

04,09

## Фотоактивные парамагнитные центры в монокристаллах ZnO с примесью железа, ванадия или марганца

© В.А. Вазенин<sup>1</sup>, М.Ю. Артёмов<sup>1</sup>, А.П. Потапов<sup>1</sup>, Л.Е. Ли<sup>2</sup>, А.В. Фокин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет (Институт естественных наук и математики), Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 22 ноября 2023 г.

В окончательной редакции 22 ноября 2023 г.

Принята к публикации 24 ноября 2023 г.

В монокристаллах ZnO:Fe, ZnO:Mn, ZnO:V исследовано влияние облучения светом с энергией 1.32–3.0 eV на спектры ЭПР центров Fe<sup>3+</sup> и Mn<sup>2+</sup>. В ZnO:Fe и ZnO:V наблюдалось возникновение дырочных центров O<sup>-</sup>, локализованных около ионов <sup>7</sup>Li<sup>+</sup> в позициях ионов Zn<sup>2+</sup>, сопровождающееся перезарядкой Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup>. В ZnO:Mn при освещении детектировалось изменение структуры спектра запрещенных переходов Mn<sup>2+</sup>.

**Ключевые слова:** оксид цинка, примесные центры, парамагнитный резонанс, влияние освещения.

DOI: 10.61011/FTT.2024.01.56938.259

### 1. Введение

Полупроводники II–VI, легированные примесями 3d-металлов активно исследуются уже много лет для понимания энергетической структуры кристалла с целью модификации люминесцентных, магнитных, оптических, фотокаталитических и других свойств полупроводников. Гексагональный ZnO стал одним из самых перспективных материалов среди II–VI полупроводников в оптоэлектронике и спинтронике. За два последних десятилетия в этом соединении были изучены спектры поглощения, фотопроводимости и фотолюминесценции как объемных образцов, так и тонких пленок, а также нанокристаллов. Оксид цинка — прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3.37 eV при комнатной температуре. ZnO имеет кристаллическую структуру вюрцита с пространственной группой *P63mc*. Каждый ион Zn<sup>2+</sup> окружен четырьмя ионами O<sup>2-</sup>, расположенными в вершинах тетраэдра, деформированного вдоль кристаллической оси *c* (точечная группа симметрии *6mm*).

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) предоставляет информацию об энергетическом спектре основного состояния, симметрии положения и молекулярной структуре примесных 3d-металлов.

Монокристаллы ZnO с примесью железа были исследованы методом ЭПР в работах [1–7]. Авторы [1–3] измеряли спектры образцов, выращенных из газовой фазы, они обнаружили тригональные центры Fe<sup>3+</sup> (электронный спин *S* = 5/2) и определили параметры спинового гамильтониана изолированных ионов железа.

Авторы [4] исследовали образцы ZnO, выращенные газохимическим транспортом и легированные железом и литием путем диффузии. В спектре ЭПР этих кри-

сталлов после введения лития кроме тригональных центров Fe<sup>3+</sup> наблюдались три дополнительных центра трехзарядных ионов железа. Обнаруженные центры естественно были отнесены к димерным центрам Fe<sup>3+</sup>–Li<sup>+</sup>, отличающимся друг от друга взаимным расположением ионов железа и лития, занимающих катионные позиции.

В работах [5,6] при детальном исследовании ЭПР-спектров монокристаллов ZnO:Fe<sup>3+</sup>, выращенных гидротермальным способом, были обнаружены как тригональные, так и низко симметричные димерные центры Fe<sup>3+</sup>, наблюдаемые ранее авторами [4]. Кристаллы ZnO, выращенные гидротермальным методом, из-за особенностей технологии всегда содержат примесь лития [8]. В результате измерений ориентационного поведения резонансных положений переходов были определены параметры спинового гамильтониана всех четырех типов центров. Авторы полагали, что низкосимметричные центры возникают в результате ассоциации ионов Fe<sup>3+</sup> с вакансиями Zn<sup>2+</sup> или O<sup>2-</sup>, что явно противоречит выводам [4].

Авторы [7] для определения химической природы примеси, связанной в гидротермальном оксиде цинка с Fe<sup>3+</sup>, использовали спектроскопию двойного электронно-ядерного резонанса. Измерения показали, что на всех димерных центрах Fe<sup>3+</sup> ЯМР-переходы соответствуют ядрам с *g*-фактором *g<sub>N</sub>* = 2.171 и спином *I* = 3/2, это однозначно указывает на присутствие в ближнем окружении иона Fe<sup>3+</sup> иона лития.

В работах [8,9] исследовано влияние облучения рентгеном и ультрафиолетом кристаллов оксида цинка, легированных литием и содержащих неконтролируемую примесь железа. При температуре жидкого азота после облучения образцов возникал ЭПР спектр, обусловлен-

ный четырьмя дырочными центрами  $O^-$ , окружающими ионы лития в позициях  $Zn^{2+}$ , при этом центры  $Fe^{3+}$  теряли интенсивность.

Спектры ЭПР центров  $V^{2+}$  ( $S = 3/2$ ,  $I = 7/2$ , естественная распространенность 100%) и  $V^{3+}$  ( $S = 1$ ) в  $ZnO$  были изучены авторами [10–12], сигналы  $V^{2+}$  можно было детектировать при температуре ниже 22 К, центры  $V^{3+}$  наблюдались ниже 120 К. Были определены параметры тонкой и сверхтонкой структуры указанных центров.

Исследованиям оксида цинка с примесью марганца посвящены работы [13–16]. Ионы  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ , ядерный спин  $I = 5/2$ , распространенность 100%) имеют разрешенную сверхтонкую структуру и меньшие, чем  $Fe^{3+}$ , расщепления в нулевом магнитном поле.

Настоящая работа представляет исследование методом ЭПР фоточувствительных центров в монокристаллах оксида цинка, легированных железом, ванадием или марганцем.

## 2. Методика экспериментов

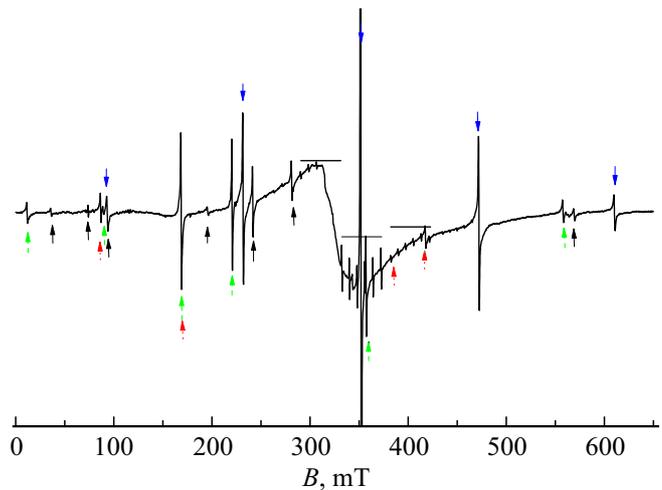
Монокристаллы  $ZnO:M$  ( $M$  — Mn, Fe или V) были получены гидротермальным способом в системах  $ZnO-M_xO_y-KOH-LiOH-H_2O$ . Концентрация примеси в исходной системе составляла 2%. Гидроксид лития вводили в систему для улучшения стехиометрии оксида и качества кристаллов за счет частичного замещения  $Zn^{2+}$  на  $Li^+$ . Восстановительная среда при гидротермальном синтезе обеспечивала переход  $Mn^{3+}(Fe^{3+}) \rightarrow Mn^{2+}(Fe^{2+})$  [17–19].

Измерения спектров ЭПР при комнатной температуре и 100–120 К проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus Bruker в полях до 1450 мТ. Образцы помещались во фторопластовый бочонок, вращающийся в вертикальной плоскости и расположенный на штанге штатного гониометра, что позволяло с большой точностью получать необходимую ориентацию магнитного поля. Измерения при пониженной температуре проводились с использованием штатной азотной системы температурного контроля образца.

Для освещения образцов использовались источники излучения видимого (фиолетовые светодиоды FYL-5013VC1C с длиной волны максимума 413 нм, зеленые L-7113VGC — 525 нм, желтые L-7113SYC — 588 нм, красные L-7113SRC-F — 640 нм) и инфракрасного (L-7113F3C — 940 нм) диапазонов. Подсветка образцов осуществлялась через штатное окно СВЧ резонатора спектрометра.

## 3. Результаты и обсуждения

Образцы  $ZnO:Fe$  при 300 К демонстрировали интенсивные и сильно уширенные сигналы ЭПР четырех центров  $Fe^{3+}$  и довольно интенсивные секстеты сверхтонкой



**Рис. 1.** ЭПР-спектр кристалла  $ZnO:V$  в ориентации  $B \parallel c$  ( $B$  — индукция магнитного поля) при комнатной температуре на частоте 9875 МГц. Верхние синие стрелки — расчетные положения переходов изолированного иона  $Fe^{3+}$ , черные сплошные — центров  $Fe-Li1$ , зеленые штриховые —  $Fe-Li2$ , красные пунктирные —  $Fe-Li3$  с параметрами [5] в обозначениях [7]. Горизонтальные отрезки показывают диапазоны полей, где наблюдаются сверхтонкие компоненты переходов  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  и  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  центров  $Mn^{2+}$ . Большой широкий сигнал в центре обусловлен держателем образца и резонатором.

структуры центров  $Mn^{2+}$ . В кристаллах  $ZnO:V$  наблюдались спектры центров  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ , более подходящие, чем в  $ZnO:Fe$ , для анализа сигналов в районе  $g = 2$ . Вид спектра  $ZnO:V$  при комнатной температуре приведен на рис. 1, где помечены переходы всех центров  $Fe^{3+}$ , положения которых хорошо описываются параметрами тонкой структуры [5]. Кроме того были зарегистрированы в ориентации  $B \parallel c$  неизвестные сигналы с  $g$ -факторами 2.004 и 2.06, которые наблюдались как при комнатной температуре, так и при 100 К. Сигнал с  $g = 2.004$  в кристалле  $ZnO:Fe$  отсутствовал.

В образцах  $ZnO:Fe$  и  $ZnO:V$  при 100 К и  $B \parallel c$  у центрального перехода изолированного центра  $Fe^{3+}$  (ширина 0.15 мТ) были детектированы спутники, отстоящие от него на 0.5 мТ. Отношение пиковых интенсивностей центрального сигнала и спутников было примерно равно 100. Учитывая результаты работы [1] указанные спутники следует отнести к сверхтонкой структуре изотопа  $^{57}Fe$  ( $S = 1/2$ , распространенность 2.2%).

Сигналы ионов ванадия в  $ZnO:V$  не детектировались. Скорее всего центры  $V^{3+}$  в кристалле имеют очень малую концентрацию, а сигналы ионов  $V^{2+}$  не наблюдаются из-за высокой температуры измерений.

В  $ZnO:Mn$  доминировал спектр тригонального центра  $Mn^{2+}$ , но наблюдались и слабые сигналы центров  $Fe^{3+}$ . Об аналогичном виде спектра сообщали авторы [20–21]. Тонкая и сверхтонкая структуры спектра центров  $Mn^{2+}$  описывались тригональным спиновым

гамильтонианом [22]:

$$H = g\beta(\mathbf{BS}) + 1/3(b_{20}O_{20}) + 1/60(b_{40}O_{40} + b_{43}O_{43}) + (\mathbf{SAI}), \quad (1)$$

где  $g$  —  $g$ -фактор,  $\beta$  — магнетон Бора,  $\mathbf{S}$  — электронный спиновый оператор,  $\mathbf{I}$  — ядерный спиновый оператор,  $b_{nm}$  — параметры тонкой структуры,  $O_{nm}$  — спиновые операторы Стивенса,  $A$  — параметр сверхтонкого взаимодействия. Минимизация среднеквадратичного отклонения  $F$  расчетных частот от экспериментальных при 120 К с учетом как разрешенных, так и запрещенных переходов в ориентациях  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  привела к следующим значениям параметров (1):

$$g = 2.0012, \quad b_{20} = -695.8, \quad b_{40} = -5.6,$$

$$b_{43} = \pm 175.2, \quad A = -222.1 \quad (b_{nm} \text{ и } A \text{ в MHz}) \quad (2)$$

с  $F \approx 4$  MHz, которые слегка отличаются от полученных в работах [20–21] при 300 К. Параметры изолированного центра  $\text{Fe}^{3+}$  при 120 К относительно значений при 300 К [5] немного уменьшились:  $b_{20} = -1740.8$  MHz,  $b_{40} = -36$  MHz.

Освещение образцов ZnO:V (или ZnO:Fe) фиолетовым светодиодом при 100 К (при 120 К) в течение 5 min приводит к появлению в спектре ЭПР квартета сигналов с центром при  $g = 2.02$  и интенсивного синглета с  $g = 2.0028$  (см. рис. 2). На рис. 2,3 разрешенными называются переходы иона  $\text{Mn}^{2+}$  с  $\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0$ , а запрещенными с  $\Delta M = \pm 1, \Delta m = \pm 1$ , где  $M$  и  $m$  — проекции электронного и ядерного спинов, соответственно. При этом сигнал перехода  $-1/2 \rightarrow +1/2$  изолированного  $\text{Fe}^{3+}$  с  $g = 2.006$  заметно теряет интенсивность, что отмечалось авторами [8–9,17–18]. Кроме того, возникают слабые неидентифицированные сигналы с  $g = 1.964$  и  $g = 1.997$ .

Сигналы с  $g$ -факторами 2.02 и 2.0028 (рис. 2), возникающие при подсветке, согласно работам [8–9] принадлежат четырем типам дырочных центров  $\text{O}^-$  ( $S = 1/2$ ), соседствующим с изотопами  ${}^7\text{Li}^+$  ( $I = 3/2$ , распространенность 92.6%), которые заменили ионы  $\text{Zn}^{2+}$ . Сигнал с  $g = 2.0028$  обусловлен центром  $\text{O}^-$ , ось связи  $\text{O}^- - \text{Li}^+$  которого параллельна магнитному полю, а величина сверхтонкого взаимодействия с ядерным спином  ${}^7\text{Li}^+$  очень мала [9]. Три остальных центра  $\text{O}^-$  в этой ориентации поля эквивалентны, их квартетная структура спектра обязана взаимодействию с ядром  ${}^7\text{Li}^+$ . Согласно [9] при освещении образца электрон с иона  $\text{O}^{2-}$ , соседа  ${}^7\text{Li}^+$ , уходит в зону проводимости и захватывается ионом  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ), становясь  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ ), этим процессам и обязаны наблюдаемые эффекты. Часть слабых сигналов вокруг перехода параллельного центра  $\text{O}^-$  ( $g = 2.0028$ ) на рис. 2 обусловлена взаимодействием его электронного спина с ядерным спином ближайшего  ${}^{67}\text{Zn}^{2+}$  ( $I = 5/2$ , распространенность 4.1%) [9].

Результаты подсветки образцов разными светодиодами приведены на рис. 3. Как видно, с увеличением

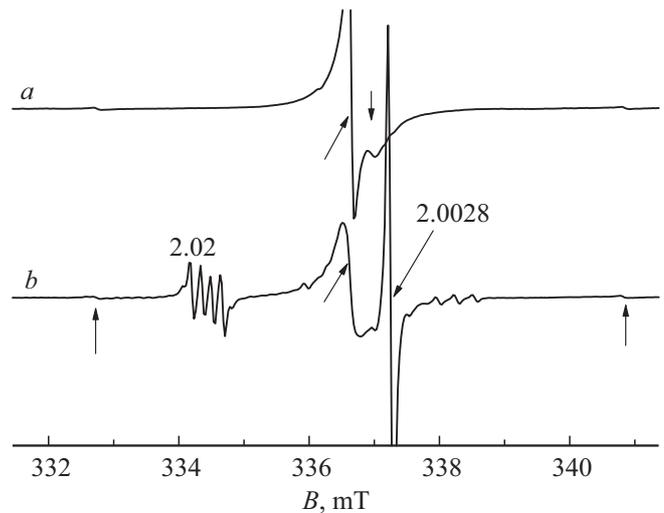


Рис. 2. Центральная часть спектра ЭПР кристалла ZnO:V в ориентации  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  при 100 К на частоте 9453 MHz.  $a$  — в темноте,  $b$  — после подсветки фиолетовым светодиодом. Нижние наклонные стрелки указывают на сигнал изолированных центров  $\text{Fe}^{3+}$ , нижние вертикальные — на компоненты сверхтонкой структуры перехода  $-1/2 \rightarrow +1/2$  ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , верхняя вертикальная — на сигнал с  $g = 2.004$ .

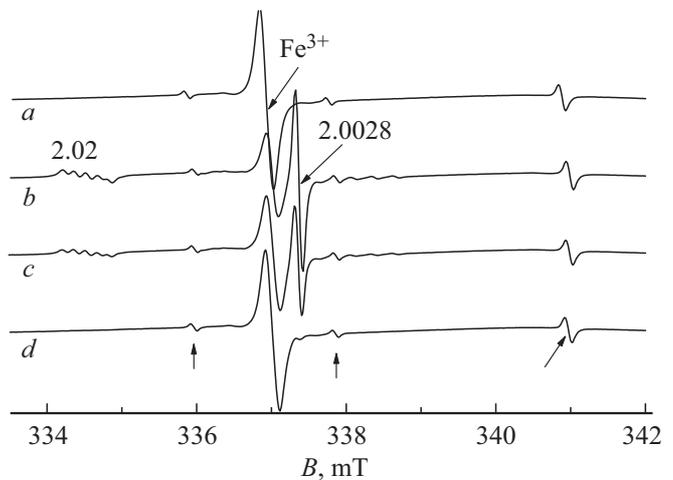


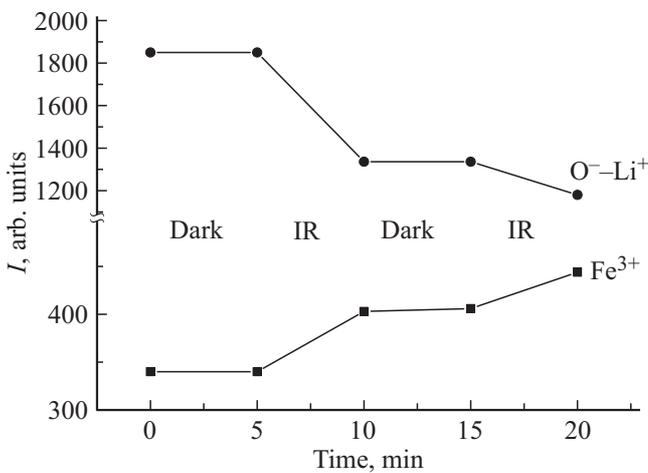
Рис. 3. Центр спектра ЭПР кристалла ZnO:Fe в ориентации близкой к  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  при 120 К на частоте 9453 MHz.  $a$  — в темноте,  $b$  — после подсветки фиолетовым светодиодом,  $c$  — зеленым,  $d$  — желтым. Наклонной нижней стрелкой помечен разрешенный переход  $\text{Mn}^{2+}$ , вертикальными — запрещенные переходы  $\text{Mn}^{2+}$ . Сигналы с  $g$ -факторами 2.02 и 2.0028 принадлежат дырочным центрам  $\text{O}^- - {}^7\text{Li}$ .

длины волны света эффект (возникновение дырочных центров  $\text{O}^-$  рядом с  ${}^7\text{Li}^+$  и уменьшение количества центров  $\text{Fe}^{3+}$ ) заметно уменьшается, желтая подсветка практически не влияет на спектр. Следовательно энергия образования дырочных центров  $\text{O}^-$  примерно 2.3 eV.

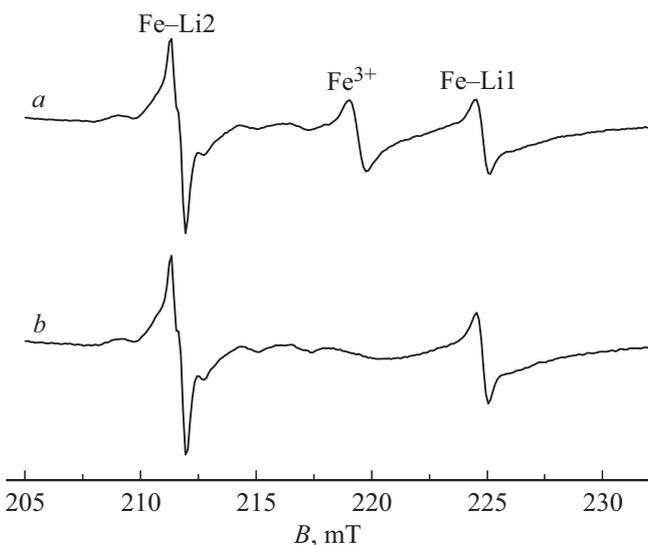
После выключения подсветки интенсивности сигналов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{O}^-$  возвращаются в исходное состояние в течение нескольких часов. Освещение образца светом с энер-

гий 1.3–1.9 eV заметно ускоряет указанный процесс (см. рис. 4). В связи с этим можно утверждать, что основное состояние  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{ZnO}$  отстоит от дна зоны проводимости не более, чем на 1.3 eV.

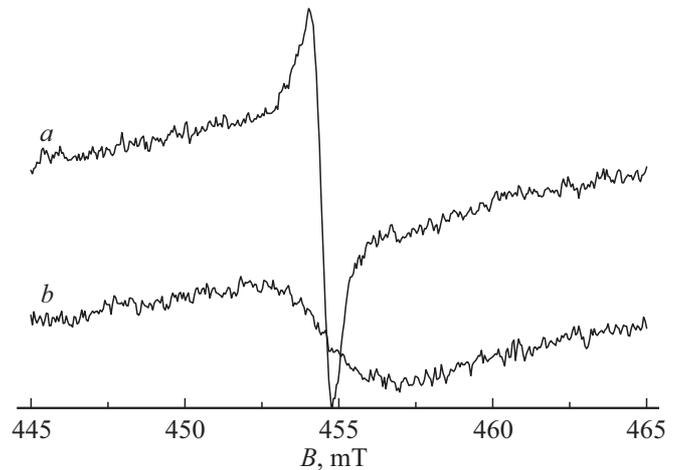
Естественно, что уменьшение при освещении образцов интенсивности сигнала  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$  изолированного иона  $\text{Fe}^{3+}$  сопровождается уменьшением интенсивности и остальных переходов этого центра (см. рис. 5). При этом важно отметить неизменность интенсивностей сигналов локально компенсированных ионов  $\text{Fe-Li}$  (рис. 5). Влияние освещения на переход  $1/2 \leftrightarrow 3/2$  одиночного центра  $\text{Fe}^{3+}$ , показанное на рис. 6, позволяет заключить, что исходный сигнал состоит из двух компонент. Узкая



**Рис. 4.** Зависимость пиковых интенсивностей сигналов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{O}^-$  при 105 K от времени с момента выключения подсветки фиолетовым светодиодом (см. рис. 2) в условиях темноты (dark) и инфракрасного освещения (IR — 940 nm).



**Рис. 5.** Переход  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$  одиночного центра  $\text{Fe}^{3+}$  и центров  $\text{Fe-Li}$  в кристалле  $\text{ZnO:V}$  в ориентации близкой к  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  при 100 K на частоте 9454 MHz. *a* — в темноте, *b* — после подсветки фиолетовым светодиодом.



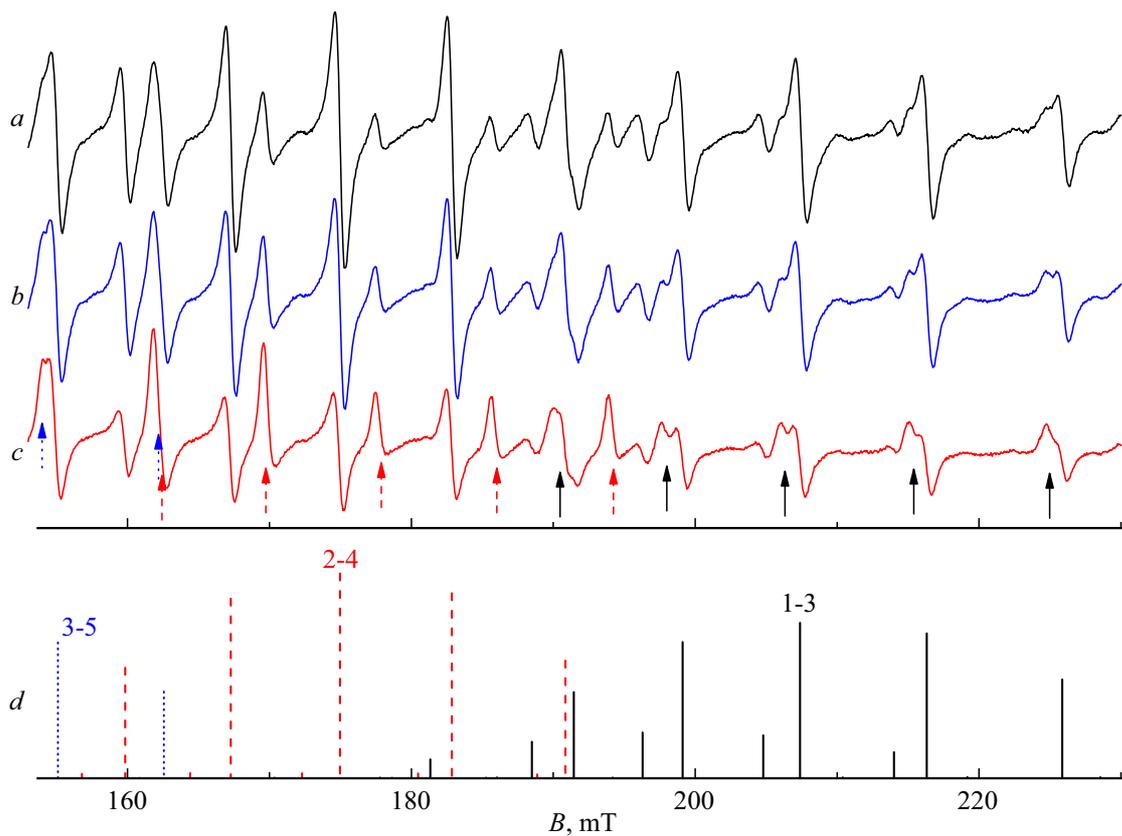
**Рис. 6.** Переход  $1/2 \leftrightarrow 3/2$  одиночного центра  $\text{Fe}^{3+}$  в кристалле  $\text{ZnO:V}$  в ориентации  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  при 100 K на частоте 9454 MHz. *a* — в темноте, *b* — после подсветки фиолетовым светодиодом.

компонента с шириной  $\Delta B_{pp} = 0.8$  mT исчезает при облучении, а широкая с  $\Delta B_{pp} = 4.2$  mT практически не реагирует на подсветку ( $\Delta B_{pp}$  — ширина сигнала между экстремумами первой производной). Интегральная интенсивность сигнала (рис. 6) в результате подсветки за счет узкой компоненты уменьшается на 25%.

Существование двух типов (компонент) переходов изолированных центров  $\text{Fe}^{3+}$  можно объяснить наличием в кристалле  $\text{ZnO}$  кроме примесных ионов железа, не имеющих в большой окрестности дефектов, также „квазиизолированных“ центров  $\text{Fe}^{3+}$ , ассоциированных с далекими зарядокompенсирующими дефектами, влияние которых не ведет к формированию отдельных центров типа  $\text{Fe-Li}$  (рис. 1, 4), а лишь уширяет ЭПР сигналы. Следует ожидать, что вероятность захвата электрона такими квазиизолированными центрами будет меньше, чем „истинно“ изолированными, поскольку потенциальная яма, создаваемая диполем будет менее протяженной, чем генерируемая точечным зарядом. Центры  $\text{Fe-Li}$ , видимо, не будут захватывать электрон, поскольку дипольный момент такого центра мал, а электрический заряд компенсирован.

Освещение образцов  $\text{ZnO:Mn}$  зеленым светодиодом при 120 K в ориентации  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  не приводит к заметному изменению ЭПР-спектра разрешенных переходов  $\text{Mn}^{2+}$ , о чем уже сообщалось в работах [17–18]. При этом сигналы изолированных центров  $\text{Fe}^{3+}$  теряют интенсивность, как уже наблюдалось нами в образцах  $\text{ZnO:V}$ , сигналы дырочных центров  $\text{O}^-$  из-за перекрытия их интенсивными разрешенными переходами  $\text{Mn}^{2+}$  детектировать невозможно.

При  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  в области полей 70–225 mT наблюдается богатый ЭПР спектр запрещенных сверхтонких переходов  $\text{Mn}^{2+}$ . В его низкополевой части (70–150 mT) сигналы от разных электронных переходов сильно перекрыты. Поэтому на рис. 7 показан вид спектра в темноте и



**Рис. 7.** Сверхтонкие запрещенные переходы центров  $Mn^{2+}$  при 120 К в ориентации  $\mathbf{V} \perp \mathbf{c}$ . *a* — в темноте, *b* — при освещении зеленым светодиодом, *c* — желтым, *d* — расчетные положения и интенсивности переходов с  $\Delta M = \pm 2$  (переходы между уровнями 1-3 — черные сплошные отрезки, 2-4 — красные штриховые, 3-5 — синие пунктирные, здесь нумерация электронных уровней энергии снизу вверх).

при облучении лишь высокополевой части запрещенных переходов. Видно, что положения и интенсивности ряда наблюдаемых сигналов (рис. 7, *a*) хорошо согласуются с предсказаниями расчета (диагонализация комплексной матрицы 36 порядка) с параметрами (2) (см. рис. 7, *d*). Однако в спектре наблюдаются и дополнительные группы слабых сигналов, которые заметно растут при облучении (на рис. 7, *c* помечены стрелками разного цвета), при этом исходные идентифицированные переходы теряют интенсивность. Следует заметить, что облучение образца желтым светодиодом (а также красным) для описанного процесса более эффективно, чем подсветка зеленым светодиодом (см. рис. 7).

Попытка описать указанные дополнительные сигналы тригональным спиновым гамильтонианом (1) оказалась неудачной, среднеквадратичное отклонение выросло на порядок в сравнении с результатом для тригонального центра. Этот факт позволяет предположить, что дополнительные переходы обусловлены центрами более низкой симметрии. Наблюдаемая несимметричность сигналов этого спектра говорит в пользу существования нескольких дополнительных центров. Скорее всего, как и в случае существования двух сортов изолированных центров  $Fe^{3+}$ , часть ионов  $Mn^{2+}$  имеет в своем

окружении дефекты, понижающие симметрию центра и изменяющие ЭПР-спектр. Следовательно, существуют как истинно изолированные, так и несколько квазиизолированных центров  $Mn^{2+}$ , отличающихся как типом дефекта, так и его расположением относительно марганца. Облучение образца светом приводит к образованию дополнительного количества дефектов (не обязательно наблюдаемых в ЭПР) в результате чего растет концентрация квазиизолированных центров и уменьшается количество истинно изолированных. Такими дефектами видимо не могут быть дырочные центры  $O^-$ , поскольку подсветка желтым светодиодом практически не влияет на их концентрацию. Определение природы и структуры квазиизолированных центров  $Mn^{2+}$  требует дополнительных исследований.

#### 4. Заключение

Облучение образцов ZnO:Fe, ZnO:V излучением светодиодов с длинами волн в диапазоне 413–525 нм приводит к появлению в спектрах ЭПР новых линий, обусловленных дырочными центрами  $O^-$ , локализованными около ионов  ${}^7Li^+$ , замесивших  $Zn^{2+}$ , при этом

интенсивность ЭПР-спектра  $\text{Fe}^{3+}$  заметно падает. В случае облучения светом с длиной волны 588 nm указанный эффект практически не наблюдается. Сделан вывод, что энергия образования дырочных центров  $\text{O}^-$ , ассоциированных с ионом лития, примерно 2.3 eV. Подсветка образцов светом в интервале энергий 1.32–1.94 eV заметно ускоряет возврат спектра в исходное состояние.

В ЭПР-спектре запрещенных переходов  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\Delta M = \pm 2$ ) в ориентации  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  при освещении образца  $\text{ZnO}:\text{Mn}$  зеленым или желтым светодиодами детектировалось увеличение интенсивности сигналов дополнительного спектра, связанного скорее всего с низкосимметричными центрами  $\text{Mn}^{2+}$ , имеющими вблизи дефект, а также уменьшение интенсивности основного спектра изолированных ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации, тема № FEUZ-2023-0017 с использованием оборудования УЦКП „Современные нанотехнологии“ УрФУ (рег. № 2968).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] W.M. Walsh, Jr., L.W. Rupp Jr. Phys. Rev. **126**, 952 (1962).
- [2] J. Schneider. Z. Naturforsch. **17a**, 189 (1962).
- [3] A. Hausmann. Solid State Commun. **6**, 457 (1968).
- [4] W.C. Holton, M. de Wit, T.L. Estle, B. Dischler, J. Schneider. Phys. Rev. **169**, 359 (1968).
- [5] D.V. Azamat, M. Fanciulli. Physica B **401–402**, 382 (2007).
- [6] D.V. Azamat, J. Debus, D.R. Yakovlev, V.Y. Ivanov, M. Godlewski, M. Fanciulli, M. Bayer. Phys. Status Solidi B **247**, 1517 (2010).
- [7] Yu.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii. J. Magn. Res. **237**, 110 (2013).
- [8] J. Schneider, O. Schirmer. Z. Naturforsch. **18a**, 20 (1963).
- [9] O.F. Schirmer. J. Phys. Chem. Solids **29**, 1407 (1968).
- [10] A. Hausmann, E. Blaschke. Z. Physik **230**, 255 (1970).
- [11] G. Filipovich, A.L. Taylor, R.E. Coffman. Phys. Rev. B **1**, 1986 (1970).
- [12] P. Schreiber, A. Hausmann. Z. Physik. **251**, 71 (1972).
- [13] P.B. Dorain. **112**, 1058 (1958).
- [14] J. Schneider, S.R. Sircar. Z. Naturforsch. **17a**, 570 (1962).
- [15] J. Schneider, S.R. Sircar. Z. Naturforsch. **17a**, 651 (1962).
- [16] A. Hausmann, H. Huppertz. J. Phys. Chem. Solids **29**, 1369 (1968).
- [17] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. Окись цинка. Получение и оптические свойства / Под ред. И.К. Верещагина. Наука, М. (1984). 166 с.
- [18] L.N. Demianets, D.V. Kostomarov, I.P. Kuz'mina, C.V. Pushko. Crystallogr. Rep. **47**, Suppl. 1, S86 (2002).
- [19] L.N. Dem'yanets, V.I. Lyutin. J. Cryst. Growth. **310**, 993 (2008).
- [20] В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, В.А. Важенин, А.В. Фокин, А.В. Дружинин. ФТТ **61**, 817 (2019).
- [21] В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, В.А. Важенин, А.В. Фокин, А.В. Королев, В.В. Меньшенин. ЖЭТФ **157**, 1 (2020).
- [22] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 121.

Редактор К.В. Емцев