

# Локальное колебание в теллуриде цинка, обусловленное заряженной примесью никеля

© В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, И.А. Фарина\*

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

\* Институт физики Национальной академии наук Украины,  
Киев, Украина

E-mail: visokolov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 августа 2002 г.

В окончательной редакции 3 февраля 2003 г.)

В полупроводнике ZnTe:Ni методом полевой экситонно-колебательной спектроскопии впервые обнаружено локальное колебание решетки, формируемое примесью никеля, имеющей отрицательный заряд относительно решетки. Спектр электропоглощения ZnTe:Ni содержит эквидистантные по энергии колебательные повторения головной линии, частота которых равна  $13 \pm 1$  THz, что более чем в 2 раза превышает предельную частоту фононов в ZnTe. Обсуждаются возможные причины появления локального колебания в ZnTe:Ni на основе представлений об ионно-ковалентном характере химических связей ZnTe, а также большая ширина локального колебания, обусловленная его ангармоничностью.

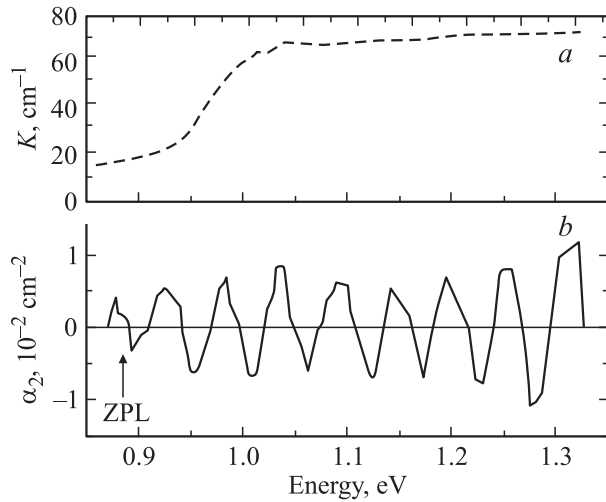
Примеси переходных 3d-металлов в полупроводниках оказывают значительное влияние на их электронные свойства [1]. Гораздо менее изучено влияние 3d-примесей на колебания кристаллических решеток полупроводников. Благодаря частично заполненным 3d-оболочкам примесные атомы могут существовать в различных зарядовых состояниях. Как правило, атомы изоэлектронных примесей нейтральны относительно решетки, поскольку отдают на образование химических связей столько же электронов, сколько замещаемые атомы. Изменение массы и силовых констант примесного центра по сравнению с замещаемым атомом невелико, и поэтому индуцированное 3d-примесью изменение колебаний решетки незначительно. Оно может проявиться, например, в виде дополнительных слабых пиков в спектре рамановского рассеяния [2]. Но примеси переходных металлов могут получить заряд относительно решетки за счет изменения числа электронов в d-оболочке. Такое изменение зарядового состояния 3d-примесей возможно либо за счет мелких примесных центров, либо при фотоионизации примеси под действием света. В этом случае в кулоновском поле заряженного примесного центра происходит смещение ионов ближайшего окружения, существенно искажающее решетку в данной области кристалла, что может повлиять на его свойства. Например, может измениться фоторефрактивный эффект, особенно заметный для материалов ZnTe и CdTe с большим электрооптическим эффектом [3,4]. Представляется интересным изучение свойств этих полупроводников с примесями 3d-элементов, заряженными относительно решетки.

Такое исследование представляет интерес также в связи с тем, что для широкозонных соединений  $A^2B^6$ , легированных никелем (ZnS:Ni, ZnO:Ni, ZnSe:Ni и CdS:Ni), получены результаты, указывающие на нестандартные изменения свойств этих полупроводников за счет заряженной 3d-примеси. Наблюдаемые в указанных материалах методом полевой экситонно-колеба-

тельной спектроскопии колебательные повторения головной линии примесных экситонов [5], а также недавно обнаруженный резкий спад фононной теплопроводности ZnSe:Ni в интервале температур 5–15 K [6] свидетельствуют о том, что заряженная примесь никеля индуцирует локальные колебания, имеющие значительную ангармоничность. В данной работе была предпринята попытка обнаружения и исследования акцепторного экситона никеля  $[d^9h]$  в ZnTe:Ni методом полевой экситонно-колебательной спектроскопии, поскольку это состояние, с одной стороны, образуется за счет отрицательно заряженной примеси никеля, а с другой — взаимодействует с колебаниями решетки, индуцированными заряженным примесным центром. Результаты исследований показали существенное отличие фотоиндуцированных колебаний решетки ZnTe:Ni по сравнению с другими соединениями  $A^2B^6$ :Ni. Обсуждению возможных причин такого отличия посвящена настоящая работа.

## 1. Эксперимент

Спектр поглощения на краю полосы фотоионизации примеси замещения состоит из головной линии — электронного перехода в состояние примесного экситона — и ее колебательных повторений, обусловленных взаимодействием примесного экситона с фотоиндуцированными колебаниями решетки. Серия колебательных повторений накладывается на спектр поглощения за счет перехода носителя с примеси в разрешенную зону, что значительно затрудняет регистрацию этой серии по спектрам поглощения. Поэтому для регистрации фотоиндуцированных колебаний был использован метод полевой экситонно-колебательной спектроскопии (метод электропоглощения). К образцу, через который пропускать свет, прикладывалось переменное электрическое поле  $F = F_M \cos \Omega t$ . Это поле сильно влияет на головную линию примесного экситона и серию колебательных



**Рис. 1.** Спектр поглощения ZnTe:Ni [8] (концентрация никеля  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T = 4.2 \text{ K}$ ) (a) и спектр электропоглощения образца ZnTe:Ni при величине напряженности электрического поля  $F_M = 40 \text{ kV/cm}$  (концентрация никеля  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T = 4.2 \text{ K}$ ) (b).

повторений этой линии. В обзоре [7] дано детальное описание использования метода электропоглощения для исследования экситонных состояний в полупроводниках, легированных переходными 3d-элементами.

В данной работе проводились измерения на образцах ZnTe:Ni (концентрация никеля  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) в спектральном диапазоне 0.87–1.35 eV при амплитудах электрического поля  $F_M$  от 20 до 40 kV/cm. При меньшей величине поле не оказывает достаточного влияния на линии примесного экситона, а при большей возможен электрический пробой образца. Спектры электропоглощения регистрировались на установке с монохроматором МДР-3, используемой ранее для регистрации акцепторного экситона никеля в образцах ZnS:Ni, ZnSe:Ni, ZnO:Ni и CdS:Ni [5]. Край полосы фотоионизации никеля в ZnTe:Ni попадает в инфракрасный диапазон, и поэтому для регистрации сигнала использовалось фотосопротивление на основе PbS, менее чувствительное по сравнению с ФЭУ. При этом разрешению было значительно хуже, чем в случае измерений с ФЭУ, и составляло  $\sim 3 \text{ meV}$ . Слабая чувствительность фотоприемника была причиной значительных шумов, особенно заметных в начале спектра (в области головной линии) и в конце, где постоянная и переменная составляющие сигнала резко уменьшаются из-за примесного поглощения образца [8] (рис. 1). Амплитуда второй гармоники электропоглощения  $\alpha_2$  рассчитывалась по формуле  $\alpha_2 = I_2/(dI_0)$ , где  $d$  — толщина образца в сантиметрах (она равнялась 0.05 cm),  $I_2$  — переменная составляющая сигнала фотоприемника на удвоенной частоте  $2\Omega$ ,  $I_0$  — постоянная составляющая. Погрешность определения величины  $\alpha_2$  в наихудших условиях измерений не превышала 15–20%. Несмотря на худшую чувствительность фотоприемника, мы получили новую информацию о фо-

тоиндуцированных колебаниях в ZnTe:Ni, которая особенно интересна в сравнении с результатами работы [5].

Наблюдаемый спектр амплитуды второй гармоники электропоглощения  $\alpha_2$  (рис. 1) состоит из головной линии (ZPL) и серии ее колебательных повторений, расположенных приблизительно эквидистантно и отстоящих друг от друга на величину  $55 \pm 4 \text{ meV}$  (погрешность измерений с надежностью 0.95). Электрическое поле сдвигает линии акцепторного экситона в сторону меньших энергий, в результате чего образуется структура из приблизительно равных по величине положительного и отрицательного пиков, а точка перехода через нуль соответствует центру линии поглощения [7].

## 2. Обсуждение результатов

2.1. Акцепторный экситон. При энергии световых квантов  $\hbar\omega_A$ , равной расстоянию от акцепторного уровня никеля ( $0/-$ ) до вершины валентной зоны, появляется полоса примесного поглощения, которая формируется за счет перехода электронов валентной зоны на примесный центр (переход A для ZnSe:Ni на рис. 2):

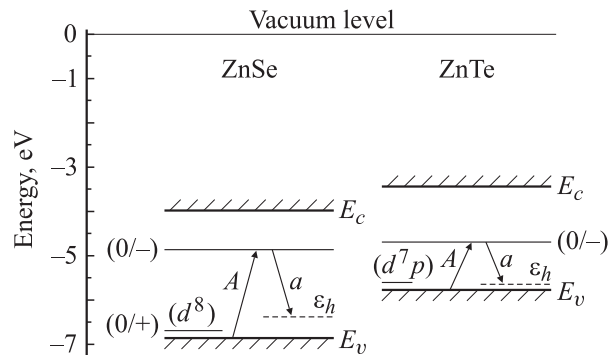
$$d^8 + e_v + \hbar\omega_A \rightarrow d^9 + h. \quad (1)$$

Такой переход означает, что нейтральный относительно решетки примесный центр приобретает отрицательный заряд, а в валентной зоне образуется свободная дырка. Кулоновское поле заряженного примесного центра связывает дырку на водородоподобной орбите, и таким образом возникает акцепторный экситон (АЕ) — возбужденное состояние примесного центра (переход a для ZnSe:Ni на рис. 2):

$$d^8 + e_v + \hbar\omega_a \rightarrow [d^9h]. \quad (2)$$

Здесь квадратные скобки обозначают кулоновское взаимодействие.

Головная линия акцепторного экситона никеля в ZnSe:Ni, ZnO:Ni, CdS:Ni, ZnS:Ni [5] интерпретировалась как результат именно такого перехода.



**Рис. 2.** Положение краев разрешенных зон ZnSe и ZnTe и энергетических уровней никеля относительно уровня вакуума [9–11]. (0/-) — акцепторные уровни, (0/+) — донорный уровень,  $\epsilon_h$  — энергия водородоподобного носителя.

Соотношения (1) и (2) записаны в предположении, что примесь никеля создает в решетке состояние типа Crystal Field Resonance (CFR) [12]. Другими словами, энергия, необходимая для отрыва электрона из состояния  $d^8$ -конфигурации в зону проводимости ( $d^8 \rightarrow d^7 + e$ ), меньше ширины запрещенной зоны  $E_g$ , т.е. донорный уровень ( $0/+$ ) попадает в запрещенную щель. Для соединений ZnSe:Ni и ZnS:Ni это условие выполняется, так как донорные уровни экспериментально обнаружены при  $\hbar\omega < E_g$  при наблюдении донорных экситонов [ $d^7e$ ] [1,7]. Для ZnTe:Ni положение донорного уровня ( $0/+$ ), отсчитываемое от уровня вакуума, оказывается в валентной зоне [7,9,10], и есть основание считать, что в запрещенную зону выталкиваются состояния, получающиеся в результате гибридизации  $d$ -состояний примеси с  $p$ -состояниями валентной зоны (т.е. аниона). В этом случае переходы с фотоионизацией никеля (1) и в состояние примесного экситона акцепторного типа (2) могут быть описаны следующим образом:

$$(d^7p) + e_v + \hbar\omega_A \rightarrow d^9 + h, \quad (3)$$

$$(d^7p) + e_v + \hbar\omega_a \rightarrow [d^9h]. \quad (4)$$

В процессе переходов (3) и (4) происходит перестройка структуры электронной плотности: в  $d$ -оболочке оказывается девять электронов. При этом аналогично (2) примесь становится отрицательно заряженной и связывает своим кулоновским полем дырку, образовавшуюся в валентной зоне. Такая перестройка является следствием того, что примесь Ni в ZnTe создает в запрещенной зоне состояние типа Dangling Bond Hybrid (DBH) [12], обозначенное как  $(d^7p)$ . Но если примесь имеет акцепторный уровень ( $0/-$ ) в запрещенной зоне и под влиянием света с энергией  $\hbar\omega < E_g$  электрон валентной зоны попадает на примесь, возникает  $d^9$ -конфигурация, т.е. состояние типа CFR. Такая интерпретация основана на том, что для ZnTe:Ni наблюдались внутрицентровые переходы  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$  для  $d^9$ -конфигурации никеля с энергией  $\approx 0.384$  eV [13]. Эта величина хорошо согласуется с энергией внутрицентровых переходов  $d^9$ -конфигурации никеля в ZnSe:Ni (0.405 eV) и ZnS:Ni (0.438 eV) [13], где  $d^9$ -конфигурация надежно подтверждена результатами измерения ЭПР-сигналов при фотоионизации никеля, описываемой соотношением (1) [14,15]. На рис. 2 показана именно такая ситуация для соединения ZnTe:Ni [9–11]. Положение линии акцепторного экситона определяется расстоянием по энергии от вершины валентной зоны до уровня ( $0/-$ ) за вычетом энергии водородоподобного носителя  $\varepsilon_h$ , как показано на рис. 2. Величина водородоподобной энергии мелкого акцептора в ZnTe составляет  $\sim 60$  meV. Если к энергии головной линии акцепторного экситона (0.886 eV) добавить эту энергию, получим значение 0.946 eV. Приблизительно в этой области квантов света начинается быстрый рост поглощения с увеличением энергии световых квантов (рис. 1).

Обращает на себя внимание очень большая ширина бесфонной линии по сравнению с ширинами бесфонных линий в других соединениях  $A^2B^6$ :Ni. Если

предположить, что линия поглощения имеет лоренцевский вид

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\Delta\Gamma}{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2/4}, \quad (5)$$

ее ширину  $\Gamma$  можно оценить с помощью соотношения

$$\Gamma = \sqrt{3}(E_{\min} - E_{\max}), \quad (6)$$

где  $E_{\min}$  и  $E_{\max}$  — энергетические положения минимума и максимума величины  $\alpha_2(\hbar\omega)$  [16]. В нашем случае  $E_{\min} - E_{\max} = 13$  meV; следовательно,  $\Gamma = 22.5$  meV. Эта величина в 2–3 раза превышает ширины линий AE Ni [ $d^9h$ ] для ZnS:Ni, ZnSe:Ni, ZnO:Ni и CdS:Ni [5]. Малое время жизни примесного экситона связано с эффективной безызлучательной рекомбинацией, механизм которой для полупроводников  $A^2B^6$ :Ni подробно описан в [17]. Эффективность этого механизма обусловлена возбужденными внутрицентровыми состояниями  $d^8$ -конфигурации, которые по энергии лежат ниже бесфонной линии акцепторного экситона. Но для ZnTe:Ni происходит аннигиляция AE Ni [ $d^9h$ ]  $\rightarrow (d^7p)$  через возбужденные состояния  $(d^7p)$ -конфигурации. Поскольку эти состояния по числу и структуре существенно отличаются от возбужденных состояний  $d^8$ -конфигурации, безызлучательная рекомбинация

$$[d^9h] \rightarrow (d^7p)^* \rightarrow (d^7p)$$

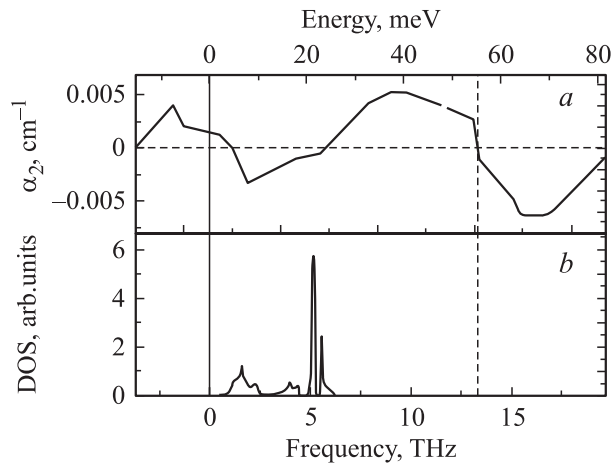
может быть более эффективной по сравнению с  $[d^9h] \rightarrow (d^8)^* \rightarrow (d^8)$ . Поэтому понятна большая ширина линии AE Ni в ZnTe:Ni по сравнению с другими соединениями  $A^2B^6$ :Ni.

Завершая обсуждение головной линии акцепторного экситона, следует отметить, что обнаруженная в работе линия акцепторного экситона никеля [ $d^9h$ ] в ZnTe:Ni соответствует представлениям о возбужденных состояниях никеля в соединениях  $A^2B^6$ , но причина столь большого уширения головной линии акцепторного экситона нуждается в дальнейшем исследовании.

2.2. Колебательные повторения. В спектре электропоглощения ZnTe:Ni (рис. 1) кроме головной линии имеется серия ее колебательных повторений. Отметим основные особенности этой структуры. Во-первых, четко видно, что после головной линии повторяется лишь один пик, что свидетельствует о взаимодействии примесного экситона только с одной колебательной модой; период повторения  $\Omega = 55 \pm 4$  meV дает частоту этой моды. Во-вторых, колебательные повторения имеют очень большую ширину (рис. 3). В-третьих, интенсивности колебательных повторений слабо меняются с ростом их номера  $n$  и, следовательно, не удовлетворяют распределению Пуассона

$$I_n = I_0 \frac{e^{-S} S^n}{n!}. \quad (7)$$

Отмеченные особенности существенно отличают структуру колебательных повторений головной линии AE



**Рис. 3.** а) Головная линия и первое ее повторение в спектре электропоглощения образца ZnTe:Ni. Вертикальная сплошная линия — положение головной линии (ZPL), вертикальная штриховая линия — граница области процессов первого порядка. б) Плотность колебательных состояний решетки ZnTe [18].

никеля [ $d^9h$ ] в ZnTe:Ni от соответствующих спектров в материалах ZnSe:Ni, ZnO:Ni, CdS:Ni, ZnS:Ni [5]. В них в области процессов первого порядка наблюдается несколько колебательных повторений головной линии с разными интервалами энергии. Это означает, что примесный экситон Ni [ $d^9h$ ] взаимодействует с несколькими колебательными модами различной частоты. В области процессов более высоких порядков эти моды интенсивно взаимодействуют друг с другом за счет ангармоничности. Взаимодействие примесного экситона с колебаниями решетки определяется симметрией основного состояния АЕ никеля. Соединения ZnSe, ZnS и ZnTe имеют одинаковую группу симметрии  $T_d$ , поэтому АЕ никеля в этих соединениях взаимодействует с одинаковым набором колебательных состояний, описываемых неприводимыми представлениями  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_5$  [7]. Наличие в ZnTe:Ni только одного пика в области первого порядка означает, что в решетке ZnTe:Ni при изменении зарядового состояния никеля возникает только одно локальное колебание из того набора, с которым примесный экситон может взаимодействовать. Частота этого колебания составляет  $13 \pm 1$  THz, что более чем в 2 раза превышает предельную частоту фононов решетки данного соединения ( $LO$ - и  $TO$ -фононы в центре зоны Бриллюэна имеют частоты приблизительно 5.39 и 5.2 THz соответственно) [18].

Отметим также, что отсутствуют заметные пики в спектре электропоглощения, возникающие за счет взаимодействия АЕ Ni [ $d^9h$ ] с оптическими фононами решетки, в той части области процессов первого порядка, которой в спектре плотности колебательных состояний (рис. 3) соответствуют два узких интенсивных пика, имеющих ширину, большую разрешения в нашем спектре (на рис. 3 область процессов первого порядка показан вертикальной штриховой линией, сдвинутой

относительно головной линии на 55 meV, аналогично рис. 1–3 из [5]). Отсутствие в экспериментальных спектрах колебательных повторений, обусловленных взаимодействием акцепторного экситона никеля с фононами, плотность которых очень велика по сравнению с плотностью локальных колебаний, индуцированных примесью никеля, позволяет считать, что АЕ Ni [ $d^9h$ ] слабо взаимодействует с фононами решетки. Это можно рассматривать как доказательство, опровергающее точку зрения о возможности интенсивного взаимодействия акцепторных или донорных экситонов  $3d$ -примесей с фононами идеальной решетки, которая высказывалась ранее [19,20], но была изменена на основе косвенных соображений, представленных в работе [5].

Очень простая структура колебательных повторений головной линии АЕ никеля [ $d^9h$ ] означает, что в ZnTe:Ni заряженная примесь никеля индуцирует иные локальные колебания решетки, чем в случае других соединений  $A^2B^6:Ni$ . Высокая частота колебательной моды свидетельствует о том, что в ZnTe:Ni отрицательно заряженный примесный центр формирует локальное колебание. Локальные колебания с частотой, большей частоты колебаний решетки, возникают в том случае, когда атом примеси значительно легче замещаемого атома или когда силовая константа взаимодействия примесного центра с атомами ближайшего окружения резко возрастает. Поскольку масса атома никеля (58 а.м.у.) меньше массы атома цинка (65 а.м.у.) лишь на 10%, в нашем случае, очевидно, при изменении заряда примесного центра имеет место вторая причина. В результате примесный атом начинает колебаться с частотой, более высокой по сравнению с частотами колебаний атомов решетки, формирующих фононы. Такое изменение можно ожидать всегда при фотоионизации примесного центра. Но для систем ZnSe:Ni, ZnO:Ni, CdS:Ni и ZnS:Ni, судя по всему, высокочастотное локальное колебание не возникает. Во всяком случае в спектрах электропоглощения этих материалов оно не было обнаружено. Частоты наиболее интенсивных колебательных повторений в области процессов первого порядка либо попадают в резонанс с колебаниями решетки, либо очень близки к верхнему краю ее колебательного спектра [5].

Обсудим возможные причины увеличения силового взаимодействия заряженного примесного центра с ионами ближайшего окружения в ZnTe:Ni по сравнению с другими материалами  $A^2B^6$  и причины радикального отличия их колебательных состояний. Одна из таких причин состоит в различном характере ионно-ковалентной связи материалов ZnTe:Ni, ZnS:Ni и ZnSe:Ni, а также в различном характере распределения плотности заряда в материалах указанного состава. Степень ионности характеризуется полярностью ионно-ковалентных связей, т.е. смещением связанного заряда в сторону анионов. Полярные вклады в электронные связи напрямую влияют на динамику решетки. Для характеристики полярности связей используются шкалы Филлипса–Ван-Вехтена или Полинга [21].

Например, для ZnSe полярность составляет 0.676 по Филлипсу–Ван-Вехтену и 0.57 по Полингу; для ZnTe соответственно 0.546 и 0.53. Но эти величины практически невозможно анализировать. Более наглядным и поддающимся анализу является распределение электронной плотности между ионами II и VI групп. Расчет в приближении локальной электронной плотности (Local Density Approximation — LDA) свидетельствует о том, что в полупроводниках  $A^2B^6$  при уменьшении отношений масс атомов VI и II группы происходит смещение связанных зарядов в сторону атомов VI группы [22]. Показано, что распределение плотности заряда электронов валентной зоны для материалов ZnTe и ZnSe в плоскости (110) вокруг ионов селена и теллура, полученное методом LDA [22], существенно различается. Полярность химических связей Zn–Se больше, чем Zn–Te; следовательно, ионный характер связей в ZnSe выражен сильнее, чем в ZnTe. Положение связанного заряда между ионами II и VI групп характеризуется расстоянием от этого заряда до ионов. Для ZnTe отношение  $r_{Zn}/r_{Te}$  немногим больше 2, а для ZnSe  $r_{Zn}/r_{Se} \approx 13 : 3$ , что указывает на большую степень ковалентности для ZnTe по сравнению с ZnSe [21].

Однако для нас важно распределение зарядовой плотности не только для атомов Zn–Te и Zn–Se, но и для Ni–Se и Ni–Te. Можно полагать, что никель отдает на образование химических связей столько же электронов, сколько и цинк в соединениях ZnTe:Ni и ZnSe:Ni. Но  $3d$ -состояния никеля могут гибридизоваться с  $p$ -состояниями анионов, что означает дополнительную возможность перераспределения электронной плотности для атомов Ni–Se и Ni–Te. Это особенно важно для ZnTe:Ni, так как именно  $p$ – $d$ -гибридизация определяет структуру энергетических состояний никеля ( $d^7p$ ) в запрещенной зоне ZnTe. При изменении зарядового состояния примеси никеля под действием света (т.е. при переходе электрона из валентной зоны на примесь) избыточный заряд за счет гибридизации  $d$ -состояний ионов никеля с  $p$ -состояниями ионов ближайшего окружения тоже способен перераспределяться. В результате ион никеля может иметь эффективный отрицательный заряд, меньший по модулю, чем заряд электрона. Характер перераспределения заряда нуждается в расчете. Но мы исходим из того, что гибридизация тем сильнее, чем ближе акцепторный уровень никеля ( $0/-$ ) к вершине валентной зоны. Для ZnSe:Ni это расстояние равно 1.85 eV, а для ZnTe:Ni — 0.95 eV, т.е. примерно вдвое меньше. Таким образом, можно понять, почему для ZnTe:Ni избыточный заряд на примесном центре будет меньше, чем для ZnSe:Ni. Поскольку ионность ZnTe также меньше, чем ионность ZnSe, вполне возможно, что эффективный отрицательный заряд ионов никеля оказывается недостаточным для смещения ионов теллура и цинка, находящихся в двух ближайших координационных сферах. Таким образом, за счет меньшей степени ионности ZnTe:Ni по сравнению с другими соединениями  $A^2B^6$ :Ni не происходит заметной деформации решетки вокруг примесного центра, как это имеет

место в случаях ZnSe:Ni и ZnS:Ni [5]. Но поскольку ион никеля все-таки имеет какой-то избыточный отрицательный заряд, можно ожидать, что силовая константа взаимодействия Ni–Te заметно возрастет, что приведет к повышению частоты колебания ионов никеля. Таким образом, появляется локальное колебание, частота которого больше частоты колебаний решетки. Амплитуда этого колебания будет быстро падать при удалении от примесного центра. В кластере  $NiTe_4Zn_{12}$  движение иона  $Ni^+$  описывается неприводимым представлением  $\Gamma_5$ . Поэтому локальное колебание, формируемое главным образом движением Ni, должно иметь симметрию  $\Gamma_5$  группы  $T_d$ .

Существует еще одна возможная причина формирования локального колебания в ZnTe:Ni. Как отмечалось выше, в этом соединении в результате  $p$ – $d$ -гибридизации возможен переход в состоянии примесного экситона, описываемый уравнением (4). Это также может увеличить силовое взаимодействие Ni–Te и, следовательно, внести вклад в формирование локального колебания, как в случае возникновения резонансного колебания в результате мягких локальных флуктуаций электронной плотности в кристалле с переменной валентностью [23].

Появления локальных колебаний можно было бы ожидать и для ZnSe:Ni, так как заряд ионов селена и избыточный заряд ионов никеля имеют большие значения, чем для ZnTe:Ni. Но в ZnSe:Ni большее силовое взаимодействие ионов никеля с ионами ближайшего окружения приводит к тому, что последние смещаются в новые положения равновесия. В результате кроме гармонической силовой константы могут появиться ангармонические коэффициенты  $k_3$  и  $k_4$  при третьей и четвертой степенях в разложении потенциальной энергии ионов ближайшего окружения при смещении вблизи положения равновесия

$$U(x) = U_0 + k_x x^2 + k_3 x^3 + k_4 x^4. \quad (8)$$

Отрицательные ангармонические константы  $k_3$  и (или)  $k_4$  могут настолько существенно изменить частоту колебаний ионов, смещенных в новые положения равновесия, что эти колебания могут оказаться в резонансе с фонами решетки. Именно такая ситуация, видимо, наблюдается при взаимодействии акцепторного экситона никеля с колебаниями решетки в ZnSe:Ni, ZnO:Ni, CdS:Ni и ZnS:Ni [5].

Локальное колебание в ZnTe:Ni имеет большую ширину, что хорошо видно из рис. 3. Величина  $E_{\min} - E_{\max}$  равна 28 meV; согласно (6), ширина соответствующей линии в спектре поглощения должна составлять 48 meV, что больше ширины головной линии на 16 meV. Отметим для сравнения, что большая ширина колебательных повторений наблюдалась для донорного экситона Ni в ZnS [24] и для комбинированных колебательных повторений  $n$  для АЕ Ni в ZnO:Ni [25]. Дополнительное уширение линий локального колебания может быть обусловлено несколькими причинами. Во-первых,

возможен распад электронно-колебательных состояний в сплошной фотоионизационный спектр. Во-вторых, уширение может быть обусловлено ангармоничностью колебаний. Локальное колебание может распадаться на фононы решетки за счет ангармоничности третьей или четвертой степени по смещениям атомов решетки [26]. Также за счет ангармоничности локальное колебание может взаимодействовать с фононами, что ведет к появлению его низко- и высокочастотных спутников в спектре поглощения. Взаимодействие может происходить с фононами в широком диапазоне частот, что будет приводить к большому уширению линий поглощения. В нашем случае при температуре 4.2 К ангармоничность решетки очень мала, и мы полагаем, что уширение линий локального колебания в спектре электропоглощения обусловлено ангармоничностью самого колебания. Эта ангармоничность может быть причиной отклонения от распределения Пуассона (7) величин пиков колебательных повторений. Пики первого повторения превышают пики головной линии в 2.2 раза. Это значит, что в соответствии с (7) второе колебательное повторение должно быть максимальным, а все пики с большими номерами  $n$  должны быстро убывать с ростом  $n$ . В реальном спектре пики всех колебательных повторений приблизительно одинаковы. Отклонение от распределения Пуассона наблюдалось также для пиков комбинированных колебательных повторений в ZnO:Ni [25], ZnSe:Ni и CdS:Ni [5], что связывалось с ангармоничностью колебаний решетки, индуцированных заряженной примесью никеля. Эта особенность спектров электропоглощения нуждается в дальнейшем изучении.

Таким образом, в теллуриде цинка, легированном никелем, на краю полосы фотоионизации примесного центра методом полевой экситонно-колебательной спектроскопии обнаружены линия акцепторного экситона Ni [ $d^9h$ ] и серия ее колебательных повторений. Положение линии AE Ni [ $d^9h$ ] соответствует ожидаемому, но ее большая ширина нуждается в дальнейшем анализе. Колебательные повторения головной линии обусловлены взаимодействием примесного экситона с ангармоническим локальным колебанием, имеющим частоту  $13 \pm 1$  THz. Возникновение локального колебания никеля в ZnTe:Ni связано с меньшей ионностью ZnTe по сравнению с другими широкозонными полупроводниками  $A^2B^6$  и с большой степенью гибридизации  $d$ -состояния ионов никеля с  $p$ -состоянием ближайших анионов. Существенное отличие локального колебания в ZnTe:Ni от индуцированных примесями колебаний в ZnSe:Ni состоит в том, что это локальное колебание формируется движением примесного центра в условиях возрастания силовых констант, в то время как в ZnSe:Ni колебательные состояния, индуцированные никелем, являются резонансными и формируются главным образом движением ионов первых двух координационных сфер, окружающих примесный центр. Это свидетельствует о разных условиях колебаний в ZnTe:Ni и других соединениях  $A^2B^6$ :Ni. Полученный результат можно

рассматривать как косвенное свидетельство в пользу деформации решетки вокруг заряженной примеси Ni ( $d^9$ ) в ZnSe:Ni, ZnO:Ni, CdS:Ni и ZnS:Ni.

Авторы выражают благодарность К.А. Кикоину за обсуждение возможных причин формирования локального колебания в ZnTe:Ni.

## Список литературы

- [1] K.A. Kikoin, V.N. Fleurov. Transition Metal Impurities in Semiconductors. Electronic Structure and Physical Properties. World Scientific, Singapore (1994). 349 p.
- [2] A.B. Кроль, Н.В. Левичев, А.Л. Натадзе, А.И. Рыскин. ФТТ **20**, 1, 154 (1978).
- [3] R.B. Bylisma, P.M. Bridenbaugh, D.H. Olson, A.M. Glass. Appl. Phys. Lett. **51**, 12, 889 (1987).
- [4] H.J. von Bardeleben, C. Miesner, J. Monge, B. Briat, J.C. Launay, X. Launay. Semicond. Sci. Technol. **11**, 1, 58 (1996).
- [5] В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, Е.А. Широков, А.Н. Кислов. ФТТ **44**, 1, 33 (2002).
- [6] В.И. Соколов, А.Т. Лончаков. Письма в ЖЭТФ **73**, 11, 708 (2001).
- [7] В.И. Соколов. ФТП **28**, 4, 545 (1994).
- [8] Ю.П. Гнатенко, А.И. Жмурко. УФЖ **29**, 8, 1182 (1984).
- [9] V.I. Sokolov, K.A. Kikoin. Soviet Science Reviews: Physics / Ed. I.M. Khalatnikov. Harwood Academic Publ., GmbH, London (1989). V. 12. P. 147.
- [10] В.И. Соколов. ФТТ **29**, 6, 1848 (1987).
- [11] M.J. Caldas, A. Fassio, A. Zunger. Appl. Phys. Lett. **45**, 6, 671 (1984).
- [12] A. Zunger. Solid State Phys. **39**, 275 (1986).
- [13] U. Kaufmann, J. Windscheit, G. Brunthaler. J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 34, 6169 (1984).
- [14] B. Clerjoud, A. Geleneau, F. Gendron, C. Porte, J.M. Baranovsky, Z. Liro. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 21, 3837 (1984).
- [15] G. Roussos, J. Nagel, H.-J. Schulz. J. Phys. B: Cond. Mater. **53**, 1, 95 (1983).
- [16] H. Lange, E. Gutsche. Phys. Stat. Sol. **32**, 293 (1969).
- [17] В.И. Соколов, В.Н. Старовойтова. ФТП **35**, 2, 143 (2001).
- [18] Landolt-Börnstein. Physics of II-VI Semiconductors / Ed. O. Madelung. Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [19] S.G. Bishop, D.J. Robins, P.J. Dean. Solid State Commun. **33**, 119 (1980).
- [20] R. Heitz, A. Hoffman, I. Broser. Phys. Rev. B **48**, 12, 8672 (1993).
- [21] М. Коэн. УФН **112**, 4 (1974).
- [22] V. Wagner, J.J. Liang, R. Kruse, S. Gundel, M. Keim, A. Waag, J. Geurts. Phys. Stat. Sol. (b) **215**, 87 (1999).
- [23] К.А. Кикоин, А.С. Мищенко. ЖЭТФ **104**, 5, 3810 (1993).
- [24] V.I. Sokolov, T.P. Surkova, M.P. Kulakov, A.V. Fadeev. Solid State Commun. **44**, 391 (1982).
- [25] V.I. Sokolov, E.A. Shirokov, A.N. Kislov, V.G. Mazurenko. Phys. Stat. Sol. **221**, 1, 553 (2000).
- [26] А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Мир, М. (1968). С. 432.