

Экспериментальные и теоретические исследования деформации решетки, индуцируемой заряженными 3d-примесями в полупроводниках II–IV

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

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

* Уральский государственный технический университет,
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: visokolov@imp.uran.ru

Изложены результаты исследований фотоиндуцированных колебаний решетки, обусловленных наличием заряженных 3d-примесей (в частности, Ni) в полупроводниках II–IV (ZnSe, ZnO) и твердых растворах ZnSSe, ZnCdSe. Экспериментальные исследования оптическим методом экситонно-колебательной спектроскопии обнаруживают взаимодействие между локальными колебательными модами, что является следствием сильной ангармоничности локальных колебаний. Анализ колебательных повторений головной линии в спектрах позволяет указать на характер ангармоничности. Выполненные модельные расчеты для кристаллов ZnSe:Ni и ZnO:Ni свидетельствуют о сильной деформации ближайшего окружения заряженной примеси Ni. Сдвиги линий в расчетных и экспериментальных рентгеновских эмиссионных спектрах (XES) говорят о необходимости учета изменения зарядового состояния Ni.

Фотоиндуцированные эффекты в полупроводниках активно изучаются для создания систем динамической голографии, ультрабыстрой связи, обработки информации и т.д. К этим эффектам относится малоизученная фотоиндуцированная деформация решетки вокруг 3d-примеси, зарядившейся относительно решетки после ее ионизации под действием света. В деформированной области кристалла возникают локальные и квазилокальные фотоиндуцированные колебания.

1. Экспериментальная методика

Экспериментальный метод экситон-колебательной спектроскопии основан на взаимодействии колебательной системы с так называемым примесным экситоном 3d-примеси [1]. Кроме того, заряженный центр образует сильно деформированную область в кристалле, колебательные состояния которой значительно отличаются от фононов кристалл-матрицы наличием новых колебательных состояний. Переходы в эти состояния видны в спектре как колебательные повторения головной линии, соответствующей образованию экситона (рис. 1). Чтобы выделить экситонный вклад в примесное поглощение и повысить чувствительность метода, применяется модуляция электрическим полем. Данная методика позволяет регистрировать процессы высоких порядков [2,3].

2. Результаты и их обсуждение

Модельные расчеты деформации решетки вблизи заряженной примеси Ni показывают [4,5], что существенно смещаются ионы только первой координационной сферы. Величина смещения составляет в ZnSe около 4.5% от постоянной решетки или 10% от первоначальной

длины связи (рис. 2, $\Delta b/b = 0.1$), однако для случая Ni¹⁺ (акцептор) ионы ближайшего окружения сдвигаются от дефекта, а для Ni³⁺ (донор) — к дефекту. Смещение же атомов второй координационной сферы составляет 1% от первоначальной длины связи (рис. 2, $\Delta d/d = 0.01$). В ZnO расчеты релаксации решетки вблизи отрицательно заряженной относительно решетки примеси Ni⁺ показали, что смещение равновесного положения ближайшего иона O²⁻, расположенного на гексагональной оси C, происходит на 0.275 Å (что составляет 14% от длины связи Ni–O), остальные три ближайших иона O²⁻ сдвигаются 0.25 Å (13% от длины связи). Такие существенные смещения согласуются с качественными представлениями о „выделенности“ деформированной области и, следовательно, об отличии колебательных свойств данного „кластера“ от свойств чистого кристалла.

Также был проведен расчет рентгеновского эмиссионного спектра (XES) для Ni в матрице ZnSe с учетом смещения ионов Se (изменение длин связей Ni–Se первой координационной сферы на $\pm 10\%$) при изменении зарядового состояния Ni $d^8 \rightarrow d^7$ и $d^8 \rightarrow d^9$. Спектр эмиссии Ni имел два пика — L_2 и L_3 — за счет переходов $4s3d \rightarrow 2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$. Для отрицательно заряженного состояния Ni⁺(d^9) расчет показал, что происходит увеличение расстояния между пиками L_2 и L_3 . Пик L_2 смещается в сторону больших энергий. Предварительные измерения XES-флуоресценции на образцах ZnSe:Ni, содержащих Ni⁺(d^9), показывают смещение пика L_2 относительно пика L_3 по сравнению со спектрами кристаллов, содержащих только нейтральный Ni. Это указывает на необходимость учитывать изменения зарядового состояния примеси при объяснении экспериментально наблюдаемых XES-спектров.

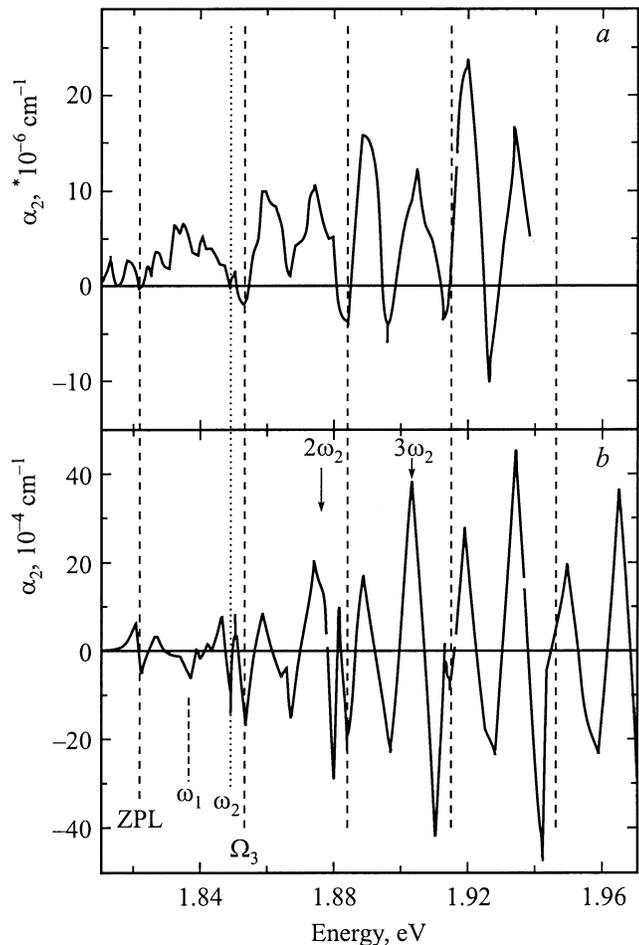


Рис. 1. Экситонно-колебательный спектр твердого раствора $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}:\text{Ni}$. $y = 2\%$, $T = 4.2\text{ K}$. Приведен с учетом сдвига бесфононной линии (ZPL) из-за смещения края полосы поглощения в твердом растворе. b — экситонно-колебательный спектр $\text{ZnSe}:\text{Ni}$ в области акцепторного экситона Ni. Температура $T = 4.2\text{ K}$.

Экспериментальный экситонно-колебательный спектр кристалла $\text{ZnSe}:\text{Ni}$ представлен на рис. 1, b . В однофононной части отчетливо видна головная линия и пики с частотами ω_1 , ω_2 , Ω_3 , причем данная структура в многофононной части воспроизводится с частотой доминантной моды [2,3]. Различие интенсивностей пиков доминантной моды (частоты $n\Omega_3$ относительно ZPL) и интенсивностей пиков комбинированных мод ($\omega_1 + n\Omega_3$) в зависимости от номера повторения n наводит на мысль о „перекатке“ энергии из одной моды в другую, т.е. о взаимодействии мод и, следовательно, о существенном ангармонизме колебательных свойств примесного кристалла. С другой стороны, ангармоничность потенциальной кривой означает неэквидистантность энергетических состояний колебательного спектра и качественно объясняет возрастание эффективности передачи энергии при увеличении номера повторения. Отсутствие пиков с частотами $n\omega_2$ в спектре также указывает на неэквиди-

стантность колебательных состояний и, следовательно, на асимметричность потенциальной кривой, соответствующей типу колебаний с начальной частотой ω_2 , чей пик в однофононной части довольно интенсивен.

Изменение ближайшего окружения примеси Ni может повлиять на ангармоничность колебаний. Чтобы проследить это изменение на результирующий колебательный спектр, мы использовали вместо кристалла-матрицы твердый раствор с различной концентрацией „чужеродных“ атомов. На рис. 1, a представлен экситонно-колебательный спектр электропоглощения твердого раствора $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}:\text{Ni}$ в учетом сдвига бесфононной линии из-за смещения края полосы примесного поглощения в твердом растворе. Видно, что все пики значительно слабее пиков в экситонно-колебательном спектре (спектре электропоглощения [2]) $\text{ZnSe}:\text{Ni}$. Но более важно изменение соотношения пиков. Четко видны серии пиков $n\Omega_3$ и $(\omega_1 + n\Omega_3)$, в то время как пик с частотой Ω_2 и его серия $(\omega_2 + n\Omega_3)$ вообще отсутствуют. Отметим также, что относительные интенсивности пиков серии $n\Omega_3$ отличаются существенно от аналогичной серии для $\text{ZnSe}:\text{Ni}$. Предварительно такие различия в спектрах можно объяснить тем, что изменение ближайшего окружения примеси Ni (кластер $\text{NiSe}_4\text{Zn}_{12}$ переходит в кластер $\text{NiSe}_3\text{S}_1\text{Zn}_{12}$) приводит к изменению ангармоничности колебаний и, следовательно, к трансформации как частот колебательных мод, так и взаимодействия между ними.

В заключение отметим, что анализ экспериментальных результатов по экситонно-колебательной спектроскопии позволяет лучше понять структуру ангармонических колебательных состояний в области деформации решетке. Но нужно привлекать другие методы для

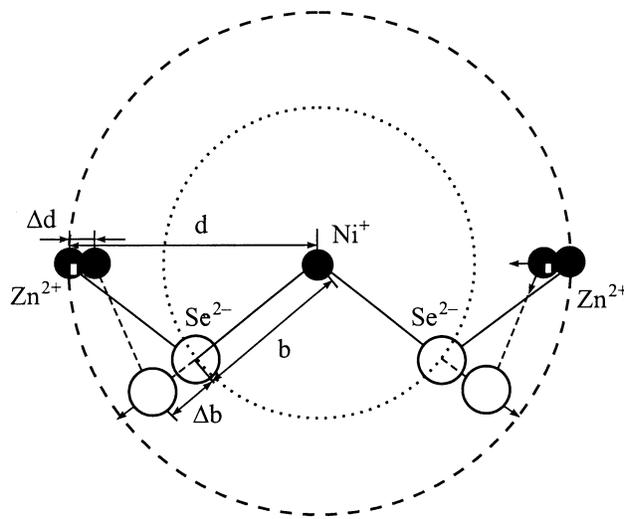


Рис. 2. Схематическое изображение в $\text{ZnSe}:\text{Ni}$ смещений в новые положения равновесия ионов первой (Se^{2-}) и второй (Zn^{2+}) координационных сфер вокруг примеси Ni после изменения ее зарядового состояния ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^+$). Направления смещения показаны стрелками.

получения более детальной информации о величине и характере деформации решетки вблизи заряженных примесных центров (и извлечения такой информации из экспериментально полученных интегральных характеристик), чтобы учитывать влияние деформации на свойства примесных кристаллов.

Список литературы

- [1] В.И. Соколов. ФТП **28**, 4, 545 (1994).
- [2] V.I. Sokolov, E.A. Shirokov, A.N. Kislov, V.G. Mazurenko. J. Crystal Growth **214/215**, 304 (2000).
- [3] V.I. Sokolov, E.A. Shirokov, A.N. Kislov, V.G. Mazurenko. Phys. Stat. Sol. (b) **221**, 553 (2000).
- [4] А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко, В.И. Соколов, А.Н. Вараксин. ФТТ **39**, 2147 (1997).
- [5] А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко, В.И. Соколов, А.Н. Вараксин. ФТТ **41**, 986 (1999).