

02

## Проявление локальных колебаний в спектрах фотолюминесценции ZnO:Fe<sup>3+</sup>

© В.И. Соколов<sup>1</sup>, Н.Б. Груздев<sup>1</sup>, В.В. Меньшенин<sup>1</sup>, А.Н. Кирыков<sup>2</sup>, А.Ф. Зацепин<sup>2</sup>, В.А. Важенин<sup>2</sup>, Г.А. Емельченко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН (ИФМ УрО РАН), 620108 Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН (ИФТТ РАН), 142432 Черноголовка, Россия

e-mail: visokolov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 24.09.2022 г.

В окончательной редакции 12.04.2023 г.

Принята к публикации 13.04.2023 г.

Исследованы спектры фотолюминесценции и сигналы ЭПР монокристаллов ZnO, легированных марганцем и (по данным ЭПР) содержащих остаточную примесь железа. При температуре 4.5 К в спектре фотолюминесценции в интервале энергий 1.55–1.8 eV (12493–14508 см<sup>-1</sup>) наблюдается полоса, содержащая несколько интенсивных линий, обусловленных ионами Fe<sup>3+</sup> (*d*<sup>5</sup>-конфигурация). Первая и наиболее интенсивная из этих линий при энергии 1.79 eV соответствует излучательному переходу <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub> в ионах железа, а остальные представляют собой электронно-колебательную структуру, которая может быть обусловлена силовым взаимодействием в деформированном кластере Fe<sup>3+</sup>-4O<sup>2-</sup>.

**Ключевые слова:** оксид цинка, примесь Fe<sup>3+</sup>, фотолюминесценция, ЭПР.

DOI: 10.21883/OS.2023.04.55556.52-22

### Введение

В работах [1,2] было выполнено детальное исследование оптического поглощения гидротермальных монокристаллов ZnO:Mn. В спектрах ЭПР этих кристаллов наряду с сигналами от ионов Mn<sup>2+</sup> были обнаружены сигналы, принадлежащие неконтролируемой примеси ионов Fe<sup>3+</sup> (*d*<sup>5</sup>-конфигурации). Сигналы ионов Fe<sup>3+</sup> были приблизительно на два порядка слабее сигналов, соответствующих ионам Mn<sup>2+</sup>. Они заметно ослаблились при подсветке кристалла ксеноновой лампой, тогда как сигналы ионов Mn<sup>2+</sup> на подсветку не реагировали. Линии ионов Fe<sup>3+</sup> наблюдались в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) в работах [3,4]. Авторы [3] показали, что в спектре ФЛ кристаллов ZnO при возбуждении двухваттным лазером на ионах Ar<sup>+</sup> при температуре 1.8 К наблюдается линия А при энергии 1.78742 eV (14406.6 см<sup>-1</sup>), которая интерпретировалась как внутрицентровый переход <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub> иона Fe<sup>3+</sup> (*d*<sup>5</sup>). Эта линия сопровождалась большим количеством колебательных спутников в интервале энергий 1.66084–1.77468 eV (13386.37–14303.92 см<sup>-1</sup>). Один из спутников при энергии 1.72417 eV (13896.81 см<sup>-1</sup>) был таким же интенсивным и узким, как бесфонная линия А. Все линии были идентифицированы как фонные спутники.

В работе [4] наблюдался спектр ФЛ в области 13250–14500 см<sup>-1</sup> на монокристаллических образцах, полученных гидротермальным методом и методом химического газового транспорта. Наблюдаемый спектр [4]

авторы работы [5] интерпретировали по аналогии с работой [3], считая, что все колебательные спутники бесфонной линии обусловлены взаимодействием с фонами решётки.

Целью настоящей работы является выявление вклада состояний кластера Fe<sup>3+</sup>-4O<sup>2-</sup> в спектр люминесценции образцов ZnO, легированных марганцем. Радиус 3*d*<sup>5</sup>-конфигурации иона Fe<sup>3+</sup>, согласно работе [6], заметно отличается от радиуса иона Zn<sup>2+</sup> — на 0.11 Å. Кроме того, ион Fe<sup>3+</sup> имеет положительный заряд относительно решётки. Это должно приводить к значительным изменениям силового взаимодействия в кластере Fe<sup>3+</sup>-4O<sup>2-</sup> и формированию локальных колебаний.

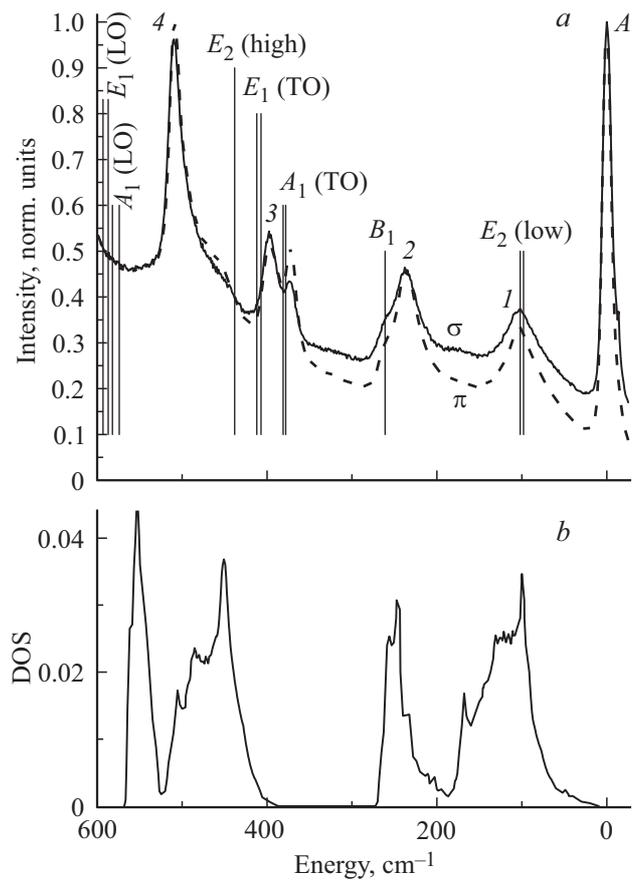
### Описание эксперимента

В настоящей работе исследовались образцы ZnO:Mn, полученные гидротермальным методом в ИФТТ РАН (г. Черноголовка). Намеренного легирования образцов железом не проводилось, но примесь железа присутствовала в этих образцах как неконтролируемая. Она была обнаружена по наблюдению сигналов ЭПР, соответствующих этой примеси. Выращивание кристалла происходило в течение месяца в жидкой среде, включающей в себя соединения лития. Именно поэтому в кристалле присутствуют также ионы Li<sup>+</sup>. Они отрицательно заряжены относительно решётки, так как в отличие от замещаемого иона цинка отдают один электрон, а не

два. Для компенсации этого заряда остаточные ионы железа Fe<sup>2+</sup> (*d*<sup>6</sup>) отдают один электрон и оказываются в состоянии Fe<sup>3+</sup> (*d*<sup>5</sup>). Сигналы ЭПР регистрировались на спектрометре EMX Plus Bruker при температуре 300 и 120 К на частотах 9852 и 9450 МГц соответственно при направлении вектора индукции магнитного поля как параллельно, так и перпендикулярно оптической оси **C** образцов. Спектры ФЛ в области линии **A** и её колебательных спутников регистрировались на спектрофлуориметре Fluorolog3 (Horiba), оснащённом криогенной системой с возможностью охлаждения до температуры 4.2 К. Для возбуждения использовалась встроенная ксеноновая лампа, свет которой пропускаться через монохроматор. Спектральное разрешение составляло 0.5 см<sup>-1</sup>. Спектры ФЛ зарегистрированы с использованием призмного поляризатора Рошона, через который пропускалось излучение для поляризации выходящего из образца света, далее излучение попадало на фотоприёмник. Поляризованный свет необходимо использовать, поскольку исследуемый кристалл одноосный. Свет может быть поляризован: либо электрический вектор световой волны **E** параллелен кристаллографической оси **C** образца (**E** || **C**,  $\pi$ -поляризация), либо перпендикулярен (**E**  $\perp$  **C**,  $\sigma$ -поляризация).

## Результаты и обсуждение

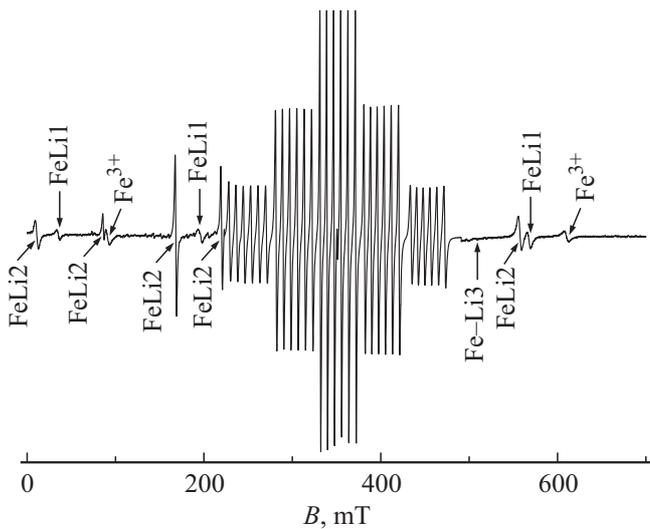
На рис. 1, *a* представлены спектры ФЛ образцов ZnO:Mn с остаточной примесью Fe при температуре  $T = 4.5$  К в области 12660–14700 см<sup>-1</sup> для  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризаций излучения. При этом положение бесфононной линии **A** (14426.43 см<sup>-1</sup>) принято за ноль, далее по оси энергий откладывается модуль разности между энергетическими положениями соответствующих спутников и самой бесфононной линии. Для обеих поляризаций спектры состоят из бесфононной линии **A** и серии колебательных спутников этой линии. Линия **A** обусловлена внутрицентровым переходом  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  иона Fe<sup>3+</sup> (*d*<sup>5</sup>), как было показано в работе [3]. Примесь марганца не изменяет положения линий, однако сами линии выглядят уширенными по сравнению с данными работы [3]. По-видимому, уширение возникает именно за счёт ионов марганца. Структура колебательных спутников для обеих поляризаций весьма похожа, лишь для спутника **3**, представляющего собой дублет, при  $\sigma$ -поляризации низкоэнергетическая компонента имеет значительно большую интенсивность, чем высокоэнергетическая, тогда как в случае  $\pi$ -поляризации интенсивности обеих компонент примерно одинаковы. Эти спектры существенно отличаются от спектров ФЛ соединений II–VI:Mn, где, как правило, наблюдается достаточно широкая полоса с резким подъёмом и плавным спадом, обусловленная внутрицентровым переходом  $T_1 \rightarrow {}^6A_1$ . Широкие полосы внутрицентровой ФЛ обусловлены переходами с изменением соотношения чисел  $t_2$ - и  $e$ -электронов  $3d$ -оболочки *d*<sup>5</sup>-конфигурации, например,



**Рис. 1.** (а) Спектры ФЛ монокристаллов ZnO:Mn, Fe при  $T = 4.5$  К для  $\sigma$ - (сплошная кривая) и  $\pi$ -поляризации (штриховая кривая). Сравнение энергий колебательных спутников бесфононной линии **A** с энергиями собственных колебаний  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $E_1$  и  $E_2$  ионов базовой единицы оксида цинка, состоящей из двух ионов цинка и двух ионов кислорода. Вертикальные линии показывают энергии собственных колебаний  $A_1$ ,  $E_1$  и  $E_2$  (low), наблюдаемые по спектрам комбинационного рассеяния света ZnO. (б) Плотность фононных состояний.

$2t_2 + 3e \rightarrow 3t_2 + 2e$ . Таким является переход  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ , и поэтому он сопровождается множеством испускаемых фононов [7]. Можно отметить, что в нашем случае интенсивные колебательные спутники имеют фоновую компоненту, характерную для ФЛ соединений II–VI:Mn.

Колебания решётки ZnO характеризуются движением ионов примитивной ячейки, состоящей из двух ионов Zn<sup>2+</sup> и двух ионов O<sup>2-</sup>. Эти колебания именуются собственными модами (eigenmodes) и происходят либо вдоль кристаллографической оси **C**, либо поперёк. Они систематизируются как  $A_1(\text{TO})$ ,  $A_1(\text{LO})$ ,  $B_1$ ,  $E_1(\text{TO})$ ,  $E_1(\text{LO})$ ,  $E_2(\text{low})$ ,  $E_2(\text{high})$  [8,9]. Интенсивные колебательные спутники обусловлены спецификой иона Fe<sup>3+</sup> (*d*<sup>5</sup>) и его ближайшего окружения. На рис. 1, *a* показано также сравнение энергий колебательных спутников с энергиями характерных колебаний  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ . Отчётливо видно, что частота колебательного спутника **4** не совпадают с частотами собственных мод.



**Рис. 2.** Спектр ЭПР образца ZnO:Mn,Fe на частоте 9852 MHz. Температура измерений 300 K, магнитное поле направлено параллельно кристаллографической оси образца ( $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}$ ). Интенсивность пяти электронных переходов  $\text{Mn}^{2+}$  с секстетами сверхтонкой структуры в диапазоне полей 223–491 mT уменьшена в 10 раз. Стрелки указывают сигналы от отдельных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и трех типов димеров  $\text{Fe}^{3+}-\text{Li}^+$ .

На рис. 1 показано сравнение спектров ФЛ ZnO:Mn с неконтролируемой примесью Fe с плотностью состояний фононов решётки оксида цинка по данным работы [10]; последняя приведена в нижней части рис. 1, *b*. Видно, что спутникам 1 и 2 примерно соответствуют максимумы плотности состояний. Максимумы спутников 3 находятся в самом начале одной из ветвей плотности состояний, а наиболее интенсивный спутник 4 попадает в провал между двумя ветвями плотности фононных состояний решетки, где эта плотность отлична от нуля, но очень мала. Это позволяет считать пики 3 и 4 квазилокальными колебаниями, возникающими в деформированной части решетки. Для окончательного выяснения природы этих пиков нужны более детальные исследования. Локальную деформацию решётки вызывает за счёт избыточного заряда примесный ион  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающий  $\text{Zn}^{2+}$ . Деформация решетки вблизи иона  $\text{Fe}^{3+}$  состоит из смещений четырех ионов  $\text{O}^{2-}$  и двенадцати ионов  $\text{Zn}^{2+}$ . Такую сложную деформацию трудно анализировать. Поэтому с целью упрощения будем рассматривать только колебательные состояния кластера  $\text{Fe}^{3+}-4\text{O}^{2-}$ , имеющего симметрию  $\text{C}_{3v}$ , т.е. центральный ион и первую координационную сферу. В этом кластере могут происходить различные полносимметричные колебания: иона  $\text{O}^{2-}$  вдоль оси  $\mathbf{C}$  относительно центра кластера, трех ионов  $\text{O}^{2-}$  к центру кластера, иона  $\text{Fe}^{3+}$  вдоль оси  $\mathbf{C}$ . Можно достаточно обоснованно полагать, что частота колебаний иона  $\text{O}^{2-}$  будет самой высокой, частота колебаний трех ионов  $\text{O}^{2-}$  будет понижена, и частота колебаний иона  $\text{Fe}^{3+}$  будет самой низкой. Таким образом, можно думать, что локальным колебанием 4

(рис. 1) является колебание иона  $\text{O}^{2-}$  вдоль оптической оси  $\mathbf{C}$  [3,5]. Пики 2 и 1 (рис. 1), примерно совпадающие по своему положению с пиками плотности фононных состояний, обусловлены колебаниями трех ионов  $\text{O}^{2-}$  и иона  $\text{Fe}^{3+}$  соответственно.

С целью понимания структуры центров  $\text{Fe}^{3+}$ , являющихся причиной наблюдаемой ФЛ, зарегистрированы сигналы ЭПР-спектра образцов ZnO:Mn с неконтролируемой примесью Fe. Спектры ЭПР мы приводим для того, чтобы показать, что примесь железа в наших кристаллах действительно проявляется, а также для того, чтобы судить о низкой концентрации примеси железа. На рис. 2 представлены интенсивные сигналы ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и слабые сигналы  $d^5$ -конфигурации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Соотношение интенсивностей сигналов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  свидетельствует о том, что концентрация остаточной примеси железа очень низка. Интенсивные сигналы ионов марганца обсуждались в [1,2]. Наряду с сигналами, обусловленными изолированными ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , присутствуют также сигналы димеров  $\text{Fe}^{3+}-\text{Li}^+$  (также слабые), причём проявляется несколько вариантов димеров, что связано с различным относительным расположением ионов железа и лития.

Наличие в кристалле примеси лития обусловлено особенностями гидротермального способа выращивания [12]. Структура сигналов ЭПР для  $\text{Fe}^{3+}-\text{Li}^+$  согласуется с ранее наблюдаемыми и обсуждаемыми в работах [4,5,11–13]. Наиболее надёжная идентификация природы димеров была получена в [13] с использованием спектроскопии двойного электронно-ядерного резонанса. Несмотря на присутствие в кристалле большого количества центров  $\text{Mn}^{2+}$ , наблюдаемые нами спектры изолированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и димеров  $\text{Fe}^{3+}-\text{Li}^+$  хорошо согласуются с результатами [5,11–13].

## Заключение

Изучение сигналов ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в ZnO в течение длительного времени [4,5,11–13] привело к пониманию различия структуры изолированных центров  $\text{Fe}^{3+}$  и димеров  $\text{Fe}^{3+}-\text{Li}^+$ . Колебательные спутники в спектре внутрицентральной ФЛ ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в ZnO наблюдались впервые в 1992 году [3]. В спектре ФЛ ZnO:Mn, $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) была обнаружена узкая линия внутрицентрального перехода  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  и обширная серия её колебательных спутников. Все колебательные спутники, кроме одного, понимались как испускание фононов решётки в процессе внутрицентральных излучательных переходов. При этом структура спектра существенно отличается от внутрицентральных переходов, наблюдаемых для соединений II–VI:Mn $^{2+}$ . Мы полагаем, что узкая линия внутрицентрального излучательного перехода  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  в ZnO: $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) сопровождается локальными колебаниями деформированного кластера  $\text{Fe}^{3+}-4\text{O}^{2-}$ . Колебательные спутники 1 и 2 (рис. 1), как показывает сравнение с плотностью состояний, могут быть связаны с фононами

решётки, а пики 3 и 4, заметно сдвинутые по своему положению относительно пиков плотности фононов, с большой уверенностью можно считать квазилокальными колебаниями. Для окончательного выяснения природы этих пиков нужны дополнительные исследования. Для сравнения авторы работ [4,5] только пик 4 считают локальным колебанием, а остальные относят к фононам. Большая ширина пиков колебательных спутников может быть объяснена существованием разных типов центров  $Fe^{3+}$  [5,11,12,13] и, следовательно, наличием спектра близких локальных колебаний. В полученных нами спектрах бесфононная линия А и её колебательные спутники наблюдаются при тех же энергиях, что и в работе [3], но значительно уширены. На наш взгляд, причиной такого уширения является примесь марганца. Пока нет чёткого понимания структуры локальных колебаний (а именно нет понимания частоты пиков, их значительно большей ширины по сравнению с линией внутрицентрального перехода  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ).

### Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема „Электрон“, № 122021000039-4, проект FEUZ-2020-0059 и тема „Квант“ № 122021000038-7 проект FEUZ-2023-0017), проекта РНФ № 21-12-00392 и в рамках Госзадания ИФТТ РАН, а также при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РФ в рамках Программы развития УрФУ в соответствии с программой стратегического академического лидерства „Приоритет-2030“.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, В.А. Важенин, А.В. Фокин, А.В. Дружинин. ФТТ, **61** (5), 817 (2019). DOI: 10.21883/OS.2023.04.55556.52-22 [V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev, V.A. Vazhenin, A.V. Fokin, A.V. Druzhinin. Phys. Solid State, **61** (5), 702 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419050354].
- [2] В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, В.А. Важенин, А.В. Фокин, А.В. Королёв, В.В. Меньшенин. ЖЭТФ, **157** (5), 814 (2020). DOI: 10.31857/S0044451020050077 [V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev, V.A. Vazhenin, A.V. Fokin, A.V. Korolev, V.V. Menshenin. J. Exp. and Theor. Phys., **130** (5), 681 (2020). DOI: 10.1134/S1063776120040123].
- [3] R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser. Phys. Rev. B, **45** (16), 8977 (1992).
- [4] D. V. Azamat, J. Debus, D. R. Yakovlev, V.Yu. Ivanov, M. Godlewski, M. Fanciulli, M. Bayer. Phys. Status Solidi B, **247** (6), 1517–1520 (2010). DOI: 10.1002/pssb.200983224
- [5] D.V. Azamat, M. Fanciulli. Physica B, **401–402**, 382–385 (2007). DOI: 10.1016/j.physb.2007.08.193
- [6] R.D. Shannon. Acta Cryst., **A32**, 751 (1976).
- [7] Д.Т. Свиридов, Ю.Ф. Смирнов. Теория оптических спектров переходных металлов (Наука, Москва, 1977).
- [8] C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffman, J. Geyrts. Zinc Oxide (Springer, Heidelberg, 2010).
- [9] H. Morkoç, Ü. Özgür. Zinc Oxide (WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2009).
- [10] J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio. Phys. Rev. B, **69**, 094306 (2004). DOI: 10.1103/Phys. Rev. B. 69.094306
- [11] V.J. Schneider. Z. Naturforschg, **17 a**, 189?190 (1962).
- [12] W.C. Holton, M. de Wit, T.L. Estle. Phys. Rev., **169** (2), 359-372 (1968).
- [13] Yu.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii. J. Magnetic Resonance, **237**, 110–114 (2013).