

## Локализованные экситоны в ZnMnO

© В.И. Соколов<sup>1</sup>, Н.Б. Груздев<sup>1</sup>, В.В. Меньшенин<sup>1</sup>, А.С. Вохминцев<sup>2</sup>, С.С. Савченко<sup>2</sup>, И.А. Вайнштейн<sup>2</sup>, Г.А. Емельченко<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup> Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

e-mail: visokolov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 22.06.2022 г.

В окончательной редакции 01.08.2022 г.

Принята к публикации 01.08.2022 г.

Зарегистрированы линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и край примесного поглощения ZnMnO для  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризаций света в интервале температур 7–300 К. Интенсивные линии  $a_\pi$  и  $a_\sigma$  уверенно наблюдаются в интервале 7–100 К, другие линии — только при низких температурах. Для определения типа оптических переходов, которым соответствуют данные экситонные линии, произведён расчёт сил осцилляторов наиболее интенсивных линий. Линии  $a_\pi$  и  $a_\sigma$  имеют лоренцеву форму, параметры которой вычислены с помощью программы OriginPro 9.1. Определена энергия края примесного поглощения. Линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  анализировались в модели кластера  $Mn^{2+}-4O^{2-}$ . Оптические переходы происходят из антисвязывающих  $(p+d^5)^*$ -состояний в запрещённой щели в состояние, отщеплённое от дна зоны проводимости ZnMnO. Электронно-дырочные пары в пределах кластера названы локализованными экситонами.

**Ключевые слова:** оксид цинка, локализованные экситоны, антисвязывающие состояния.

DOI: 10.21883/OS.2022.12.54085.3850-22

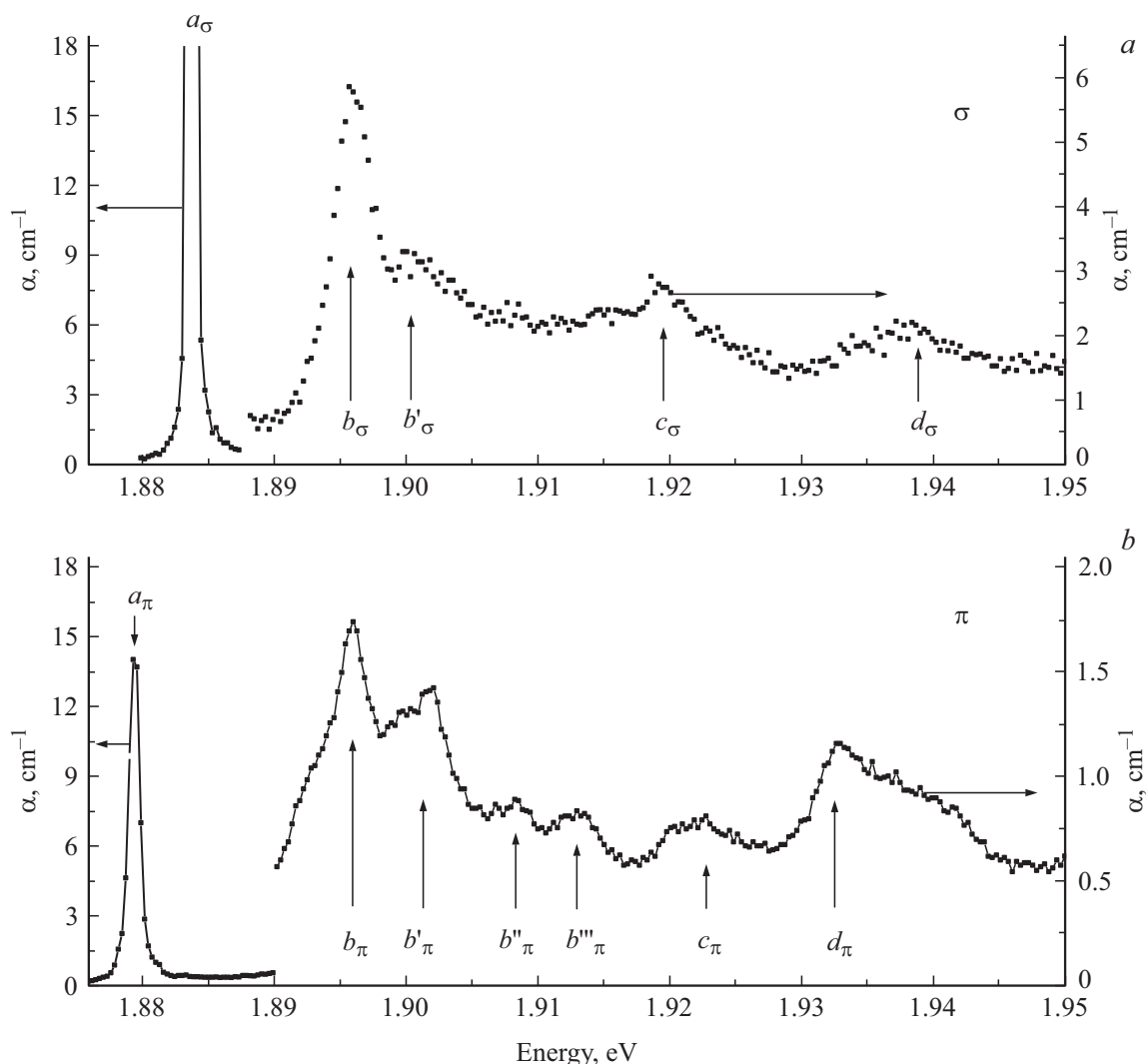
### Введение

Примеси 3d-металлов в полупроводниках II–VI активно исследуются с целью создания новых материалов для прикладных задач в магнетизме, фотолюминесценции, фотохимии. Монокристалл ZnMnO представляет особый интерес из-за существенного отличия его оптических свойств по сравнению с другими материалами II–VI:Mn. В оптическом спектре монокристаллов ZnMnO нет полос поглощения и люминесценции за счет внутрицентровых  $d^5$ -переходов, но наблюдается широкая интенсивная полоса примесного поглощения в области энергий 2.1–3.3 eV, зарегистрированная впервые при комнатной температуре в работе [1]. Обнаруженная полоса интерпретировалась авторами как результат переходов с переносом заряда из вершины валентной зоны на примесный центр:  $d^5 + \hbar\omega \rightarrow d^6 + h$ . Недавно в монокристаллах ZnMnO ниже края широкой полосы поглощения света были обнаружены узкие линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  в диапазоне энергий квантов света 1.877–1.936 eV при температурах 4.2 и 77.3 К [2,3]. Это привело к изменению понимания энергетических состояний ZnMnO. Ион  $Mn^{2+}$  создает состояние в валентной зоне, а в запрещенной щели ZnMnO существуют гибридные антисвязывающие состояния  $(p+d^5)^*$  (звездочка символизирует антисвязывающее состояние), в которых главную роль играет кислород. Оптические переходы из  $p$ -состояний ионов

кислорода  $O^{2-}$  в зону проводимости под влиянием света формируют широкую интенсивную полосу примесного поглощения. Ион кислорода заряжается положительно относительно решетки. Линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  трактовались как экситоны донорного типа  $[(d^5+h)e]$ , возникающие в результате кулоновского связывания свободного  $s$ -электрона и дырки, локализованной на гибридованных состояниях  $(p+d^5)^*$ . В настоящей работе наблюдались линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и край широкой полосы примесного поглощения в диапазоне температур 7–300 К, проведен детальный анализ антисвязывающих состояний в запрещенной щели для выявления свойств этих линий. Показано, что переходы из этих состояний под влиянием света происходят в состояние, отщепленное от дна зоны проводимости. В результате переходов формируются локализованные экситоны в пределах кластера  $Mn^{2+}-4O^{2-}$ .

### Описание эксперимента

Низкотемпературные измерения спектров оптического поглощения (ОП) в поляризованном свете проводились с помощью установки на базе спектрофотометра Shimadzu UV-2450 и гелиевого криостата с замкнутым контуром JanisCCS-100/204N. Управление температурой образца осуществлялось контроллером LakeShore Model 335, оснащенного диодным криогенным датчиком DT-670B-CU. Вакуум внутри криостата создавался

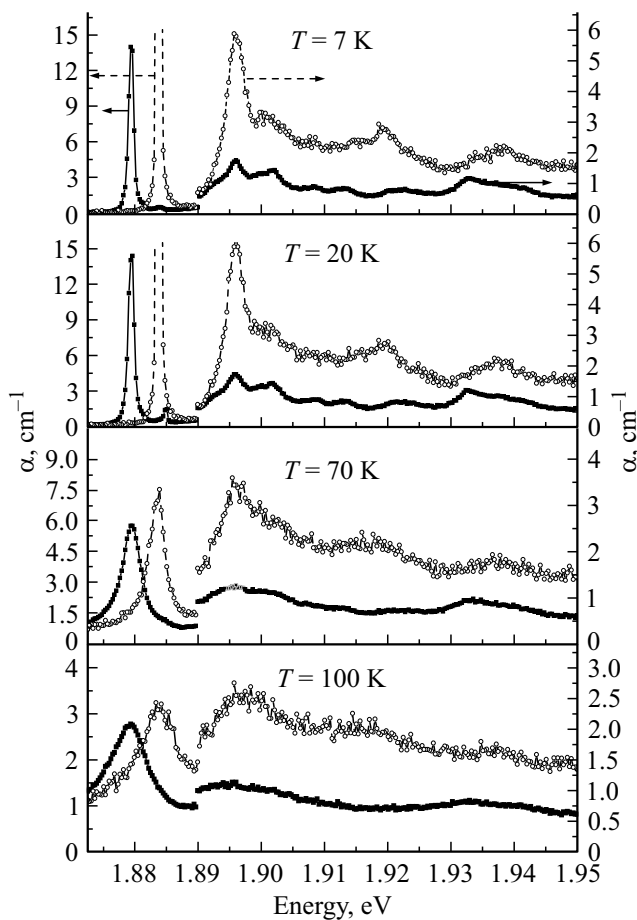


**Рис. 1.** Спектры оптического поглощения  $Zn_{0.9991}Mn_{0.0009}O$  в области линий локализованных экситонов для  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризаций при  $T = 7\text{ K}$ .

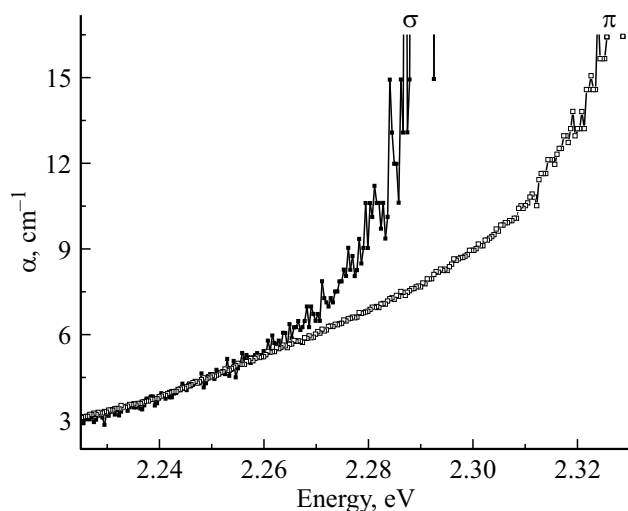
турбонасосной станцией HiCube 80 Eсо и поддерживался в процессе измерений на уровне  $< 7 \cdot 10^{-5}$  mbar. В оптический тракт спектрофотометра после монохроматора дополнительно устанавливалась поляризационная призма. Измерения проводились при фиксированных температурах: 7 K, в диапазоне 10–100 K с шагом 10 K и в диапазоне 100–300 K с шагом 20 K. Регистрация спектров ОП осуществлялась при следующих настройках спектрофотометра: спектральный диапазон исследования — 600–700 nm; спектральная ширина щели монохроматора — 0.1 nm, что соответствует 0.285 meV или 2.3  $cm^{-1}$ ; шаг сканирования — 0.1 nm; скорость сканирования — 18 nm/min. Распространение света через образец представлено на рис. 1 из работы [2], размеры образца указаны в работе [3]. Толщина образца в направлении распространения света 0.35 cm была выбрана с целью обнаружения слабых линий.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ОП  $Zn_{0.9991}Mn_{0.0009}O$  в области энергий 1.875–1.950 eV при температуре 7 K. Интенсивности пиков  $\sigma$ -поляризации превышают интенсивности пиков  $\pi$ -поляризации, что соответствует результатам работы [3]. Максимум линии  $a_\sigma$  не регистрируется из-за того, что интенсивность светового потока после образца падает ниже предела чувствительности оптической системы. Это обусловлено толщиной образца и относительно высоким коэффициентом поглощения линии  $a_\sigma$ . Отчетливо видно появление новых слабых линий  $b'_\sigma$  для  $\sigma$ -поляризации,  $b''_\pi$  и  $b'''_\pi$  для  $\pi$ -поляризации, что несомненно обусловлено лучшим разрешением спектрофотометра Shimadzu UV-2450 по сравнению с оптической системой, использованной в работе [3].



**Рис. 2.** Спектры ОП  $\text{Zn}_{0.9991}\text{Mn}_{0.0009}\text{O}$  в области экситонных линий при различных температурах для  $\pi$ -поляризации (тёмные символы) и  $\sigma$ -поляризации (светлые символы).



**Рис. 3.** Спектры ОП  $\text{Zn}_{0.9991}\text{Mn}_{0.0009}\text{O}$  в области края полосы примесного поглощения при  $T = 7\text{ K}$  для  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризации.

На рис. 2 показаны спектры линий  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризации для температур 7, 20, 70 и 100 К. При увеличении температуры от 7 до 20 К линия  $a_\pi$  практически не

меняется, а максимум линии  $a_\sigma$  при 20 К еще не регистрируется. При температуре 70 К линии  $a_\pi$  и  $a_\sigma$  отчетливо наблюдаются, линии  $b$ ,  $c$ ,  $d$  наблюдаются для  $\sigma$ -поляризации и практически не наблюдаются для  $\pi$ -поляризации. При 100 К сохраняются только линии  $a_\pi$  и  $a_\sigma$ , а в области линий  $b$ ,  $c$ ,  $d$  наблюдается слабый фон, более интенсивный для  $\sigma$ -поляризации. На рис. 2 отчетливо видно, что отношение максимумов интенсивностей линий  $a_\sigma$  и  $s_\pi$  уменьшается при переходе от 70 к 100 К. Это свидетельствует о том, что температура сильнее влияет на линию  $a_\sigma$  по сравнению с линией  $a_\pi$ . Энергетические положения всех наблюдаемых линий практически не изменяются с ростом температуры до 100 К.

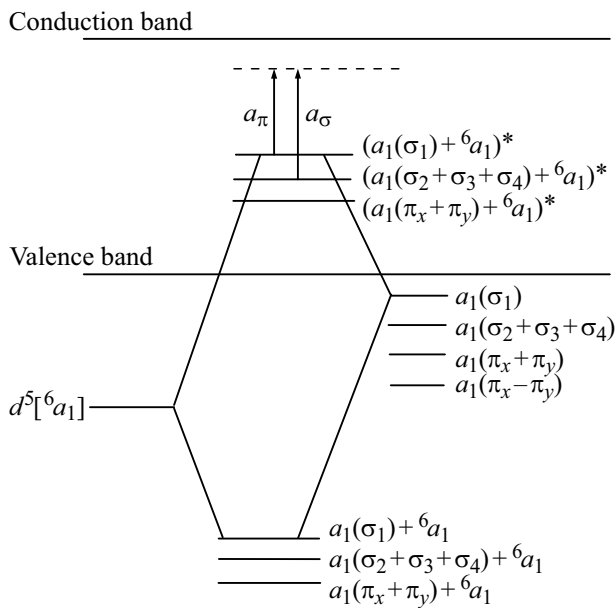
На рис. 3 представлены спектры ОП в области края широкой интенсивной полосы поглощения при температурах 7 К для  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризации. Спектральные кривые представлены только до определённого значения коэффициента поглощения аналогично линии  $a_\sigma$ .

Монокристалл  $\text{ZnO}$  имеет группу симметрии  $C_{6v}$ . При замещении части ионов цинка марганцем симметрия кластера  $\text{Mn}^{2+}-4\text{O}^{2-}$  понижается до  $C_{3v}$ . Антисвязывающие состояния ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и ионов  $\text{O}^{2-}$  в запрещенной щели  $\text{ZnMnO}$  будем описывать для кластера  $\text{Mn}^{2+}-4\text{O}^{2-}$  по схеме, представленной в [4]. В кластере с симметрией  $C_{3v}$   $\sigma$ - и  $\pi$ -кислородные молекулярные орбитали описываются неприводимыми представлениями  $4a_1 + 4e$ . Двум одномерным представлениям  $a_1$  соответствуют молекулярные орбитали  $\sigma_1$  и  $\sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4$  соответственно. Другие два представления  $a_1$  имеют базисные функции, построенные на  $\pi$ -орбиталях:  $\pi_x = \pi_{2x} + \pi_{3x} + \pi_{4x}$  и  $\pi_y = \pi_{2y} + \pi_{3y} + \pi_{4y}$ .

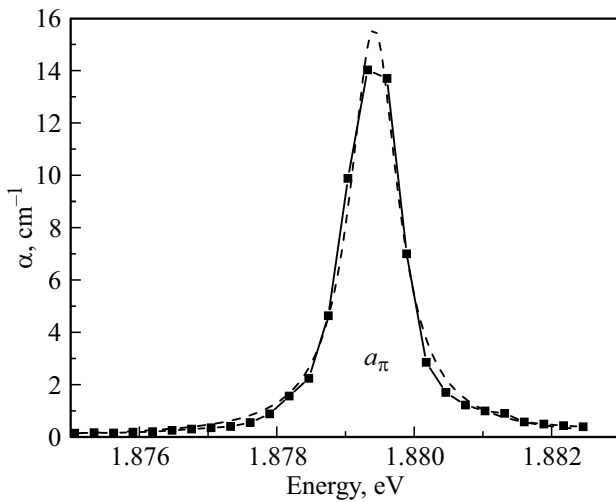
Основное состояние иона  $\text{Mn}^{2+}$  описывается термом  ${}^6S$ . Орбитали  $S$  соответствует в группе  $C_{3v}$  в случае среднего кристаллического поля орбиталь  ${}^6a_1$  с конфигурацией  $(a_1 \uparrow)(e_1 \uparrow)^2(e_2 \uparrow)^2$ . Групповые антисвязывающие орбитали  $p-d$  запишем следующим образом:  $a_1^1 = (\sigma_1 + {}^6a_1)^*$ ,  $a_1^2 = ((\sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) + {}^6a_1)^*$ ,  $a_1^3 = (\pi_x + \pi_y + {}^6a_1)^*$ ,  $a_1^4 = (\pi_x - \pi_y + {}^6a_1)^*$ . Звёздочки символизируют антисвязывающие состояния. На рис. 4 показана часть групповых орбиталей симметричного состояния  ${}^6a_1$  иона  $\text{Mn}^{2+}d^5$ -конфигурации и  $a_1$  молекулярных орбиталей  $p$ -состояний иона кислорода  $\text{O}^{2-}$ . Мы полагаем, что наблюдаемые линии обусловлены переходами из антисвязывающих гибридных  $(p-d)^*$ -состояний в запрещенной щели в состояние, отщеплённое от дна зоны проводимости в результате замещения ионов цинка ионами марганца (рис. 4).

Переходы из групповых орбиталей происходят в состояние  $a_1$ , возникающее за счёт отщепления от дна зоны проводимости уровня примесью Mn. Такие состояния описываются моделью Костера–Слетера [5]. Поэтому отличны от нуля следующие матричные элементы:

$$\int d^3r \Psi_{e_2}^* (M_-, -M_+)^T \Psi_{a_1},$$



**Рис. 4.** Примерное расположение антисвязывающих гибридных  $(p + d)^*$ -состояний в соединении ZnMnO. Показана часть оптических переходов из антисвязывающих  $(p + d)^*$ -состояний в отщеплённое состояние.



**Рис. 5.** Спектр ОП  $\text{Zn}_{0.9991}\text{Mn}_{0.0009}\text{O}$  для  $\pi$ -поляризации при  $T = 7\text{ K}$  в области линии  $a_\pi$  (сплошная кривая) и его лоренцева аппроксимация (штриховая кривая).

для магнитных переходов с энергетического уровня, соответствующего МО  $\Psi_{a_1}$  на отщепленный уровень, на котором электрон описывается волновой функцией  $\Psi'_{e_2}$ , являющейся базисной функцией представления  $e_2$  группы  $C_{3v}$ . В последнем равенстве  $\mathbf{M} = (-\alpha_{TC})(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$ ,  $\mathbf{L}$  — суммарный орбитальный момент,  $\mathbf{S}$  — суммарный спиновый момент лигандов 2, 3, 4,  $\alpha_{TC}$  — постоянная тонкой структуры. Величина  $(M_-, -M_+)^T$  есть матрица-столбец из базисных функций  $M_- = M_x - iM_y$ ,  $-M_+ = -(M_x + iM_y)$  неприводимого представления  $e$  группы  $C_{3v}$ . Легко показать, что представление  $e^2$  содер-

жит единичное представление, что и обеспечивает ненулевое значение записанного интеграла. Можно, однако, выбрать более простой матричный элемент магнитного перехода:

$$\int d^3r \Psi_{e_1}^* (M_-, -M_+)^T \sigma_1 = \int d^3r \{-\pi_{1y} M_+ + \pi_{1x} M_-\} \sigma_1.$$

Здесь момент  $M$  относится к первому лиганду. Рассмотренные выше матричные элементы путем замены магнитных базисных функций на базисные координатные пространственные функции  $x, y$  допускают существование электродипольного перехода. Однако найденные силы осцилляторов малы для существования такого перехода. Это означает, что переход электрона на отщепленный уровень с иона кислорода является магнитодипольным.

На рис. 4 показано несколько антисвязывающих состояний, переходы из которых дают указанные линии поглощения. Исходные состояния подбирались так, чтобы переходы из них в состояние  $a_1$  отражали соотношение интенсивностей наблюдаемых линий. Оптические переходы из групповых гибридов с участием  $\sigma$ -орбиталей более интенсивны по сравнению с переходами из групповых гибридов с участием слабосвязанных  $\pi$ -орбиталей. Линия  $a_\sigma$ , происходящая из трех  $\sigma$ -орбиталей, превосходит линию  $a_\pi$ , происходящую из одной  $\sigma$ -орбитали. Слабые линии происходят из  $\pi$ -гибридов. С ростом температуры слабосвязанные  $\pi$ -гибриды разрушаются тепловым движением ионов в первую очередь. Сильно связанные  $\sigma$ -гибриды с большим перекрытием волновых функций более устойчивы и разрушаются при больших температурах, что мы наблюдаем для линий  $a_\pi$  и  $a_\sigma$ .

Линии  $a_\pi$  и  $a_\sigma$  имеют форму, близкую к лоренцевой. В работе использовалась программа OriginPro 9.1 для расчета параметров линии Лоренца следующего вида:

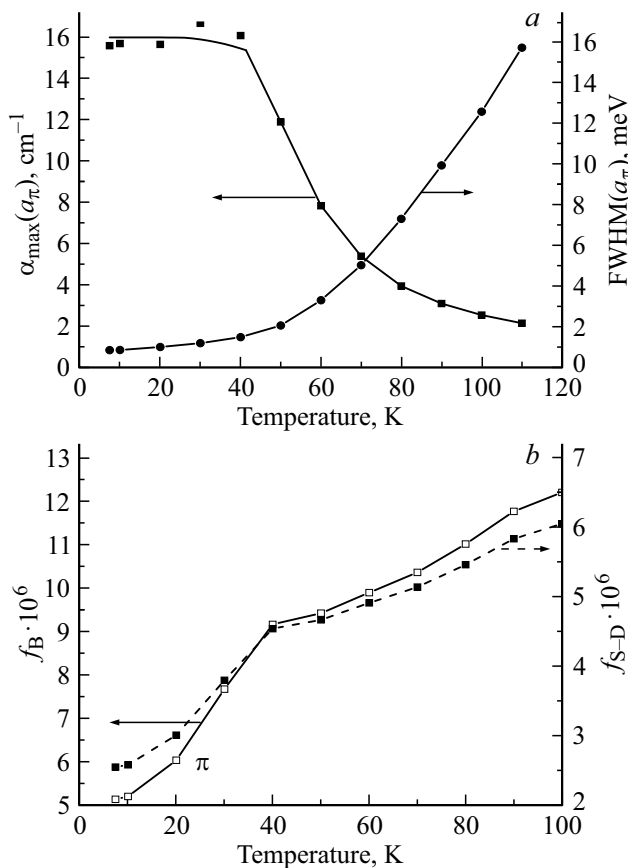
$$a(\hbar\omega) = \frac{C\Gamma}{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \left(\frac{\Gamma^2}{4}\right)}.$$

В этой формуле  $\hbar\omega_0$  — положение максимума лоренцевой кривой, а  $\Gamma$  — ширина линии на половине высоты (FWHM). Данная программа вычисляет эти параметры, а также максимум лоренцевой кривой и площадь под этой кривой  $A$  (в  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}$ ). О характере переходов, обуславливающих некоторую линию в спектре оптического поглощения, можно судить по силе осциллятора данной линии [4]. Величина  $A$  позволяет определить силу осциллятора по формуле из работы [4]:

$$f = \frac{2mc\epsilon_0}{\pi Ne^2} \int k(\Omega) d\Omega,$$

что совпадает с точностью до постоянного множителя с величиной интеграла  $\int k(\Omega) d\Omega$  в этой формуле.

Сила осциллятора для линии  $a_\pi$  была рассчитана по этой формуле, а также (для большей достоверности) по формуле Смакулы–Декстера для линий экситонов



**Рис. 6.** Зависимость интенсивности и ширины на половине максимума (FWHM) линии  $a_\pi$  (a) и силы осциллятора, соответствующей этой линии (b), от температуры. На рисунке (b) сплошная кривая соответствует силам осциллятора, рассчитанным по формуле Берсукера, штриховая — силам осциллятора, рассчитанным по формуле Смакулы–Декстера.

Френкеля [6], для чего использовались вычисленные программой величины  $\Gamma$  и  $\omega_0$ . На рис. 5 для примера показана лоренцева аппроксимация линии  $a_\pi$  при температуре 7 К, для которой получены следующие значения параметров:  $\omega_0 = 1.87941$  eV,  $\Gamma = 8.5732 \cdot 10^{-4}$  eV,  $A = 0.02101$  eV·cm<sup>-1</sup>, высота  $H = 15.5978$  cm<sup>-1</sup>. Аналогичная процедура выполнена для этой линии при остальных температурах. Полученные зависимости интенсивности и полуширины линии  $a_\pi$  от температуры представлены в верхней части рис. 6. В нижней части рис. 6 приведены температурные зависимости силы осциллятора линии  $a_\pi$ , рассчитанной по формулам Берсукера и Смакулы–Декстера. Как видно из рисунка, оба способа расчёта дали близкие значения силы осциллятора. Например, при температуре 7 К получены следующие значения силы осциллятора:  $f_B = 5.1 \cdot 10^{-6}$  (по формуле Берсукера) и  $f_{S-D} = 2.53 \cdot 10^{-6}$  (по формуле Смакулы–Декстера), что подтверждает магнитодипольный характер линии  $a_\pi$ , обсуждаемый выше. Наблюдаемый рост силы осциллятора с повышением температуры связан, очевидно, с уширением линий. Уширение линий,

в свою очередь, связано с уменьшением времени жизни экситонных состояний в соответствии с соотношением неопределённостей Гейзенберга  $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ .

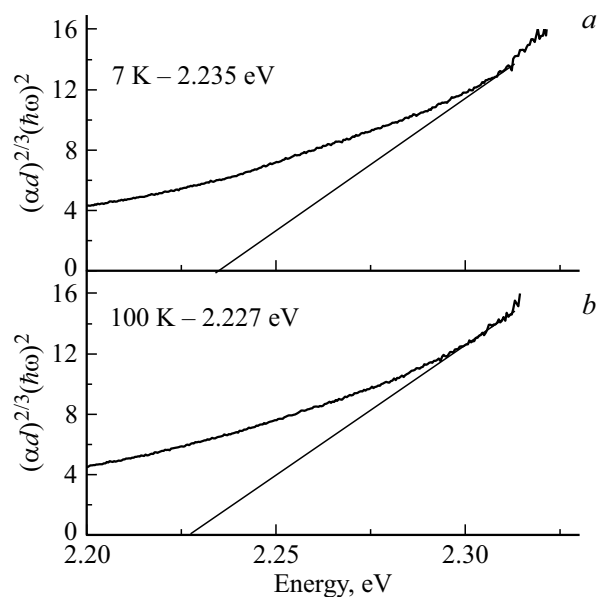
С ростом энергии квантов света начнут происходить переходы на дно зоны проводимости. Именно они будут формировать начало края примесного поглощения. С ростом температуры наблюдается сдвиг края примесного поглощения в сторону меньших энергий. Конкретно в монокристаллах Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O положение этого края, как показывают наши измерения, слабо меняется в области низких температур (до 160 К в случае  $\sigma$ -поляризации и до 100 К в случае  $\pi$ -поляризации), а при дальнейшем увеличении температуры зависимость становится более резкой. По положению края можно определить энергию ионизации  $E_I$ . Для её определения используется формула Луковского [7], полученная в приближении  $\delta$ -образного потенциала примесного иона. Её можно представить в виде

$$(\alpha d)^{2/3} (\hbar\omega)^2 = A(\hbar\omega - E_I).$$

Именно по этой формуле определялась энергия ионизации в настоящей работе. На рис. 7 проиллюстрировано определение этой энергии при температурах 7 и 100 К для  $\pi$ -поляризации. В области наибольшего регистрируемого поглощения на кривой зависимости величины  $(\alpha d)^{2/3} (\hbar\omega)^2$  от энергии падающего на образец света определялся участок, где эта зависимость близка к линейной, затем на этом участке проводилась касательная, точка пересечения которой с осью абсцисс как раз соответствует энергии ионизации.

Перечислим кратко новые результаты.

Линии имеют малую силу осциллятора ( $10^{-6}$ ), что не характерно для водородоподобных состояний.



**Рис. 7.** Определение энергии ионизации  $E_I$  по формуле Луковского  $(\alpha d)^{2/3} (\hbar\omega)^2 = A(\hbar\omega - E_I)$  для  $\pi$ -поляризации при  $T = 7$  (a) и 100 К (b).

Оценена энергия края примесного поглощения в интервале 2.234–2.227 eV в области температур 7–100 К.

Линия  $a_\pi$  по своему энергетическому положению отстоит от рассчитанной энергии ионизации, определяющей край примесного поглощения, на 356 meV при температуре 7 К. Это значительно превышает энергию связи доноров в ZnO, которая оценивается приблизительно 75 meV [8].

Эти новые результаты не соответствуют предварительной интерпретации линий  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  как водородоподобных состояний донорного типа  $[(d^5 + h)e]$ . Под влиянием света электрон из антисвязывающей групповой орбитали попадает на локальное состояние, отщепленное от дна зоны проводимости. Дырка также локализована на ионах кислорода в пределах кластера  $Mn^{2+} - 4O^{2-}$ . Эта электронно-дырочная пара в пределах кластера может рассматриваться как локализованный экситон на изовалентном центре. Переходы под влиянием света из разных антисвязывающих орбиталей в отщепленное состояние возбуждают разные локализованные экситоны, проявляющиеся в виде линий  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризации. Зная величину FWHM  $8.57 \cdot 10^{-4}$  eV (рис. 5), по соотношению неопределенности  $\Delta E \Delta t \geq \hbar$  оценено время жизни  $\Delta t$  локализованного экситона  $a_\pi$  как  $7.6 \cdot 10^{-13}$  s.

Обсудим кратко отличие локализованных экситонов от донорных и акцепторных экситонов (ДЭ, АЭ) в соединениях II–VI, легированных примесями 3d-металлов [9,10]. В ДЭ и АЭ первый носитель локализован в  $d^n$ -конфигурации, второй — на водородоподобной орбите. Например, в соединениях II–VI: Ni( $d^8$ ) ДЭ и АЭ имеют вид  $[d^7e]$  и  $[d^9h]$ , квадратные скобки символизируют кулоновское взаимодействие. В результате образования ДЭ или АЭ под влиянием света происходит существенное изменение заряда на конфигурации  $d^n$  узла кластера, сопровождающееся формированием фононов. Поэтому в оптических спектрах головные линии ДЭ и АЭ имеют многочисленные колебательные повторения, наиболее интенсивные с участием LO-фононов [9,10]. В случае локализованного экситона в ZnMnO колебательные повторения не наблюдаются. Возможно, электронно-колебательное взаимодействие не возникает из-за отсутствия существенного изменения заряда в конфигурации  $d^5$  узла кластера.

Малое время жизни локализованного экситона означает наличие эффективного механизма его релаксации. Результаты работы [11] свидетельствуют, что при возбуждении в полосу интенсивного поглощения Mn локализованные экситоны  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  проявляются в спектре фотолюминесценции в виде провалов. Нет признаков проявления дополнительного вклада в спектр люминесценции как это отчетливо проявляется для ионов  $Fe^{3+}$ . Следовательно, должен существовать эффективный механизм безызлучательной рекомбинации. Для полупроводников с 3d- или 4f-примесями давно известна безызлучательная аннигиляция электронно-дырочной пары с внутрицентровым возбуждением  $d^n$ -

или  $f^n$ -конфигурации [12–14]. Суть процесса в том, что электронно-дырочная пара при безызлучательной рекомбинации за счет кулоновского взаимодействия может возбудить электрон примесного центра. Такая рекомбинация называется оже-релаксацией на дефекте (DAR). Электронно-дырочная пара может быть локализована на дефекте, например, как АЭ. Безызлучательная аннигиляция АЭ приводит к возбуждению  $d^n$ -конфигурации примесного центра [13]. Либо при междузонном возбуждении возникают локализованные на примесном центре экситоны, безызлучательная рекомбинация которых возбуждает  $f$ -центр [14]. В ZnMnO электронно-дырочная пара (локализованный экситон) возникает под влиянием света в кластере  $Mn^{2+} - 4O^{2-}$ . Можно ожидать возбуждения иона  $Mn^{2+}$  в результате оже-релаксации. Но энергии локализованных экситонов равны приблизительно 1.9 eV, а энергия первого внутрицентрового перехода конфигурации  $d^5$  иона  $Mn^{2+}$  равна 2.55 eV [15]. Поэтому оже-релаксация не происходит. В наших образцах наблюдается некоторое количество ионов  $Fe^{3+}$  [3,11]. Энергия внутрицентрового поглощения  $d^5$ -конфигурации иона  $Fe^{3+} \ ^6A_1 - ^4T_1$  сдвинута от энергий локальных экситонов меньше, чем на 100 meV. Поэтому эффективно возбуждается один электрон  $d^5$ -конфигурации иона  $Fe^{3+}$ . С ростом температуры время жизни локализованных экситонов уменьшается (рис. 6), что означает возрастание эффективности оже-процесса. Предварительные результаты по возбуждению фотолюминесценции иона  $Fe^{3+}$ , однозначно свидетельствующие о проявлении оже-релаксации, будут представлены позднее.

## Заключение

Обнаружены локализованные экситоны в ZnMnO. Они формируются в результате магнитодипольных переходов из антисвязывающих  $p - d$ -состояний в запрещенной щели на состояние, отщепленное от дна зоны проводимости, имеющих малую силу осциллятора  $(2-5) \cdot 10^{-6}$ . Время жизни таких экситонов определяется эффективностью оже-релаксации с возбуждением электрона в  $d^5$ -конфигурации иона  $Fe^{3+}$ . Межпримесный вариант оже-рекомбинации ранее не наблюдался.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (темы „Электрон“, № 122021000039-4, „Квант“, № 122021000038-7), а также при финансовой поддержке Программы развития Уральского федерального университета в рамках программы стратегического академического лидерства „Приоритет-2030“.

## Конфликт интересов

Конфликта интересов между авторами нет.

## Список литературы

- [1] F.W. Kleinlein, R. Helbig. *Z. Physik*, **266**, 201 (1974).
- [2] В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, В.А. Важенин, А.В. Фокин, А.В. Дружинин. *ФТТ*, **61** (5), 817 (2019). DOI: 10.21883/OS.2022.12.54085.3850-22 [V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev, V.A. Vazhenin, A.V. Fokin, A.V. Druzhinin. *Phys. Sol. St.*, **61** (5), 702 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419050354].
- [3] 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. Mentshenin. *J. Exp. Theor. Phys.*, **130** (5), 681 (2020). DOI: 10.1134/S1063776120040123].
- [4] И.Б. Берсукер. *Электронное строение и свойства координационных соединений* (Химия, Ленинград, 1976).
- [5] G.F. Koster, J.C. Slater. *Phys. Rev.*, **95**, 1167 (1954).
- [6] D.L. Dexter. *Phys. Rev.*, **101** (1), 48 (1956).
- [7] G. Lucovsky. *Solid State Comm.*, **3**, 299 (1965).
- [8] H. Morkoç, A. Özgür. *Zinc Oxide* (WILEY-VCN Verlag, Weinheim, 2009).
- [9] K.A. Kikoin, V.N. Fleurov. *Transition Meta Impurities in Semiconductors* (World Sci., Singapore, 1994).
- [10] V.I. Sokolov, K.A. Kikoin. *Soviet Scientific Rev. A*, **12**, 147 (1989).
- [11] V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev, V.N. Churmanov, V.V. Menshenin, G.A. Emelchenko. *Low Temperature Physics*, **47** (1), 38 (2021).
- [12] R.J. Robbins, P.J. Dean. *Adv. Phys.*, **27**, 499 (1978).
- [13] S.G. Bishop, R.J. Robbins, P.J. Dean. *Solid State Comm.*, **33**, 119 (1980).
- [14] G.G. Zegrya, V.F. Masterov. *Phys. Techn. Semicond.*, **29**, 1893 (1995).
- [15] T. Mizokawa, T. Nambu, A. Fujimori, T. Fukumura, M. Kawasaki. *Phys. Rev. B*, **65**, 085209 (2002). DOI:10.1103/PhysRevB.65.085209