

02

## Проявление внутрицентровых $d^5$ -состояний примесных ионов в люминесценции оксида цинка

© Н.Б. Груздев<sup>1</sup>, А.С. Вохминцев<sup>2</sup>, В.И. Соколов<sup>1</sup>, В.В. Меньшенин<sup>1</sup>, С.С. Савченко<sup>2</sup>, И.А. Вайнштейн<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия<sup>2</sup> Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

e-mail: nbgruzdev@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2024 г.

В окончательной редакции 10.06.2024 г.

Принята к публикации 27.06.2024 г.

В 1992 г. было впервые обнаружено, что в спектре фотолюминесценции (ФЛ) ZnO наблюдается узкая линия А при энергии 1.7874 eV. Эта линия была приписана внутрицентровому переходу из первого возбужденного состояния иона  $Fe^{3+}$  в основное состояние  ${}^6A_1$   $d^5$ -конфигурации иона железа. Естественно предположить, что в спектрах ФЛ и ее возбуждения (ВФЛ) могут проявиться и другие возбужденные внутрицентровые состояния. В настоящей работе в спектре ФЛ монокристаллов ZnMnO при комнатной температуре и энергии возбуждения 4.475 и 4 eV обнаружена тонкая структура известного ранее пика при энергии 2.9 eV. Один из пиков этой тонкой структуры, наблюдаемый при энергии 2.56 eV, хорошо соответствует переходу  ${}^4E \rightarrow {}^6A_1$  иона  $Mn^{2+}$ , а следующие пики можно приписать переходам в  ${}^6A_1$  из следующих возбужденных состояний.

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, оксид цинка, внутрицентровые состояния.

DOI: 10.61011/OS.2024.06.58638.6778-24

### Введение

В работе [1] в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов ZnO:Fe была обнаружена интенсивная линия при энергии 1.7874 eV, названная А-линией. Авторы этой работы приписали данную линию внутрицентровому переходу из первого возбужденного состояния иона  $Fe^{3+}$  в основное состояние  ${}^6A_1$ . В той работе не было принято во внимание то обстоятельство, что для локального окружения примесного центра симметрии  $C_{3v}$ , которое имеет место в оксиде цинка, первое возбужденное состояние оказывается не  ${}^4T_1$ , как в случае кубической симметрии, а иного типа —  ${}^4E$ . Линия А, наблюдаемая в работе [1], сопровождалась несколькими колебательными повторениями, обусловленными фононами решетки, а, кроме того, при энергии 1.723 eV наблюдался еще один интенсивный пик, соответствующий локальному колебанию. В книге И.Б. Берсукера [2] были приведены диаграммы Танабе–Сугано, представляющие собой зависимости положений энергетических уровней от величины кристаллического поля для разных вариантов  $d^n$ -конфигурации, в том числе и для  $d^5$ , которую в соединениях II–VI:3d имеют примесные ионы  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Согласно этой диаграмме, для  $d^5$ -конфигурации имеется несколько типов возбужденных внутрицентровых состояний. Естественно предположить, что эти состояния также могут проявиться в спектрах ФЛ и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ).

В настоящей работе предпринята попытка обнаружения внутрицентровых состояний  $d^5$ -конфигурации при-

месного иона  $Mn^{2+}$  в соединениях II–VI: Mn на примере ZnO:Mn. Оксид цинка, легированный 3d-металлами, представляет интерес для исследователей, поскольку в этом соединении было предсказано ферромагнитное упорядочение с температурой Кюри несколько сот градусов Кельвина [3]. В соединении GaAs:Mn, где впервые наблюдалось ферромагнитное упорядочение, температура Кюри значительно ниже комнатной [4], что сильно затрудняет практическое использование этого материала. Кроме того, имеется потенциальная возможность применения оксида цинка с примесями 3d-типа для фотосинтеза [5]. В качестве неконтролируемой примеси в наших образцах ZnO:Mn присутствовали ионы  $Fe^{3+}$ , наблюдаемые по спектрам ЭПР-сигналов [6] и, как и ионы  $Mn^{2+}$ , имеющие  $d^5$ -конфигурацию. Для иона железа обычным является состояние  $Fe^{2+}$  ( $d^6$ -конфигурация). Наличие ионов  $Fe^{3+}$  объясняется следующим образом. Образцы были приготовлены гидротермальным методом, при этом в жидкой фазе наряду с ионами марганца и железа присутствовали также ионы лития. В связи с этим наши образцы содержат также ионы  $Li^+$ , отрицательно заряженные относительно решетки, так как могут отдать лишь по одному (а не по два, как ионы марганца и железа) электрону. Таким образом, в ближайшем окружении иона  $Li^+$  один из ионов кислорода оказывается в состоянии  $O^-$  (а не  $O^{2-}$ ). Ввиду большой электроотрицательности ион  $O^-$  забирает один электрон у иона  $Fe^{2+}$ , в результате чего и образуются ионы  $Fe^{3+}$ .

## Условия эксперимента

Исследуемый образец монокристаллического  $Zn_{1-x}Mn_xO:Fe$  был получен в ИФТТ (г. Черноголовка) методом гидротермального синтеза, развитым Г.А. Емельченко. Образец имел форму прямоугольного параллелепипеда размером  $6 \times 3.5 \times 0.7$  mm, при этом кристаллографическая ось *C* была перпендикулярна большой грани. Железо присутствовало в кристалле как неконтролируемая примесь. Концентрация марганца  $x = 0.0009$ .

Исследования ФЛ при температурах ниже комнатной проводились с помощью разработанной спектроскопической установки [7–9] на основе оптической криогенной системы и оснащенного ПЗС-матрицей Newton<sup>EM</sup> DU970P-BV-602 спектрографа Shamrock SR-303i-B (Andor, Великобритания). В качестве источника возбуждения использовался светодиод с максимумом свечения на длине волны 372 nm (3.33 eV). Образец в кристате устанавливался так, что угол между возбуждающим лучом и кристаллографической осью *C* составлял 90°. Люминесцентный сигнал проходил через светофильтр OC-11, раскладывался в спектр дифракционной решеткой с плотностью штрихов  $150 \text{ nm}^{-1}$  и детектировался охлажденной до 193 K матрицей. Ширина входной щели спектрографа составляла 50  $\mu\text{m}$ , время накопления сигнала — 5 s, количество накоплений для усреднения — 30.

Криогенная система включала в себя гелиевый криостат замкнутого цикла Janis CCS-100/204N, компрессор HC-4E1 (Sumitomo, США), температурный контроллер Model 335 (Lake Shore Cryotronics, США) и вакуумную станцию HiCube 80 Eco (Pfeiffer Vacuum, Германия), которая обеспечивала давление ниже  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar в процессе измерений. Измерения спектров ФЛ в области линий железа и линий локализованного экситона марганца проводились в спектральном диапазоне 1.5–1.95 eV при температурах 7.3 и 150 K.

Измерения спектров возбуждения и свечения ФЛ осуществлялись на спектрометре Perkin Elmer LS55 при комнатной температуре. Спектры ФЛ регистрировались в диапазоне 350–650 nm (1.9–3.54 eV) при возбуждении в полосах 230 (5.39 eV), 277 (4.475 eV), 310 (4.0 eV) и 340 nm (3.646 eV). Сканирование осуществлялось со скоростью 60 nm/min. Ширина щелей возбуждающего и регистрирующего монохроматоров составляла 10 nm.

ФЛ в исследуемом образце возбуждалась монохроматическим неполяризованным светом ксеноновой лампы. Спектры ФЛ регистрировались через линейные поляризаторы. Образец устанавливался в камере спектрометра LS55 так, что прошедший через монохроматор свет падал на его большую грань под углом 45°. При этом угол между падающим на образец возбуждающим лучом и кристаллографической осью *C* также оказывался равным 45°. При этом для вертикального поляризатора регистрирующийся свет поляризован так, что электрический вектор световой волны перпендикулярен плоскости

падения, а для горизонтального поляризатора электрический вектор световой волны лежит в плоскости падения. При этом, согласно закону Малюса, для интенсивности регистрируемой ФЛ получаются следующие выражения:

$$I_h = (I_\sigma + I_\pi)/2$$

для случая горизонтальной поляризации падающего света и

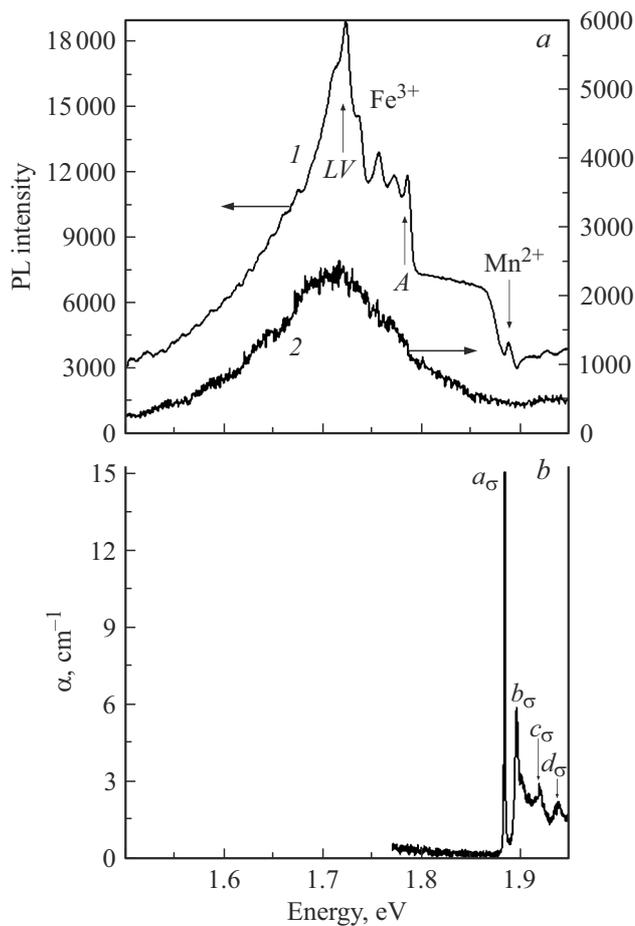
$$I_v = I_\alpha$$

для случая вертикальной поляризации. В этих формулах величина  $I_\sigma$  представляет собой интенсивность света  $\sigma$ -поляризации, когда электрический вектор световой волны *E* перпендикулярен кристаллографической оси *C*, а  $I_\pi$  — интенсивность света  $\pi$ -поляризации, когда вектор *E* параллелен *C*.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* приведены спектры ФЛ монокристаллов  $ZnO:(Mn^{2+}, Fe^{3+})$  в спектральном диапазоне 1.5–1.95 eV при температурах 7.3 и 150 K. В области 1.72–1.79 eV при температуре 7.3 K воспроизводится зарегистрированный в работе [1] спектр в области линий иона  $Fe^{3+}$  с обнаруженными в этой работе линиями *A*, серией ее колебательных повторений и интенсивным пиком локального колебания *LV*. При энергиях 1.884 eV и выше наблюдается несколько особенностей, соответствующих линиям экситона, локализованного на кластере  $MnO_4$ . Для сравнения на рис. 1, *b* приведен спектр оптического поглощения в области линий локализованного экситона из работы [10] для случая  $\sigma$ -поляризации падающего на образец света. Эти линии  $a_\sigma-d_\sigma$  отмечены на рисунке. При этом, однако, происходит эффект самопоглощения: люминесценция, возникающая вследствие экситонного перехода, сразу же поглощается образцом. В результате двойного оже-процесса эту энергию переизлучает ион  $Fe^{3+}$  [11]. При повышении температуры до 150 K, как видно из рис. 1, *a*, все эти особенности спектра ФЛ исчезают.

На рис. 2 показаны спектры ФЛ монокристаллов  $ZnO:(Mn^{2+}, Fe^{3+})$  в другом спектральном диапазоне 1.75–3.5 eV для вертикальной и горизонтальной поляризации света при разных энергиях возбуждения. Эти спектры сняты при комнатной температуре. Ранее было известно, что спектр ФЛ оксида цинка, легированного марганцем, содержит два широких пика с максимумами при энергиях 2.1 и 2.9 eV. В работе [12] эти два пика наблюдались при исследовании нанопорошков с размером кристаллов 30 nm при температуре 86 K и энергии возбуждения 3.64 eV. Первый из этих пиков наблюдается и в нелегированных образцах ZnO, его причиной является характерная для данного материала желто-оранжевая люминесценция. При легировании марганцем этот пик ослабляется. Пик с максимумом 2.9 eV связан с примесью марганца. В монокристаллах ZnMnO

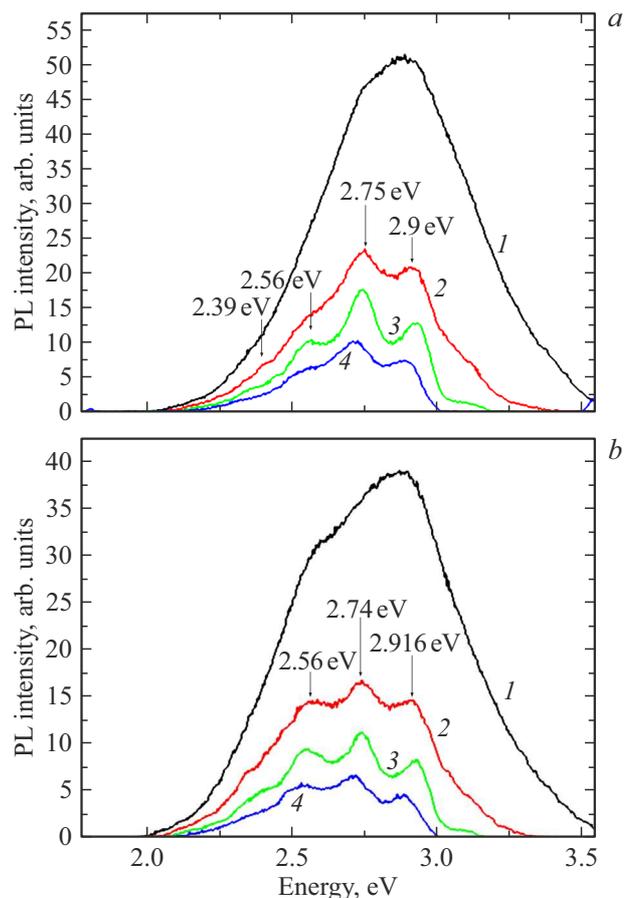


**Рис. 1.** (а) Спектры ФЛ монокристаллов  $\text{ZnO}:(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$  в спектральном диапазоне 1.5–1.95 eV при  $T = 7.3$  (1) и 150 K (2). Энергия возбуждения  $E_{\text{ex}} = 3.33$  eV. (б) Спектр оптического поглощения (а) монокристаллов  $\text{ZnMnO}:\text{Fe}^{3+}$  для  $\sigma$ -поляризации падающего света при температуре  $T = 4.2$  K [10].

также наблюдались эти два пика, но с другим соотношением интенсивностей: в отличие от нанопорошков пик 2.9 eV имел значительно большую интенсивность, чем пик 2.1 eV. В спектре ВФЛ при энергии 2.9 eV имел место рост интенсивности в области межзонных переходов, начиная от малых значений при  $\hbar\omega \approx E_g$ , с тремя хорошо выраженными пиками при энергиях 3.9, 4.5 и 5.25 eV. Аналогичное явление наблюдалось и в монокристаллах  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  ( $x = 0.0016$ ) [12]. Возрастание с малых величин интенсивности спектра возбуждения с ростом энергии в области межзонных переходов является необычным: как правило, в этой области интенсивность падает. Для сравнения в монокристаллах  $\text{Zn}_{0.9945}\text{Mn}_{0.0055}\text{S}$  в спектре ФЛ был известен пик при энергии 2.12 eV, обусловленный внутрицентровыми переходами иона  $\text{Mn}^{2+}$  ( ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ). Спектр ВФЛ содержал пики за счет переходов в высокоэнергетические состояния иона  $\text{Mn}^{2+}$  ( ${}^4T_2$  и  ${}^4A_2$ ,  ${}^4E$ ). В области межзонных переходов наблюдается максимум вблизи

$E_g$  и плавный спад интенсивности при  $\hbar\omega > E_g$  [13]. В связи с этим в работе [12] для объяснения пика 2.9 eV была отвергнута идея, согласно которой этот пик является результатом высокоэнергетического внутрицентрового перехода иона  $\text{Mn}^{2+}$ . Взамен предложена другая идея, согласно которой за счет гибридизации  $d$ -состояний иона  $\text{Mn}^{2+}$  с  $p$ -состояниями ближайших ионов кислорода в запрещенной щели возникает антисвязывающее состояние  $AB$ , отщепленное от вершины валентной зоны. Это состояние, согласно [12], подобно системе внутрицентровых состояний в  $\text{Zn}_{0.9945}\text{Mn}_{0.0055}\text{S}$  образует единую систему уровней с гибридизованными состояниями  $V_1$ ,  $V_2$ , и  $V_3$ , которые проявляются в виде особенностей в спектре ВФЛ при энергиях 3.9, 4.5 и 5.25 eV. Переход дырки из состояния  $AB$  в основное состояние дает пик 2.9 eV в спектре люминесценции.

Однако сейчас, как видно из рис. 2, в спектре ФЛ монокристаллов  $\text{ZnMnO}:\text{Fe}^{3+}$  при некоторых величинах энергии возбуждения обнаружена тонкая структура пика люминесценции 2.9 eV, что ранее не наблюдалось. Эта структура имеет место как для вертикальной, так и для горизонтальной поляризации света, правда, с разным соотношением интенсивностей пиков. При этом



**Рис. 2.** Спектры ФЛ монокристаллов  $\text{ZnO}:(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$  при комнатной температуре в диапазоне 1.75–3.5 eV для вертикальной (а) и горизонтальной (б) поляризации света. Энергия возбуждения  $E_{\text{ex}} = 5.39$  (1), 4.475 (2), 4 (3), 3.646 eV (4).

пик этой структуры при энергии 2.56 eV хорошо соответствует энергии первого возбужденного состояния, вычисленного в работе [14]. Для случая  $C_{3v}$ -симметрии, которая имеет место для окружения примесного иона в оксиде цинка, тип этого состояния  ${}^4E$ . В работе [15] из задержанных во времени спектров ФЛ были получены положения уровней иона марганца в нанопроволоках ZnMnO. Пик при энергии 2.75 eV может соответствовать состоянию  ${}^4A_2$ . Вблизи энергии 2.9 eV, где находится следующий пик, согласно работе [15], может находиться состояние  ${}^4A_1 + {}^4E(G)$ . Все эти состояния возникают в результате расщепления состояния  ${}^4G$  в поле симметрии  $C_{3v}$ . А при энергии 3.1 eV на рис. 2, а (для случая вертикальной поляризации света) можно заметить плечо, которое, возможно, связано с состоянием  ${}^4E(F)$ , являющимся результатом расщепления в поле  $C_{3v}$ -симметрии следующего возбужденного состояния  $d^5$ -конфигурации —  ${}^4F$ .

Вблизи энергии 2.39 eV на кривых рис. 2 имеются плечи, которые могут соответствовать еще одному состоянию  ${}^4A_2$ , согласно работе [15] находящемуся примерно в этом районе. А ниже него, согласно этой же работе, находится еще одно состояние  ${}^4E$ , которое может оказаться в непосредственной близости от энергии локализованного на кластере  $Mn^{2+}-4O^{2-}$  экситона. Кроме того, пик при энергии 2.1 eV, наблюдаемый в работе [12], на рис. 2 не наблюдается, очевидно, из-за большой концентрации марганца. Но при этом форма пика люминесценции 2.9 eV явно асимметрична. На его низкоэнергетическом крае, находящемся как раз в области 2.1 eV, имеет место плечо, которое, очевидно, соответствует пику желто-оранжевой люминесценции 2.1 eV, наблюдавшемуся в работе [12]. Другой возможной причиной ослабления этого пика является то обстоятельство, что в настоящей работе спектры ФЛ в данной области регистрировались при комнатной температуре, в то время как в работе [12] — при температуре 86 К.

Может возникнуть вопрос, почему не возникает тонкой структуры при наибольшей величине энергии возбуждения  $E_{ex} = 5.39$  eV? Чтобы понять причину отсутствия тонкой структуры при такой энергии возбуждения, приведем формулу для частотного распределения испущенного атомом света при переходе с квазидискретного возбужденного уровня с энергией  $E_1 - i\Gamma_1/2$ , где  $\Gamma_1 (= \Gamma_1/\hbar)$  — полная вероятность всех возможных процессов распада данного состояния в одну секунду [16], на основной уровень с энергией  $E_2$ , который является строго дискретным. Эта формула имеет вид [16]

$$dw = \frac{\Sigma |\langle \omega^2 | \hat{V} | 1 \rangle|^2 d\omega}{(\omega_{12} - \omega)^2 + \Gamma_1^2/4}. \quad (1)$$

В формуле (1)  $dw$  — вероятность перехода атома из возбужденного состояния на основной стационарный уровень в интервале частот  $d\omega$ ,  $\hat{V}$  — оператор взаимодействия атома и фотонного поля,  $\langle \omega^2 |$  — состояние с энергией, равной  $E_2 + \omega$ , в котором атом находится на

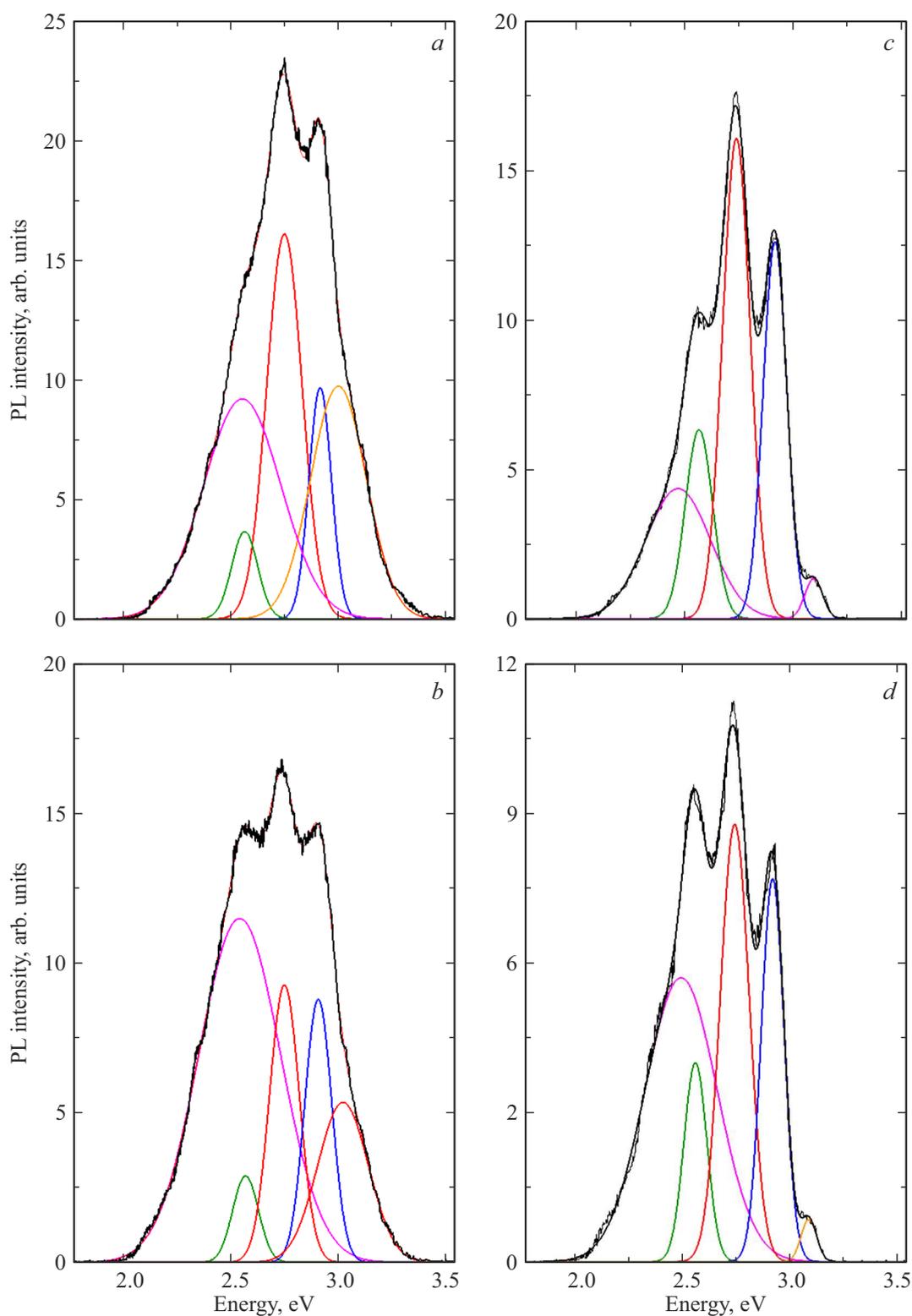
Положение максимумов гауссовых составляющих спектров ФЛ монокристаллов  $ZnO:(Mn^{2+}, Fe^{3+})$  для вертикальной и горизонтальной поляризации света при энергиях возбуждения  $E_{ex} = 4.475$  и 4 eV

Вертикальная поляризация		Горизонтальная поляризация	
$E_{ex} = 4.475$ eV	$E_{ex} = 4$ eV	$E_{ex} = 4.475$ eV	$E_{ex} = 4$ eV
2.55188 eV	2.54249 eV	2.47436 eV	2.49394 eV
2.56295 eV	2.56996 eV	2.57054 eV	2.56064 eV
2.74797 eV	2.75059 eV	2.74226 eV	2.74363 eV
2.91422 eV	2.90774 eV	2.91941 eV	2.92011 eV
2.99911 eV	3.02254 eV	3.09704 eV	3.08812 eV

основном уровне и имеется один квант с частотой  $\omega$ ,  $|1\rangle$  — начальное состояние атома, когда он возбужден в состояние с энергией  $E_1$ , а фотоны отсутствуют,  $\omega_{12} = E_1 - E_2$  [16]. Суммирование в числителе формулы проводится по всем поляризациям и направлениям движения фотона. Как видно из формулы (1), вероятность испускания фотона имеет резкий максимум при выполнении условия  $\omega_{12} \approx \omega$ . Однако в условиях нашего эксперимента частоты возбуждения существенно отличаются от величин  $\omega_{12}$ , характеризующих возбужденные состояния ионов марганца. Простое сравнение на основе формулы (1) вероятности испускания фотона с энергией 2.9 eV при возбуждении атома фотонами с энергией 5.39 eV и энергией 4.475 eV соответственно показывает, что она уменьшается в 2.5 раза с ростом энергии возбуждения. В результате такого уменьшения вероятности излучения экспериментально не удается зафиксировать фотоны с указанной выше энергией при возбуждении иона марганца фотонами с энергией 5.39 eV.

На рис. 3 показано разложение наблюдаемых спектров ФЛ при обеих поляризациях для энергий возбуждения 4.475 и 4 eV на гауссовы составляющие. В таблице для каждого случая указаны положения максимумов отдельных гауссовых линий. Из этой таблицы видно, что положения этих линий для обеих поляризаций хорошо совпадают.

На рис. 4 для интерпретации полученных спектров показано расположение внутрицентровых состояний  $d^5$ -конфигураций для ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Как показано в работе [11], линия А, наблюдаемая при энергии 1.7874 eV, возникает в результате излучательной рекомбинации  ${}^4E_1 - {}^6A_1$  иона  $Fe^{3+}$ . Переход иона  $Fe^{3+}$  в возбужденное состояние  ${}^4E_1$  вызывается оже-процессом, связанным с двумя примесными центрами  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . А именно в результате оже-релаксации экситона, возникающего под влиянием света на кластере  $Mn^{2+}-4O^{2-}$ , происходит возбуждение  $d^5$ -конфигурации не иона  $Mn^{2+}$ , а иона  $Fe^{3+}$  [11]. Таким образом, ион  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ) оказывается в одном из возбужденных состояний (этот процесс показан на рис. 4 жирной горизонтальной стрелкой) и в результате безызлучательной рекомбинации попадает в первое по энергии возбужденное состояние  ${}^4E_1$ .



**Рис. 3.** Разложение спектров ФЛ монокристаллов ZnO:(Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) для вертикальной (*a, c*) и горизонтальной (*b, d*) поляризаций света при энергиях возбуждения  $E_{ex} = 4.475$  (*a, b*) и 4 eV (*c, d*) на гауссовы составляющие.

Оно, как и соседнее с ним состояние  $^4A_1$ , находящееся [11] вблизи энергии локализованного экситона, возникает в результате расщепления состояния  $^4G$  в

поле симметрии  $C_{3v}$ . В левой части рис. 4 показаны переходы из возбужденных внутрицентровых состояний иона Mn<sup>2+</sup> в основное состояние  $^6A_1$ , обуславливаю-

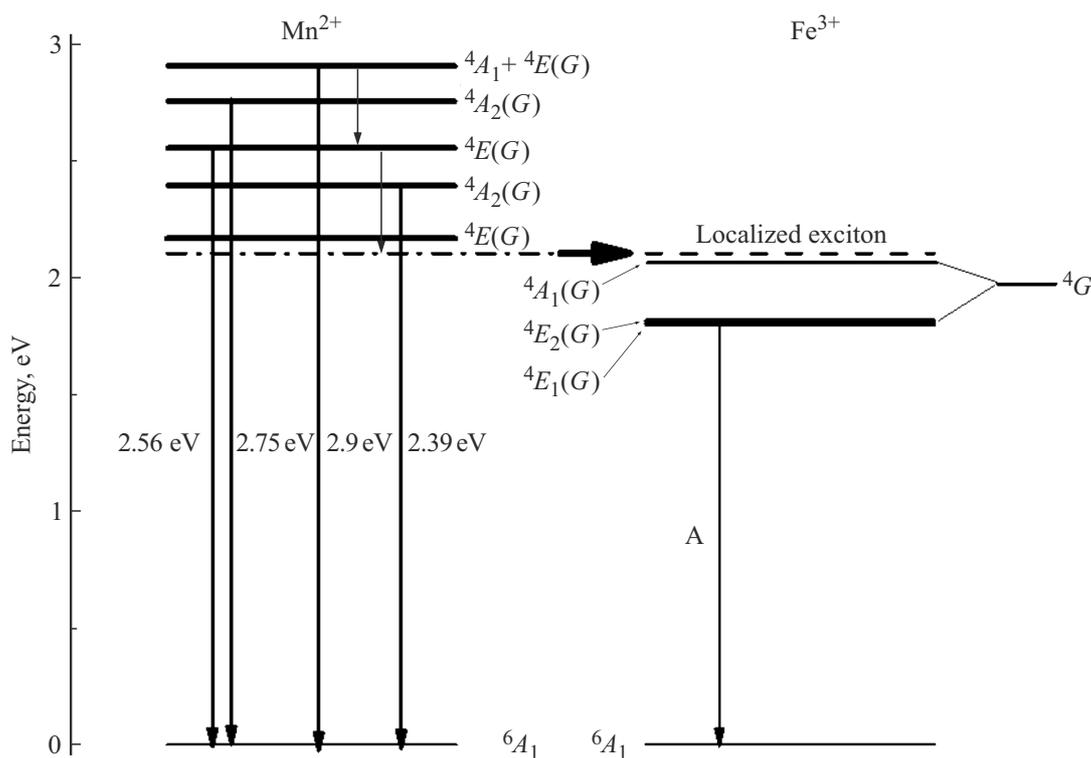


Рис. 4. Диаграмма внутрицентрических состояний  $d^5$ -конфигурации ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

шие пики тонкой структуры наблюдаемых нами спектров ФЛ.

Таким образом, обнаруженная нами тонкая структура полосы ФЛ 2.9 eV заставляет считать, что система внутрицентрических состояний иона  $Mn^{2+}$  также дает вклад в люминесцентные свойства данного соединения. Положение пиков данной тонкой структуры позволяет уточнить положение уровней возбужденных состояний иона  $Mn^{2+}$  в соединении  $ZnMnO$  относительно основного состояния  ${}^6A_1$ .

При этом, однако, следует отметить, что полученные данные носят предварительный характер. Для подтверждения сделанных в работе заключений необходимы дальнейшие исследования люминесценции кристаллов  $ZnO:(Mn^{2+}, Fe^{3+})$ . А именно необходимо исследование спектров ФЛ данного соединения в области 2.9 eV, а также спектров ВФЛ в более широком интервале температур.

## Заключение

В заключении отметим основные результаты, полученные в работе. В кристаллах  $ZnMnO:Fe^{3+}$  при комнатной температуре и энергиях возбуждения 4.475, 4 и 3.646 eV обнаружена тонкая структура полосы ФЛ в районе 2.9 eV. Пики этой структуры наблюдаются как при вертикальной (соответствующей  $\sigma$ -поляризации), так и при горизонтальной (с одинаковой долей  $\sigma$ -

и  $\pi$ -поляризации света) с разным соотношением интенсивностей. Эти особенности можно понять как проявление внутрицентрических состояний  ${}^4E(G)$ ,  ${}^4A_2(G)$  и  ${}^4A_1 + {}^4E(G)$  иона  $Mn^{2+}$  в соединении  $ZnMnO$ .

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (темы „Электрон“, № 122021000039-4, „Квант“, № 122021000038-7). А.С. Вохминцев, С.С. Савченко и И.А. Вайнштейн благодарят за поддержку проект МИНОБРНАУКИ России FEUZ-2023-0014.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser. *Phys. Rev. B*, **45** (16), 8977 (1992).
- [2] I.B. Bersuker. *Electronic structure and properties of transition metal compounds* (The University of Texas at Austin, 2010).
- [3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science*, **287**, 1019 (2000).
- [4] T. Ohno. *Science*, **281**, 951 (1998).
- [5] M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).

- [6] В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, В.А. Важенин, А.В. Фокин, А.В. Королев, 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. Experimental and Theoretical Physics*, **130** (5), 681 (2020). DOI: 10.1134/S1063776120040123].
- [7] A.O. Shilov, R.V. Kamalov, M.S. Karabanalov, A.V. Chukin, A.S. Vokhmintsev, G.B. Mikhalevsky, D.A. Zamyatin, A.M.A. Henaish, I.A. Weinstein. *Nanomaterials*, **13** (14), 3109 (2023).
- [8] S.A. Belyakov, A.S. Lesnichyova, M.S. Plekhanov, N. Prinz, M. Zobel, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein. *J. Materials Chemistry A*, **11** (36), 19605 (2023).
- [9] S.S. Savchenko, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein. *J. Lumin.*, **242**, 118550 (2022).
- [10] В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, В.В. Меньшенин, А.С. Вохминцев, С.С. Савченко, И.А. Вайнштейн, Г.А. Емельченко. *Опт. и спектр.*, **130** (12), 1810 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.12.54085.3850-22 [V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev, V.V. Menshenin, A.S. Vokhmintsev, S.S. Savchenko, I.A. Weinstein, G.A. Emelchenko. *Opt. Spectrosc.*, **130** (12), 1538 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.12.55239.3850-22].
- [11] В.И. Соколов, В.В. Меньшенин, Н.Б. Груздев, А.Ф. Зацепин. *ФТТ*, **66** (2), 316 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57258.267 [V.I. Sokolov, V.V. Menshenin, N.B. Gruzdev, A.F. Zatsepin. *Phys. Solid State*, **66** (2), 303 (2024). DOI: 10.21883/0000000000].
- [12] V.I. Sokolov, A.Ye. Yermakov, M.A. Uimin, A.A. Mysik, V.A. Pustovarov, M.V. Chukichev, N.B. Gruzdev. *J. Lumin.*, **129**, 1771 (2009).
- [13] Н.Б. Груздев, В.И. Соколов, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, А.А. Мысик, В.А. Пустоваров. *ЖЭТФ*, **138** (2), 261 (2010).
- [14] T. Mizokawa, T. Nambu, A. Fujimori, T. Fukumura, M. Kawasaki. *Phys. Rev. B*, **65**, 085209 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.085209
- [15] R. Liu, L. Shi, B. Zou. *ACS Appl. Materials and Interfaces*, **6**, 10353 (2014).
- [16] В.Б. Берестецкий, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. *Квантовая электродинамика*, 2-е издание (Наука, М., 1980).