

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

В. И. Соколов^{a}, Н. Б. Груздев^a, В. А. Важенин^b,
А. В. Фокин^b, А. В. Королев^{a,b}, В. В. Меньшенин^a*

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

^b 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 гибридных 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 фотолюминесценции 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 $0.6 \times 0.35 \times 0.07$ см³, 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 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 σ - и π -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_π , b_π , c_π , d_π и a_σ , b_σ , c_σ , d_σ . Первые наиболее интенсивные линии, a_π и a_σ , имеют ширины соответственно 3 мэВ и 5.5 мэВ. Линии b_σ , c_σ , d_σ более интенсивны по сравнению с линиями b_π , c_π , d_π . 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 σ -поляризации для $Zn_{1-x}Mn_xO$ при 77.3 и 4.2 К. Видно, что пики a_σ , b_σ с ростом

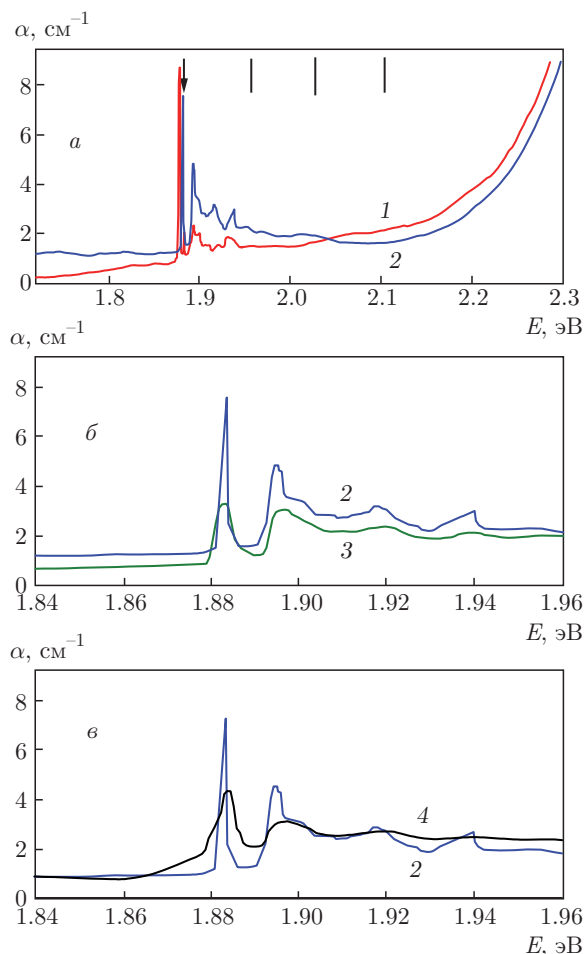


Рис. 1. (В цвете онлайн) *а*) Спектры оптического поглощения образца $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.0009$) при $T = 4.2$ К для поляризаций π (1) и σ (2). Стрелка указывает положение наиболее интенсивной линии a_σ , вертикальные линии — энергетические LO-интервалы. *б*) Спектры оптического поглощения образцов $Zn_{1-x}Mn_xO$ при $x = 0.0009$ (2) и $x = 0.0004$ (3) при $T = 4.2$ К для σ -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 σ -поляризации

температуры уширяются и ослабевают, но остаются заметными, в то время как пики c_σ , d_σ 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

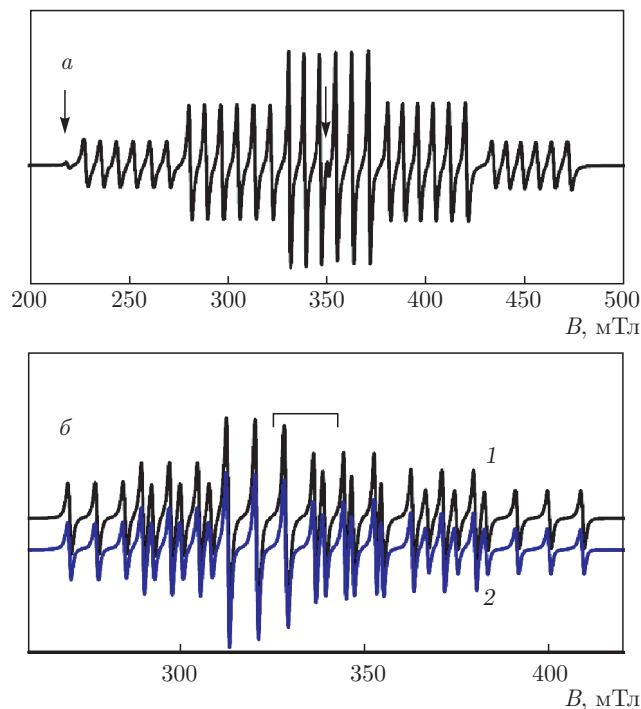


Рис. 2. (В цвете онлайн) *а*) Спектр ЭПР (производная спектра поглощения) монокристалла $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.0009$) при $T = 300$ К, $B \parallel c$, частота 9850 МГц. Стрелки указывают на сигналы центров Fe^{3+} . *б*) Спектр ЭПР кристалла $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.0009$) при 120 К, $B \perp c$, частота 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]:

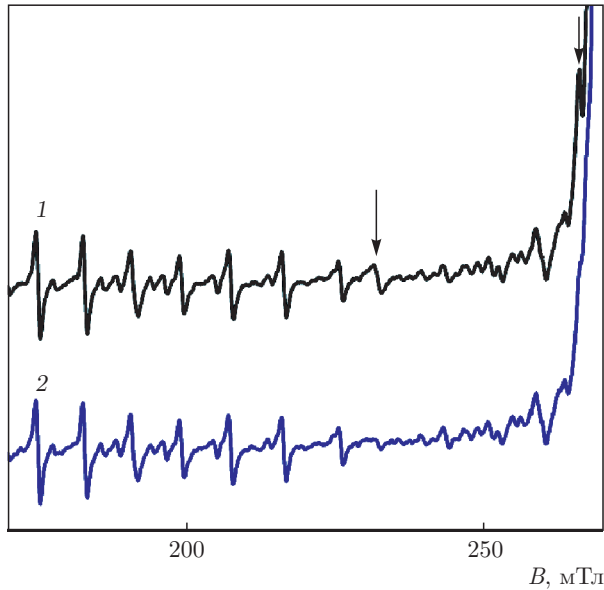


Рис. 3. Низкополевой участок спектра ЭПР образца $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x = 0.0009$), 120 К, $\mathbf{B} \perp c$: 1 — до облучения; 2 — при подсветке ксеноновой лампой со светофильтром. Усиление в 100 раз больше, чем на рис. 2. Стрелками помечены сигналы одиночного иона Fe^{3+}

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

где g и μ_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 μ_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 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 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 Mn^{2+} с $|\Delta M| \geq 2$, $|\Delta m| \neq 0$ и переходы одиночных центров Fe^{3+} (рис. 3).

В ZnO ионы Fe , замещая Zn , должны быть двухвалентными. В гидротермальном технологическом процессе получения ZnO появляются литиевые акцепторы, что способствует образованию ионов 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 Mn^{2+} и 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 Mn^{2+} [17, 18]. Это облегчает наблюдение сигналов тонкой структуры ионов Fe^{3+} на фоне слабых запрещенных сигналов ионов Mn^{2+} . Видно, что разрешенные сигналы тонкой структуры ионов Fe^{3+} заметно слабее запрещенных сигналов ионов Mn^{2+} (см. рис. 3), что обусловлено низкой концентрацией ионов Fe^{3+} . Другие сигналы тонкой структуры ионов Fe^{3+} не проявляются на фоне интенсивных разрешенных сигналов ионов Mn^{2+} (см. рис. 2б).

Спектры фотоЭПР, с учетом более полной информации о запрещенных и разрешенных переходах ионов Mn^{2+} и 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

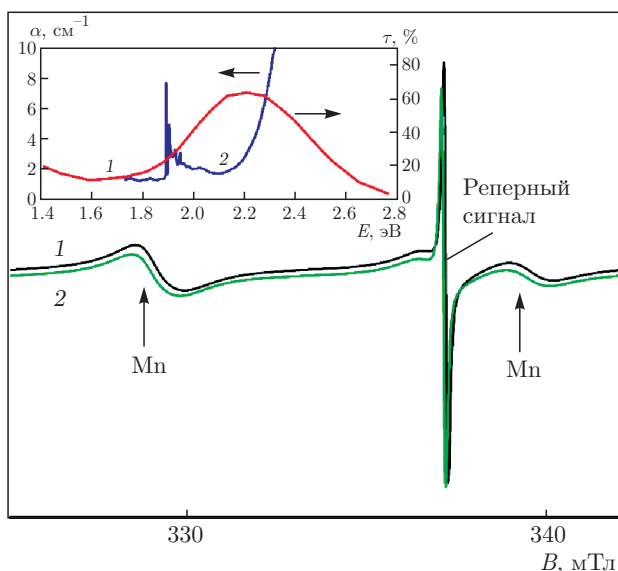


Рис. 4. (В цвете онлайн) Центральная часть ЭПР-спектра (помеченная на рис. 2б горизонтальной скобкой) образца $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.0009$), $T = 120$ К, $\mathbf{B} \perp c$: 1 — до облучения; 2 — при подсветке ксеноновой лампой со светофильтром. На вставке спектр пропускания τ фильтра ЖЗС-9 (1) и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

$\alpha = 10$ см⁻¹ 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 ΔI_{EPR} . Судя по величинам сигналов ЭПР на рис. 1д в темноте и при облучениях с энергиями 1.45 и 2.33 эВ, параметры ΔI_{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

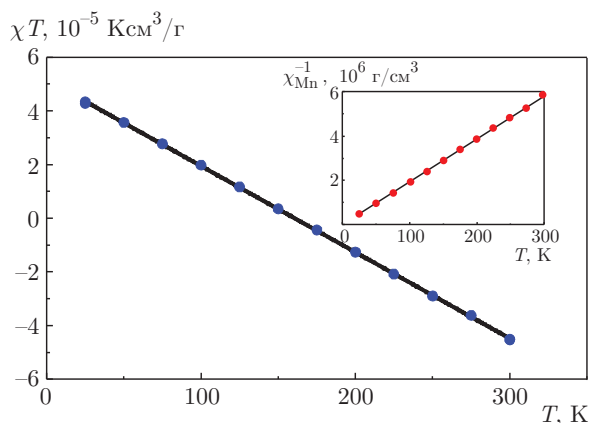


Рис. 5. Температурная зависимость произведения магнитной восприимчивости χ и температуры T . На вставке зависимость обратной парамагнитной восприимчивости χ_{Mn}^{-1} от температуры. Символы — экспериментально измеренные значения, сплошная линия — аппроксимационная прямая

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

На рис. 5 приведены значения χT (χ — 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 χ_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 DE и AE, наблюдаемыми ниже края полос с переносом заряда. Отметим, что за длительное время исследования спектров DE и AE в соединениях II–VI:3d впервые наблюдаются интенсивные узкие линии ниже края примесной полосы в спектре оптического поглощения. Ранее спектры DE и AE в полупроводниках II–VI:3d наблюдались лишь чувствительным модуляционным методом электропоглощения [4, 5].

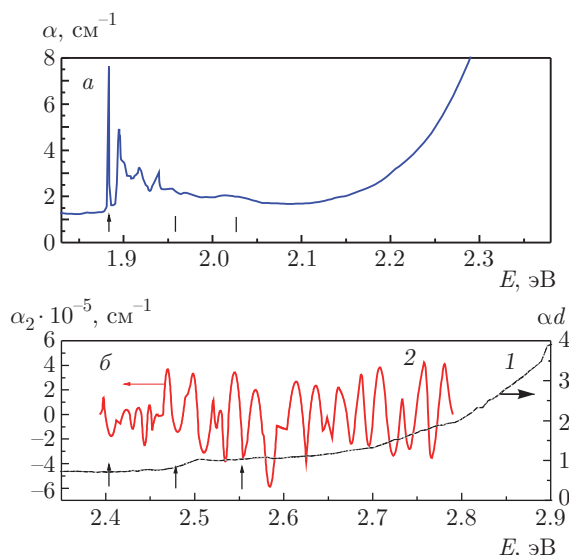


Рис. 6. а) Спектр оптического поглощения образца $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.0009$) при $T = 4.2 \text{ К}$ для σ -поляризации. Стрелка указывает положение наиболее интенсивной линии a_σ , вертикальные линии указывают энергетические ЛО-интервалы. б) Спектры оптической плотности αd (1) ($T = 77.3 \text{ К}$) и электропоглощения α_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 кВ/см , частота 460 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 σ -поляризации света и спектр электропоглощения α_2 для DE [d^6e] в $ZnO:Co$ [24]. Отчетливо видно существенное различие двух спектров по величине и структуре пиков. Интенсивность первых линий a_σ спектра поглощения $Zn_{1-x}Mn_xO$ равна приблизительно 8 см^{-1} . Линии DE 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 AE в $ZnO:Ni$ [4]. В спектре возбуждения фотолуминесценции кристаллов $ZnO:Cu$ для AE [$d^{10}h$] наблюдались узкие линии α , β , γ с энергиями соответственно 2.859 эВ , 2.868 эВ , 2.873 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_σ 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_σ и b_σ 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

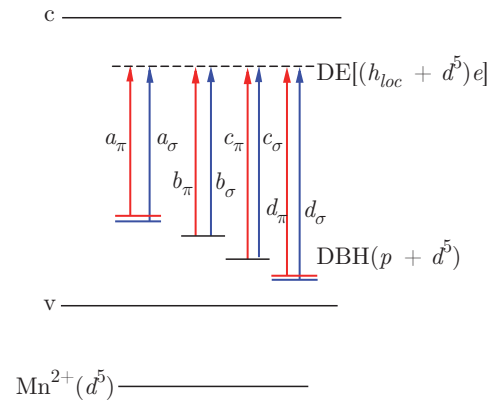


Рис. 7. Схематическое представление антисвязывающих ДВН-состояний ($p + d^5$) в запрещенной щели $Zn_{1-x}Mn_xO$. Показаны переходы из ДВН-состояний в состояния DE [$(h_{loc} + d^5)e$], с и v — соответственно зона проводимости и валентная зона

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 Co^{3+} (0.61 Å), иона Cu^{1+} (0.60 Å), а во втором варианте радиусов четырех ионов O^{2-} (1.38 Å) [31] видно, что область изменения волновой функции локализованного носителя на 4O^{2-} значительно больше по сравнению с Co^{3+} и 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 ZnO . Например, для АЕ в $\text{ZnO}:\text{Cu}$ линии α , β , $\gamma[d^{10}h]$ сдвинуты

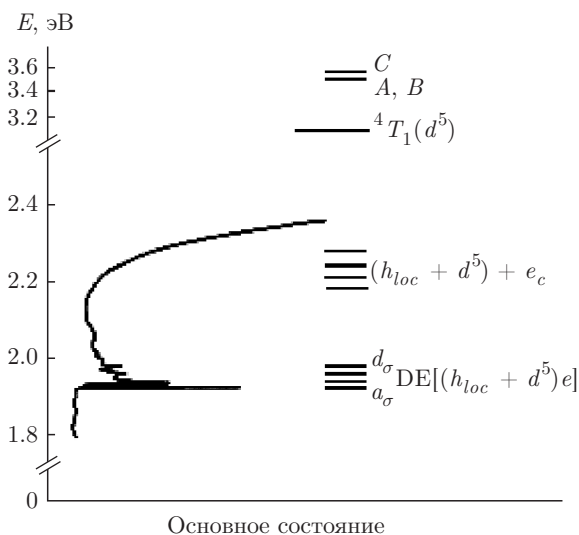


Рис. 8. Многоэлектронная схема, показывающая переходы в различные возбужденные состояния в $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. Энергия перехода ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, равная 2.55 эВ, вычислена в работе [29]. Также показаны свободные экситоны A , B и C в ZnO

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 σ -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 σ - и π -поляризаций 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 госрегистрации 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. Ciecchan, 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).