

На правах рукописи



Кутьин Юрий Сергеевич

**ПРИРОДА И СТРУКТУРА РЯДА ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В ZnO ПО
ДАНЫМ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР/ДЭЯР**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань – 2014

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С. А. Альтшулера ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент **Орлинский Сергей Борисович**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор, зам. директора по научной работе Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского **Тарасов Валерий Федорович**

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией магнитного резонанса НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина **Важенин Владимир Александрович**

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится «16» октября 2014 г. в 17 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 16а, ауд. 110.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке имени Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета и на сайте krfu.ru.

Автореферат разослан «__» августа 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета:
д.ф.-м.н., профессор



Еремин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время актуальной проблемой является поиск новых материалов для приложений в оптике и оптоэлектронике. Большим потенциалом для применения в данных областях обладает оксид цинка. Ширина запрещенной зоны около 3,37 эВ при комнатной температуре делает ZnO прозрачным в видимом диапазоне электромагнитного спектра. Легированный донорами ZnO может обладать высокой проводимостью и является, таким образом, дешевой альтернативой смешанному оксиду индия-олова. ZnO *n*-типа может быть использован при изготовлении контактов для солнечных батарей, прозрачных электродов для жидкокристаллических дисплеев, прозрачных транзисторов и т.д. [1].

Соответствие ширины запрещенной зоны ZnO энергии излучения в диапазоне ближнего ультрафиолета, большая энергия связи свободных экситонов (около 60 мэВ) [2], а также возможность контроля ширины запрещенной зоны путем легирования материала атомами Cd и Mg [3] позволяют рассматривать ZnO как перспективный материал для создания светоизлучающих устройств. Одним из важных направлений современных исследований ZnO является поиск подходящих акцепторных примесей.

В ZnO, легированном марганцем в больших концентрациях, была теоретически предсказана высокая температура Кюри [4]. Экспериментальное подтверждение ферромагнетизма при комнатной температуре в ZnO, легированном Mn, Fe и другими переходными металлами, делает данный материал перспективным для приложений в спинтронике.

Также была показана возможность создания на основе ZnO таких устройств, как фотодетекторы для ультрафиолетового диапазона, полевые транзисторы, диоды Шоттки, светодиоды, газовые сенсоры и пр. [1,5,6]. Ежегодно публикуется несколько тысяч научных работ, посвященных методикам роста, легированию и практическим приложениям ZnO,

синтезированного в виде монокристаллов, тонких пленок и наноструктур различных типов [7,8].

При идентификации химической природы дефектов в полупроводниковых материалах, а также при исследовании их свойств, применяется множество различных спектроскопических методик. Одним из наиболее эффективных и широко распространенных методов является ЭПР. Нелегированные кристаллы ZnO, как правило, являются полупроводниками *n*-типа. Методом ЭПР были получены важные результаты при исследовании источников проводимости в ZnO (в частности, элементов III группы, замещающих ионы цинка) [2,3]. Двойной электрон-ядерный резонанс (ДЭЯР) был успешно использован, например, при идентификации мелкого донора H₀ (водород, связанный с вакансией кислорода) в монокристалле ZnO [9]. Также при помощи методики ДЭЯР было продемонстрировано, что Al образует мелкий донор в нанокристаллах ZnO:Al (радиусом около 2,8 нм) [10].

Стандартной для техники ЭПР остается частота 9-10 ГГц (так называемый X-диапазон). Однако ЭПР на более высоких частотах имеет ряд преимуществ перед традиционной спектроскопией в X-диапазоне [11]. В 1996 году компания «Bruker» выпустила ЭПР-спектрометр Elexsys 680 – первый коммерческий спектрометр, работающий на частоте около 94 ГГц (так называемый W-диапазон) как в стационарном, так и в импульсном режиме. Дальнейшее развитие также получили различные импульсные методики ЭПР, и на практике стали широко применяться двойные и тройные резонансы (двойной электрон-ядерный резонанс, двойной электрон-электронный резонанс, и пр.) [12]. Таким образом, за последние пятнадцать-двадцать лет произошло существенное развитие методологии и техники ЭПР, что позволило расширить круг исследуемых объектов и открыло новые возможности для применения метода ЭПР в современных научных исследованиях [11].

Целью диссертационной работы являлось экспериментальное исследование мелких доноров, а также примесных центров, образованных ионами группы железа, в монокристаллах ZnO методом высокочастотной

спектроскопии ЭПР/ДЭЯР. В качестве объектов исследования использовались монокристаллы ZnO, выращенные гидротермальным методом и из расплава и содержащие ряд неконтролируемых примесей.

Основные задачи

1. Идентификация химической природы мелких доноров в монокристаллах ZnO с проводимостью *n*-типа методом ДЭЯР. Определение спектроскопических характеристик доноров, таких как *g*-тензор, величина сверхтонкого взаимодействия и величина квадрупольного взаимодействия.

2. Исследование методом ДЭЯР примесных ионов Mn^{2+} в ряде образцов ZnO. Определение величины и симметрии градиента электрического поля на ядрах ^{55}Mn по данным ДЭЯР.

3. Исследование трех типов центров Fe^{3+} с зарядовой компенсацией в ZnO методом спектроскопии ДЭЯР. Идентификация природы дефектов, образующих комплексы с ионами Fe^{3+} .

Научная новизна

1. Метод двойного электрон-ядерного резонанса впервые использован при исследовании мелкого донора Al, иона Mn^{2+} и трех типов центров Fe^{3+} с зарядовой компенсацией в монокристаллах оксида цинка. Измерения проводились в W-диапазоне (частота примерно 94 ГГц).

2. Центр Al_{Zn} методом ДЭЯР идентифицирован как мелкий донор в монокристаллах ZnO. Из спектров ДЭЯР ядер ^{27}Al , зарегистрированных на электронном переходе данного мелкого донора, определена величина изотропного сверхтонкого взаимодействия.

3. Впервые наблюдалась разрешенная квадрупольная структура спектров ДЭЯР мелкого донора Al в ZnO, что позволило определить постоянную квадрупольного взаимодействия и вычислить градиент электрического поля на ядрах ^{27}Al .

4. По результатам компьютерного моделирования спектров ДЭЯР ядер ^{55}Mn , зарегистрированных на линиях ЭПР перехода $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$ иона Mn^{2+} , определена постоянная квадрупольного

взаимодействия. Вычислен градиент электрического поля на ядрах ^{55}Mn . Показано, что градиент электрического поля на ядрах ^{55}Mn имеет с высокой точностью аксиальную симметрию.

5. Центры Fe^{3+} с зарядовой компенсацией в ZnO впервые исследованы методом ДЭЯР. В спектрах для трех типов центров обнаружены переходы ДЭЯР ядер ^7Li . Определены величины постоянных СТВ для ^7Li при ориентации магнитного поля вдоль оси c и оценены значения градиентов электрического поля на данных ядрах для трех конфигураций комплексов Fe-Li .

Научная и практическая значимость. Результаты работы позволяют лучше понять источники проводимости в номинально нелегированных образцах ZnO . Полученные данные также могут быть использованы при применении легированного мелкими донорами ZnO в качестве прозрачного проводящего оксида. Интересным также является сравнение свойств мелкого донора Al в моно- и нанокристаллах ZnO и исследование влияния наноразмерных эффектов на свойства материала.

В настоящее время активно исследуется ферромагнетизм в ZnO , легированном переходными металлами. Результаты исследования ионов Mn^{2+} и центров Fe^{3+} с зарядовой компенсацией дают более полную информацию о структуре дефектов, возникающих в результате легирования ZnO соответствующими примесями. В процессе роста монокристаллов ZnO гидротермальным методом в кристаллы неизбежно в значительных концентрациях внедряется Li . Непосредственное экспериментальное доказательство формирования комплексов Fe-Li позволяет лучше понять влияние Li на свойства материала. В настоящее время исследуется перспективность со-допирования оксида цинка литием (либо натрием) и металлами переходной группы, что также делает важной информацию об образовании комплексов. Определенные из спектров ДЭЯР величины СТВ для ^7Li могут быть использованы для построения точных теоретических моделей трех типов комплексов Fe-Li в ZnO .

Личный вклад автора. Участие в исследовательской работе на всех ее этапах, а именно в постановке задач, планировании экспериментов, проведении измерений, формулировке выводов и написании статей. Непосредственно автором проведены подготовка образцов, основная часть измерений методами ЭПР/ДЭЯР и анализ экспериментальных данных. Также автором написаны компьютерные программы для численных расчетов и проведено моделирование спектров ЭПР и ДЭЯР исследованных примесных центров.

Основные результаты, выносимые на защиту

1. В монокристаллах оксида цинка алюминий образует мелкий донор. По данным спектроскопии ДЭЯР сверхтонкое взаимодействие для ядер ^{27}Al с высокой точностью изотропно и составляет приблизительно 2,010(7) МГц. Величина квадрупольного взаимодействия для ядер ^{27}Al составляет 1,076(7) МГц. Электрон образованного алюминием парамагнитного центра взаимодействует со множеством окружающих ядер ^{67}Zn решетки ZnO, что подтверждает пространственную делокализацию волновой функции электрона мелкого донора.

2. С высокой точностью определены величины сверхтонкого взаимодействия ($A_{\parallel} = -224,782(8)$ МГц, $A_{\perp} = -224,093(8)$ МГц) и квадрупольного взаимодействия (6,889(2) МГц) по результатам компьютерного моделирования спектров ДЭЯР ядер ^{55}Mn , зарегистрированных на линиях ЭПР перехода $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$. Градиент электрического поля на ядрах ^{55}Mn имеет аксиальную симметрию.

3. В спектрах ДЭЯР, впервые зарегистрированных на линиях ЭПР тонкой структуры трех типов центров Fe^{3+} с зарядовой компенсацией, обнаружены переходы, отвечающие ядрам ^7Li . Определены величины постоянных сверхтонкого взаимодействия для ^7Li и оценены значения градиентов электрического поля на данных ядрах для трех конфигураций комплексов Fe-Li при ориентации магнитного поля вдоль оси c кристалла.

Достоверность результатов определяется их воспроизводимостью, в том числе при использовании в исследованиях различных образцов; соответствием

результатов моделирования экспериментальным данным; согласованностью данных ДЭЯР с результатами, полученными с использованием классического ЭПР.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Euromar 2008: Magnetic Resonance for the Future (Saint Petersburg, Russia, 2008), VIII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (г. Казань, Россия, 2008), III Международный форум “Rusnanotech” (г. Москва, Россия, 2010), XII, XIII, XV, XVI International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application” (Kazan, Russia, 2009, 2010, 2012, 2013), Das 47 Treffen des Arbeitskreises “Punktdefekttreffen” (Dresden, Germany, 2011), XV International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions (Kazan, Russia, 2013).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в пяти статьях в рецензируемых научных журналах. Из них три публикации в международных журналах [A3-A5], одна публикация в российском журнале [A1], входящем в перечень научных изданий ВАК, и одна публикация в международном электронном журнале [A2]. Результаты работы также отражены в тезисах конференций [A6-A14].

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 133 страницы, включая 36 рисунков и 4 таблицы. Список литературы содержит 181 наименование.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цели и задачи работы, ее научная и практическая значимость, а

также основные результаты, выносимые на защиту. Указывается личный вклад автора, приводится структура диссертации и краткое содержание ее глав.

В первой главе обсуждаются свойства оксида цинка, области его применения, в частности фотовольтаика и оптоэлектроника, а также его некоторые потенциальные приложения. Излагаются современные направления исследований, такие как поиск подходящих акцепторных примесей. Приводится обзор литературы по результатам исследований примесных ионов группы железа, а также различных донорных примесей в нано- и монокристаллах ZnO методами спектроскопии ЭПР и ДЭЯР.

Во второй главе излагаются основы импульсных методик ЭПР и ДЭЯР, в частности приводятся импульсные последовательности, используемые для регистрации первичного и стимулированного электронного спинового эха, а также последовательность Мимса для регистрации спектров ДЭЯР. Обсуждаются преимущества спектроскопии ЭПР/ДЭЯР на высоких частотах, и приводится краткое описание спектрометра Elexsys 680 производства компании «Bruker», на котором производились измерения в данной диссертационной работе.

Третья глава диссертации посвящена идентификации и исследованию мелкого донора Al в монокристаллах оксида цинка методами ЭПР и ДЭЯР. Два образца ZnO, использованные в данной работе – номинально нелегированные монокристаллы, выращенные из расплава фирмой «Cermet». Кристаллы обладают проводимостью *n*-типа и имеют удельное электрическое сопротивление 50 – 200 Ом·см. Оба образца имели размеры $5 \times 5 \times 0,5 \text{ мм}^3$ и являлись пластинами, плоскость которых была перпендикулярна оси *c*. Для измерений ЭПР/ДЭЯР в W-диапазоне из кристаллов были вырезаны образцы с размерами примерно $2 \times 0,5 \times 0,5 \text{ мм}^3$.

В спектрах ЭПР монокристаллов ZnO наблюдаются сигналы, принадлежащие неизвестным мелким донорам. На рисунке 1 показана ориентационная зависимость спектра ЭПР мелкого донора от угла между

направлением магнитного поля и осью c кристалла. Линия ЭПР симметрична, ее ширина составляет примерно 0,5 мТл.

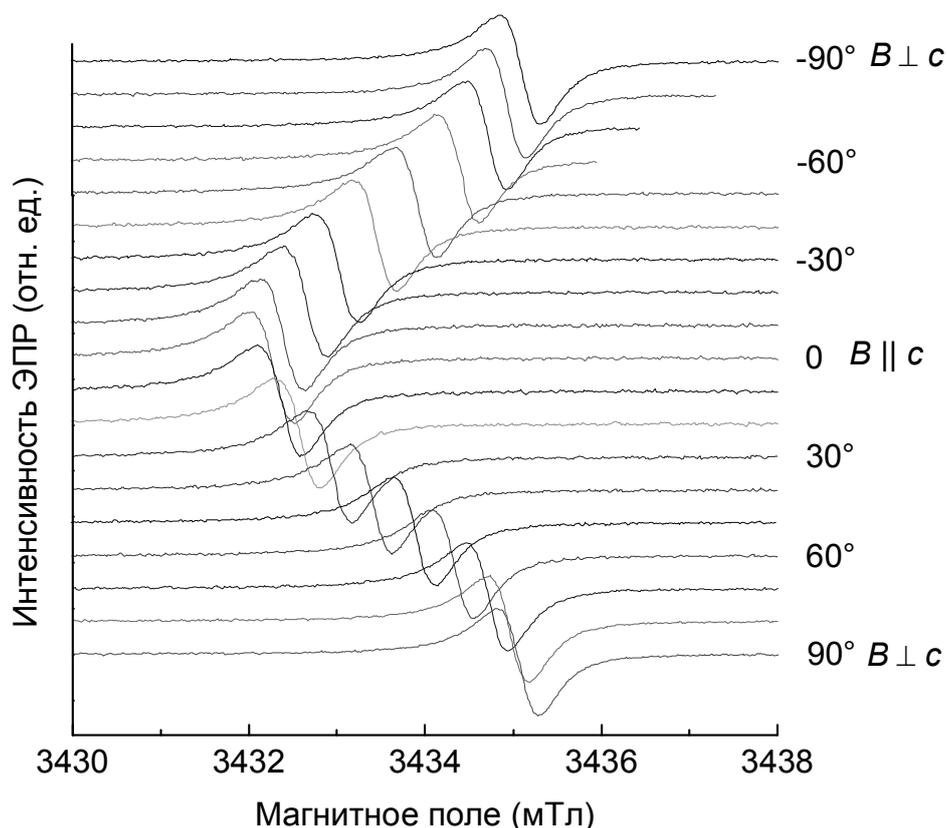


Рисунок 1. Зависимость положения линии ЭПР мелкого донора в номинально нелегированном монокристалле ZnO от угла между направлением магнитного поля и осью c кристалла. $T=15$ К, $f \sim 94,1$ ГГц.

Поскольку в спектрах ЭПР исследуемого мелкого донора сверхтонкое расщепление не наблюдается, идентифицировать природу данного донора при помощи классического ЭПР невозможно. Для определения химической природы дефекта были проведены исследования методом ДЭЯР. На рисунке 2а представлены спектры ДЭЯР, записанные на линии ЭПР донора при трех ориентациях внешнего магнитного поля относительно оси c кристалла ZnO. Спектры состоят из двух групп по пять линий, центры которых расположены симметрично относительно ларморовской частоты ядра ^{27}Al ($I=5/2$, естественная распространенность 100%). Пунктирными линиями показана рассчитанная зависимость положений линий ДЭЯР от угла между направлением внешнего магнитного поля и осью c .

На рисунке 2б приведена схема энергетических уровней системы $S = 1/2$, $I = 5/2$, построенная для случая $B \parallel c$.

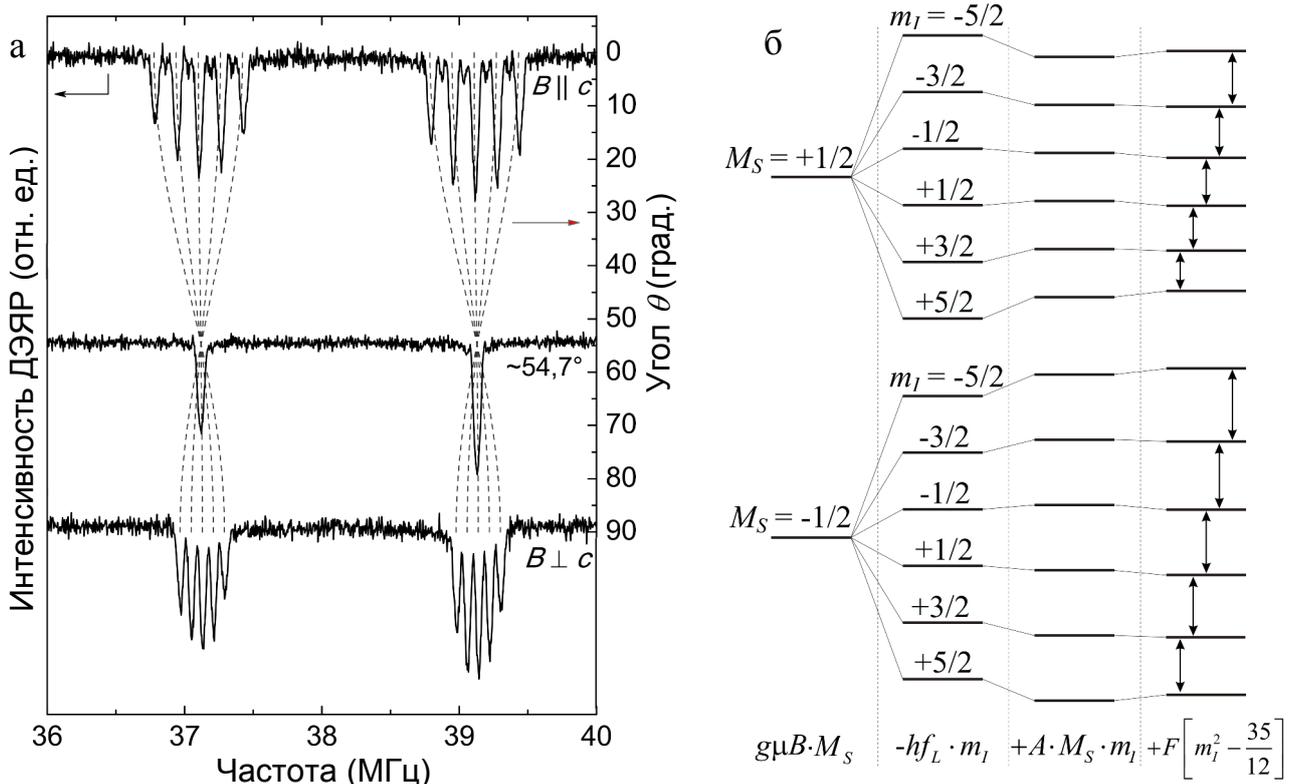


Рисунок 2. (а) Переходы ДЭЯР ядер ^{27}Al , зарегистрированные на линии ЭПР мелкого донора в ZnO при $T = 15 \text{ K}$ для трех ориентаций магнитного поля относительно оси c : $\theta = 0$ ($B \parallel c$), $\theta \approx 54,7^\circ$ и $\theta = 90^\circ$ ($B \perp c$). Пунктирными линиями показаны зависимости положений переходов ДЭЯР от угла θ , рассчитанные для частоты $f = 94.094 \text{ ГГц}$ при значениях постоянной СТВ $A_{\parallel} = 2,010 \text{ МГц}$, $A_{\perp} = 2,009 \text{ МГц}$ и постоянной квадрупольного взаимодействия $eQV_{zz}/h = 1,076 \text{ МГц}$. (б) Схема энергетических уровней системы $S = 1/2$, $I = 5/2$ ($A > 0$, $|A| < 2f_L$, $B \parallel c$). Стрелками показаны ядерные переходы ($\Delta M_S = 0$, $\Delta m_I = \pm 1$), наблюдаемые в спектрах ДЭЯР.

Из схемы следует, что центр квинтета, отвечающего ядерным переходам между подуровнями с $M_S = +1/2$, расположен на частоте $f_L - A/2$. Пять переходов между подуровнями с $M_S = -1/2$ расположены симметрично относительно частоты $f_L + A/2$. Таким образом, расстояние между центрами квинтетов равно постоянной СТВ A , а центр спектра соответствует ларморовской частоте ядер алюминия $f_L(^{27}\text{Al})$. Поскольку величина СТВ мала по сравнению с шириной линии ЭПР, одновременно возбуждаются все шесть

электронных переходов ($\Delta M_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$) сверхтонкой структуры. Следовательно, пять ядерных переходов ($\Delta M_S = 0, \Delta m_I = \pm 1$) для обоих значений M_S должны наблюдаться одновременно.

Квадрупольное расщепление между линиями внутри квинтетов составляет $2F$ для обоих значений M_S . Величина F описывается выражением

$$F = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)h} \cdot \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (1)$$

где θ – угол между направлением внешнего магнитного поля и главной осью Z тензора градиента электрического поля (совпадающей с осью c кристалла ZnO). Таким образом, при переходе из параллельной ориентации ($B \parallel c$) в перпендикулярную ($B \perp c$) абсолютная величина параметра F вдвое уменьшается, что наблюдается в эксперименте (см. рисунке 2а). Из выражения (1) также следует, что параметр F равен нулю при $\theta \approx 54,7^\circ$, и квадрупольное расщепление в спектре ДЭЯР в таком случае не наблюдается.

Компьютерное моделирование спектров ДЭЯР ядер ^{27}Al проводилось в среде «Matlab» с использованием пакета «EasySpin» [13]. Методом наименьших квадратов были определены параметры спинового гамильтониана, обеспечивающие наилучшее соответствие между экспериментальными и рассчитанными спектрами ДЭЯР для трех ориентаций внешнего магнитного поля (см. рисунок 2а). Полученные в результате подгонки значения параметров спинового гамильтониана составляют:

$$\begin{aligned} eQV_{zz}/h &= 1,076(7) \text{ МГц}, g_{\perp} = 1,9574(5), g_{\parallel} = 1,9589(5), \\ A_{\perp} &= 2,010(7) \text{ МГц}, A_{\parallel} = 2,009(7) \text{ МГц}. \end{aligned} \quad (2)$$

Отклонение рассчитанных положений линий ДЭЯР от экспериментальных значений составило порядка 1 кГц, т.е. меньше экспериментальной погрешности в определении положений линий. Данный набор параметров был использован при расчете зависимостей положений переходов ДЭЯР от угла θ , показанных пунктирными линиями на рисунке 2а. Определив постоянную

квадрупольного взаимодействия eQV_{zz}/h , вычислим величину градиента электрического поля на ядра ^{55}Mn :

$$V_{zz}(^{27}\text{Al}) = (3,03 \pm 0,03) \cdot 10^{20} \text{ В/м}^2. \quad (3)$$

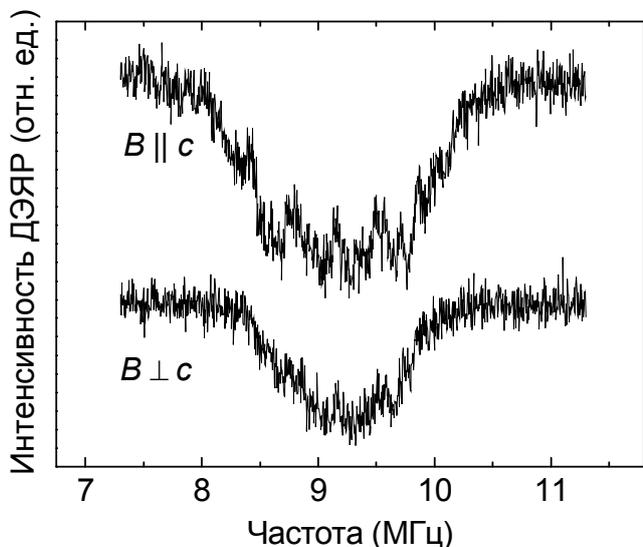


Рисунок 3. Сигналы ДЭЯР ядер ^{67}Zn , измеренные на сигнале ЭПР мелкого донора Al для двух ориентаций магнитного поля относительно оси c . $T = 15 \text{ К}$, $f \sim 94,1 \text{ ГГц}$.

многими ядрами ^{67}Zn решетки, что подтверждает существенную делокализацию его волновой функции.

В четвертой главе приведены результаты исследования примесного иона Mn^{2+} в монокристаллах оксида цинка методом ДЭЯР. В данной работе использовались три номинально нелегированных образцах ZnO (два монокристалла были выращены гидротермальным методом и один выращен из расплава). На рисунке 4а представлены спектры ДЭЯР ядер ^{55}Mn ($I = 5/2$, естественная распространенность 100%), зарегистрированные на электронном переходе $M_s = -1/2 \leftrightarrow M_s = +1/2$ иона Mn^{2+} для всех шести значений проекции ядерного магнитного момента. Соответствующие линии ЭПР, на которых были записаны спектры ДЭЯР, показаны на рисунке 4а справа. Фрагмент схемы энергетических уровней иона приведен на рисунке 4б.

На рисунке 3 представлены спектры ДЭЯР ядер ^{67}Zn , измеренные на переходе ЭПР мелкого донора Al. Наблюдается широкая, слабо разрешенная линия ДЭЯР. Ее максимум расположен на ларморовской частоте ядер ^{67}Zn . Различие в ширине спектра для $B \parallel c$ и $B \perp c$ обусловлено квадрупольным взаимодействием. Из формы линии сигналов, приведенных на рисунке 3, можно сделать вывод, что электрон мелкого донора взаимодействует со

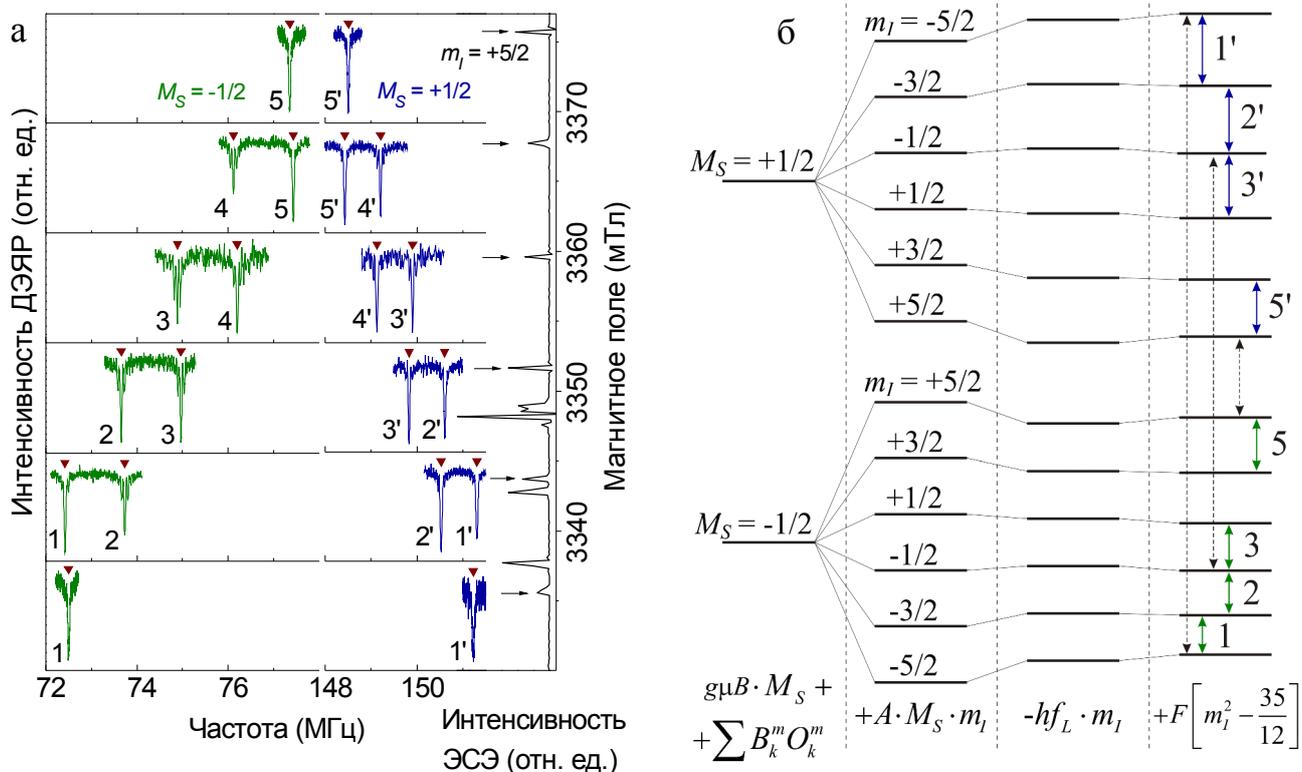


Рисунок 4. (а) Переходы ДЭЯР ядер ^{55}Mn , зарегистрированные на шести линиях ЭПР сверхтонкой структуры электронного перехода $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$ иона Mn^{2+} в ZnO . $T = 20$ К, частота $f = 93,931$ ГГц, $\mathbf{B} \parallel c$. Треугольниками указаны положения линий ДЭЯР, рассчитанные в среде «Matlab» с применением пакета «EasySpin». Справа приведен фрагмент спектра ЭПР Mn^{2+} , на линиях которого были записаны спектры ДЭЯР. (б) Фрагмент схемы энергетических уровней системы $S = 5/2, I = 5/2$ ($A < 0, |A| > 2f_L$). Сплошными стрелками показаны ядерные переходы ($\Delta M_S = 0, \Delta m_I = \pm 1$), наблюдаемые в спектрах ДЭЯР. Пунктирными стрелками показаны переходы сверхтонкой структуры спектра ЭПР.

Переходы ДЭЯР пронумерованы на рисунках 4а и 4б цифрами от 1 до 5 для $M_S = -1/2$ и 1' до 5' для $M_S = +1/2$. Из схемы на рисунке 4б следует, что квадрупольное расщепление в спектрах ДЭЯР не зависит от величины M_S и равно $2F$. Однако наблюдаемое в эксперименте расщепление составляет примерно 1,31 МГц для переходов между подуровнями с $M_S = -1/2$ и 0,78 МГц для $M_S = +1/2$ (см. рисунок 4а). У иона Mn^{2+} велика константа СТВ (~ 220 МГц), и необходимо учесть поправки к энергии второго порядка от недиагональной части сверхтонкого взаимодействия:

$$E^{(2)}(M_S, m_I) = \frac{A^2}{2g\mu_B H} \left[M_S (I(I+1) - m_I^2) - m_I (S(S+1) - M_S^2) \right]. \quad (4)$$

С учетом данной поправки квадрупольное расщепление для переходов с $M_S = -1/2$ увеличивается на $A^2/2g\mu_B$, а для переходов с $M_S = +1/2$ уменьшается на ту же величину.

На рисунке 5 приведены спектры ДЭЯР, записанные при $B \perp c$ на шести линиях ЭПР, относящихся к переходу $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$.

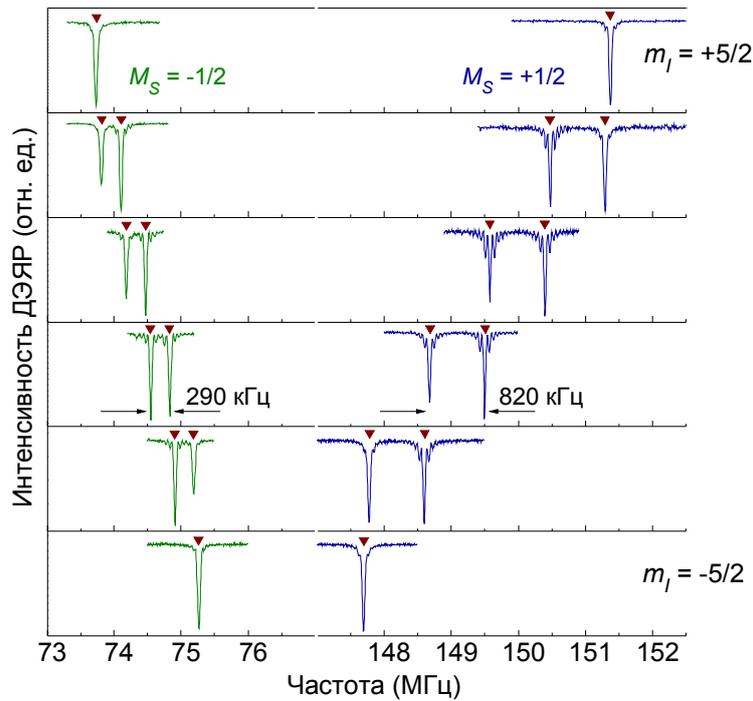


Рисунок 5. Переходы ДЭЯР ядра ^{55}Mn , записанные при $B \perp c$ на шести линиях ЭПР сверхтонкой структуры электронного перехода $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$. Температура образца 20 К, частота $f = 94,049$ ГГц. На спектрах треугольниками показаны положения линий ДЭЯР, рассчитанные в среде «Matlab» с применением пакета «EasySpin».

Для определения величин квадрупольного взаимодействия eQV_{zz}/h и сверхтонкого взаимодействия были проведены численные расчеты положений линий ДЭЯР в среде «Matlab» с использованием пакета «EasySpin». Были найдены значения параметров спинового гамильтониана, обеспечивающие наилучшее соответствие между экспериментальными данными и результатами моделирования:

$$\begin{aligned} (eQV_{ZZ}/h) &= 6,889(2) \text{ МГц}, g_{\perp} = 2,0082(1), g_{\parallel} = 2,0084(1), \\ A_{\perp} &= -224,093(8) \text{ МГц}, A_{\parallel} = -224,782(8) \text{ МГц}. \end{aligned} \quad (5)$$

Определим величину градиента электрического поля V_{ZZ} на ядрах ^{55}Mn . Ядерный электрический квадрупольный момент изотопа ^{55}Mn составляет $Q(^{55}\text{Mn}) = 33 \pm 1 \text{ фм}^2$ [14]. Тогда из выражения (5) следует, что

$$V_{ZZ}(^{55}\text{Mn}) = 8,6(3) \cdot 10^{20} \text{ В/м}^2. \quad (6)$$

Полученное из эксперимента значение градиента электрического поля (V_{ZZ}^{exp}) для ионов с заполненными или полузаполненными электронными оболочками приближенно выражается через градиент V_{ZZ}^{lat} , создаваемый ионами кристаллической решетки, как [15]:

$$V_{ZZ}^{\text{exp}} = (1 - \gamma_{\infty})V_{ZZ}^{\text{lat}}, \quad (7)$$

где γ_{∞} – фактор антиэкранирования Штернхаймера, учитывающий искажение градиента электрического поля на ядре электронами данного иона. Для иона Mn^{2+} [16] рассчитанное значение γ_{∞} составляет: $\gamma_{\infty}(\text{Mn}^{2+}) = -11,4$. Тогда из выражения (7) получаем величину градиента электрического поля, создаваемого на ядрах марганца ионами решетки:

$$V_{ZZ}^{\text{lat}}(^{55}\text{Mn}) \approx 0,7 \cdot 10^{20} \text{ В/м}^2. \quad (8)$$

Данное значение несколько превышает градиент электрического поля на ядрах ^{67}Zn в решетке ZnO , вычисленный для $V_{ZZ}(^{67}\text{Zn}) = 6,59 \cdot 10^{20} \text{ В/м}^2$ [17] и $\gamma_{\infty} = -12,3$ [18].

$$V_{ZZ}^{\text{lat}}(^{67}\text{Zn}) \approx 0,5 \cdot 10^{20} \text{ В/м}^2. \quad (9)$$

На рисунке 6 показаны переходы ДЭЯР, записанные на линии ЭПР $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2, m_I = 1/2$ при трех различных ориентациях магнитного поля в базальной плоскости ($B \perp c$). Нижний спектр на рисунке 6 соответствует произвольной ориентации поля в плоскости (0001). Средний и верхний спектры были записаны после поворота поля, соответственно, на 30° и 60° вокруг оси c .

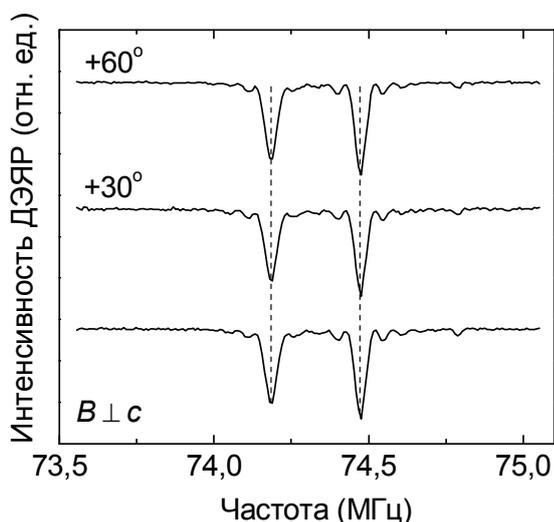


Рисунок 6. Спектры ДЭЯР ядра ^{55}Mn , записанные при трех ориентациях магнитного поля в базальной плоскости ($B \perp c$).

Линии ДЭЯР не смещаются при повороте магнитного поля вокруг оси c , что свидетельствует об аксиальной симметрии тензора градиента электрического поля, а также тензора сверхтонкого взаимодействия.

Пятая глава посвящена изучению парамагнитных центров Fe^{3+} с зарядовой компенсацией. При исследовании монокристаллов ZnO:Fe методом ЭПР в спектрах, как правило, наблюдаются два типа сигналов: пять

линий тонкой структуры тригонального центра $\text{Fe}_{\text{Zn}}^{3+}$ ($3d^3$, ${}^6S_{5/2}$), а также три квинтета (при $B \parallel c$) меньшей интенсивности, принадлежащие трем типам центров Fe^{3+} с зарядовой компенсацией (см. рисунок 7). Данные парамагнитные

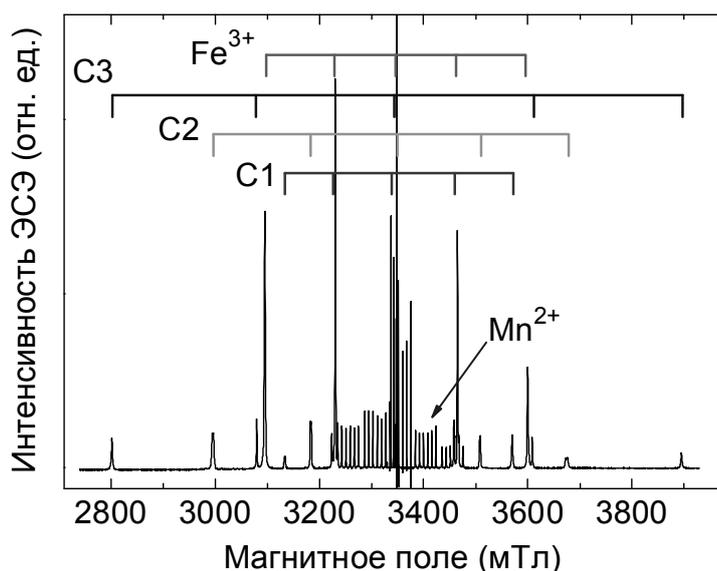


Рисунок 7. Спектр ЭПР монокристалла ZnO , выращенного гидротермальным методом. $B \parallel c$, $T = 20 \text{ K}$, $f \sim 93,9 \text{ ГГц}$.

центры ($S = 5/2$) обозначены как C1, C2 и C3 – в порядке возрастания величины тонкого расщепления. Несмотря на то, что данные сигналы впервые были описаны еще в 1960х годах, выводы о механизме зарядовой компенсации центров Fe^{3+} в ZnO противоречивы. В одной из первых работ [19] центры интерпретируются как комплексы $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$, в которых

оба примесных иона занимают соседние катионные позиции. Однако авторы последующих исследований [20] приходят к выводу, что данные комплексы образованы ионом Fe^{3+} и вакансией на соседней позиции цинка, либо кислорода

(Fe-V_{Zn}, Fe-V_O). Чтобы определить, какая из предложенных в литературе моделей зарядовой компенсации справедлива, на электронных переходах всех трех центров были записаны спектры ДЭЯР. Результаты измерений ДЭЯР приведены на рисунке 8.

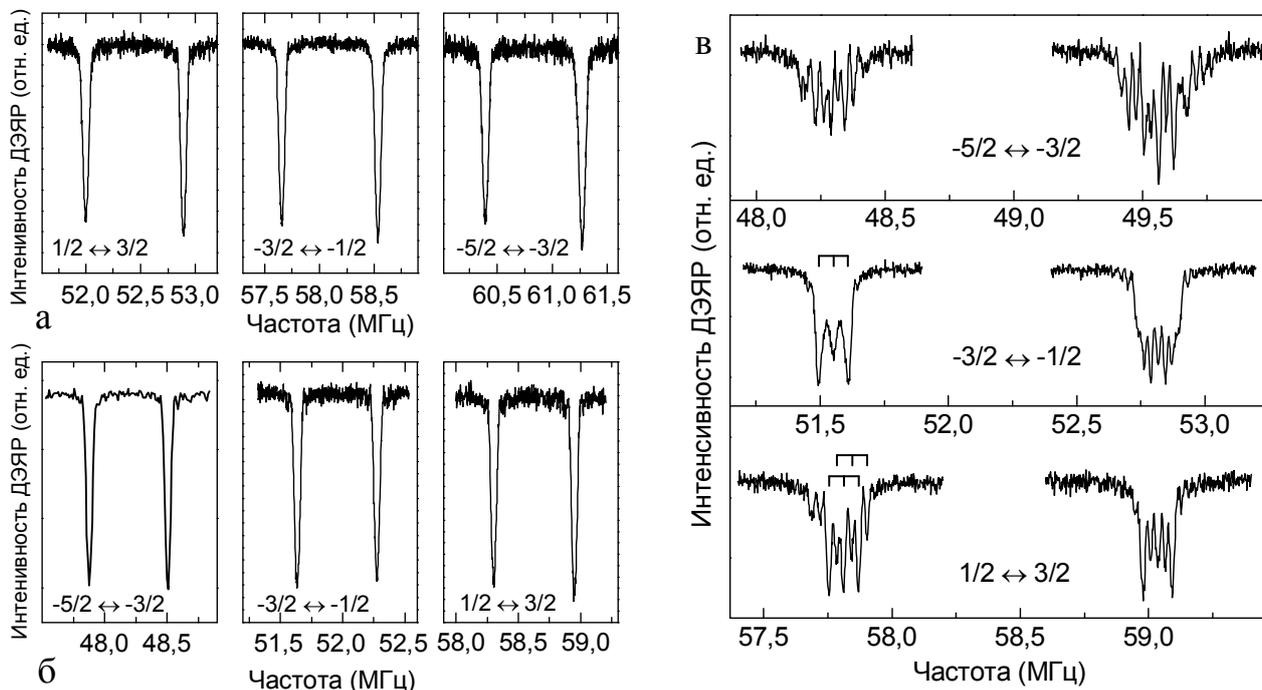


Рисунок 8. Спектры ДЭЯР ядер ${}^7\text{Li}$, зарегистрированные для $B \parallel c$ на трех линиях ЭПР тонкой структуры комплексов (а) С1, (б) С2, (в) С3. Соответствующие электронные переходы $M_S \leftrightarrow M_S'$ с $\Delta M_S = \pm 1$ указаны на спектрах. $T = 20 \text{ К}$, $f \sim 94 \text{ ГГц}$.

Спектры ДЭЯР, зарегистрированные на электронных переходах $M_S = -5/2 \leftrightarrow M_S = -3/2$, $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ и $1/2 \leftrightarrow 3/2$ комплексов С1 и С2 состоят из двух сигналов с фиксированными расщеплениями. Для С3 наблюдается также квадрупольное расщепление линий ДЭЯР. Параметры комплексов, вычисленные из данных ДЭЯР, приведены в таблице 1. Значения ядерных гироманнитных отношений, вычисленные из положений линий ДЭЯР, соответствуют ${}^7\text{Li}$: $\gamma({}^7\text{Li}) = 1,0396 \cdot 10^8 \text{ рад/с} \cdot \text{Тл}$. Таким образом, все три исследуемых центра Fe^{3+} с зарядовой компенсацией являются различными конфигурациями комплекса Fe-Li.

Таблица 1. Ядерные гироманнитные отношения и постоянные сверхтонкого взаимодействия, определенные из спектров ДЭЯР ($B \parallel c$), записанных на электронных переходах тонкой структуры трех комплексов. Для комплекса С3 на четырех переходах было также измерено квадрупольное расщепление.

Переход ЭПР ($\Delta M_S = \pm 1$)	$\gamma(C1),$ 10^8 рад/(с·Тл)	A_{zz} (C1), МГц	$\gamma(C2),$ 10^8 рад/(с·Тл)	A_{zz} (C2), МГц	$\gamma(C3),$ 10^8 рад/(с·Тл)	A_{zz} (C3), МГц	$2F$ (C3), кГц
$-5/2 \leftrightarrow -3/2$	1,040(1)	0,88(5)	1,039(1)	-0,63(5)	1,040(1)	1,27(5)	57(5)
$-3/2 \leftrightarrow -1/2$	1,040(1)	0,88(5)	1,039(1)	-0,64(5)	1,039(1)	1,27(5)	55(5)
$-1/2 \leftrightarrow 1/2$	1,041(1)	0,85(5)	1,040(1)	-0,65(5)	–	–	–
$1/2 \leftrightarrow 3/2$	1,040(1)	0,89(5)	1,039(1)	-0,65(5)	1,039(1)	1,23(5)	58(5)
$3/2 \leftrightarrow 5/2$	1,041(1)	0,91(5)	1,040(1)	-0,65(5)	1,040(1)	1,25(5)	60(5)

Рассмотрим наибольшее квадрупольное расщепление для комплекса С3 при $B \parallel c$, составляющее 58 кГц. Для простоты положим, что

$$2F = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)\hbar} = 58 \text{ кГц.} \quad (10)$$

Величина квадрупольного взаимодействия: $eQV_{zz}/\hbar = 116 \text{ кГц}$. Ядерный квадрупольный момент ${}^7\text{Li}$ [14]: $Q({}^7\text{Li}) = 4,06 \cdot 10^{-30} \text{ м}^2$. Отсюда мы можем оценить градиент электрического поля на ядах ${}^7\text{Li}$ в составе комплексов С3:

$$V_{zz}({}^7\text{Li}) \approx 1,2 \cdot 10^{20} \text{ В/м}^2. \quad (11)$$

На ядрах лития, входящих в состав комплексов С1 и С2, градиент электрического поля еще ниже, чем в случае С3, поскольку квадрупольное расщепление в спектрах ДЭЯР данных комплексов не разрешается.

В заключении работы резюмируются основные результаты:

1. При исследовании неизвестных мелких доноров в номинально нелегированных образцах ZnO методом высокочастотного ЭПР/ДЭЯР были обнаружены ядра ${}^{27}\text{Al}$, что позволило идентифицировать алюминий как источник мелких доноров в монокристаллах ZnO. Выполнено компьютерное

моделирование спектров ДЭЯР ядер ^{27}Al в пакете «EasySpin». Определены компоненты g -тензора (g_{\parallel} и g_{\perp}), а также постоянная изотропного сверхтонкого взаимодействия A . Обнаружено отличие величины СТВ мелкого донора Al в монокристаллах по сравнению с нанокристаллами ZnO. Из квадрупольного расщепления в спектрах ДЭЯР вычислена величина градиента электрического поля на ядре ^{27}Al . Показано, что характер взаимодействия электрона мелкого донора с окружающими ядрами ^{67}Zn согласуется с существенной пространственной делокализацией электронной волновой функции.

2. Проведены исследования иона Mn^{2+} в ZnO методом двойного электрон-ядерного резонанса. Измерения проводились на трех различных образцах ZnO при $B \parallel c$ и $B \perp c$. Определены параметры спинового гамильтониана (величина СТВ, квадрупольного взаимодействия и значения g -тензора), обеспечивающие оптимальное соответствие между экспериментальными положениями линий ДЭЯР и результатами расчетов. Определен градиент электрического поля на ядре ^{55}Mn . Измерения при различных ориентациях магнитного поля в плоскости (0001) демонстрируют аксиальную симметрию тензора СТВ и тензора градиента электрического поля на ядре ^{55}Mn .

3. Впервые наблюдались спектры двойного электрон-ядерного резонанса трех типов центров Fe^{3+} с зарядовой компенсацией в ZnO. Исследования проводились при двух ориентациях магнитного поля относительно оси c кристалла. В спектрах ДЭЯР трех типов центров обнаружены ядерные переходы ^7Li , что доказывает формирование комплексов $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$. Из данных ДЭЯР впервые определены величины постоянных СТВ и оценены значения градиентов электрического поля на ядрах ^7Li для трех конфигураций комплекса. Полученные результаты могут быть использованы при построении теоретических моделей примесных центров с зарядовой компенсацией.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях в рецензируемых научных журналах:

A1. Effect of quantum confinement and influence of extra charge on the electric field gradient in ZnO / Yu.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, A.P. Bundakova, P.G. Baranov // JETP Letters. – 2012, – Vol. 95. – №9. – P. 471–475.

A2. Calculation of ZnO nanoparticle size distribution based on EPR line shape analysis / Y.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, N.I. Silkin // Magn. reson. solids. – 2010. – Vol. 12. – №1. – P. 12–16.

A3. Identification of shallow Al donors in ZnO / F. Herklotz, E.V. Lavrov, J. Weber, G.V. Mamin, Y.S. Kutin, M.A. Volodin, S.B. Orlinskii // Phys. Status Solidi B. – 2011. – Vol. 248. – №6. – P. 1532–1537.

A4. Lavrov, E.V. Effect of uniaxial stress on substitutional Ni in ZnO / E.V. Lavrov, F. Herklotz, Yu.S. Kutin // Solid State Commun. – 2013. – Vol. 159. – P. 36–40.

A5. Kutin, Yu.S. Identification of $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$ complexes in ZnO by means of high-frequency EPR/ENDOR spectroscopy / Yu.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii // J. Magn. Reson. – 2013. – Vol. 237 – P. 110–114.

Тезисы докладов и труды научных конференций:

A6. EPR spectroscopy of X- and W-band / Y.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, N.I. Silkin // Euromar 2008: Magnetic Resonance for the Future: abstract book (Saint Petersburg, July 6-11, 2008). – Saint Petersburg, 2008. – P. 151.

A7. Исследование биологических и наноструктурированных веществ методами высокочастотного ЭПР/ДЭЯР / Ю.С. Кутьин, Г.В. Мамин, С.Б. Орлинский, Н.И. Силкин // VIII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века»: тезисы докладов (Казань, 28-29 октября, 2008 г.). – Казань, 2008. – С. 51.

A8. Calculation of ZnO nanoparticles size distribution based on EPR line shape analysis / Y.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, N.I. Silkin, J. Schmidt,

P.G. Baranov, Celso de Mello Donega, A. Meijerink // XII International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications”: lecture notes, proceedings (Kazan, October 5-9, 2009). – Kazan, 2009. – P. 203-206.

A9. Identification of shallow Al donors in ZnO monocrystals by means of High-Frequency EPR and ENDOR spectroscopy / Y.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, N.I. Silkin, F. Herklotz, E.V. Lavrov, J. Weber // XIII International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications”: lecture notes, proceedings (Kazan, October 4-8, 2010). – Kazan, 2010. – P. 151-153.

A10. Study of electric field gradients in ZnO by means of high-frequency EPR/ENDOR spectroscopy / Yu.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, A.P. Bundakova, P.G. Baranov // XV International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications”: lecture notes, proceedings (Kazan, October 22-26, 2012). – Kazan, 2012. – P. 180-183.

A11. Kutin, Yu.S. High-frequency EPR/ENDOR study of charge-compensated Fe^{3+} centers in ZnO single crystals / Yu.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii // XVI International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications”: lecture notes, proceedings (Kazan, October 21-25, 2013). – Kazan, 2013. – P. 100-101.

A12. Kutin, Yu.S. EPR and ENDOR study of charge-compensated Fe^{3+} centers in ZnO / Yu.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii // XV International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions: book of abstracts (Kazan, September 16-20, 2013). – Kazan, 2013. – P. 207.

A13. Kutin, Yu.S. Identification of impurities in a semiconductor material by means of high-frequency EPR/ENDOR spectroscopy / Yu.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii // International Conference “Magnetic Resonance: Fundamental Research and Pioneering Applications”: book of abstracts (Kazan, June 23-27, 2014). – Kazan, 2014. – P. 121.

A14. Kutin, Yu.S. W-band ENDOR study of V^{2+} and Mn^{2+} in ZnO / Yu.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii // XVII International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications”: lecture notes, proceedings (Kazan, June 22-27, 2014). – Kazan, 2014. – P. 131-134.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 65 years of ZnO research – old and very recent results / C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, et al. // *Phys. Status Solidi B*. – 2010. – Vol. 247. – №6. – P. 1424-1447.
2. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO / B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, et al. // *Phys. Status Solidi B*. – 2004. – Vol. 241. – №2. – P. 231-260.
3. Janotti, A. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor / A. Janotti, C.G. Van de Walle // *Rep. Prog. Phys.* – 2009. – Vol. 72. – №12. – P. 26501.
4. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors / T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, et al. // *Science*. – 2000. – Vol. 287. – №5455. – P. 1019-1022.
5. Morkoç, H. Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology / H. Morkoç, Ü. Özgür. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009. – 488 p.
6. Gyu-Chul, Y. ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications / Y. Gyu-Chul, W. Chunrui, P. Won Il // *Semiconductor Science and Technology*. – 2005. – Vol. 20. – №4. – P. S22.
7. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures / ed. by C. Jagadish, S. Pearton. – Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006. – 589 p.
8. Zinc Oxide. From Fundamental Properties Towards Novel Applications / C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, et al.; ed. by R. Hull, C. Jagadish, R.M. Osgood, Jr, et al. – Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2010. – 359 p.
9. Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide / D.M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 88. – №4. – P. 045504.

10. Identification of shallow Al donors in Al-doped ZnO nanocrystals: EPR and ENDOR spectroscopy / S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, et al. // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – №11. – P. 115334.
11. Möbius, K. High-Field EPR Spectroscopy on Proteins and their Model Systems. Characterization of Transient Paramagnetic States / K. Möbius, A. Savitsky, – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009. – 375 p.
12. Schweiger, A. Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance / A. Schweiger, G. Jeschke, – Oxford Oxford University Press, 2001. – 578 p.
13. Stoll, S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger // *J. Magn. Reson.* – 2006. – Vol. 178. – №1. – P. 42-55.
14. Stone, N.J. Table of nuclear magnetic dipole and electric quadrupole moments / N.J. Stone // *At. Data. Nucl. Data Tables.* – 2005. – Vol. 90. – №1. – P. 75-176.
15. Ватсон, Р. Хартри-фоковская теория электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий в атомах и магнитных соединениях / Р. Ватсон, А. Фримен // *Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. Избранные лекции и обзоры / пер. с англ. под ред. Т.А.Турова.* – Москва:Мир,1970. –Гл. 2 –С. 61-102.
16. Sternheimer, R.M. Quadrupole Antishielding Factors of Ions / R.M. Sternheimer // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol. 130. – №4. – P. 1423-1425.
17. A magnetic double-resonance investigation of the quadrupole interaction in ZnO single crystals / D. Reiser, J. Blömker, G. Denninger, J. Schneider // *Solid State Commun.* – 1997. – Vol. 102. – №5. – P. 359-363.
18. Feiock, F.D. Atomic Susceptibilities and Shielding Factors / F.D. Feiock, W.R. Johnson // *Phys. Rev.* – 1969. – Vol. 187. – №1. – P. 39-50.
19. Paramagnetic Resonance of Fe-Cu, Fe-Ag, and Fe-Li Associates in II-VI Compounds / W.C. Holton, M. de Wit, T.L. Estle, et al. // *Phys. Rev.* – 1968. – Vol. 169. – №2. – P. 359-372.
20. Azamat, D.V. The structure of charge-compensated Fe³⁺ ions in ZnO / D.V. Azamat, M. Fanciulli // *Physica B.* – 2007. – Vol. 401–402. – №0. – P. 382-385.