A_1 и E)	8.3 (A_1 и E)	7.5
—	10.0 (E)	9.9
—	11.2 (A_1)	—
—	12.0 (E)	12.3
14.0 (A_1 и E)	—	13.8
16.2 (A_1 и E)	15.6 (A_1 и E)	15.0

В табл. 2 представлены значения частот для наиболее интенсивных пиков колебательного фона. За нуль на шкале частот принято положение бесфононной линии. Здесь же для колебаний симметрии A_1 и E даны значения частот положений особенностей в рассчитанных СЛПС $G_{\Gamma}(\nu)$ и $G_{\Gamma}^0(\nu)$, спроектированных на первую КС, окружающую примесь замещения Ni³⁺ в кристалле ZnO: Ni и ион Zn²⁺ в идеальном кристалле ZnO соответственно. Сравнение вибронной структуры оптического спектра и рассчитанных СЛПС позволяет говорить о хорошей корреляции между значениями частот положений интенсивных пиков только для $G_{\Gamma}(\nu)$. Обращает на себя внимание особенность в фононном крыле спектра излучения на частоте, равной частоте рассчитанного щелевого колебания симметрии E , индуцируемого примесью Ni³⁺. Расчеты предсказывают наличие пика, который отсутствует в колебательном фоне, на частоте щелевого колебания симметрии A_1 . Это можно объяснить незначительной для его обнаружения интенсивностью вибронной структуры. Пика в фононном крыле на частоте 13.8 THz соответствует малая структура в рассчитанной СЛПС. Его появление в экспериментальном спектре, по-видимому, обусловлено или частотной зависимостью линейной части электрон-фононной связи электронного перехода, или взаимодействием электрона с колебаниями, неподверженными сильному влиянию примеси.

Интерпретация линий в [4] проводилась на основе сравнения их положения с положением критических точек дисперсионных кривых, на частотах которых в полной плотности фононных состояний идеального кристалла ZnO наблюдаются сингулярности Ван-Хова. На наш взгляд, такой подход не совсем корректен, учитывая, что форма вибронного спутника бесфононной линии определяется в основном локальной динамикой примесного кристалла. Проведенные расчеты показывают, что примесь Ni³⁺, имеющая положительный относительно нейтральной решетки кристалла ZnO заряд, существенно изменяет вид колебаний ближайших ионов.

Таким образом, в настоящей работе изучено изменение локальной динамики решетки примесного кристалла ZnO: Ni³⁺ для колебаний разной симметрии. Анализ

колебательного фона бесфонной линии спектра излучения примеси Ni^{+3} при внутрицентровом $d-d$ переходе в кристалле $\text{ZnO}:\text{Ni}^{+3}$ с учетом симметрии позволяет утверждать, что его структуру качественно отражают СЛПС фононов, полученных в численных расчетах для кристалла с заряженной примесью Ni^{+3} .

Авторы выражают благодарность В.И. Соколову за плодотворное обсуждение затронутых проблем.

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

Список литературы

- [1] Р.И. Персонов, И.С. Осадько, Э.Д. Годяев, Е.И. Альшиц. ФТГ **13**, 9, 2653 (1971).
- [2] И.В. Игнатъев, В.В. Овсянкин. В кн.: Спектроскопия кристаллов. Л. (1983). 230 с.
- [3] С.В. Меленчук, В.И. Соколов, Т.Г. Суркова, В.М. Чернов. ФТГ **33**, 11, 3247 (1991).
- [4] H.J. Schulz, M. Thiede. Phys. Rev. **B35**, 1, 18 (1987).
- [5] R. Haydock, V. Heine, M.J. Kelly. J. Phys. **C5**, 20, 2845 (1972).
- [6] J. Hafner, Helvet. Phys. Acta **56**, 3, 257 (1983).
- [7] А.Н. Кислов. Дис. канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург (1992). 124 с.
- [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 (1989). № 2395, 137 с.
- [13] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М. (1984). 166 с.
- [14] А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М. (1968). 432 с.