

03.08.09

Локализованные экситоны в спектре оптического поглощения оксида цинка, легированного марганцем

© В.И. Соколов¹, Н.Б. Груздев¹, В.А. Важенин², А.В. Фокин², А.В. Дружинин^{1,2}¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

E-mail: visokolov@imp.uran.ru

Представлены результаты исследования оптического поглощения и сигналов ЭПР монокристаллов оксида цинка, легированного марганцем. В спектрах поглощения ZnO:Mn давно наблюдается широкая полоса примесного поглощения с пороговой энергией приблизительно 2.1 eV, которая трактовалась как результат переходов с переносом заряда. В спектрах поглощения поляризованного света при температурах 4.2 и 77.3 К нами впервые обнаружены несколько линий различной интенсивности в диапазоне энергий квантов света 1.877–1.936 eV. Наблюдаемые линии приписываются донорному экситону $[(d^5 + h)e]$, возникающему в результате кулоновского связывания свободного s -электрона и дырки, локализованной на p - d -гибридизованных состояниях. Спектры ЭПР сигналов иона Mn^{2+} при воздействии света в полосу примесного поглощения оказались не фоточувствительными. Полученные результаты свидетельствуют, что примесное поглощение ZnO:Mn обусловлено переходами из антисвязывающих p - d -гибридизованных DBH-состояний в зону проводимости.

Работа выполнена в рамках государственного контракта по теме „Электрон“ № 01201463326 и в рамках государственного задания № 3.6115.2017/8.9 Российского министерства науки и образования для Уральского федерального университета.

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47573.09F

1. Введение

Полупроводники II–VI и III–V, легированные примесями $3d$ -металлов длительное время активно исследуется с целью понимания энергетического спектра кристалла для модификации люминесцентных, магнитных, фотохимических и других свойств полупроводников. Многочисленные эксперименты свидетельствуют, что примеси $3d$ -металлов создают в запрещенной щели полупроводников энергетические состояния двух типов: Crystal Field Resonance (CFR) и Dangling Bond Hybrid (DBH) [1,2]. Если CFR-состояние появляется в запрещенной щели полупроводника, то возникают оптические переходы с переносом электрона из валентной зоны на $3d$ -примесь (акцепторный вариант) или с примеси в зону проводимости (донорный вариант). Переходы с переносом заряда, как правило, значительно интенсивнее внутрицентровых d -переходов. При переходе с переносом заряда под влиянием света число электронов в d -оболочке изменяется на ± 1 и примесь приобретает заряд относительно решетки. В результате кулоновского взаимодействия электрона или дырки с заряженным центром возникает связанное состояние, называемое акцепторным или донорным экситоном, соответственно. Наблюдение донорных или акцепторных экситонов ниже края полосы переноса заряда дает дополнительную информацию о типе переноса заряда [1,3,4]. Ранее модуляционным методом электропоглощения в кристаллах ZnO:Ni и ZnO:Co были обнаружены акцепторный

экситон никеля $[d^9h]$ и донорный экситон кобальта $[d^6e]$, обусловленные переходами с переносом заряда $d^8 + \hbar\omega \rightarrow d^9 + h_\nu$ и $d^7 + \hbar\omega \rightarrow d^6 + e_c$ [5,6]. В обоих случаях в спектрах электропоглощения наблюдались головные (бесфононные) линии, связанные с переходом в состояние акцепторного или донорного экситона и серии их колебательных повторений с частотами LO -фононов решетки ZnO (LO -повторения). Если $3d$ -примесь создает CFR-состояние в валентной зоне, то в запрещенную щель в результате d - p -гибридизации выталкиваются антисвязывающее DBH-состояние, образованное, в основном, из p -состояний ионов кислорода O^{2-} с добавлением d -состояний ионов Me^{2+} . Из такого состояния в принципе возможен переход электрона в зону проводимости под влиянием света с образованием вокруг $3d$ -иона локальной положительно заряженной области. Эта область своим кулоновским полем может удержать электрон на водородоподобной орбите, в результате чего образуется локализованный экситон. Такие состояния были обнаружены в ZnS:Mn, ZnSe:Mn, CdTe:Mn в спектрах возбуждения фотолюминесценции и электропоглощения немного ниже края фундаментального поглощения [3,4].

Для монокристаллов ZnO:Mn при комнатной температуре в области энергий 2–3.3 eV была зарегистрирована широкая интенсивная полоса примесного поглощения в работе [7]. Авторы считают, что она обусловлена переходами электрона под влиянием света из вершины валентной зоны на ион Mn^{2+} ($d^5 + \hbar\omega \rightarrow d^6 + h$). В последнее время было предпринято довольно много

измерений спектров поглощения и фотолюминесценции тонких пленок и нанокристаллов ZnO:Mn в контексте исследования магнитного упорядочения этого соединения. Авторы [8,9] показывают, что полоса примесного поглощения обусловлена переходами электронов с иона Mn^{2+} на дно зоны проводимости ($d^5 + \hbar\omega \rightarrow d^4 + e$). Другие авторы просто считают, что эта полоса обусловлена переходами с переносом заряда с донорного или акцепторного уровня в соответствующую энергетическую зону [10]. Пока не ясно, какой из двух переходов с переносом заряда имеет место в действительности.

В данной работе предпринята попытка поиска экситонов в области края широкой интенсивной полосы примесного поглощения в монокристаллах ZnO:Mn, полученных гидротермальным методом. Зарегистрированы спектры оптического поглощения ZnO:Mn при температурах 77.3 и 4.2 К. Исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) центров Mn^{2+} в темноте и при подсветке в полосу примесного поглощения.

2. Описание эксперимента

Образцы для измерений были приготовлены гидротермальным методом и имели форму прямоугольных параллелепипедов, большая грань которых была перпендикулярна кристаллографической оси симметрии C . Измерения спектров оптического поглощения проводилось при температурах 77.3 и 4.2 К с использованием поляризованного света. Электрическое поле световой волны E было перпендикулярно оптической оси C ($E \perp C$ — σ -поляризация) или параллельно оси C ($E \parallel C$ — π -поляризация). Направление поляризации могло устанавливаться с точностью 20 угловых мин. Спектральное разрешение оптической установки в области энергий квантов света 1.85–1.94 eV составляло не более 1.5 meV. Коэффициент поглощения α рассчитывался с использованием формулы, связывающей интенсивности падающего I_i и прошедшего через образец I света и учитывающей многократное отражение света от поверхностей образца

$$I = TI_i \\ = I_i(1 - R)^2 \exp(-\alpha d) / (1 - R^2 \exp(-2\alpha d)). \quad (1)$$

В этой формуле R — коэффициент отражения, принятый в наших расчетах равным 0.15, а d — толщина образца вдоль распространения света, равная 0.34 см. Влияние подсветки на парамагнитный резонанс (фото-ЭПР) центров Mn^{2+} исследовалось на спектрометре EMX Plus Bruker при 120 К на частоте ≈ 9400 МГц. Облучение проводилось через штатное окно микроволнового резонатора. В качестве источников использовались светодиоды с пиковыми длинами волн 525 nm (2.36 eV) и 464 nm (2.67 eV).

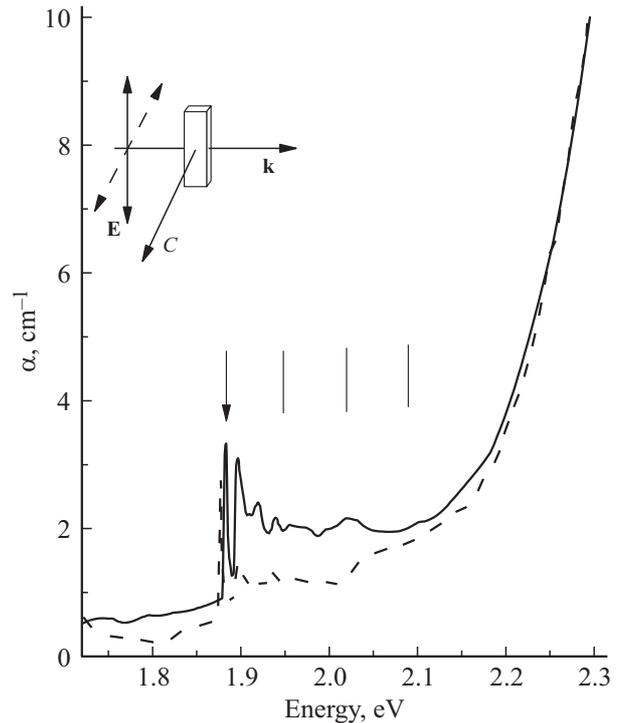


Рис. 1. Спектры оптического поглощения монокристалла $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.0004$) в интервале 1.72–2.3 eV при $T = 4.2$ К. Пунктирная кривая соответствует π -поляризации световой волны; сплошная — σ -поляризации.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения монокристаллов $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.0004$) при температуре 4.2 К в области края полосы примесного поглощения для σ - и π -поляризаций света. Видно отчетливо, что ниже по энергии видимого роста поглощения широкой полосы появились линии, постепенно убывающие с ростом энергии кванта света. Новые линии отстоят от визуального края широкой полосы примесного поглощения приблизительно на 200 meV. Более четко наблюдаемые линии поглощения представлены на рис. 2, а в растянутом масштабе по энергии. Для обеих поляризаций наблюдается несколько линий, различающихся по интенсивности и ширине. Мы их обозначили как $a_\pi, b_\pi, c_\pi, d_\pi$ и $a_\sigma, b_\sigma, c_\sigma, d_\sigma$. Первые наиболее интенсивные линии a_π и a_σ имеют ширины 3 и 5.5 meV соответственно. Линия $b_\sigma, c_\sigma, d_\sigma$ более интенсивны по сравнению с линиями b_π, c_π, d_π . На рис. 2, б представлены линии σ -поляризации для 77.3 и 4.2 К. Линии a_σ и b_σ , еще наблюдаются для 77.3 К, тогда как c_σ и d_σ практически не видны. Энергетические положения всех линий представлены в таблице. На рис. 3 представлены фрагменты спектра ЭПР $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.0004$) темноте и при подсветке в полосу примесного поглощения. Достаточно уверенно можно думать, что при подсветке

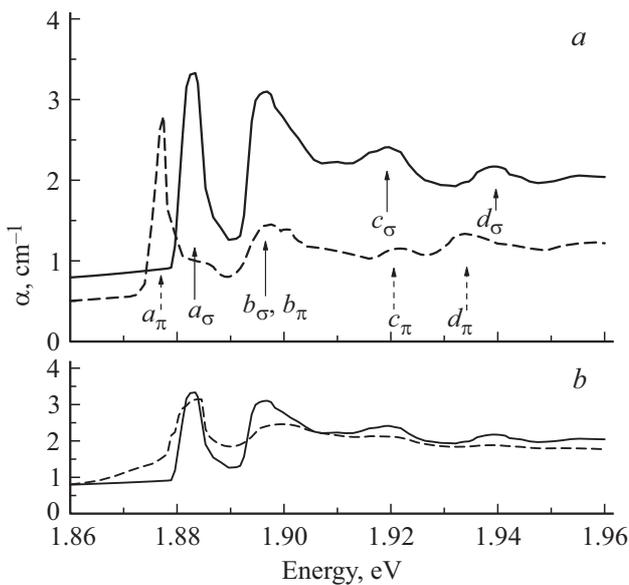


Рис. 2. *a* — спектры оптического поглощения монокристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x = 0.0004$) в интервале 1.72–2.3 eV при $T = 4.2$ К. Пунктирная кривая соответствует π -поляризации световой волны; сплошная — σ -поляризации. Стрелки указывают положения экситонных пиков для обеих поляризаций. Величина спектрального разрешения системы в области наблюдаемых экситонных линий составляла 1.5 meV. *b* — спектры оптического поглощения монокристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x = 0.0004$) в интервале 1.86–1.96 eV при σ -поляризации световой волны. Пунктирная кривая соответствует $T = 77.3$ К; сплошная — $T = 4.2$ К.

интенсивность пиков ЭПР практически не ослабляется в пределах экспериментальной погрешности.

Начиная обсуждение обнаруженных пиков, отметим, что за длительное исследование донорных и акцепторных экситонов, начиная с семидесятых годов прошлого века, впервые наблюдаются интенсивные узкие линии в спектре поглощения на краю широких примесных полос в оптическом спектре. Только для ZnSe:Ni и ZnS:Ni на краю полосы переноса заряда акцепторного типа наблюдались слабые особенности при $T = 4.2$ К в спектрах поглощения света. В спектрах электропоглощения слабые особенности проявлялись очень четко [3,4]. В других многочисленных случаях в спектрах поглощения не было видно особенностей, а методом электропоглощения выявлялись бесфонные линии и их интенсивные LO -колебательные повторения [3,4]. Такая же картина спектра наблюдалась для ZnO:Ni и ZnO:Co , для которых наблюдались акцепторный [d^9h] и донорный [d^6e] экситоны, соответственно [5,6]. Картина колебательных повторений головной линии акцепторного экситона в ZnO:Ni особенно выразительна. Она состояла из шести нарастающих LO -колебательных повторений двух бесфонных линий со сдвигом ~ 45 meV. Эта величина хорошо совпадает со сдвигом по энергии 44 meV двух валентных подзон A и C в ZnO [11].

Именно это позволяет однозначно идентифицировать переход с переносом заряда в ZnO:Ni как акцепторный. В наших спектрах даже самые интенсивные линии a_π и a_σ не имеют LO -колебательных повторений. На рис. 1 вертикальными линиями показаны три энергии, при которых можно ожидать LO -колебательные повторения для линий a_π или a_σ , положение которых указывает стрелка. На наш взгляд, отсутствие LO -повторений обусловлено различным изменением электронной плотности при оптическом переходе. Для переходов с переносом заряда избыточный заряд появляется в $3d$ -оболочке, тогда как для переходов из p - d -гибридизованных состояний в зону проводимости избыточный положительный заряд распределен по гибридным связям кластера ($\text{Mn}^{2+} + 4\text{O}^{2-}$). Во втором варианте изменение локальной плотности значительно меньше по сравнению с первым, что и проявляется в отсутствии колебательных LO -повторений.

На рис. 3 представлен фрагмент спектра ЭПР ZnO:Mn до и при подсветке образца светодиодом с энергией излучения 2.36 eV в область примесного поглощения. При подсветке наблюдалось небольшое изменение интенсивности сигналов Mn^{2+} . Это могло происходить как из-за изменения количества парамагнитных центров, так и в результате изменения добротности резонатора вследствие уменьшения или увеличения проводимости образца на СВЧ. Использование для калибровки добротности микроволнового резонатора реперного сигнала дополнительного образца позволило установить, что изменение интенсивности спектра Mn^{2+} при облучении порядка единиц процентов, что примерно соответствует погрешности измерений. В то же время подсветка образца светодиодом с энергией излучения 2.36 eV приводила к исчезновению спектра одиночного иона Fe^{3+} , который также наблюдался в исследованных образцах. Можно констатировать, что подсветка не приводит к ослаблению интенсивности сигнала Mn^{2+} в кри-

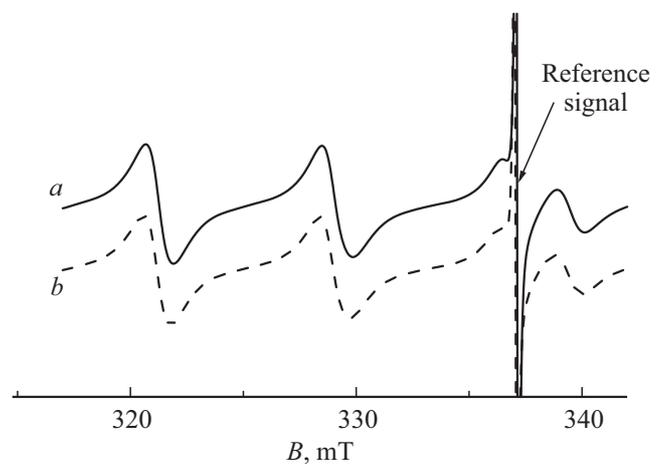


Рис. 3. Центральная часть ЭПР-спектра монокристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x = 0.0004$) до (*a*) и во время облучения светодиода с энергией квантов света 2.36 eV (*b*), $T = 120$ К.

Энергии основных экситонных линий оксида цинка и линий донорного экситона $[(d^5 + h)e]$ -типа, возникающего в результате кулоновского связывания свободного s -электрона и локализованной p -дырки (в eV)

Линии свободных экситонов			Линии $[(d^5 + h)e]$ -экситона							
$A(\sigma)$	$B(\sigma)$	$C(\pi)$	a_π	a_σ	b_π	b_σ	c_π	c_σ	d_π	d_σ
3.375	3.381	3.42	1.877	1.883	1.896	1.896	1.919	1.920	1.934	1.939

сталле ZnO:Mn. Это значит, что примесное поглощение не может быть обусловлено переходами с изменением числа электронов в d^5 -конфигурации.

Таким образом, высокая интенсивность обнаруженных двух первых линий a_π и a_σ , отсутствие их колебательных LO-повторений и отсутствие ослабления сигналов ЭПР при подсветке не позволяют считать, что наблюдаемые пики обусловлены переходами с переносом заряда донорного $d^5 + \hbar\omega \rightarrow d^4 + e$ или акцепторного $d^5 + \hbar\omega \rightarrow d^6 + h$ -типов.

Систематизация многочисленных результатов по исследованию примесей $3d$ -металлов в полупроводниках II–VI привела к универсальной тенденции изменения донорных и акцепторных состояний с переносом заряда по всему ряду $3d$ -металлов. Согласно этой тенденции, донорный уровень иона Mn^{2+} попадает в валентную зону для всех полупроводников II–VI [1–4,12]. На рис. 4 схематически представлены три подзоны Γ_7 , Γ_9 и Γ_7 в верхней части валентной зоны ZnO и основное состояние Mn^{2+} в глубине ее. Оно обозначено, как для кубической симметрии 6A_1 , так и для гексагональной симметрии C_{6v} — Γ_7 , Γ_8 и Γ_9 . Гибридизация d^5 -состояний Mn^{2+} и p -состояний ближайших четырех ионов кислорода O^{2-} приводит к появлению в запрещенной щели ан-

тисвязывающих DBH-состояний ($d^5 + p$), как показано на рис. 4. Переходы из p -состояний ионов кислорода в зону проводимости под влиянием света дают широкую полосу примесного поглощения в ZnO:Mn. Но d^5 -конфигурация не дает вклада в примесное поглощение. С уходом электрона в зону проводимости кластер ($Mn^{2+} + 4O^{2-}$) приобретает положительный заряд. Взаимодействие электрона с кулоновским полем избыточного положительного заряда создает водородоподобное состояние $[(d^5 + h)e]$ ниже дна зоны проводимости Γ_7 . Это экситон донорного типа, локализованный возле кластера ($Mn^{2+} + 4O^{2-}$). Энергия связи этого экситона составляет приблизительно 250 meV. Энергетические положения линий донорных и краевых экситонов представлены в таблице. Сравним кратко линии донорного экситона с краевыми экситонами A, B и C [eh], показанными в левой части рис. 4. Линии A и B наблюдаются в σ -поляризации, линия C в π -поляризации в спектрах отражения. В спектре поглощения интенсивности этих линий на уровне $(4-5) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [13]. Энергия связи экситонов 60 meV. Линии донорных экситонов $[(d^5 + h)e]$ -типа наблюдаются в обеих поляризациях и существенно различаются по интенсивностям, что обусловлено p - d -гибридизацией. Нужен детальный теоретический анализ p - d -гибридизации с учетом проявления сильных корреляций. Пока можно только отметить, что различная интенсивность пиков донорных экситонов в ZnO:Mn обусловлена различным вкладом d -состояний в p -состояния верхних валентных подзон. И это, возможно, уменьшает вероятность оптических переходов из $(d^5 + p)$ в зону проводимости Γ_7 и ослабляет часть линий донорных экситонов $[(d^5 + h)e]$.

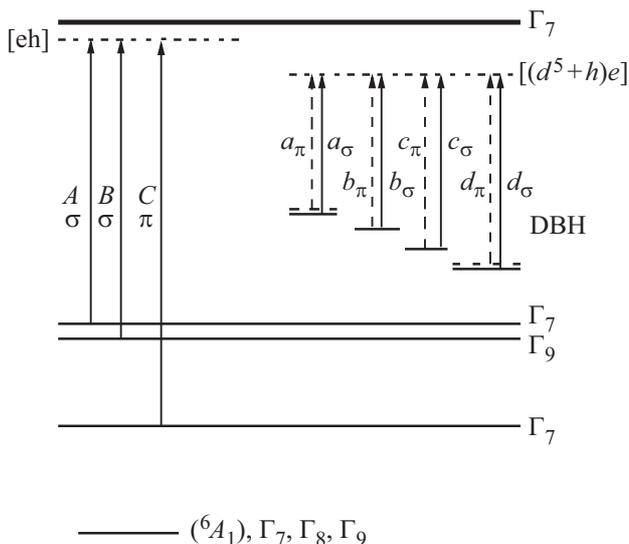


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней оксида цинка и антисвязывающих DBH-состояний марганца в запрещенной зоне, возникающих в результате p - d -гибридизации. Показано также положение основного состояния иона марганца 6A_1 .

4. Заключение

Впервые обнаружены пики донорных экситонов $[(d^5 + h)e]$ в ZnO:Mn. С учетом отсутствия ослабления сигналов фото-ЭПР можно однозначно утверждать, что в запрещенной щели ZnO:Mn существуют DBH-состояния, отстоящие от дна зоны проводимости приблизительно на 2 eV. Это может оказаться важным для понимания магнитного упорядочения, фотокатализа и других свойств ZnO:Mn

Авторы выражают благодарность Г.А. Емельченко за предоставление образцов ZnO:Mn, а также В.В. Меньшину и С.В. Стрельцову за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] K.A. Kikoin, V.N. Fleurov. Transition metal impurities in semiconductors. World Scientific, Singapore (1994). 349 p.
- [2] A. Zunger. Solid State Physics / Ed. F. Seitz, H. Ehrenreich, D. Turnbull. Acad. Press, N.Y. (1986). V. 39. 276 p.
- [3] V.I. Sokolov, K.A. Kikoin. Excitons Bound to Impurities of 3d Elements in II-VI Compounds. Sov. Sci. Rev. A / Ed. I.M. Chalatnikov (1989). V. 12. 147–285 p.
- [4] В.И. Соколов. ФТП **28**, 545 (1994).
- [5] В.И. Соколов, А.Н. Мамедов, А.Н. Резницкий, Г.А. Емельченко, Л.Г. Колинова. ФТТ **27**, 3319 (1985).
- [6] Н.Б. Груздев, В.И. Соколов, Г.А. Емельченко. ФНТ **35**, 109 (2009).
- [7] F.W. Kleinlein, R. Helbig. Z. Physik **266**, 201 (1974).
- [8] S.G. Gilliland, J.A. Sans, J.F. Sánchez-Royo, G. Almonacid, A. Segura. Appl. Phys. Lett. **96**, 241902 (2010).
- [9] M. Godlewski, A. Wojcik-Glodowska, E. Guziewicz et al. Opt. Mater. **31**, 1768 (2009)
- [10] T. Fykytura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, M. Kawasaki. Appl. Phys. Lett. **75**, 3366, (1999)
- [11] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt. Phys. Status Solidi B **247**, 1424 (2010).
- [12] T. Dietl. J. Magn. Magn. Mater. **272–276**, 1969 (2004).
- [13] W.I. Liang, A.D. Yoffe. Phys. Rev. Lett. **20**, 239 (1968).

Редактор К.В. Емцев