

## ПРИРОДА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ В ЗАПРЕЩЕННОЙ ЩЕЛИ $Zn_{1-x}Mn_xO$

*В. И. Соколов<sup>a\*</sup>, Н. Б. Груздев<sup>a</sup>, В. А. Важенин<sup>b</sup>,  
А. В. Фокин<sup>b</sup>, А. В. Королев<sup>a,b</sup>, В. В. Меньшенин<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук  
620108, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Уральский федеральный университет  
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 15 июля 2019 г.,  
после переработки 6 декабря 2019 г.  
Принята к публикации 6 декабря 2019 г.

Представлены результаты исследования оптического поглощения, сигналов ЭПР при оптическом возбуждении и магнитной восприимчивости гидротермальных монокристаллов  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . В спектрах поглощения поляризованного света при температурах 4.2 и 77.3 К наблюдаются узкие интенсивные линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  в диапазоне энергий квантов света 1.877–1.936 эВ. Спектр этих линий существенно отличается от спектров донорных и акцепторных экситонов для  $ZnO:Co$  и  $ZnO:Ni$ . Интенсивность разрешенных и запрещенных сигналов ЭПР ионов  $Mn^{2+}(d^5)$  не изменяется при воздействии светом в полосе примесного поглощения, тогда как сигналы ЭПР неконтролируемых ионов  $Fe^{3+}(d^5)$  при подсветке практически исчезают. Новые экспериментальные результаты для  $Zn_{1-x}Mn_xO$  позволяют считать, что донорный уровень  $d^5/d^4$  иона  $Mn^{2+}$  попадает в валентную зону, а в запрещенной щели  $Zn_{1-x}Mn_xO$  существуют несколько антисвязывающих состояний (dangling bond hybrid, DBH) за счет гибридизации  $3d$ -орбиталей иона  $Mn^{2+}$  с  $p$ -орбиталями ближайших ионов кислорода  $O^{2-}$ . Переходы электронов из DBH-состояний в зону проводимости формируют широкую полосу примесного поглощения  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , ниже края которой наблюдаются линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$ , названные донорными экситонами  $[(h_{loc} + d^5)e]$ , возникающими в результате кулоновского связывания свободного  $s$ -электрона и дырки, локализованной на гибридованных DBH-состояниях  $(p + d^5)$ . Обнаружение донорных экситонов  $[(h_{loc} + d^5)e]$  открывает перспективу детального изучения DBH-состояний в запрещенной щели, что важно для фотокатализа с использованием видимого диапазона света.

DOI: 10.31857/S0044451020050077

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводники II–VI и III–V, легированные примесями  $3d$ -металлов, длительное время активно исследуются с целью понимания роли энергетического спектра кристалла для модификации люминесцентных, магнитных, фотохимических, структурных и других свойств полупроводников. Многочисленные эксперименты свидетельствуют, что примеси  $3d$ -металлов создают в запрещенной щели полупроводников энергетические уровни резо-

нанса кристаллического поля (crystal field resonance, CFR) или антисвязывающие состояния (dangling bond hybrid, DBH) в результате гибридизации  $d$ -состояний  $3d$ -иона и  $p$ -состояний ближайших анионов [1, 2].

Тип состояния  $3d$ -примеси в запрещенной щели полупроводников зависит от положения атомного  $3d$ -уровня относительно энергии максимума плотности  $p$ -состояний валентной зоны. Если уровень лежит выше, выталкивается антисвязывающее локализованное CFR-состояние ( $d^n + p$ ), имеющее существенно  $3d$ -характер. Связывающее состояние попадает в валентную зону. Если атомный  $3d$ -уровень лежит ниже, в запрещенную щель выталкивается антисвязывающее локализованное DBH-состояние

\* E-mail: visokolov@imp.uran.ru

$(p + d^n)$ , имеющее существенно  $p$ -характер. Связывающее состояние остается в валентной зоне.

Если в запрещенной щели полупроводника появляется антисвязывающее CFR-состояние, то возникают оптические переходы с переносом заряда с донорного уровня  $3d$ -примеси в зону проводимости или из валентной зоны на акцепторный уровень  $3d$ -примеси. Переходы с переносом заряда формируют широкие полосы оптического поглощения. По спектрам оптического поглощения и фотопроводимости нельзя определить тип переноса заряда, но он достоверно определяется методом фотоЭПР (ЭПР с подсветкой) по ослаблению сигналов для исходной конфигурации  $d^n$ , либо по появлению сигналов новых конфигураций  $d^{n-1}$  или  $d^{n+1}$  [3]. Наблюдение донорных (DE) или акцепторных (AE) экситонов ниже края полосы переноса заряда в соединениях II–VI:  $3d$  дает дополнительную информацию о типе переноса заряда [1, 4, 5].

Систематизация многочисленных результатов по исследованию примесей  $3d$ -металлов в полупроводниках II–VI привела к появлению универсальной тенденции изменения донорных и акцепторных состояний с переносом заряда по всему ряду  $3d$ -металлов [1, 2, 4, 5]. Согласно универсальной тенденции, уровень иона  $Mn^{2+}$  в соединениях II–VI попадает в валентную зону. В этом случае в запрещенную щель выталкивается антисвязывающее DBH-состояние  $(p + d^5)$ , образованное в основном из  $p$ -состояний анионов  $VI^{2-}$  с добавлением  $d$ -состояний ионов  $Me^{2+}$ .

Для монокристаллов  $Zn_{1-x}Mn_xO$  в работе [6] при комнатной температуре в области энергий 2.1–3.3 эВ была зарегистрирована широкая интенсивная полоса примесного поглощения. Авторы работы [6] считали, что она обусловлена переходами электрона под влиянием света из вершины валентной зоны на акцепторное CFR-состояние  $d^5/d^6$  иона  $Mn^{2+}$  ( $d^5 + \hbar\omega \rightarrow d^6 + h\nu$ ).

За два последних десятилетия было выполнено довольно много экспериментальных и теоретических исследований  $Zn_{1-x}Mn_xO$  в контексте поиска магнитного упорядочения в этом соединении. Экспериментально наблюдались спектры поглощения, фотопроводимости и фотолуминесценции тонких пленок и нанокристаллов. Авторы работ [7–10] полагают, что полоса примесного поглощения обусловлена переходами электронов с донорного CFR-уровня  $d^5/d^4$  иона  $Mn^{2+}$  на дно зоны проводимости ( $d^5 + \hbar\omega \rightarrow d^4 + e_c$ ). В теоретических работах предсказывается существование энергетических состояний  $e$  и  $t_2$  ионов  $Mn^{2+}$  в запрещенной щели  $Zn_{1-x}Mn_xO$

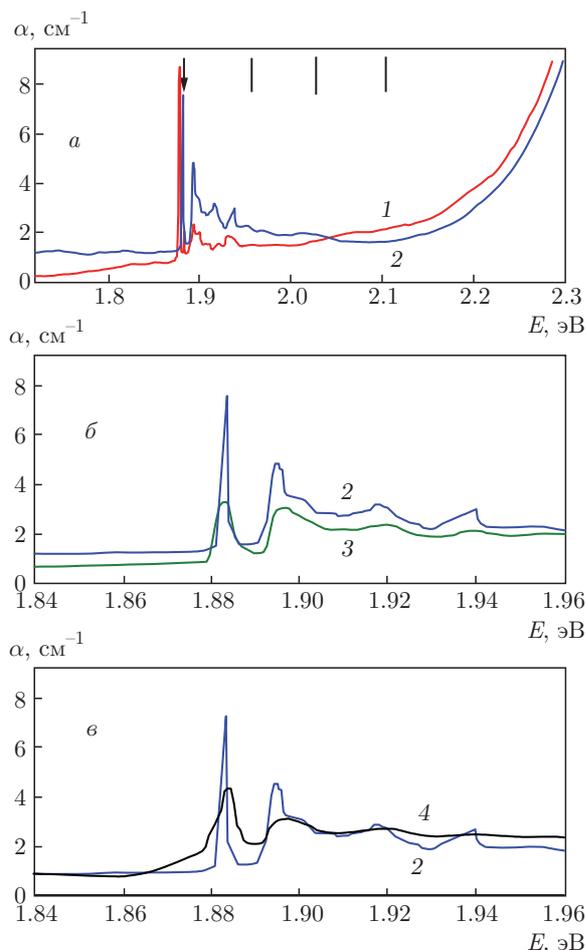
[11–13]. В работе [14] представлены первые результаты по наблюдению линий  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , в спектре оптического поглощения  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , названных DE  $[(h_{loc} + d^5)e]$ ; здесь квадратные скобки означают кулоновское взаимодействие. Предварительные результаты свидетельствовали, что примесное поглощение  $Zn_{1-x}Mn_xO$  обусловлено переходами электронов из антисвязывающих DBH-состояний  $(p + d^5)$  в зону проводимости. В настоящей работе проведены детальные исследования DE на краю полосы примесного поглощения, запрещенных сигналов фотоЭПР для достоверного определения типа состояний в запрещенной щели  $Zn_{1-x}Mn_xO$ .

## 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0.0009$ ) имели форму пластин размерами  $0.6 \times 0.35 \times 0.07$  см<sup>3</sup>, кристаллографическая ось  $c$  перпендикулярна большой грани. Детали оптических измерений представлены в работе [14]. Влияние подсветки на ЭПР (метод фотоЭПР) центров  $Mn^{2+}$  исследовалось на спектрометре EMX Plus Bruker при 120 К на частоте 9450 МГц и при индукции магнитного поля  $\mathbf{B}$ , перпендикулярной оси  $c$ . Для облучения образца использовалась ксеноновая лампа мощностью 35 Вт с цветовой температурой 4200 К и фильтром ЖЗС-9. Магнитные измерения выполнены в ЦКП ИФМ УрО РАН с использованием СКВИД-магнитометра MPMS-5-XL (Quantum Design, USA). Измерения проводили при ориентации магнитного поля вдоль оси  $c$ .

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

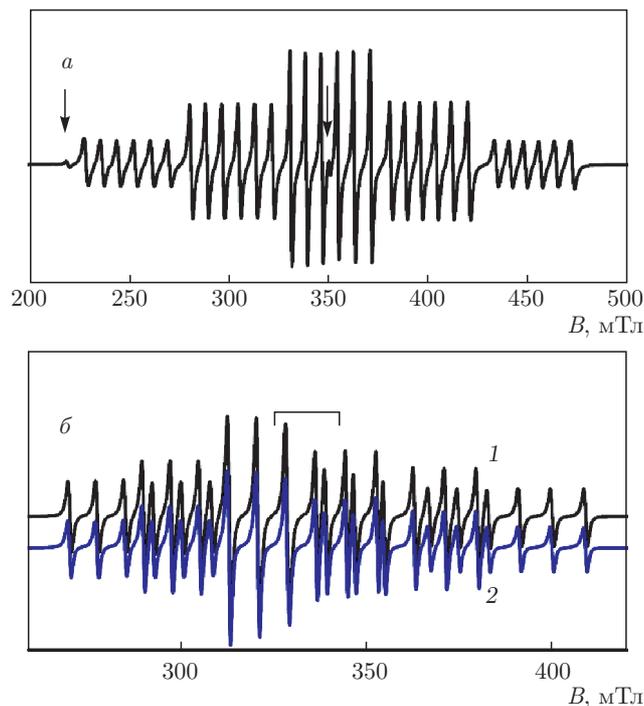
Спектры оптического поглощения монокристаллов  $Zn_{1-x}Mn_xO$  в области края полосы примесного поглощения для  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризаций света представлены на рис. 1а. Видно, что ниже по энергии широкой полосы видимого роста поглощения наблюдаются узкие линии различной интенсивности. Для обеих поляризаций наблюдается несколько линий, различающихся по интенсивности и ширине. В работе [14] они обозначены как  $a_\pi$ ,  $b_\pi$ ,  $c_\pi$ ,  $d_\pi$  и  $a_\sigma$ ,  $b_\sigma$ ,  $c_\sigma$ ,  $d_\sigma$ . Первые наиболее интенсивные линии,  $a_\pi$  и  $a_\sigma$ , имеют ширины соответственно 3 мэВ и 5.5 мэВ. Линии  $b_\sigma$ ,  $c_\sigma$ ,  $d_\sigma$  более интенсивны по сравнению с линиями  $b_\pi$ ,  $c_\pi$ ,  $d_\pi$ . На рис. 1б видно, что с ростом концентрации Mn интенсивность пиков возрастает. Особенно это заметно для пиков  $c$ ,  $d$ . На рис. 1в представлены спектры линий  $\sigma$ -поляризации для  $Zn_{1-x}Mn_xO$  при 77.3 и 4.2 К. Видно, что пики  $a_\sigma$ ,  $b_\sigma$  с ростом



**Рис. 1.** (В цвете онлайн) *а*) Спектры оптического поглощения образца  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0.0009$ ) при  $T = 4.2$  К для поляризаций  $\pi$  (1) и  $\sigma$  (2). Стрелка указывает положение наиболее интенсивной линии  $a_\sigma$ , вертикальные линии — энергетические ЛО-интервалы. *б*) Спектры оптического поглощения образцов  $Zn_{1-x}Mn_xO$  при  $x = 0.0009$  (2) и  $x = 0.0004$  (3) при  $T = 4.2$  К для  $\sigma$ -поляризации. *в*) Спектры оптического поглощения образца  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0.0009$ ) при  $T = 4.2$  К (2) и  $T = 77.3$  К (4) для  $\sigma$ -поляризации

температуры уширяются и ослабевают, но остаются заметными, в то время как пики  $c_\sigma$ ,  $d_\sigma$  практически исчезают при 77.3 К. Отметим, что в работах [7–10] спектры поглощения света регистрировались в тонких слоях нанокристаллов или в тонких пленках  $Zn_{1-x}Mn_xO$  при комнатной температуре, а в работе [8] фотопроводимость регистрировалась в интервале температур 92–293 К. Можно однозначно сказать, что обнаружение линий  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  в таких условиях невозможно.

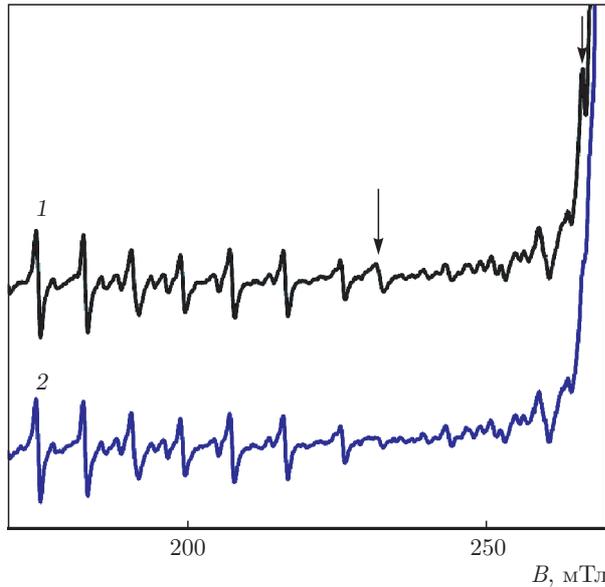
На рис. 2*а* представлен спектр ЭПР  $Zn_{1-x}Mn_xO$  в темноте, когда магнитное поле параллельно оси



**Рис. 2.** (В цвете онлайн) *а*) Спектр ЭПР (производная спектра поглощения) монокристалла  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0.0009$ ) при  $T = 300$  К,  $B \parallel c$ , частота 9850 МГц. Стрелки указывают на сигналы центров  $Fe^{3+}$ . *б*) Спектр ЭПР кристалла  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0.0009$ ) при 120 К,  $B \perp c$ , частота 9450 МГц: 1 — в темноте; 2 — при облучении ксеноновой лампой со светофильтром; часть спектра, помеченная горизонтальной квадратной скобкой, приведена на рис. 4

*с*. Спектр состоит из серии интенсивных сигналов, свидетельствующих о присутствии в кристалле заметной концентрации изолированных ионов  $Mn^{2+}$  [15, 16], и двух слабых сигналов неконтролируемых ионов  $Fe^{3+}$  [17–19]. Кроме того, вне приведенной области магнитных полей наблюдаются слабые сигналы одиночных и ассоциированных с ионами  $Li^+$  центров  $Fe^{3+}$  [17–19]. На рис. 2*б* представлен спектр ЭПР сигналов в поле, перпендикулярном оси  $c$  в темноте. В этой ориентации наряду с интенсивными сигналами (рис. 2*б*) в низкополевой части спектра наблюдаются слабые переходы тригональных центров  $Mn^{2+}$  и одиночных центров  $Fe^{3+}$  (рис. 3). В обоих спектрах нет признаков взаимодействия ионов  $Mn^{2+}$  между собой.

Энергетические состояния изолированного иона  $Mn^{2+}$ , замещающего  $Zn^{2+}$  в гексагональном  $ZnO$ , между которыми происходят переходы, описываются тригональным спиновым гамильтонианом в определении работы [20]:



**Рис. 3.** Низкополевой участок спектра ЭПР образца  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  ( $x = 0.0009$ ), 120 К,  $\mathbf{B} \perp c$ : 1 — до облучения; 2 — при подсветке ксеноновой лампой со светофильтром. Усиление в 100 раз больше, чем на рис. 2. Стрелками помечены сигналы одиночного иона  $\text{Fe}^{3+}$

$$H_{sp} = \mu_B(\mathbf{B}g\mathbf{S}) + \frac{1}{3}b_{20}O_{20} + \frac{1}{60}(b_{40}O_{40} + b_{43}O_{43}) + (\mathbf{S}\mathbf{A}\mathbf{I}) + \frac{1}{3}P_{20}O_{20}(I) - g_n\mu_n(\mathbf{B}\mathbf{I}), \quad (1)$$

где  $g$  и  $\mu_B$  — соответственно  $g$ -тензор и магнетон Бора,  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{I}$  — операторы проекций электронного и ядерного спинов,  $O_{nm}$ ,  $O_{nm}(I)$  — электронные и ядерные спиновые операторы,  $b_{nm}$  — параметры тонкой структуры,  $A$  и  $P_{20}$  — параметры сверхтонкого и ядерного квадрупольного взаимодействий,  $g_n$  и  $\mu_n$  — ядерные  $g$ -фактор и магнетон [20]. Первое слагаемое — зеемановское взаимодействие, два следующих члена описывают расщепление в отсутствие магнитного поля за счет взаимодействия с кристаллическим полем кубической и тригональной симметрии. Последние три слагаемых отвечают за сверхтонкое, ядерное квадрупольное и ядерное зеемановское взаимодействия. В монокристаллах  $\text{ZnO}:\text{Mn}$  с низкой концентрацией марганца авторами работ [15, 16] определены параметры изотропного зеемановского и сверхтонкого взаимодействий при 300 К ( $g = 2.0016$ ,  $|A| = 76 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ). Величины остальных параметров в выражении (1) согласно работам [15, 16] следующие:

$$|b_{20}| = |D| = 236.2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1},$$

$$|b_{40}| = 1.74 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad b_{43} = \pm 58.4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1},$$

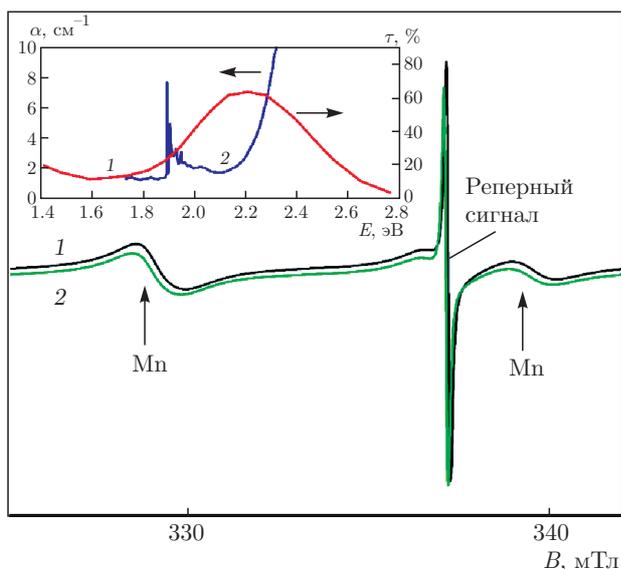
$$|P_{20}| = 0.16 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$$

(знаки  $b_{20}$  и  $b_{40}$  одинаковые).

Основное состояние ионов  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ) в магнитном поле за счет первых трех членов в гамильтониане (1) расщеплено на шесть уровней, переходы между которыми дают тонкую структуру, состоящую из пяти «разрешенных» ( $|\Delta M| = 1$ ,  $M$  — проекция электронного спина) ЭПР-переходов. С учетом взаимодействия электронного спина с собственным спином ядра  $I = 5/2$  возникает сверхтонкая структура из шести сигналов для каждого перехода тонкой структуры. Спектр сигналов ЭПР при  $\mathbf{B} \parallel c$  для центров  $\text{Mn}^{2+}$  состоит из 30 интенсивных «разрешенных» (без изменения проекции  $m$  ядерного спина) переходов тонкой и сверхтонкой структур (рис. 2а). При  $\mathbf{B} \perp c$  «разрешенные» сигналы смещаются в центр спектра за счет уменьшения вклада слагаемого спинового гамильтониана с  $b_{20}$  и частично перекрываются (рис. 2б). Кроме того, в низкополевой части спектра появляются слабые «запрещенные» переходы центров  $\text{Mn}^{2+}$  с  $|\Delta M| \geq 2$ ,  $|\Delta m| \neq 0$  и переходы одиночных центров  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 3).

В  $\text{ZnO}$  ионы  $\text{Fe}$ , заменяя  $\text{Zn}$ , должны быть двухвалентными. В гидротермальном технологическом процессе получения  $\text{ZnO}$  появляются литиевые акцепторы, что способствует образованию ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , проявляющихся в спектрах ЭПР и фотолюминесценции [18, 21]. Можно констатировать, что в нашем образце  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  ( $x = 0.0009$ ) сосуществуют два типа  $d^5$ -конфигураций: для ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Для второго варианта  $d^5$ -конфигурации наблюдается тонкая структура из пяти разрешенных переходов [21], первые два из которых попадают в область запрещенных сигналов центров  $\text{Mn}^{2+}$  [17, 18]. Это облегчает наблюдение сигналов тонкой структуры ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на фоне слабых запрещенных сигналов ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Видно, что разрешенные сигналы тонкой структуры ионов  $\text{Fe}^{3+}$  заметно слабее запрещенных сигналов ионов  $\text{Mn}^{2+}$  (см. рис. 3), что обусловлено низкой концентрацией ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Другие сигналы тонкой структуры ионов  $\text{Fe}^{3+}$  не проявляются на фоне интенсивных разрешенных сигналов ионов  $\text{Mn}^{2+}$  (см. рис. 2б).

Спектры фотоЭПР, с учетом более полной информации о запрещенных и разрешенных переходах ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , регистрировались при облучении для  $\mathbf{B} \perp c$  при  $T = 120$  К. Для подсветки в полосу примесного поглощения использовалась ксеноновая лампа со светофильтром, максимум пропускания которого приходится на начало полосы (рис. 4). Для области спектра с коэффициентом поглощения



**Рис. 4.** (В цвете онлайн) Центральная часть ЭПР-спектра (помеченная на рис. 2б горизонтальной скобкой) образца  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0.0009$ ),  $T = 120$  К,  $\mathbf{B} \perp c$ : 1 — до облучения; 2 — при подсветке ксеноновой лампой со светофильтром. На вставке спектр пропускания  $\tau$  фильтра ЖЗС-9 (1) и спектр поглощения  $\alpha$   $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0.0009$ ) для  $\sigma$ -поляризации (2)

$\alpha = 10$  см<sup>-1</sup> оптическая плотность  $\alpha d = 1$  соответствует распространению света на 0.1 см, что превышает толщину образца  $d$ . Это означает, что свет в интервале энергий 2.1–2.3 эВ проникал на всю толщину образца и все ионы  $Mn^{2+}$  в нем подвергались воздействию света. Об этом же свидетельствует наблюдаемое при освещении сильное уменьшение интенсивности сигналов изолированных ионов  $Fe^{3+}$ .

При подсветке кристаллов ксеноновой лампой наблюдалось изменение интенсивности разрешенных сигналов  $Mn^{2+}$  и частоты СВЧ-резонатора (см. рис. 2б и 3). Это могло происходить как из-за изменения концентрации парамагнитных центров, так и в результате изменения добротности резонатора вследствие изменения магнитных и диэлектрических потерь образца. Использование для нормировки добротности микроволнового резонатора реперного сигнала свободного радикала ДФПГ (рис. 4) позволило установить, что изменение интенсивности спектра  $Mn^{2+}$  при облучении составляет порядка единиц процента, что примерно соответствует погрешности измерений.

В области слабых запрещенных сигналов при  $\mathbf{B} \perp c$  облучение образца также не влияет на величину сигналов ионов  $Mn^{2+}$ , однако интенсивность двух разрешенных переходов одиночных ионов  $Fe^{3+}$

уменьшается примерно на 70 % (см. рис. 3). Это обусловлено тем, что в запрещенной щели нет уровней с изменением  $d^5$ -конфигураций ионов  $Mn^{2+}$ , а для ионов  $Fe^{3+}$  существует акцепторный уровень  $Fe^{3+}/Fe^{2+}(d^5/d^6)$ , сдвинутый от вершины валентной зоны на 1.5 эВ [22]. Таким образом, доля ионов  $Fe^{3+}$  с  $d^5$ -конфигурацией при подсветке уменьшается, что и приводит к резкому ослаблению соответствующего им сигнала.

Авторы работы [23] наблюдали изменение сигналов фотоЭПР для интенсивных разрешенных переходов  $Mn^{2+}$  при  $\mathbf{B} \perp c$  и температурах 2.8–150 К с использованием лазеров с длинами волн 445–980 нм. Основываясь на исследованиях фотоЭПР и теоретических расчетах электронной структуры, они предполагают, что наблюдаемое фотогашение ЭПР-спектра  $Mn^{2+}$  в  $ZnO:Mn$  является результатом ионизационного перехода  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ , приводящего один электрон в зону проводимости. Авторы работы [23] обсуждают возможные причины увеличения влияния облучения на параметры спектра ЭПР (скин-эффект и нагревание образца) и убедительно показывают, что нагревание образца в эксперименте не происходит, а влияние скин-эффекта минимизируется путем уменьшения толщины образца.

Однако в работе [23] выявляются некоторые противоречия. На представленных в ней рис. 1с,д гашение сигналов ЭПР значительно эффективнее при воздействии облучением с длиной волны  $\lambda = 850$  нм (1.46 эВ) в сравнении с облучением с  $\lambda = 532$  нм (2.33 эВ) при 2.8 К. Прежде всего непонятно, как гашение сигналов ЭПР происходит при энергии квантов света, меньшей края полосы примесного поглощения 2.1 эВ. Для оценки эффективности гашения сигналов ЭПР в работе [23] вводится параметр  $\Delta I_{EPR}$ . Судя по величинам сигналов ЭПР на рис. 1д в темноте и при облучениях с энергиями 1.45 и 2.33 эВ, параметры  $\Delta I_{EPR}$  соответственно равны приблизительно 0.73 и 0.45, тогда как на рис. 2а в этой работе они равны 0.07 и 0.45, что, естественно, вызывает недоумение.

Отсутствие фотогашения сигналов ЭПР при облучении с энергией 2.33 эВ при температурах выше 80 К тоже кажется очень странным. Возможно, что радикальное уменьшение интенсивности сигналов ЭПР происходило за счет падения добротности микроволнового резонатора, вызванного ростом потерь на СВЧ, что в работе [23] не контролировалось. Поэтому интерпретация авторов этой работы ослабления сигналов ЭПР при подсветке как результат переходов электронов с донорного уровня  $d^5/d^4$  иона

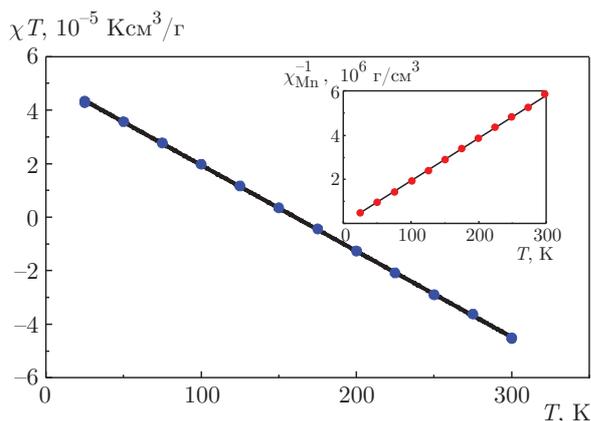


Рис. 5. Температурная зависимость произведения магнитной восприимчивости  $\chi$  и температуры  $T$ . На вставке зависимость обратной парамагнитной восприимчивости  $\chi_{Mn}^{-1}$  от температуры. Символы — экспериментально измеренные значения, сплошная линия — аппроксимационная прямая

$Mn^{2+}$  на дно зоны проводимости ( $d^5 + \hbar\omega \rightarrow d^4 + e_c$ ) представляется неубедительной.

На рис. 5 приведены значения  $\chi T$  ( $\chi$  — магнитная восприимчивость монокристалла  $Zn_{1-x}Mn_xO$ ,  $x = 0.0009$ ), линейно зависящие от температуры  $T$ . Это указывает на хорошее выполнение обобщенного закона Кюри  $\chi = \chi_0 + C/T$ , величина  $\chi_0$  составляет  $-(3.21 \pm 0.01) \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$  и имеет смысл диамагнитной восприимчивости матрицы  $ZnO$ , а постоянная Кюри  $C$  практически совпадает с теоретической величиной  $5.92\mu_B$  для изолированного иона  $Mn^{2+}$ . На вставке к рис. 5 приведена зависимость обратной величины восприимчивости марганца  $\chi_{Mn}^{-1} = \chi - \chi_0$  от температуры, которая показывает, что полученная прямая в пределах погрешности эксперимента проходит через начало координат. Таким образом, магнитные данные находятся в полном согласии с данными ЭПР, и можно с высоким уровнем достоверности утверждать, что исследуемые образцы  $Zn_{1-x}Mn_xO$  представляют собой практически идеальный диамагнетик с изолированными ионами  $Mn^{2+}$ .

Сравним детальнее линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  со спектрами ДЕ и АЕ, наблюдаемыми ниже края полос с переносом заряда. Отметим, что за длительное время исследования спектров ДЕ и АЕ в соединениях  $II-VI:3d$  впервые наблюдаются интенсивные узкие линии ниже края примесной полосы в спектре оптического поглощения. Ранее спектры ДЕ и АЕ в полупроводниках  $II-VI:3d$  наблюдались лишь чувствительным модуляционным методом электропоглощения [4, 5].

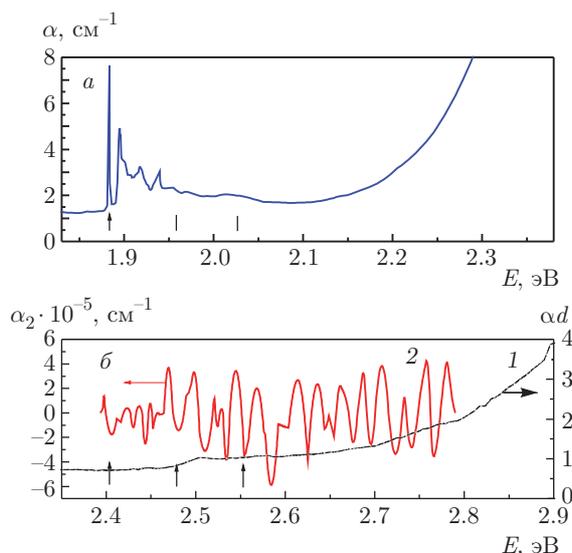


Рис. 6. а) Спектр оптического поглощения образца  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0.0009$ ) при  $T = 4.2 \text{ К}$  для  $\sigma$ -поляризации. Стрелка указывает положение наиболее интенсивной линии  $a_\sigma$ , вертикальные линии указывают энергетические ЛО-интервалы. б) Спектры оптической плотности  $\alpha d$  (1) ( $T = 77.3 \text{ К}$ ) и электропоглощения  $\alpha_2$  (2) ( $T = 4.2 \text{ К}$ ) монокристалла  $ZnO:Co$  (концентрация примеси  $n = 2.9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , амплитуда переменного электрического поля  $23 \text{ кВ/см}$ , частота  $460 \text{ Гц}$ ). Стрелки указывают положения головной (бесфонной) линии и первых двух ее ЛО-повторений [24]

На рис. 6 представлены спектры линий  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  для  $\sigma$ -поляризации света и спектр электропоглощения  $\alpha_2$  для  $DE[d^6e]$  в  $ZnO:Co$  [24]. Отчетливо видно существенное различие двух спектров по величине и структуре пиков. Интенсивность первых линий  $a_\sigma$  спектра поглощения  $Zn_{1-x}Mn_xO$  равна приблизительно  $8 \text{ см}^{-1}$ . Линии ДЕ ниже края полосы переноса заряда в спектре оптической плотности  $ZnO:Co$  не видны.

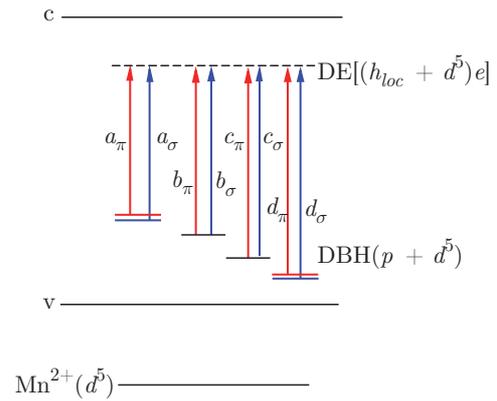
Головная линия в спектре электропоглощения регистрируется на уровне  $3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$  и повторяется с частотой ЛО-колебаний решетки  $ZnO$ . Интенсивности этих повторений возрастают с ростом номера колебательных повторений и составляют приблизительно  $(6-7) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$  для второго ЛО-повторения. Интенсивные ЛО-повторения наблюдаются также для АЕ в  $ZnO:Ni$  [4]. В спектре возбуждения фотолуминесценции кристаллов  $ZnO:Cu$  для АЕ [ $d^{10}h$ ] наблюдались узкие линии  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  с энергиями соответственно  $2.859 \text{ эВ}$ ,  $2.868 \text{ эВ}$ ,  $2.873 \text{ эВ}$ . Для этих линий также наблюдались колебательные ЛО-повторения [25]. В спектре фотолуминесценции

наблюдались только линия  $a$  и ее колебательное повторение. В наших спектрах даже самая интенсивная линия  $a_\sigma$  не имеет колебательных ЛО-повторений. Линии для  $DE[d^6e]$  в  $ZnO:Co$  наблюдается при  $T = 4.2$  К и не обнаруживается при  $T = 77.3$  К. Линии АЕ в  $ZnO:Ni$ ,  $ZnS:Ni$ ,  $ZnSe:Ni$  также наблюдаются только при  $T = 4.2$  К [4, 5]. Интенсивности линий  $a_\sigma$  и  $b_\sigma$  уменьшаются при повышении температуры от 4.2 до 77.3 К, но линии остаются достаточно заметными (см. рис. 1 и рис. 2 в работе [14]).

Существует еще одно важное свойство примеси Mn в полупроводниках II–VI. Систематизация многочисленных результатов по исследованию примесей 3d-металлов в полупроводниках II–VI привела к пониманию, что донорные уровни с переносом заряда  $d^n/d^{n-1}$  многих 3d-примесей попадают в запрещенную щель и постепенно смещаются от валентной зоны к зоне проводимости при переходе от тяжелых к легким 3d-элементам. Но донорные уровни  $d^5/d^4$  ионов  $Mn^{2+}$  в  $ZnTe$ ,  $ZnSe$ ,  $ZnS$ ,  $ZnO$  попадают в валентную зону [1–4, 26, 27], о чем свидетельствуют результаты фотоэлектронной эмиссии [28, 29]. Такое свойство донорного уровня ионов  $Mn^{2+}$  обусловлено заметным превышением третьего потенциала ионизации атома Mn в вакууме по сравнению с атомами Fe и Cr (величины третьего потенциала ионизации составляют 31 эВ (Cr), 33.7 эВ (Mn), 30.6 эВ (Fe)) [1, 4, 5]. Однако авторы работ [7–10] не учитывали при анализе экспериментальных результатов указанное свойство ионов  $Mn^{2+}$ .

Донорный уровень  $d^5/d^4$  ионов  $Fe^{3+}$  тоже должен быть значительно ниже в валентной зоне по сравнению с уровнем иона  $Mn^{2+}$ , поскольку четвертый потенциал ионизации атома Fe (57.1 эВ) превышает третий потенциал ионизации Mn (33.7 эВ). Смещение вниз донорного уровня  $Fe^{3+}$  приведет также к смещению вниз акцепторного уровня  $d^5/d^6$ , поскольку они связаны энергией Хаббарда. Поэтому мы полагаем, что ослабление сигналов ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  при подсветке с энергией квантов света 2.36 эВ происходит за счет изменения числа  $d$ -электронов в результате возбуждения переходов на акцепторный уровень  $Fe^{3+}/Fe^{2+}(d^5/d^6)$ , удаленный от вершины валентной зоны на 1.5 эВ.

Существенное различие линий  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  в  $Zn_{1-x}Mn_xO$  и  $DE$  в  $ZnO:Co$ , различное изменение сигналов ЭПР для  $d^5$ -конфигураций ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  при подсветке позволяют однозначно считать, что в запрещенной щели  $Zn_{1-x}Mn_xO$  нет донорного  $d^5/d^4$  или акцепторного  $d^5/d^6$  уровня иона  $Mn^{2+}$ . В запрещенную щель выталкиваются антисвязывающие состояния ДВН, возникающие в



**Рис. 7.** Схематическое представление антисвязывающих ДВН-состояний  $(p + d^5)$  в запрещенной щели  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . Показаны переходы из ДВН-состояний в состояния  $DE[(h_{loc} + d^5)e]$ , с и v — соответственно зона проводимости и валентная зона

результате гибридизации 3d-орбиталей иона  $Mn^{2+}$  и  $p$ -связей четырех ближайших ионов  $O^{2-}$  в кластере  $(Mn^{2+} + 4O^{2-})$ .

На рис. 7 схематически представлена серия антисвязывающих ДВН-состояний  $(p + d^5)$ , имеющих в основном  $p$ -характер, в запрещенной щели. Переходы электронов из этих состояний под влиянием света на дно зоны проводимости  $s$ -типа имеют высокую вероятность, что дает широкую интенсивную полосу примесного поглощения и фотопроводимости, наблюдаемых в  $Zn_{1-x}Mn_xO$  [7–10]. Эти состояния могут также проявиться при регистрации спектров фотоэмиссии  $Zn_{1-x}Mn_xO$  при высокой концентрации примеси Mn [8]. Мы не знаем числа уровней и точного их положения относительно краев зон. Можно только думать, что переходы с самого близкого к зоне проводимости уровня формируют край полосы примесного поглощения. По мере роста энергии квантов света происходят переходы в зону проводимости с других ДВН-состояний, но разделить их вклады в спектр поглощения невозможно.

С уходом электрона в зону проводимости кластер  $(Mn^{2+} + 4O^{2-})$  приобретает положительный заряд. Взаимодействие электрона с кулоновским полем дырки на гибридных ДВН-орбиталях создает водородоподобное возбуждение  $[(h_{loc} + d^5)e]$ , в котором дырка локализована на ионах кислорода. Именно проявлением этих возбуждений являются линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ . Данные возбуждения были названы донорными экситонами  $DE[(h_{loc} + d^5)e]$ . Эти экситоны формируются носителями  $s$ - и  $p$ -типов и поэтому линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  имеют высокую интенсивность по сравнению с  $DE$  и АЕ, наблюдаемыми в соединении

ях II–VI:  $3d$ . Например, ДЕ формируются запрещенными переходами  $d$ – $s$ , имеют низкую интенсивность и проявляются только в спектрах электропоглощения [4, 5].

Другое существенное отличие  $\text{DE}[(h_{loc} + d^5)e]$  от ДЕ с переносом заряда  $[d^6e]$  в  $\text{ZnO}:\text{Co}$  — отсутствие ЛО-повторений линий  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ . При оптическом переходе волновая функция электронной системы может измениться локально. В этом случае электрон-решеточное взаимодействие проявляется в поглощении или излучении фононов. Интенсивность колебательных повторений зависит от степени электронно-колебательного взаимодействия и в простейшем случае представляется в виде  $\exp(-s)s^n/n$  ( $s$  — фактор Хуанга–Рис–Пекара, являющийся мерой электрон-колебательного взаимодействия,  $n$  — число колебательных квантов, участвующих в переходе) [30]. При переходе с переносом заряда для  $\text{DE}[d^6e]$  в  $\text{ZnO}:\text{Co}$  или  $\text{AE}[d^{10}h]$  в  $\text{ZnO}:\text{Cu}$  появляется дырка или электрон в  $3d$ -оболочке, что значительно увеличивает степень электрон-решеточного взаимодействия.

При переходах из гибридованных  $(p + d^5)$ -состояний в зону проводимости дырка локализована на  $p$ -состояниях кластера ( $\text{Mn}^{2+} + 4\text{O}^{2-}$ ). С учетом радиусов иона  $\text{Co}^{3+}$  (0.61 Å), иона  $\text{Cu}^{1+}$  (0.60 Å), а во втором варианте радиусов четырех ионов  $\text{O}^{2-}$  (1.38 Å) [31] видно, что область изменения волновой функции локализованного носителя на  $4\text{O}^{2-}$  значительно больше по сравнению с  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{1+}$  и, соответственно, фактор  $s$  значительно меньше. Поэтому  $\text{DE}[(h_{loc} + d^5)e]$  не взаимодействуют с ЛО-колебаниями в отличие от ДЕ и АЕ с переносом заряда.

Отметим, что ранее  $\text{DE}[(h_{loc} + d^5)e]$  наблюдали в  $\text{ZnSe}:\text{Mn}$  в спектре электропоглощения близко от вершины валентной зоны и, значит, близко от края фундаментального поглощения [4]. Это затрудняет их детальное исследование, поскольку в этой области энергий проявляются свободные и локализованные экситоны, электронно-дырочные пары и т. д. В  $\text{ZnSe}:\text{Mn}$  сложно выявить набор экситонных пиков, но определенно можно сказать, что пики были зарегистрированы при 4.2 К и при 77.3 К, аналогично линиям  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ .

Изменение зарядового состояния кластера ( $\text{Mn}^{2+} + 4\text{O}^{2-}$ ) после ухода электрона в зону проводимости может быть причиной релаксационных эффектов, в результате которых линия ДЕ или АЕ может сдвинуться от края примесного поглощения на большую величину по сравнению с энергией мелких доноров или акцепторов в  $\text{ZnO}$ . Например, для АЕ в  $\text{ZnO}:\text{Cu}$  линии  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma[d^{10}h]$  сдвинуты

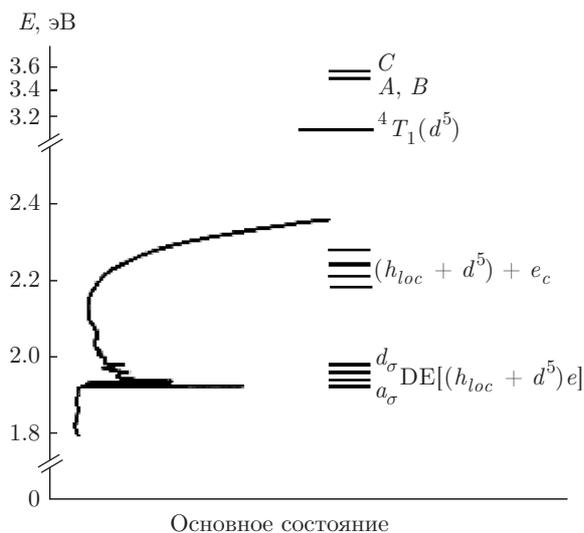


Рис. 8. Многоэлектронная схема, показывающая переходы в различные возбужденные состояния в  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ . Энергия перехода  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ , равная 2.55 эВ, вычислена в работе [29]. Также показаны свободные экситоны  $A$ ,  $B$  и  $C$  в  $\text{ZnO}$

относительно акцепторного уровня ( $d^9/d^{10}$ ) приблизительно на 400 мэВ [32]. В  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  отстоят от края полосы примесного поглощения приблизительно на 250 мэВ. В работе [9] положение края было оценено как 2.1 эВ, что коррелирует с видимым ростом начала поглощения на рис. 1а, или как 2.6 эВ, что существенно увеличивает сдвиг линий  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  от края примесной полосы.

На рис. 8 показана многоэлектронная схема, демонстрирующая переходы в различные возбужденные состояния  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ . Для большей наглядности приведена часть спектра примесного поглощения монокристаллов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  ( $x = 0.0009$ ) для  $\sigma$ -поляризации (см. рис. 1а, кривая 2). Из этой схемы видно, что  $\text{DE}[(h_{loc} + d^5)e]$  и свободные экситоны  $A$ ,  $B$  и  $C$  значительно разделены по энергиям, а ДВН-состояния попадают выше края полосы примесного поглощения  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ . В  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  в результате более сильной  $p$ – $d$ -гибридации уровни ДВН удалены от вершины валентной зоны и, следовательно, они удалены от края фундаментального поглощения. Переходы из разных ДВН-состояний в зону проводимости в спектре широкой полосы примесного поглощения различить невозможно, что демонстрирует рис. 8. Обнаруженные  $\text{DE}[(h_{loc} + d^5)e]$  открывают уникальную возможность изучать ДВН-состояния. Детальные исследования ДВН-состояний в  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  как в модельной системе представляются весьма актуальными.

Подробное обсуждение проблемы ДВН-состояний в контексте анализа магнитного упорядочения в полупроводниках II–VI:3d, III–V:3d дано в работе [33]. Тщательный анализ спектров фотоэмиссии в GaAs:Mn показывает, что отщепление ДВН-состояния от вершины валентной зоны, возможно, отсутствует [34]. Авторы работы [34] считают, что расчет энергетических состояний в GaAs, легированном Mn, как и в других магнитно-растворенных соединениях, требует более сложных подходов. Узкие линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , сформированные  $p$ - $s$ -переходами, аналогичны экситонам Ванье–Мотта. Но наблюдаются линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  на краю примесного поглощения в  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . Они имеют разную интенсивность, что, вероятно, обусловлено вкладом состояний Mn, и представляют несомненный интерес для всестороннего экспериментального исследования. По нашему мнению, ситуация весьма похожа на начальный этап исследования экситонов в  $Cu_2O$ . Но не менее важен расчет энергетического спектра  $DE[(h_{loc} + d^5)e]$ ; энергия связи этих экситонов превышает водородоподобную энергию для мелких доноров в ZnO. Нужен детальный теоретический анализ  $p$ - $d^5$ -гибридизации с учетом роли эффектов сильных корреляций как дополнительного механизма формирования  $DE[(h_{loc} + d^5)e]$  по сравнению с кулоновским взаимодействием.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что интенсивность линий  $DE[(h_{loc} + d^5)e]$  в  $Zn_{1-x}Mn_xO$  увеличивается с ростом концентрации Mn и ослабляется с ростом температуры от 4.2 до 77.3 К. Спектральный состав и интенсивности линий  $DE[(h_{loc} + d^5)e]$  для  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризации заметно различаются. Обнаружено, что в  $Zn_{1-x}Mn_xO$  сигналы фотоЭПР разрешенных и запрещенных переходов  $Mn^{2+}$  не меняются при облучении светом с энергиями из области примесного поглощения, тогда как сигнал ЭПР ионов  $Fe^{3+}(d^5)$  при подсветке ослабляется на 70%. Эти новые экспериментальные результаты позволяют уверенно считать, что примесное поглощение в  $Zn_{1-x}Mn_xO$  обусловлено переходами с антисвязывающих ДВН-состояний на дно зоны проводимости под влиянием света. Детальная информация о ДВН-состояниях в запрещенной щели представляется очень важной для увеличения эффективности фотокатализа с использованием видимого диапазона света.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность В. И. Анисимову, А. В. Лукоянову, С. В. Стрельцову за обсуждение результатов работы.

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки России (тема «Электрон», № АААА-А18-118020190098-5, тема «Магнит», номер государственной регистрации АААА-А18-118020290129-5) и в рамках государственного задания FEUZ-2020-0054 Российского Министерства науки и образования для Уральского федерального университета, при поддержке гранта № 18-10-2-6 Уральского отделения РАН.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. A. Kikoin and V. N. Fleurov, *Transition Metal Impurities in Semiconductors*, World Sci., Singapore (1994), part 2, Ch. 5, 6, 9.
2. A. Zunger, *Solid State Physics*, Vol. 39, ed. by F. Seitz, H. Ehrenreich, and D. Turnbull, Acad. Press, New York (1986).
3. B. Clerjaud, *J. Phys. C* **18**, 3615 (1985).
4. V. I. Sokolov and K. A. Kikoin, *Soviet Sci. Rev. A, Physics* **12**, 147 (1989).
5. V. I. Sokolov, *Semiconductors* **28**, 329 (1994).
6. F. W. Kleinlein and R. Helbig, *Z. Phys.* **266**, 201 (1974).
7. S. G. Gilliland, J. A. Sans, J. F. Sánchez-Royo, G. Almonacid, and A. Segura, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 241902 (2010).
8. C. A. Johnson, K. R. Kittelstved, T. C. Kaspar, T. C. Droubay, S. A. Chambers, G. M. Salley, and D. R. Gamelin, *Phys. Rev. B* **82**, 115202 (2010).
9. M. Godlewski, A. Wojcik-Glodowska, E. Guziewicz, S. Yatsunencko, A. Zakrzewski, Y. Dumont, E. Chikoidze, and M. R. Phillips, *Opt. Mater.* **31**, 1768 (2009).
10. N. O. Korsunskaya, I. V. Markevich, T. R. Stara et al., *Ukr. J. Phys.* **63**, 7, 660 (2018).
11. D. Iuşan, B. Sanyal, and O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* **101**, 09H101 (2007).
12. S. J. Gilliland, J. A. Sans, J. F. Sánchez-Royo et al., *Phys. Rev. B* **86**, 155203 (2012).
13. H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **79**, 165202 (2009).
14. В. И. Соколов, Н. Б. Груздев, В. А. Важенин, А. В. Фокин, А. В. Дружинин, *ФТТ* **61**, 817 (2019).

15. J. Schneider and S. R. Sircar, *Z. Naturforsch.* **17a**, 570 (1962).
16. J. Schneider and S. R. Sircar, *Z. Naturforsch.* **17a**, 651 (1962).
17. D. V. Azamat and M. Fanciulli, *Physica B* **401–402**, 382 (2007).
18. D. V. Azamat, J. Debus, D. R. Yakovlev et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **247**, 1517 (2010).
19. Yu. S. Kutin, G. V. Mamin, and S. B. Orlinskii, *J. Magn. Reson.* **237**, 110 (2013).
20. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972), с. 121.
21. J. Schneider, *Z. Naturforsch.* **17a**, 189 (1962).
22. И. П. Кузьмина, В. А. Никитенко, *Окись цинка. Получение и оптические свойства*, Наука, Москва (1984), с. 168.
23. A. Ciechan, H. Przybylińska, P. Bogusławski et al., *Phys. Rev. B* **94**, 165143 (2016).
24. Н. Б. Груздев, В. И. Соколов, Г. А. Емельченко, *ФНТ* **35**, 109 (2009).
25. I. J. Broser, R. K. F. Germer, H.-J. E. Schulz et al., *Sol. St. Electron.* **21**, 1597 (1978).
26. T. Dietl, *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 1969 (2004).
27. C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts, *Zinc Oxide. From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer, Berlin (2010), Ch. 9.
28. R. Weidemann, H.-E. Gumlich, M. Kupsch et al., *Phys. Rev. B* **45**, 1172 (1992).
29. T. Mizokawa, T. Nambu, A. Fujimori et al., *Phys. Rev. B* **65**, 085209 (2002).
30. К. К. Ребане, *Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов*, Наука, Москва (1982).
31. R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
32. P. Dahan, V. Fleurov, P. Thurian et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 2007 (1998).
33. V. Fleurov, K. Kikoin, and A. Zunger, *J. Nanoelectr. and Optoelectr.* **8**, 466 (2013).
34. I. Di Marco, P. Thunström, M. I. Katsnelson et al., *Nature Comm.* **4**, 2645 (2013).