

16,09

## Центр $\text{Fe}^{3+}$ в $\text{ZnMnO}$

© В.И. Соколов<sup>1</sup>, В.В. Меньшенин<sup>1</sup>, Н.Б. Груздев<sup>1</sup>, А.Ф. Зацепин<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия<sup>2</sup>Уральский федеральный университет,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: visokolov@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 1 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 1 декабря 2023 г.

Принята к публикации 25 декабря 2023 г.

В  $\text{ZnO}$  примесный ион железа, замещающий ион цинка, должен находиться в состоянии  $\text{Fe}^{2+}$  (конфигурация  $d^6$ ), но часто проявляется как  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ). В 1992 году было впервые обнаружено, что в спектре фотолюминесценции  $\text{ZnO}$  наблюдается узкая линия А, возникающая в результате внутрицентрального перехода иона  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ), при энергии 1.7874 eV. Эта линия сопровождалась интенсивным колебательным фоном, обусловленным фононами решетки  $\text{ZnO}$ . В настоящей работе в спектре фотолюминесценции  $\text{ZnMnO}:\text{Fe}^{3+}$  выявлены существенные отличия по сравнению со спектром фотолюминесценции  $\text{ZnO}:\text{Fe}^{3+}$ . В спектре фотолюминесценции  $\text{ZnMnO}:\text{Fe}^{3+}$  линия А расщепляется на две компоненты. Под влиянием света в  $\text{ZnMnO}:\text{Fe}^{3+}$  возникает локализованный на кластере  $\text{Mn}^{2+}-4\text{O}^{2-}$  экситон. Его Оже-релаксация приводит к возбуждению конфигурации  $d^5$  не иона  $\text{Mn}^{2+}$ , а иона  $\text{Fe}^{3+}$ . В данном случае имеет место нестандартный Оже-процесс с участием двух примесных центров с основными состояниями  ${}^6\text{A}_1$ .

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, оксид цинка, Оже-процесс.

DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57258.267

### 1. Введение

Исследование примесей  $3d$ -металлов в полупроводниках II–VI нацелено на поиск магнитного упорядочения в этих материалах. Особый интерес представляет оксид цинка, легированный  $3d$ -металлами, после теоретического предсказания ферромагнитного упорядочения с температурой Кюри несколько сот градусов Кельвина [1]. Потенциальная возможность применения этого материала для фотосинтеза еще более усиливает прикладной интерес к нему [2].

Впервые ферромагнитное упорядочение наблюдалось для  $\text{GaAs}:\text{Mn}$  [3]. Но температура Кюри была значительно ниже комнатной. Это затрудняет практическое использование  $\text{GaAs}:\text{Mn}$ . Значительные усилия для получения магнитного упорядочения были направлены на соединения II–VI, легированные марганцем. В соединениях  $\text{ZnTe}$  и  $\text{CdTe}$  растворимость марганца достигает 60–70%, но магнитное упорядочение не проявляется.

Различные варианты легирования соединений II–VI (никелем, марганцем, кобальтом, железом) привели к появлению некоторых физических свойств, представляющих интерес для исследований. Соединением с такими свойствами оказался оксид цинка, легированный железом. В кристаллах II–VI ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , замещающие ионы  $\text{Zn}^{2+}$ , должны иметь конфигурацию  $d^6$ . Кристаллы  $\text{ZnMnO}:\text{Fe}$  получали гидротермальным методом. В жидкой фазе присутствовали соединения с литием. Поэтому кристаллы  $\text{ZnO}$  содержат ионы  $\text{Li}^+$ , отрицательно заряженные относительно решетки, так как они могут

отдать ионам кислорода лишь по одному электрону. В ближайшем окружении иона  $\text{Li}^+$ , таким образом, один из ионов кислорода оказывается в состоянии  $\text{O}^-$ , не получив электрона, то есть, образуется кластер  $\text{Li}^+-(3\text{O}^{2-}+\text{O}^-)$ . Ввиду большой электроотрицательности кислорода ион  $\text{O}^-$  забирает один электрон у иона  $\text{Fe}^{2+}$ , при этом первый перезаряжается до нормального состояния  $\text{O}^{2-}$ , а второй — до состояния  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ -конфигурация). Образуются кластеры  $\text{Fe}^{3+}-4\text{O}^{2-}$  и  $\text{Li}^+-4\text{O}^{2-}$ , которые по-разному деформируются: первый из-за избыточного заряда иона  $\text{Fe}^{3+}$  сжимается, а второй расширяется из-за недостаточного заряда иона  $\text{Li}^+$ . Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$  образуют комплексы  $\text{Fe}^{3+}-\text{Li}^+$ , называемые димерами и четко наблюдаемые по сигналам ЭПР. Количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$  одинаково, следовательно, одинаково и количество кластеров  $\text{Fe}^{3+}-4\text{O}^{2-}$  и  $\text{Li}^+-4\text{O}^{2-}$ . Поэтому указанные выше деформации не приводят к изменению объема кристалла. Однако за счет образовавшихся димеров  $\text{Fe}^{3+}-\text{Li}^+$ , представляющих собой электрические диполи и случайным образом распределенных по кристаллу, возникает неоднородное электрическое поле.

В 1992 г. в спектрах фотолюминесценции (ФЛ)  $\text{ZnO}$  была обнаружена [4] узкая линия излучательной комбинации при энергии 1.7874 eV, названная А-линией. В случае  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  ( $\pi$ -поляризация,  $\mathbf{C}$  — кристаллографическая ось кристалла) А-линия была очень интенсивной, ее ширина на половине высоты составляла  $48 \mu\text{eV}$  при температуре  $T = 1.8 \text{ K}$ . Но в случае  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  ( $\sigma$ -поляризация) линия была слабее в несколько раз (рис. 2 из работы [4]).

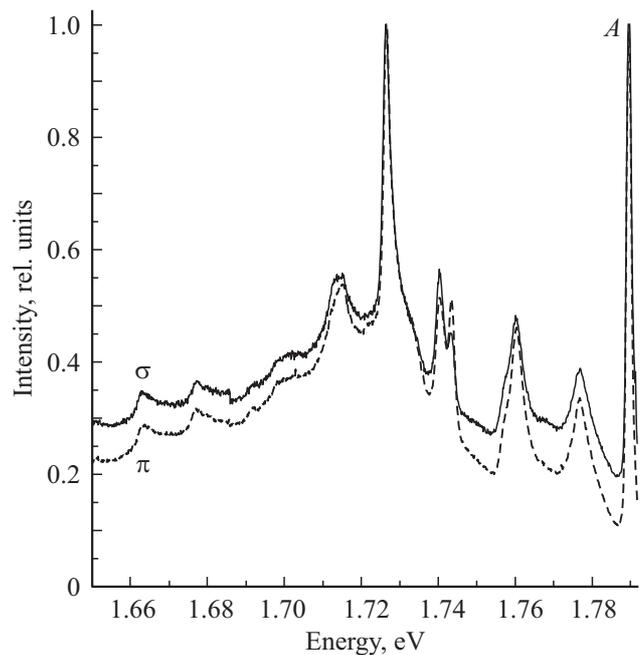
Это представлялось необычным свойством. Авторы работы [4] приписали А-линию переходу  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  между состояниями, характерными для кубической симметрии. Не было принято во внимание то обстоятельство, что в кристалле ZnO кластер Fe<sup>3+</sup>-4O<sup>2-</sup> имеет локальную симметрию C<sub>3v</sub>. В этом случае первое возбужденное состояние d<sup>5</sup> конфигурации  ${}^4G$  имеет иное расщепление. Как будет показано ниже, в этом случае первое по энергии вырожденное возбужденное состояние, возникающее в результате такого расщепления, оказывается типа  ${}^4E$ , а не  ${}^4T_1$ , как для кубической симметрии.

## 2. Условия эксперимента

В данной работе спектр ФЛ гидротермальных монокристаллов ZnMnO:Fe<sup>3+</sup> регистрировался на спектрофлуориметре Fluorolog 3 системы HORIBA, оснащенный криогенной системой с возможностью охлаждения температуры образца до 4.2 К. Измерения проводились при температуре 4.5 К. Для возбуждения использовалась встроенная ксеноновая лампа, свет которой пропускаться через монохроматор. Энергия возбуждения была равна 3 eV, а спектральная ширина щели монохроматора составляла 0.1 nm, что соответствовало 0.285 meV или 2.3 cm<sup>-1</sup>. Спектры ФЛ регистрировались с использованием призмного поляризатора Рошона [5], через который пропускаться излучение для определения поляризации выходящего из образца света, далее излучение попадало на фотоприемник. Поляризация света необходима, поскольку исследуемый кристалл одноосный. Образцы Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O (x = 0.0009) для исследований получены методом гидротермального синтеза, развитым Г.А. Емельченко в ИФТТ РАН (Черноголовка). Образцы имели форму прямоугольных параллелепипедов с размерами 0.6 × 0.35 × 0.07 cm<sup>3</sup>, вырезанных перпендикулярно оптической оси С. Рентгеноструктурный анализ образцов был произведен на дифрактометре „Rigaku XtaLAB Synergy-S“ при комнатной температуре.

## 3. Результаты и обсуждение

Полученные спектры ФЛ с электрическим вектором  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  ( $\sigma$ -поляризация) и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  ( $\pi$ -поляризация),  $\mathbf{C}$  — кристаллографическая ось кристалла, представлены на рис. 1 в спектральной области 1.650–1.792 eV. Линия А в увеличенном масштабе представлена на рис. 2. В кристаллах ZnMnO, как видно из рис. 1 и 2, А-линия наблюдается для обеих поляризаций с близкой интенсивностью, при этом линия асимметрично уширена. При этом в сравнении с работой [4] А-линия немного смещена и наблюдается при энергии 1.7899 eV. На коротковолновом спаде линии в случае  $\sigma$ -поляризации на фоне асимметричного уширения наблюдается дополнительная особенность — слабый пик (рис. 2). В случае  $\pi$ -поляризации линия имеет асимметричную форму с особенностью в виде плеча на коротковолновом спаде. Наблюдаемый



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции монокристаллов ZnMnO:Fe<sup>3+</sup> при T = 4.5 К в области А-линии для  $\sigma$ -поляризации (сплошная кривая) и  $\pi$ -поляризации (пунктирная кривая). Спектры нормированы на максимальное значение интенсивности пика локального колебания при энергии 1.723 eV.

для  $\sigma$ -поляризации слабый пик при энергии 1.7916 eV можно понять как результат расщепления возбужденного состояния  ${}^4E$ . Сравнение полученных в настоящей работе спектров ФЛ кристаллов ZnMnO с аналогичными спектрами кристаллов ZnO:Fe из работы [4] показывает следующее. Линия А и все прочие особенности (фононные повторения и локальное колебание, отстоящее от линии А на 508.3 cm<sup>-1</sup>) воспроизводятся примерно при тех же частотах, что и в работе [4], но значительно уширены. Например, сама линия А имеет ширину на половине высоты 1.634 meV для  $\sigma$ -поляризации и 1.636 meV для  $\pi$ -поляризации против 48  $\mu$ eV для  $\pi$ -поляризации в работе [4].

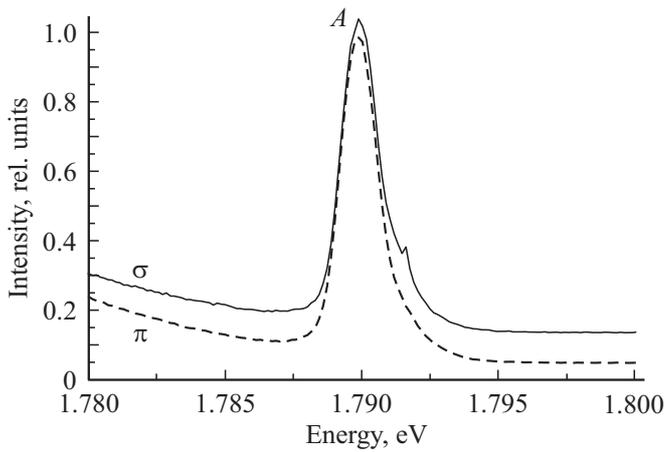
В поле симметрии C<sub>3v</sub> расщепление состояния  ${}^4G$  имеет следующий вид:

$${}^4G = 2{}^4A_1 + {}^4A_2 + 3{}^4E. \quad (1)$$

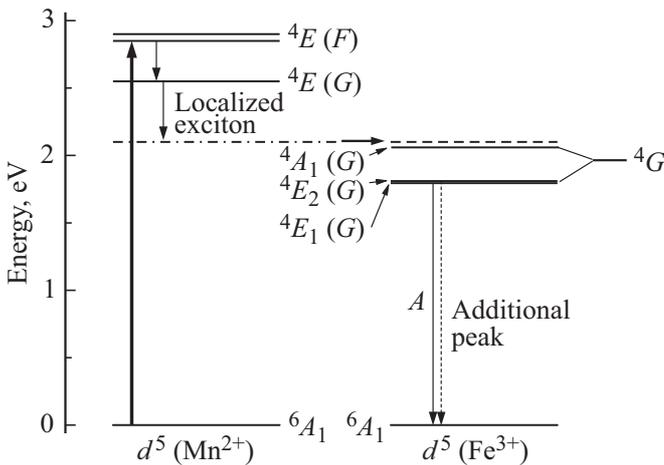
При этом возникает два типа двукратно вырожденных состояний E:

$$3{}^4E \rightarrow 2E_1 + E_2. \quad (2)$$

Эти два типа имеют разные виды базисных функций:  $E_1(x, y)$ ,  $E_1(x^2 - y^2, xy)$ ,  $E_2(xz, yz)$ . Используется система координат для симметрии C<sub>3v</sub>. Ось z совпадает с кристаллографической осью С, проходя через примесный ион марганца и один из ионов кислорода; ось y направлена через ион марганца перпендикулярно оси z, так, чтобы оказаться в одной плоскости с осью z и вторым ионом кислорода. Ось x направлена



**Рис. 2.** Спектры фотолуминесценции монокристаллов ZnMnO:Fe<sup>3+</sup> при  $T = 4.5$  К в области А-линии для  $\sigma$ -поляризации (сплошная кривая) и  $\pi$ -поляризации (пунктирная кривая). Энергия возбуждения  $E_{ex} = 3$  eV. Спектры нормированы на максимальное значение интенсивности пика локального колебания при энергии 1.723 eV.



**Рис. 3.** Сравнительное расположение внутрицентровых состояний конфигураций  $d^5$  для ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Штрихпунктирной линией показана энергия локализованного экситона. Показано также расщепление первого возбужденного состояния  $4G$  в поле симметрии  $C_{3v}$ .

под углом  $120^\circ$  к оси  $y$ , также через ион марганца перпендикулярно оси  $z$ , так, чтобы оказаться в одной плоскости с осью  $z$  и третьим ионом кислорода. При этом если смотреть против направления оси  $z$ , то поворот от оси  $x$  к оси  $y$  должен осуществляться против часовой стрелки. Первая из базисных функций соответствует  $p$ -электронам. За  $d$ -электроны отвечают две другие функции —  $E_1(x^2 - y^2, xy)$  и  $E_2(xz, yz)$ . Таким образом, возникает эффект Яна-Теллера, при этом состояние  $E_1$  оказывается с меньшей энергией, чем  $E_2$  [6].

Кристалл ZnMnO существенно отличается от ZnO наличием интенсивной полосы примесного поглощения. Как показано в работе [7], при энергиях несколько ниже края этой полосы могут возникать экситоны, локализованные на кластере  $Mn^{2+}-4O^{2-}$ . Они отличаются от традиционных локализованных экситонов взаимодействием свободного электрона с дыркой, локализованной на ионе кислорода. Характерная для локализованного экситона Оже-релаксация, казалось бы, должна завершиться возбуждением иона  $Mn^{2+}$  и последующей его излучательной рекомбинацией, как это обычно происходит. А именно, локализованный на примесном центре  $3d$  или  $4f$  экситон аннигилирует, но за счет кулоновского взаимодействия электрон из примесного центра  $3d$  или  $4f$  возбуждается. Энергия возбуждения равна энергии локализованного экситона. Возбужденный таким образом  $3d$ - или  $4f$ -ион переходит в основное состояние, испуская квант света с энергией, равной энергии возбуждения примесного центра. Но в соединении ZnMnO такого процесса не происходит, так как энергетическое положение края интенсивной полосы поглощения, соответствующего энергии локализованного экситона на кластере  $Mn^{2+}-4O^{2-}$ , приблизительно равно 2.1 eV, что значительно меньше энергии первого внутрицентрового перехода для конфигурации  $d^5$  иона  $Mn^{2+}$ , равной 2.55 eV (энергии следующих переходов составляют 2.85 и 2.9 eV) [8]. Тогда возникает вопрос о передаче энергии локализованного экситона. Так как в кристалле имеются ионы  $Fe^{3+}$ , то можно предположить, что происходит возбуждение именно этих ионов. Иначе говоря, имеет место более сложный процесс Оже-релаксации, связанный не с одним, а с двумя примесными центрами. На рис. 3 показано сравнительное расположение внутрицентровых состояний конфигураций  $d^5$  для ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . В случае кубической симметрии первое возбужденное состояние  $4T_1$  иона  $Fe^{3+}$  отстоит от основного состояния  $6A_1$  на энергию приблизительно 1.8 eV. Мы предполагаем, что и в случае симметрии  $C_{3v}$  разница в энергиях между дублетом  $4E$  и состоянием  $6A_1$  будет того же порядка. С учетом сдвига Стокса в спектре поглощения это состояние должно иметь еще большую энергию. Несколько выше по энергии может находиться состояние  $4A_1$  иона  $Fe^{3+}$ , которое, как и дублет  $4E$  возникает в результате расщепления состояния  $4G$  в поле симметрии  $C_{3v}$  (1) и которое в принципе может оказаться вблизи энергии экситона, локализованного на кластере  $Mn^{2+}-4O^{2-}$ , что и показано на рис. 3. Поэтому можно ожидать, что при аннигиляции такого экситона за счет кулоновского взаимодействия возбуждается один из электронов  $d$ -оболочки именно иона  $Fe^{3+}$  [9]. Этот процесс показан на рис. 3 жирной горизонтальной стрелкой. Таким образом, ион  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ) оказывается в одном из возбужденных состояний и в результате безызлучательной рекомбинации попадает в первое по энергии возбужденное состояние  $4E_1$ . Его излучательная релаксация в основное состояние  $6A_1$ , как и для кристалла ZnO:Fe проявляется в спектре

ФЛ как А-линия. Несколько выше по энергии, чем  ${}^4E_1$  расположено состояние  $E_2$ , переход из которого в  ${}^6A_1$  обуславливает слабый пик на высокоэнергетическом спаде А-линии. Что же касается иона  $Mn^{2+}$ , то, как уже отмечалось, его первое возбужденное состояние имеет энергию 2.55 eV, оно также представляет собой дублет  ${}^4E(G)$ , возникающий в результате расщепления (1) состояния  ${}^4G$  в поле симметрии  $C_{3v}$ . Следующие возбужденные состояния с энергиями 2.85 и 2.9 eV также представляют собой состояния типа  ${}^4E$ , они возникают в результате расщепления в поле симметрии  $C_{3v}$  состояния  ${}^4F$ . На рис. 3 эти состояния отмечены как  ${}^4E(F)$ . При облучении образцов возбуждающим излучением источника с энергией 3 eV ионы  $Mn^{2+}$  оказываются в состоянии  ${}^4E(F)$ , этот процесс возбуждения показан на рис. 3 жирной вертикальной стрелкой. Далее они безызлучательно релаксируют в состояние  ${}^4E(G)$ , а в процессе дальнейшей релаксации возникает экситон указанного выше типа, локализованный на кластере  $Mn^{2+}-4O^{2-}$ . Все эти процессы также показаны на рис. 3. Как и для кристалла  $ZnO:Fe$  в работе [4], линия А сопровождается большим количеством фоновых повторений, а при энергии приблизительно 1.723 eV наблюдается интенсивный пик, соответствующий локальному колебанию. Уширение наблюдаемых линий (в особенности самой линии А и пика локального колебания) в сравнении с кристаллом  $ZnO:Fe$  в работе [4] можно объяснить следующим образом. Как уже отмечалось, в исследуемых кристаллах  $ZnMnO$  присутствуют ионы  $Fe^{3+}$  и  $Li^+$ , заряженные относительно решетки. За счет распределения этих ионов в кристалле возникает неоднородное электрическое поле. Последнее вызывает эффект Штарка, влияющий на энергетические состояния ионов. Происходит уширение линий экситона, локализованного на кластере  $Mn^{2+}-4O^{2-}$ , которое передается в том числе и ионам  $Fe^{3+}$ , возбуждение которых вызывает аннигиляция данного экситона. Этим эффектом можно объяснить уширение линий, наблюдаемое в спектре ФЛ  $ZnMnO$ . Согласно работе [10], теоретическое описание конфигурации  $d^5$  само по себе является весьма сложной задачей. Описание Оже-процесса, имеющего место в нашем случае, представляется значительно сложнее, поскольку оно связано с двумя примесными центрами конфигурации  $d^5$ , между которыми возможно взаимодействие.

#### 4. Заключение

В заключение отметим следующие основные результаты, полученные в нашей работе. Во-первых, в кристаллах  $ZnMnO:Fe^{3+}$  наблюдается линия А, возникающая в результате излучательной рекомбинации  ${}^4E_1-{}^6A_1$  иона  $Fe^{3+}$  (конфигурация  $d^5$ ). Переход иона  $Fe^{3+}$  в возбужденное состояние  ${}^4E_1$  вызывается Оже-процессом, связанным с двумя примесными центрами  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . На коротковолновом краю линии А возникает допол-

нительная особенность в виде слабого пика в случае  $E \perp C$  и плеча в случае  $E \parallel C$ . Эту особенность можно понять как расщепление возбужденного состояния  ${}^4E$  иона железа  $Fe^{3+}$ , происходящее в результате эффекта Яна-Теллера. Во-вторых, в кристаллах  $ZnMnO:Fe^{3+}$  по сравнению с  $ZnO:Fe^{3+}$  линия А имеет в несколько раз большую ширину вследствие эффекта Штарка. В-третьих, в кристаллах  $ZnMnO:Fe^{3+}$  линия А имеет примерно одинаковую интенсивность для обеих поляризаций, в то время как для  $ZnO:Fe^{3+}$  она имеет большую интенсивность лишь в случае  $E \parallel C$ , а для  $E \perp C$  она слабее в несколько раз.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (темы „Электрон“, № 122021000039-4, „Квант“, № 122021000038-7) и в рамках проекта Минобрнауки России FEUZ-2023-0014.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science* **287**, 1019 (2000).
- [2] M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. *Chem. Rev.* **95**, 69 (1995).
- [3] T. Ohno. *Science* **281**, 951 (1998).
- [4] R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser. *Phys. Rev. B* **45**, 16, 8977 (1992).
- [5] У. Шерклифф. Поляризованный свет. Мир, М. (1965). 264 с.
- [6] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. *УФН* **136**, 4, 621 (1982).
- [7] В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, В.В. Меньшенин, А.С. Вохминцев, С.С. Савченко, И.А. Вайнштейн, Г.А. Емельченко. *Оптика и спектроскопия* **130**, 12, 1810 (2022).
- [8] T. Mizokawa, T. Nambu, A. Fujimori, T. Fukumura, M. Kawasaki. *Phys. Rev. B* **65**, 085209 (2002).
- [9] Г.Г. Зегря, В.Ф. Мастеров. *ФТТ* **29**, 10, 1893 (1995).
- [10] I. Di Marco, P. Thunström, M.I. Katsnelson, J. Sadowski, K. Karlsson, S. Lebegue, J. Kanski, O. Eriksson. *Nature Commun.* **4**, 2645 (2013).

Редактор Е.Ю. Флегонтова