Спектры диэлектрической проницаемости и характеристических потерь электронов оксида цинка при 100 К

© В.Вал. Соболев[¶], В.В. Соболев, Е.И. Теруков*

Удмуртский государственный университет, 426034 Ижевск. Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 декабря 2004 г. Принята к печати 12 января 2005 г.)

Впервые получены полные комплексы фундаментальных оптических функций оксида цинка в области 0-30 зВ при 100 К для поляризаций $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Впервые определены спектры поперечных и продольных компонент переходов и их основные параметры (энергии максимумов E_i , полуширины полос переходов H_i , площади полос S_i и силы осцилляторов f_i). Расчеты выполнены с помощью синхротронных экспериментальных спектров отражения. Установлены основные особенности спектров оптических функций и компонент переходов. Они сопоставляются с известными теоретическими расчетами зон и спектров оптических функций.

1. Введение

Для оксида цинка характерны уникальные пьезо- и пироэффекты, высокие температура плавления и теплопроводность, большая величина энергии прямых переходов ($E_{gd} \approx 3.3$ эВ) [1]. Он кристаллизуется в структуре вюрцита (C_{6V}^4 , z = 2) с полярной осью с, параллельной направлению [0001]. Валентные зоны Zn3d расположены близко к самым верхним валентным зонам. Это приводит к заметной гибридизации состояний O2p и Zn3d и более сложной структуре зон, чем это известно для других соединений группы A^{II}B^{VI} [1–3].

Цель настоящей работы — получить новую информацию о спектрах оптических функций и структуре элементарных переходов кристалла ZnO в широкой области энергии фундаментального поглощения и теоретически ее проанализировать.

2. Методы расчетов

Для выполнения поставленной задачи вначале были получены спектры полных комплексов оптических фундаментальных функций: коэффициента поглощения (μ); показателей преломления (n) и поглощения (k); мнимой (ε_2) и реальной (ε_1) частей диэлектрической проницаемости (ε); функций характеристических объемных ($-\text{Im} \varepsilon^{-1}$) и поверхностных ($-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$) потерь электронов и др. [4]. Они рассчитывались с помощью интегральных соотношений Крамерса–Кронига и аналитических формул на основе экспериментальных спектров отражения R(E).

Далее рассчитанные спектры диэлектрической проницаемости (ε_1 , ε_2) и потерь электронов ($-\text{Im }\varepsilon^{-1}$, $\text{Re }\varepsilon^{-1}$) были разложены на элементарные поперечные и продольные составляющие методом объединенных диаграмм Арганда. Для них определены основные параметры: энергии максимумов E_i и полуширины полос H_i , их площади S_i , пропорциональные вероятности переходов, и силы осцилляторов f_i .

Методы расчетов комплекса оптических функций и разложения интегральных спектров оптических функций на компоненты подробно описаны и неоднократно применялись [4–7].

Для ZnO известны поляризационные спектры отражения R(E) при ориентации вектора электрического поля волны $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ для 100 K в области энергий E = 0-25 эВ [8]. На основе этих спектров были рассчитаны спектры полных комплексов оптических функций для поляризаций $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Для краткости на рисунке приведены только спектры ε_1 , ε_2 , μ , $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ и $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$.

Экспериментальные спектры R(E) содержат узкие максимумы при 3.24 эВ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) и 3.35 эВ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$), широкие максимумы почти неполяризованного излучения при 8.7 эВ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) и 8.8 эВ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$), максимум сильно поляризованного излучения при 11.15 эВ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$), который наблюдается в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ как ступенька. Далее в области 12–18 эВ следуют очень широкая полоса с самым интенсивным почти неполяризованным максимумом при 15.2 эВ, максимумом при 12.65 эВ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) и ступеньками при ~13.7 и 16.8 эВ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$), а также слабый широкий максимум при ~ 21.0 эВ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$).

3. Результаты расчетов комплексов оптических функций и их обсуждение

В расчетных (экспериментально-расчетных) спектрах остальных оптических функций аналоги максимумов и ступенек R(E) также наблюдаются, но с другими распределениями относительной интенсивности и с различными смещениями по энергии. Самые длинноволновые максимумы R(E) в спектре $\varepsilon_2(E)$ сместились в область бо́льших энергий на ~ 0.04 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) и 0.05 эВ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$). Максимумы R(E) при ~ 8.7 эВ сместились на ~ 0.07

[¶] E-mail: sobolev@uni.udm.ru



Спектры ε_1 (*a*), ε_2 (*b*), μ (*c*), $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ (*d*), $-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$ (*e*) кристалла ZnO, рассчитанные на основе экспериментальных [8] (*1*, 2) и теоретических [11] (*1'*, 2') спектров *R*(*E*) при **E** \perp **c** (*1*, 1') и **E** \parallel **c** (2, 2').

 $(\mathbf{E} \perp \mathbf{c})$ и 0.2 эВ $(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c})$, ступенька при ~ 11.10 эВ $(\mathbf{E} \perp \mathbf{c})$ в спектре $\varepsilon_2(E)$ почти не наблюдается, а энергия пика $R(E) \sim 11.15$ эВ $(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c})$ выросла всего лишь на ~ 0.05 эВ; максимум при 12.65 эВ $(\mathbf{E} \perp \mathbf{c})$ сместился в область меньших энергий на ~ 0.1 эВ; максимумы при ~ 13.7 эВ сместились на ~ 0.1 эВ, а энергия максимума ~ 15.2 эВ уменьшилась на ~ 0.5 эВ. Почти все максимумы поглощения сместились в область бо́льших энергий на ~ (0.1-0.5) эВ.

В спектрах $\varepsilon_1(E)$ почти без смещения наблюдаются самые длинноволновые пики R(E) при ~ 3.3 эВ, а энергии всех остальных максимумов увеличились на ~ (0.5-1) эВ.

Все максимумы в спектрах характеристических потерь электронов смещены относительно максимумов $\varepsilon_2(E)$ в область бо́льших энергий на ~ 0.1 эВ (для 3.3 эВ), 0.2–0.5 эВ (область 9–15 эВ). Высокоэнергетические максимумы спектров потерь при ~ 18.3, 19.0, 21.3 и 23.4 эВ в спектрах диэлектрической проницаемости не наблюдаются. Это обусловлено характерными особенностями спектров ε_2 и – Im ε^{-1} : интенсивность $\varepsilon_2(E)$ в области E > 15 эВ сильно падает; напротив, функция – Im ε^{-1} наиболее интенсивна именно в этой области энергии.

Согласно общепринятым моделям, все максимумы и ступеньки фундаментальных оптических функций кри-

	E_i				H_i				Ii			
N₂	E	$\perp c$	E c		E ⊥ c		Е с		$\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$		E c	
	ε_2	$-\mathrm{Im}\varepsilon^{-1}$	\mathcal{E}_2	$-\mathrm{Im}\varepsilon^{-1}$	ε_2	$-\mathrm{Im}\varepsilon^{-1}$	ε_2	$-\mathrm{Im}\varepsilon^{-1}$	ε_2	$-\mathrm{Im}\varepsilon^{-1}$	ε_2	$-\mathrm{Im}\varepsilon^{-1}$
1	3.28	3.57	-	-	0.25	0.45	-	-	1.44	0.08	_	-
2	_	_	3.40	_	_	_	0.20	_	_	_	1.30	_
3'	3.58				0.72		_	—	0.86	_	_	—
3			3.70	3.70			0.80	0.66	_	_	1.05	0.08
4	4.34	4.42	_		1.4	1.20	_	_	0.80	0.09	_	_
5	_	_	4.70	4.90	_	—	1.7	1.20	_	_	0.65	0.09
6	6.20	6.10	_	—	3.1	1.60	_	—	0.85	0.09	_	—
7	_	_	6.70	6.70	_	—	3.2	1.60	_	_	0.75	0.08
8	_	_	8.40	8.0	_	_	1.5	0.80	_	_	0.38	0.04
9	8.80	9.3	9.00	9.3	2.3	1.2	1.0	1.3	1.84	0.16	1.40	0.15
10	11.1	11.4	11.2	11.4	1.2	1.1	1.6	1.3	0.56	0.10	1.04	0.10
11	12.5	12.7	12.9	12.9	1.8	1.0	1.6	1.2	3.80	0.13	1.42	0.09
12	13.7	13.7	13.7	13.8	1.4	1.2	2.0	1.2	1.24	0.18	3.33	0.11
13	14.7	14.7	15.0	15.0	1.6	1.3	1.8	1.3	2.43	0.17	1.95	0.19
14	16.0	16.0	15.5	—	1.9	1.3	1.9	—	0.97	0.31	0.90	—
15'	_	_	16.4	16.3	_	—	1.2	1.3	_	—	0.84	0.27
15	17.2	17.3	17.5	17.5	2.0	1.4	1.0	1.4	0.39	0.50	0.47	0.31
16	18.7	18.4	18.7	18.3	1.7	1.3	1.7	1.7	0.28	0.47	0.52	0.33
16'	_	19.1	_	19.1	_	1.6	_	1.6	_	0.60	_	0.44
17'	_	20.1	_	19.7	_	1.1	_	1.6	_	0.40	_	0.20
17	20.7	21.5	20.9	20.9	2.9	1.8	3.2	1.6	0.51	0.66	0.60	0.43
18	22.9	23.4	23.4	23.7	2.0	2.9	2.9	2.8	0.17	0.57	0.37	0.45
19	25.1	25.1	_	—	4.9	2.0	_	—	0.50	0.45	_	—
20	_	—	26.8	26.8	_	_	4.2	3.6	—	—	0.55	0.39

Таблица 1. Энергии максимумов E_i и полуширины H_i , амплитуды полос I_i поперечных (ε_2) и продольных ($-\text{Im} \varepsilon^{-1}$) компонент переходов в кристалле ZnO

Примечание. Энергии приведены в эВ.

сталла ZnO обусловлены прямыми межзонными переходами или метастабильными экситонами. Самые длинноволновые максимумы связаны со свободными экситонами. Большое спектральное разрешение позволяет наблюдать их триплетную структуру, которую объясняют триплетной структурой верхней валентной зоны [1–3].

Теоретически зоны ZnO рассмотрены во многих работах [9–14]. Результаты этих работ по структуре зон в основном согласуются, но заметно различаются по ширине верхней валентной полосы, положению зон Zn3d, величине E_{gd} и дисперсии зон. Поэтому, естественно, существует сильное различие в данных по интенсивности и энергии полос переходов.

В некоторых работах предложено полуколичественно объяснять природу максимумов R(E) или $\varepsilon_2(E)$, разбивая весь интервал энергии на 5-6 областей. Самые длинноволновые максимумы спектров при ~ 3.3 эВ обусловлены свободными экситонами. Остальные максимумы (при ~ 8.8, 11.0, 12.5, 13.8, 14.7 и 16.0-22.0 эВ) связаны с переходами на направлениях U ($U_1 \rightarrow U_1, U_4$; ~ 9 эВ), в объеме зоны Бриллюэна (12-13 эВ), из зон Zn3d во вторую группу зон проводимости (14-15.5 эВ) и из связывающих валентных *p*-зон в антисвязывающие *p*-зоны проводимости (17-21 эВ) [9], с перехо-

нанапют Теоретически поляризационные спектры отражелют Теоретически поляризационные спектры отражения ZnO в области 0–18 эВ рассчитаны в двух работах [10,11]. Данные работы [10] очень сильно отличаются н в от экспериментальных спектров [8], а результаты друго-

го расчета [11] весьма близки к данным [8]. Поэтому на основе теоретических спектров R(E) работы [11] нами были рассчитаны поляризационные спектры всех остальных оптических функций. Некоторые из них представлены на рис. 1.

дами $M_2 \rightarrow M_1, H_3 \rightarrow H_3$ (9.2 эВ), $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_6$ (11.9 эВ),

 $M_3 \to M_4$, $\Gamma_5 \to \Gamma_5$ (13.0–13.7 эВ) [10], с переходами около точек M (~ 8.0, 15.5 эВ) и на направлениях U

Самый длинноволновый максимум экспериментальных кривых отражения при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и рассчитанных (экспериментально-расчетных) на их основе спектров остальных функций обусловлен свободными экситонами. Поэтому в теоретических спектрах оптических функций, полученных с помощью зон, его не должно быть.

Из непосредственного сопоставления спектров ε_2 следует, что теоретические расчеты хорошо воспроизводят экспериментально-расчетные кривые только для максимумов 8.8 и 14.7 эВ. Однако в них не наблюдается самый интенсивный максимум 3 при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, а теоретический

		S	5 _i		f_i					
N⁰]	$E\perpc$	E c		$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$		S_{\perp}	s_{\parallel}	E_i	
	ε_2	$-\mathrm{Im}\varepsilon^{-1}$	ε_2	$-\mathrm{Im}\varepsilon^{-1}$						
1	0.36	0.05	_	_	1.59	_	7	_	_	
2	—	—	0.26	—	_	2.56	—	—	_	
3'	0.62	_	-	_	1.01	_	_	_	_	
3	—	—	0.84	0.08	_	1.90	—	10	_	
4	1.11	0.15	-	—	0.90	—	7	—	$3.8(\Gamma)$	
5	—	—	1.11	0.15	_	1.01	—	8	5.0 (Γ)	
6	2.67	0.21	-	—	1.21	—	13	—	$\int 75(\Lambda)$	
7	—	—	2.36	0.19	_	1.20	_	12	$\int f^{-1.3(\Delta)}$	
8	—	—	0.57	0.05	_	0.21	_	12	$9.5(\Delta, \Sigma)$	
9	4.22	0.29	1.39	0.29	1.05	0.20	14	5	10(U)	
10	0.67	0.17	1.66	0.20	0.12	0.35	4	8	11.0(S)	
11	6.85	0.20	2.20	0.16	0.84	0.32	34	13	12.6(U)	
12	1.78	0.33	6.83	0.20	0.17	0.77	5	34	14.0(S)	
13	3.80	0.33	3.51	0.38	0.31	0.30	13	9	14.6(U)	
14	1.87	0.63	1.69	—	0.14	0.13	3	—	$167(\Lambda)$	
15'	-	-	1.00	0.55	—	0.07	_	_	$\int 10.7(\Delta)$	
15	0.77	1.05	0.45	0.66	0.06	0.03	0.7	0.7	178(U)	
16	0.48	0.94	0.89	0.86	0.03	0.06	0.5	1	f 17.0(0)	
16'	—	1.44	-	1.08	—	_	_	_	_	
17'	-	0.68	-	0.49	—	_	_	_	$\int 203(U)$	
17	1.47	1.82	1.89	1.06	0.11	0.28	0.8	1.7	$\int 20.5(0)$	
18	0.34	2.50	1.08	1.91	0.03	0.08	0.1	0.5	22.0(U)	
19	2.46	1.38	—	—	0.19	—	2	—	—	
20	-	—	2.31	2.12	—	0.17	—	1.1	—	

Таблица 2. Площади полос S_i , силы осцилляторов f_i и отношения $S_i(\varepsilon_2)/S_i(-\operatorname{Im} \varepsilon^{-1})$ для $\mathbf{E} \perp \mathbf{c} (S_{\perp})$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c} (S_{\parallel})$ в кристалле ZnO, а также теоретические энергии E_i переходов и их локализация

Примечание. Энергии приведены в эВ.

максимум при ~ 10 эВ находится на месте минимума экспериментально-расчетных спектров. Аналогичные особенности наблюдаются и в спектрах других оптических функций.

Отмеченные существенные различия между теоретическими и экспериментально-расчетными спектрами оптических функций кристалла ZnO в широкой области энергии фундаментального поглощения обусловлены в основном несовершенствами теоретических расчетов зон работы [11].

4. Результаты разложения спектров ε_2 и $-\text{Im}\,\varepsilon^{-1}$ на поперечные и продольные компоненты

Фундаментальная задача определения полного набора наиболее интенсивных полос и их основных параметров известна в любой области спектроскопии (оптической, ядерной и др.) [4,15]. В общем случае наличия спектральной кривой только одной какой-либо функции эта задача считается математически некорректной, имеющей много решений. В оптической спектроскопии весьма распространены методы воспроизведения спектра интегральной кривой отражения R(E) или мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(E)$ наборами N лоренцевых осцилляторов с очень большим количеством подгоночных параметров (3N). Иногда кроме $\varepsilon_2(E)$ известен спектр реальной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(E)$. В этом случае совместное использование спектров $\varepsilon_2(E)$ и $\varepsilon_1(E)$ позволяет применить метод объединенных диаграмм Арганда и однозначно без подгоночных параметров разложить (не воспроизвести!) спектр $\varepsilon_2(E)$ на поперечные компоненты и определить их параметры [4,15]. Продольные компоненты переходов проявляются в спектрах характеристических потерь – Im ε^{-1} , Re ε^{-1} [16]. Методика определения их параметров аналогична применяемой в случае поперечных составляющих полос переходов.

Основные результаты разложения $\varepsilon_2(E)$ и $-\text{Im }\varepsilon^{-1}$ на компоненты представлены в двух таблицах (табл. 1, 2). Всего в области 2–30 эВ установлены 24 компоненты. Самые интенсивные и широкие компоненты объемных характеристических потерь 16' обусловлены возбуждением плазмонов. Энергия максимума полосы не зависит от поляризации, но интенсивность при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ в ~ 1.33 раза больше, чем при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Они, естественно, в спектрах $\varepsilon_2(E)$ не проявляются.

Список литературы

Из остальных 23 компонент в поляризационных спектрах ε_2 и – Im ε^{-1} в основном наблюдается по 15 различных компонент. Только в одной поляризации установлено 12 компонент: 1, 3', 4, 6, 19 (ε_2 , **E** \perp **c**), 4, 6, 9, 19, 17' 15′, 20 ($-\text{Im}\,\varepsilon^{-1}$, **E** || **c**). Семь других компонент сильно поляризованы: $S_i(\mathbf{E} \perp \mathbf{c})/S_i(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}) = 3.0$ (9), 3.1 (11), 1.7 (15), 0.4 (10), 0.26 (12), 0.54 (16), 0.30 (18). Из этого анализа следует, что почти все компоненты переходов сильно поляризованы. Площади полос поперечных компонент больше площадей их продольных аналогов для обеих поляризаций (обозначим их отношения S_{\perp}, S_{\parallel}) в \sim 7-34 раз (1, 3-13), меньше в \sim 2-10 раз (17, 18) или $S_{\perp} \approx S_{\parallel}$ (15, 16, 20). Это свидетельствует о том, что вероятность возбуждения поперечных компонент в большой области энергий переходов существенно превосходит вероятность возбуждения их продольных аналогов.

Установленные компоненты разложений спектров ε_2 и $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ обусловлены прямыми межзонными переходами или метастабильными экситонами, за исключением самых длинноволновых из них, связанных со свободными экситонами.

Теоретические расчеты зон ZnO [9–14] сильно различаются по дисперсии и взаимному расположению. Это затрудняет предложить схему конкретной однозначной связи установленных компонент с переходами между парами зон. Общепринято, что наиболее интенсивные переходы ожидаются между теми парами зон, которые ковариантны в наибольшей области зоны Бриллюэна [4]. По этой упрощенной модели нами были оценены энергии таких переходов в окрестности точки Γ и в точках направлений Δ , U, S для зон работы [11] (последний столбец табл. 2). Эти результаты не противоречат нашим расчетам энергий компонент.

5. Заключение

Итак, впервые получены полные комплексы поляризованных спектров оптических функций гексагонального кристалла оксида цинка в области 0-30 эВ, определены параметры поперечных и продольных компонент переходов, установлены основные особенности спектров оптических функций и параметров переходов. Эти результаты впервые позволяют рассматривать электронную структуру и оптические свойства кристалла ZnO на основе принципиально более глубокой и детальной информации, чем это было известно до сих пор по интегральным спектрам отражения, создают новую базу для теоретических расчетов свойств оксида цинка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания (Санкт-Петербургский государственный университет).

- [2] В.В. Соболев. *зоны и экситоны соебинении группы* А В (Кишинев, Штиинца, 1980).
- [3] В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. Химические и физические свойства простых оксидов металлов (М., Наука, 1983).
- [4] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников (Киев, Наук. думка, 1988).
- [5] В.В. Соболев, С.В. Смирнов, В.Вал. Соболев. ФТТ, 43, 1980 (2001).
- [6] В.В. Соболев, А.П. Тимонов, В.Вал. Соболев. ФТТ, 42, 632 (2000).
- [7] V.V. Sobolev, A.I. Kalugin, V.Val. Sobolev, V.I. Kormilets. J. Wide Bandgap Mater., 8, 87 (2001).
- [8] J.L. Freeouf. Phys. Rev. B, 7, 3810 (1973).
- [9] U. Rossler. Phys. Rev., 184, 733 (1969).
- [10] S. Bloom, J. Ortenburger. Phys. Status Solidi, 58, 561 (1973).
- [11] J.R. Chelikowsky. Sol. St. Commun., 22, 351 (1977).
- [12] Y. Mi, H. Odaka, Sh. Iwata. Jap. J. Appl. Phys., 38, 3453 (1999).
- [13] J.E. Jaffe, R. Pandey, A.B. Kunz. J. Phys. Chem. Sol., 52, 755 (1991).
- [14] D. Vogel, P. Kruger, J. Pollmann. Phys. Rev. B, 54, 5495 (1996).
- [15] В.В. Соболев. Журн. прикл. спектроскопии, 63, 143 (1996).
- [16] Д. Пайнс. Элементарные возбуждения в твердых телах (М., Мир, 1965). [D. Pines. Elementary Excitations in Solids (N.Y.–Amsterdam, W.A. Benjamin, 1963)].

Редактор Л.В. Шаронова

The spectra of the dielectric function and the characteristic electron energy loss of ZnO at 100 K

V.Val. Sobolev, V.V. Sobolev, E.I. Terukov*

Udmurt State University, 426034 Izhevsk, Russia * loffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia