Природа энергетических состояний в запрещённой щели оксида цинка, легированного марганцем

Груздев Н.Б.¹, Соколов В.И.¹, Важенин В.А.², Фокин А.В.^{1,2}, Королёв А.В.^{1,2},
Меньшенин В.В.¹

¹ ИФМ УрО РАН, 620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

² Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

DOI 10.34077/Semicond2019-322

В спектрах оптического поглощения ZnO:Mn давно наблюдается широкая полоса примесного поглощения с пороговой энергией 2.1 eV, которая трактовалась многими авторами как результат перехода с донорного уровня d^5/d^4 иона Mn^{2+} в зону проводимости. В данной работе представлены результаты исследования спектров поглощения и сигналов фото-ЭПР в гидротермальных монокристаллах ZnO:Mn (концентрация марганца $1.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). В спектрах поглощения при температурах 77.3 K и 4.2 K для $\sigma (\vec{E} \perp C)$ - и $\pi (\vec{E} \parallel C)$ - поляризаций света впервые обнаружено несколько линий различной интенсивности в диапазоне энергий 1.877 – 1.936 eV [1] (Рис.1). Линии отстоят приблизительно на 200 meV от края полосы примесного поглощения. Наиболее интенсивные узкие линии a_σ и a_π при $T = 4.2 \text{ K}$ наблюдаются при энергиях 1.883 и 1.877 eV соответственно. Эти и следующие за ними линии b_σ и b_π при $T = 77.3 \text{ K}$ уширяются и ослабевают, а линии c_σ , c_π , d_σ и d_π при такой температуре практически не видны.

Было исследовано влияние подсветки на парамагнитный резонанс (фото-ЭПР) центров Mn^{2+} в монокристаллах ZnO:Mn при температуре 120 K на частоте 9400 MHz. При подсветке в полосу примесного поглощения свет проникал на всю глубину образца и все ионы Mn^{2+} находились в поле излучения. Интенсивности сигналов ЭПР центров Mn^{2+} при подсветке в пределах экспериментальной погрешности оставались постоянными. Данные фото-ЭПР совместно с полученными данными по измерению магнитной восприимчивости позволяют утверждать, что исследуемые образцы представляют собой практически идеальный диэлектрик с изолированными ионами Mn^{2+} , в запрещённой щели которого нет уровня d^5/d^4 . Этот уровень лежит в валентной зоне, а в запрещённую щель выталкиваются антисвязывающие состояния, возникающие за счет гибридизации 3d - орбиталей иона Mn^{2+} с p - орбиталями ближайших ионов кислорода O^{2-} . Узкие линии, обнаруженные нами в спектрах оптического поглощения монокристаллов ZnO:Mn являются проявлением экситонов донорного типа $[(d^5 + p)^{1+} e]$, возникающих в результате кулоновского связывания свободного s-электрона и дырки, локализованной на $(d^5 + p)$ гибридизованных орбиталях. Обнаруженные новые линии в ZnO:Mn открывают возможности для детального изучения гибридизованных состояний. Именно переходы электронов под влиянием света с этих состояний в зону проводимости формируют полосу примесного поглощения в ZnO:Mn.

Рис.1. – Спектры оптического поглощения монокристалла ZnO:Mn при $T=4.2 \text{ K}$ для σ - и π - поляризаций падающего света. Стрелки указывают положения экситонных линий