

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

---

На правах рукописи

КУТЬИН Юрий Сергеевич

**Природа и структура ряда примесных центров в ZnO по данным  
высокочастотной спектроскопии ЭПР/ДЭЯР**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
к.ф.-м.н., доцент  
Орлинский С. Б.

Казань – 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. СВОЙСТВА И НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ZnO .....	12
1.1 Кристаллическая структура ZnO.....	12
1.2 Некоторые приложения ZnO .....	16
1.3 Акцепторные примеси в ZnO .....	19
1.3.1 Асимметрия легирования ZnO .....	19
1.3.2 Азот в ZnO.....	20
1.3.3 Легирование ZnO элементами I группы .....	20
1.3.4 Акцепторные комплексы и со-допирование .....	21
1.4 Исследование проводимости <i>n</i> -типа в ZnO .....	22
1.4.1 Собственные дефекты .....	22
1.4.2 Мелкие доноры в ZnO .....	23
1.5 Металлы переходной группы в ZnO .....	28
ГЛАВА 2. ИМПУЛЬСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР/ДЭЯР. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА .....	31
2.1 Спиновый гамильтониан .....	31
2.2 Импульсный ЭПР.....	34
2.3 Двойной электрон-ядерный резонанс. Последовательность Мимса.....	36
2.4 Преимущества высокочастотного ЭПР/ДЭЯР .....	41
2.5 Спектрометр ЭПР Eleksys 680.....	45
ГЛАВА 3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕЛКОГО ДОНОРА Al В ZnO МЕТОДОМ ДЭЯР.....	46
3.1 Исследование мелких доноров в ZnO методом ЭПР .....	46
3.1.1 Идентификация мелких доноров In и Ga методом ЭПР .....	46
3.1.2 Ограничение метода ЭПР в случае Al в ZnO .....	48
3.2 Исследуемые образцы и методика эксперимента .....	49
3.3 Ориентационная зависимость спектра ЭПР мелкого донора Al .....	49

3.4 Ядерные переходы $^{27}\text{Al}$ в спектрах ДЭЯР мелкого донора. Схема энергетических уровней .....	54
3.5 Моделирование спектров ДЭЯР ядер $^{27}\text{Al}$ .....	59
3.6 Делокализация электрона мелкого донора в спектрах ДЭЯР $^{67}\text{Zn}$ .....	62
3.7 Расчет градиента электрического поля на ядре $^{27}\text{Al}$ .....	64
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНА $\text{Mn}^{2+}$ В $\text{ZnO}$ МЕТОДОМ ЭПР/ДЭЯР .....	67
4.1 Mn в оксиде цинка .....	67
4.2 Исследуемые образцы.....	68
4.3 Спектр ЭПР иона $\text{Mn}^{2+}$ в $\text{ZnO}$ .....	69
4.4. Сигналы ДЭЯР ядер $^{55}\text{Mn}$ . Схема энергетических уровней системы $S = 5/2$ , $I = 5/2$ .....	72
4.5. Учет поправок второго порядка .....	83
4.6. Спектры ДЭЯР ядра $^{55}\text{Mn}$ при $B \perp c$ .....	86
4.7. Расчет градиента электрического поля на ядрах $^{55}\text{Mn}$ .....	89
ГЛАВА 5. ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСА $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$ В $\text{ZnO}$ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ДЭЯР .....	92
5.1 Модели зарядовой компенсации центров $\text{Fe}^{3+}$ в $\text{ZnO}$ .....	92
5.2 Исследуемый образец и методика эксперимента.....	95
5.3 Исследование образца $\text{ZnO}$ методом ЭПР в W-диапазоне .....	96
5.4 Спектры ДЭЯР центров $\text{Fe}^{3+}$ с зарядовой компенсацией .....	98
5.5 Схема энергетических уровней и расчет спектров ДЭЯР для системы $S = 5/2$ , $I = 3/2$ .....	102
5.6 Результаты вычислений параметров спинового гамильтониана из спектров ДЭЯР при $B \parallel c$ .....	106
5.7 Спектры ЭПР/ДЭЯР комплексов $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$ в перпендикулярной ориентации магнитного поля относительно оси $c$ .....	108
5.8 Оценка величины градиента электрического поля на ядрах $^7\text{Li}$ . .....	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	114
ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ .....	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118

## ВВЕДЕНИЕ

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. Низкая стоимость и токсичность, высокая распространенность составляющих элементов, возможность выращивания высококачественных монокристаллов, широкая запрещенная зона и прочие свойства делают ZnO перспективным материалом для использования в солнечных батареях, жидкокристаллических дисплеях, светоизлучающих диодах и других устройствах [1]. Данная диссертационная работа посвящена исследованию практически важных типов примесей в ZnO методами высокочастотного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР) на частоте 94 ГГц.

Актуальность темы исследования

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. [2].

Соответствие ширины запрещенной зоны ZnO энергии излучения в диапазоне ближнего ультрафиолета, большая энергия связи свободных экситонов (около 60 мэВ) [3], а также возможность контроля ширины запрещенной зоны путем легирования материала атомами Cd и Mg [4] позволяют рассматривать ZnO как перспективный материал для создания светоизлучающих устройств. Данная область применения, однако, остается недоступной для ZnO из-за трудностей в получении материала *p*-типа [1]. 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 [5]. Экспериментальное подтверждение ферромагнетизма при комнатной температуре в ZnO, легированном Mn, Fe и другими переходными металлами, делает данный материал перспективным для приложений в спинтронике [6].

Также была показана возможность создания на основе ZnO таких устройств, как фотодетекторы для ультрафиолетового диапазона, полевые транзисторы, диоды Шоттки, светодиоды, газовые сенсоры и пр. [2,7,8]. В настоящее время оксид цинка активно исследуется научными группами по всему миру. Ежегодно публикуется несколько тысяч научных работ, посвященных методикам роста, легированию и практическим приложениям ZnO, синтезированного в виде монокристаллов, тонких пленок и наноструктур различных типов [1,6].

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 [9]. 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) [3,4].

Мелкий донор In в ZnO был идентифицирован по сверхтонкой структуре в спектрах ЭПР, состоящей из 10 линий, т.к. изотопы  $^{113}\text{In}$  (естественная распространенность 4,3%) и  $^{115}\text{In}$  (естественная распространенность 95,7%) имеют ядерный спин  $I = 9/2$  [10,11]. В случае мелкого донора Ga в ZnO величина сверхтонкого взаимодействия (СТВ) значительно меньше, чем для In, и сверхтонкая структура в спектрах ЭПР от изотопов  $^{69}\text{Ga}$  ( $I = 3/2$ , естественная распространенность 60,1%) и  $^{71}\text{Ga}$  ( $I = 3/2$ , естественная распространенность 39,9%) разрешается не полностью.

Поскольку изотоп  $^{27}\text{Al}$  (естественная распространенность 100%) имеет ядерный спин  $I = 5/2$ , и электронный спин мелкого донора составляет  $S = 1/2$ , спектр ЭПР Al в ZnO должен состоять из шести линий сверхтонкой структуры. На

практике, однако, идентификация мелкого донора Al в оксиде цинка методом традиционного ЭПР осуществлена не была, предположительно, ввиду малой величины постоянной СТВ для данного центра. Метод ДЭЯР позволяет преодолеть данное ограничение ЭПР. Ранее спектроскопия ДЭЯР была успешно использована, например, при идентификации мелкого донора H<sub>o</sub> (водород, связанный с вакансией кислорода) в монокристалле ZnO [12]. Также при помощи методики ДЭЯР было продемонстрировано, что Al образует мелкий донор в нанокристаллах ZnO:Al (радиусом около 2,8 нм) [13]. Непосредственная идентификация мелкого донора Al в номинально нелегированных монокристаллах ZnO позволит лучше понять природу проводимости материала, а сравнение с результатами для нанокристаллов также даст возможность исследовать влияние наноразмерных эффектов на свойства данного центра.

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 [14]. 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 [15,16]. Elexsys E780, первый коммерческий спектрометр, работающий на частоте около 263 ГГц, был выпущен компанией «Bruker» в 2010 г. 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.) [17]. 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 [14].

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 изотропного сверхтонкого взаимодействия и величина квадрупольного взаимодействия.

2. Исследование методом ДЭЯР примесных ионов  $Mn^{2+}$  в ряде образцов ZnO. Определение значения и симметрии градиента электрического поля на ядрах  $^{55}Mn$  по величине квадрупольного расщепления в спектрах ДЭЯР при различных ориентациях внешнего магнитного поля относительно оси *c* кристаллов ZnO.

3. Исследование трех типов центров  $Fe^{3+}$  с зарядовой компенсацией в ZnO методом спектроскопии ДЭЯР. Идентификация химической 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. В спектрах ДЭЯР данного центра также обнаружены переходы ядер  $^{67}Zn$ , отвечающие взаимодействию электрона с большим числом ядер решетки, что согласуется с существенной пространственной делокализацией электрона мелкого донора.

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  $^{27}\text{Al}$ .

4. По результатам компьютерного моделирования спектров ДЭЯР ядер  $^{55}\text{Mn}$ , зарегистрированных на линиях ЭПР перехода  $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$  иона  $\text{Mn}^{2+}$ , с высокой точностью определены величины сверхтонкого взаимодействия ( $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$ ) и квадрупольного взаимодействия. Показано, что градиент электрического поля на ядрах  $^{55}\text{Mn}$  имеет аксиальную симметрию.

5. Впервые обнаружены переходы ДЭЯР ядер  $^7\text{Li}$  в спектрах ДЭЯР, зарегистрированных на линиях ЭПР тонкой структуры трех типов центров  $\text{Fe}^{3+}$  с зарядовой компенсацией, что доказывает формирование в оксиде цинка комплексов Fe-Li. По данным ДЭЯР определены величины постоянных СТВ для  $^7\text{Li}$  и оценены значения градиентов электрического поля на данных ядрах для трех конфигураций комплексов Fe-Li.

#### Научная и практическая значимость

Получена новая информация о свойствах алюминия в монокристаллах оксида цинка. 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 в приложениях оптоэлектроники и фотовольтаики. Интересным также представляется 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  $\text{Mn}^{2+}$  и центров  $\text{Fe}^{3+}$  с зарядовой компенсацией методом ДЭЯР дают более полную информацию о структуре соответствующих дефектов. Для роста монокристаллов ZnO широко применяется гидротермальный метод, позволяющий получать кристаллы больших размеров. Однако в процессе роста в ZnO 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 [18-21], что также делает важной информацию об образовании комплексов. Определенные из спектров ДЭЯР величины СТВ для  ${}^7\text{Li}$  могут быть использованы для построения подробных теоретических моделей трех типов комплексов Fe-Li в ZnO.

#### Основные результаты, выносимые на защиту

1. В монокристаллах оксида цинка алюминий образует мелкий донор. По данным спектроскопии ДЭЯР сверхтонкое взаимодействие для ядер  ${}^{27}\text{Al}$  с высокой точностью изотропно и составляет приблизительно 2,010(7) МГц. Величина квадрупольного взаимодействия для ядер  ${}^{27}\text{Al}$  составляет 1,076(7) МГц. Электрон образованного алюминием парамагнитного центра взаимодействует со множеством окружающих ядер  ${}^{67}\text{Zn}$  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  ${}^{55}\text{Mn}$ , зарегистрированных на линиях ЭПР перехода  $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$ . Градиент электрического поля на ядрах  ${}^{55}\text{Mn}$  имеет аксиальную симметрию.

3. В спектрах ДЭЯР, впервые зарегистрированных на линиях ЭПР тонкой структуры трех типов центров  $\text{Fe}^{3+}$  с зарядовой компенсацией, обнаружены переходы, отвечающие ядрам  ${}^7\text{Li}$ . Определены величины постоянных СТВ для  ${}^7\text{Li}$  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].

Личный вклад автора. Активное участие в постановке задач и планировании экспериментов, формулировке выводов и написании статей. Непосредственно автором проведены подготовка образцов, основная часть измерений методами ЭПР/ДЭЯР, анализ экспериментальных данных, а также написаны компьютерные программы для проведения численных расчетов и моделирования спектров ЭПР/ДЭЯР исследуемых примесных центров.

Структура диссертации. 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.

В первой главе обсуждаются свойства оксида цинка, области его применения, а также потенциальные приложения и некоторые современные направления исследований, такие как поиск подходящих акцепторных примесей. Во второй главе излагаются основы импульсных методик ЭПР и ДЭЯР. Обсуждаются преимущества спектроскопии ЭПР/ДЭЯР на высоких частотах, и приводится краткое описание спектрометра Elexsys 680 производства компании «Bruker», на котором производились измерения. Третья глава диссертации посвящена идентификации и исследованию мелкого донора Al в монокристаллах оксида цинка. Определяются параметры спинового гамильтониана данного центра, и приводится сравнение экспериментальных спектров ДЭЯР с результатами моделирования. В четвертой главе приведены результаты исследования примесного иона  $Mn^{2+}$  в монокристаллах оксида цинка методом ДЭЯР. Определены величина и симметрия градиента электрического поля на ядрах  $^{55}Mn$ . Пятая глава посвящена изучению парамагнитных центров  $Fe^{3+}$  с зарядовой компенсацией. На основе результатов ДЭЯР доказывается формирование в ZnO комплексов Fe-Li.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С.А. Альтшулера при кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики Казанского федерального университета. Исследования были частично поддержаны грантом программы Erasmus Mundus MULTIC action 2, а также грантами РНП №6183 и РФФИ №09-02-97017 р\_поволжье\_a.

## ГЛАВА 1

## СВОЙСТВА И НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ZnO

## 1.1 Кристаллическая структура ZnO

Оксид цинка – прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ при комнатной температуре, принадлежащий к группе полупроводниковых материалов II-VI [2]. ZnO, как правило, имеет гексагональную кристаллическую структуру вюрцита (точечная группа симметрии  $6mm$ , или  $C_{6v}$ ; пространственная группа  $R\bar{6}_3mc$ , или  $C_{6v}^4$ ). Однако возможны также структуры цинковой обманки (сфалерита) и каменной соли [7,22]. Структура цинковой обманки может быть получена при росте ZnO на кубической подложке, а фазовый переход из структуры вюрцита в структуру каменной соли возможен только при достаточно высоких давлениях (около 10 ГПа). В обычных условиях термодинамически стабильной фазой является структура вюрцита (показана на рисунке 1.1).

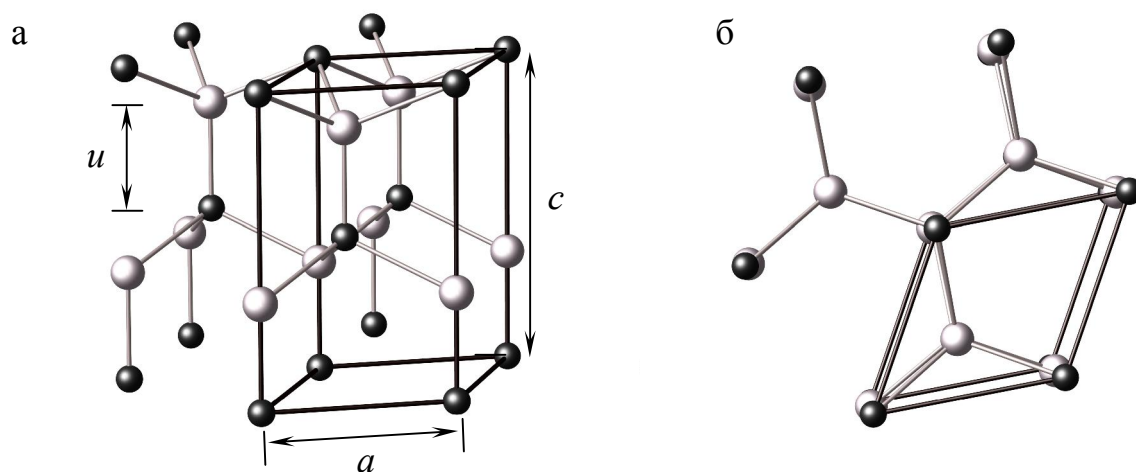


Рисунок 1.1. Кристаллическая структура ZnO (вюрцит). Проекция (а) в направлении, перпендикулярном оси  $c$  и (б) вдоль оси  $c$ . Ионы цинка и кислорода обозначены, соответственно, черными и серыми сферами.

В отличие от ZnO, многие другие полупроводниковые материалы группы II-VI (CdTe, ZnTe, и пр.) имеют преимущественно кубическую кристаллическую структуру сфалерита [23]. Также кубическую решетку имеет большинство соединений группы III-V [1]. В случае ZnO, химическая связь имеет высокую полярность из-за существенной разницы в электроотрицательности между кислородом и цинком: 3,44 и 1,65 по шкале Полинга, соответственно [6]. Как следствие, для оксида цинка структура вюрцита оказывается более предпочтительной, что подтверждается теоретическими расчетами [22].

В кристаллической решетке ZnO слои ионов цинка чередуются вдоль направления оси  $c$  со слоями ионов кислорода. Как видно на рисунке 1.1, каждый ион  $Zn^{2+}$  окружен четырьмя ионами  $O^{2-}$ , расположенными в вершинах тетраэдра (аналогично, каждая анионная позиция находится в тетраэдрическом окружении из четырех катионных позиций). Однако окружающие четыре иона кислорода неэквивалентны. Длина связи Zn – O вдоль оси  $c$  ( $d_{акс}$ ) несколько короче, чем до трех остальных ионов кислорода, лежащих в одной (базальной) плоскости ( $d_{неакс}$ ). Отношение их разности к длине  $d_{неакс}$  составляет [24]:

$$\frac{d_{акс} - d_{неакс}}{d_{неакс}} = -0,0154. \quad (1.1)$$

Отличие длины связи вдоль оси  $c$  от длины трех других ведет к тому, что симметрия окружения цинка понижается с тетраэдрической ( $T_d$ ) до тригональной ( $C_{3v}$ ) [24-26]. Отметим, что для ZnO это отклонение выше, чем, например, для ZnS или CdS [24].

Параметры элементарной ячейки гексагональной кристаллической решетки в случае ZnO составляют [6]:

$$a \approx 3,25 \text{ \AA}, \quad c \approx 5,21 \text{ \AA}. \quad (1.2)$$

В идеальной структуре вюрцита параметры элементарной ячейки связаны соотношением:

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}}a \approx 1,633a. \quad (1.3)$$

Структура вюрцита состоит из двух гексагональных плотноупакованных подрешеток, каждая из которых соответствует одному из двух типов атомов (см. рисунок 1.1) [22]. Подрешетки смещены друг относительно друга вдоль оси  $c$  на величину  $u$ . Таким образом, параметр  $u$  равен длине связи между анионом и катионом вдоль оси  $c$  и в идеальной структуре вюрцита составляет (в единицах  $c$ ):

$$u = \frac{3}{8} = 0,375. \quad (1.4)$$

Параметры реальных кристаллических решеток отклоняются от идеальных значений. Экспериментально определенные величины  $u$  и  $c/a$  для ZnO лежат в пределах  $0,3817 - 0,3819$  и  $1,6020 - 1,6035$ , соответственно [22].

Направления и плоскости в гексагональной структуре для удобства принято обозначать четырьмя индексами (обозначения Миллера-Бравэ) вместо традиционных трех [27]. Для этого дополнительно вводится третья ось  $a_3$ , лежащая в одной плоскости с  $a_1$  и  $a_2$  (см. рисунок 1.2). Таким образом, в обозначениях плоскостей ( $hkil$ ) третий индекс является избыточным и выражается как сумма первых двух с обратным знаком:

$$i = -(h + k). \quad (1.5)$$

Преимущество данных обозначений заключается в том, что похожим плоскостям будут соответствовать похожие индексы [27]. К примеру, симметрия между боковыми плоскостями гексагональной призмы будет отражена в их обозначениях:  $(01\bar{1}0)$ ,  $(0\bar{1}10)$ ,  $(1\bar{1}00)$ , и т.д. На рисунке 1.2 показана гексагональная структура ZnO с указанием индексов трех плоскостей.

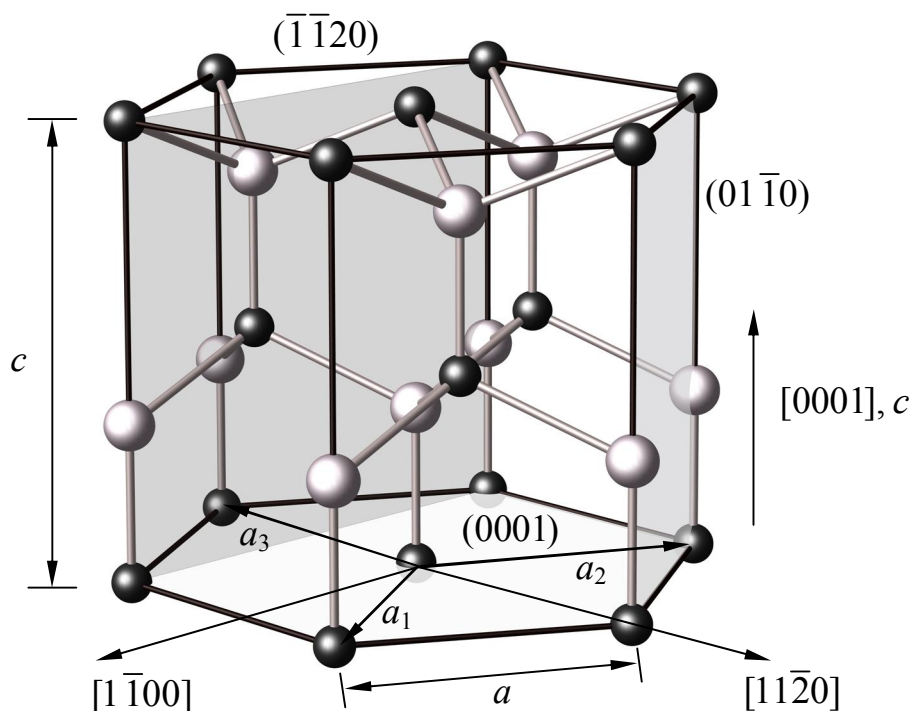


Рисунок 1.2. Индексы Миллера-Бравэ для нескольких направлений и плоскостей в гексагональной структуре  $\text{ZnO}$ .  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  обозначены, соответственно, черными и серыми сферами. Отмечены три оси в базальной плоскости:  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$ . Четвертая ось,  $z$ , направлена перпендикулярно к базальной плоскости вдоль оси  $c$ .

Для направлений в гексагональной системе также могут использоваться обозначения как с тремя, так и с четырьмя индексами ( $[u'v'w']$  и  $[uvtw]$ ). Соотношения между ними заданы следующими выражениями [28]:

$$u = \frac{1}{3}(2u' - v'), \quad v = \frac{1}{3}(2v' - u'), \quad t = -(u + v), \quad w = w'. \quad (1.6)$$

Таким образом, направлению с индексами  $[100]$  соответствует обозначение  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ . Ось  $c$  совпадает с направлением  $[0001]$ . Перпендикулярная ей плоскость называется базальной и обозначается  $(0001)$ . На рисунке 1.2 для примера отмечены индексы трех направлений.

## 1.2 Некоторые приложения ZnO

В настоящее время производится около 100000 тонн оксида цинка ежегодно [1]. Данный материал широко используется в промышленности при производстве краски, мыла, косметики, резины, пластика, электрооборудования, и во многих других областях. Систематическое исследование оксида цинка началось в 1930-х годах, однако, современный интерес к ZnO появился в середине 1990-х благодаря ряду свойств, позволяющих использовать данный материал во множестве оптических и электронных устройств. [2,23]. Среди преимуществ оксида цинка низкая токсичность и сравнительно низкая стоимость изготовления. По данным базы данных «Scopus», ежегодно публикуется несколько тысяч научных статей, посвященных оксиду цинка. Рост числа публикаций по ZnO за последние двадцать лет показан на рисунке 1.3.

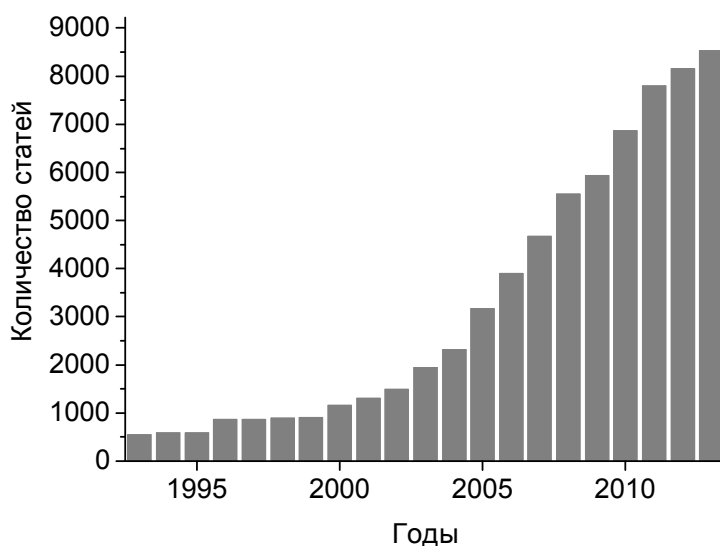


Рисунок 1.3. Количество статей по ZnO в базе данных «Scopus», опубликованных с 1993 по 2013 г. Поиск осуществлялся по ключевым словам, названию и аннотации.

ZnO встречается в природе в виде редкого минерала под названием цинкит. Цвет минерала (от желтого до красного) определяется содержанием различных примесей: Mn, Fe и пр. Для практических приложений и исследований используются синтетические кристаллы ZnO [23].



Рост монокристаллов ZnO осуществляется несколькими способами [4]: гидротермальным методом [29-31], из расплава [32,33], а также методом газового транспорта [34,35]. Нанокристаллы ZnO выращиваются методами коллоидной химии [36,37]. Тонкие пленки напыляются при помощи молекулярно-лучевой эпитаксии, импульсного лазерного напыления и других методик [2,4,38].

Из-за большой ширины запрещенной зоны (3,37 эВ при комнатной температуре) ZnO прозрачен в видимом диапазоне электромагнитного спектра. Это позволяет использовать ZnO (легированный элементами III группы) в качестве проводящего оксида для изготовления контактов на верхних поверхностях солнечных батарей [39,40]. Кроме того, на базе ZnO разрабатываются прозрачные транзисторы [41-43] и прозрачные электроды для жидкокристаллических дисплеев [44,45]. Таким образом, ZnO является более дешевой альтернативой смешанному оксиду индия-олова.

ZnO обладает высокой устойчивостью к излучению. В ряде работ было продемонстрировано, что облучение оксида цинка электронами [46], протонами [47] и тяжелыми ионами [48] при комнатной температуре приводит к значительно меньшему повреждению материала, чем в случае других полупроводников. Эффект сохраняется также при низких температурах [49], что дает возможность использовать ZnO в космических приложениях [4].

Благодаря сильной электромеханической связи ZnO успешно применяется во множестве пьезоэлектрических устройств (резонаторы, фильтры, сенсоры и др.) [7].

Высокая температура Кюри в ZnO, легированном переходными металлами, делает данный материал интересным для приложений спинтроники [6] (см. параграф 1.5).

При разработке оптоэлектронных устройств на основе GaN оксид цинка первоначально рассматривался как материал для изготовления подложек для этих устройств [50]. Нитрид галлия – полупроводниковый материал группы III-V, для которого недоступны качественные монокристаллы больших размеров [51]. В связи с этим при росте нитрида галлия методом эпитаксии обычно используются

подложки из сапфира. Несоответствие постоянных кристаллических решеток (~16%) ведет к возникновению дислокаций в высоких концентрациях, что понижает качество работы устройств [4,51]. GaN, как и ZnO, имеет структуру вюрцита. Кроме того, параметры решетки GaN очень близки к параметрам оксида цинка:  $a \approx 3,19 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 5,19 \text{ \AA}$  (3,25Å и 5,21Å для ZnO). Таким образом, применение подложек из ZnO должно повысить эффективность светодиодов и диодных лазеров на основе GaN [52].

С повышением качества выращиваемых тонких пленок и монокристаллов, ZnO стал рассматриваться как самостоятельный материал для оптоэлектронных приложений. Возможность лазерной генерации в ZnO при оптической накачке была продемонстрирована [4] для пластин, тонких пленок, наностержней, и порошка наночастиц [50,53-56]. В ряде случаев эффективность устройств оказалась выше, чем для аналогичных приложений на основе GaN. Кроме того, ZnO, в отличие от GaN, хорошо поддается химическому травлению, что упрощает процесс обработки материала. На базе наностержней ZnO были также произведены такие устройства, как фотодетекторы для ультрафиолетового диапазона, полевые транзисторы, диоды Шоттки, светодиоды и пр. [8].

Одна из развивающихся областей современной оптоэлектроники – разработка синих и УФ светоизлучающих и лазерных диодов. В настоящее время для этих целей в основном используется GaN (запрещенная зона при комнатной температуре составляет 3,44 эВ), а также соединения InGaN и AlGaN [6]. Запрещенная зона в ZnO составляет 3,37 эВ и соответствует энергии излучения в диапазоне ближнего ультрафиолета. Кроме того, ширина запрещенной зоны может быть смещена к диапазону зеленого света в соединениях CdZnO, а также в сторону более дальнего УФ в MgZnO [1]. По сравнению со многими полупроводниками групп II-VI и III-V, ZnO обладает достаточно большой энергией связи свободных экситонов: около 60 мэВ. Экситоны, таким образом, стабильны при комнатной температуре [3]. В квантовых ямах стабильность экситонов дополнительно повышается [57]. Таким образом, излучательная рекомбинация экситонов может позволить создать на основе ZnO

светоизлучающие устройства, эффективные при комнатной температуре [6]. Однако сейчас данная область применения для ZnO остается недоступной из-за существенных трудностей с получением дырочной проводимости.

Результаты по изучению проводимости *p*-типа в ZnO, а также источники проводимости *n*-типа в номинально чистых кристаллах будут рассмотрены ниже. Подробную информацию о реализованных и потенциальных приложениях оксида цинка можно найти в нескольких недавних обзорах и книгах [1,2,4,6,7,22].

### 1.3 Акцепторные примеси в ZnO

#### 1.3.1 Асимметрия легирования ZnO

Для создания оптоэлектронных устройств требуется возможность выращивать высококачественный материал с проводимостью как *n*-, так и *p*-типа. Основной проблемой при реализации данных приложений на основе ZnO является асимметрия в легировании материала. ZnO легко легируется донорами, зачастую даже номинально чистые образцы имеют проводимость *n*-типа. Однако надежное и воспроизводимое легирование акцепторами по-прежнему трудноосуществимо [58].

В литературе обсуждается несколько причин данной асимметрии [4,58,59]. Во-первых, номинально чистый ZnO обычно имеет проводимость *n*-типа, и, как следствие, акцепторы могут быть пассивированы присутствующими в материале донорами. Во-вторых, акцепторы могут компенсироваться также рядом дефектов, не вносящих вклада в проводимость *n*-типа. В-третьих, акцепторные примеси могут иметь низкую растворимость, либо образовывать глубокие центры, которые не вносят существенного вклада в проводимость. Кроме того, потенциальные акцепторы могут образовывать комплексы с водородом. За последние годы множество экспериментальных и теоретических работ были посвящены поискам подходящей акцепторной примеси в ZnO [4,6,22].

### 1.3.2 Азот в ZnO

Легирование оксида цинка азотом ранее считалось перспективным методом получения проводимости *p*-типа. Известно, к примеру, что в ZnSe, который также принадлежит к группе полупроводников II-VI, N<sub>Se</sub> является мелким акцептором [60]. Центр N<sub>O</sub> в ZnO исследовался многими научными группами [4,61], в том числе методами ЭПР и HYSOCORE [62,63]. Согласно теоретическим расчетам, N<sub>O</sub> обладает энергией ионизации 400 мэВ (это значение является наименьшим среди элементов V группы) [64]. Это означает, что лишь небольшая часть примеси N будет ионизироваться, образуя носители заряда [65].

Некоторые экспериментально полученные значения энергии ионизации азотного центра в ZnO отличаются от предсказанных 400 мэВ и составляют 209±3 [66], 165±40 [67], 266 [68] и 195±10 мэВ [69]. Однако существуют также экспериментальные данные, свидетельствующие, что N<sub>O</sub> является более глубоким центром [62,70]. Таким образом, надежных и воспроизводимых результатов по дырочной проводимости в ZnO:N получено не было [4].

### 1.3.3 Легирование ZnO элементами I группы

В качестве акцепторной примеси рассматривались также элементы I группы [64,71-75]. В частности, Li и Na в ZnO образуют акцепторы, замещая ионы цинка [65,76]. В диамагнитном состоянии дефекта ионы Li<sup>+</sup> (либо Na<sup>+</sup>) окружены четырьмя ионами O<sup>2-</sup>. При облучении ультрафиолетом каждый из четырех ионов кислорода способен захватить дырку, что переводит дефект в парамагнитное состояние Li<sup>+</sup>-O<sup>-</sup> [77,78].

Согласно расчетам [64,71], Li и Na в ZnO являются самокомпенсирующимися примесями: помимо акцепторов (Li<sub>Zn</sub> и Na<sub>Zn</sub>) образуются также междоузельные мелкие доноры Li<sub>i</sub> и Na<sub>i</sub>, что должно вести к пассивации значительной части акцепторов. Отметим, однако, что методом ЭПР в монокристаллах ZnO наблюдались лишь акцепторы Li<sub>Zn</sub> и Na<sub>Zn</sub> [77,78]. Спектры ЭПР междоузельных мелких доноров Li<sub>i</sub> и Na<sub>i</sub> наблюдались только в

нанокристаллах ZnO:Li и ZnO:Na [37]. Неэффективность легирования ZnO донорами с использованием Li и Na объясняется также тем, что оба акцептора образуют глубокие центры [73,76].

#### 1.3.4 Акцепторные комплексы и со-допирование

В качестве потенциально возможного метода получения проводимости *p*-типа предлагается также со-допирование ZnO несколькими примесями [4]. К примеру, внедрение в материал доноров одновременно с акцепторами может понизить энергию формирования акцепторов за счет сдвига уровня Ферми от потолка валентной зоны ближе к середине запрещенной зоны. Последующий отжиг может удалить из образца компенсирующую донорную примесь. Для данной цели рассматривается, в частности, водород [4]. В настоящее время продолжает обсуждаться реализуемость данного метода в отношении ZnO.

Другой возможный путь получения проводимости *p*-типа – это формирование в ZnO парамагнитных комплексов. В частности, недавно была продемонстрирована возможность создания в ZnO комплексов  $V_{Zn}-N_O-H^+$ . Плёнка ZnO, легированного азотом, была выращена на подложке из сапфира методом осаждения металлоорганических соединений из газообразной фазы с последующим отжигом. В полученных образцах наблюдалась проводимость *p*-типа со значительной концентрацией носителей: порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  при комнатной температуре. Энергия ионизации акцепторных комплексов составила около 130 мэВ [79].

Таким образом, получение ZnO с проводимостью *p*-типа путем легирования материала одной примесью, скорее всего, невозможно. Однако альтернативные методы могут дать положительный результат.

## 1.4 Исследование проводимости *n*-типа в ZnO

### 1.4.1 Собственные дефекты

Источники проводимости *n*-типа в номинально чистых кристаллах ZnO долго оставались предметом споров [4]. Установление химической природы доноров было важной задачей с точки зрения приложений ZnO: это необходимо как для получения проводимости *p*-типа, так и для контроля концентрации носителей в образцах *n*-типа.

Если энергетический уровень дефекта расположен таким образом, что тепловое возбуждение при комнатной температуре (или при рабочей температуре прибора) приводит к его ионизации, то такой центр принято называть мелким [58]. В противном случае дефект является глубоким центром.

Долгое время предполагалось, что в качестве мелких доноров в ZnO выступают собственные дефекты: вакансии кислорода ( $V_O$ ), а также междоузельный цинк ( $Zn_i$ ) [4]. Эта точка зрения была связана с почти повсеместным присутствием доноров в нелегированных образцах ZnO, однако, не имела прямых экспериментальных подтверждений.

В исследованиях вакансий кислорода важную роль сыграл метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [4]. Было показано, что центру  $V_O$  принадлежит линия ЭПР с  $g$ -фактором  $g \sim 1,99$ , которая появляется в спектрах ЭПР только после облучения образца электронами [80,81]. Отметим, что в ряде работ вакансиям кислорода приписывался сигнал ЭПР с  $g \sim 1,96$  (вероятно, в связи с распространенной точкой зрения, что именно  $V_O$  является источником проводимости в ZnO). Результаты более чем двух десятков публикаций сведены в таблицу в работе [58].

Методом ЭПР было продемонстрировано, что дефект  $V_O$  в ZnO в действительности является глубоким донором, а не мелким [82]. На основе этих и ряда других экспериментальных данных [46,83] дефект  $V_O$  был исключен из числа возможных источников проводимости *n*-типа, и основным претендентом стал междоузельный цинк.

Согласно теоретическим расчетам [58],  $V_O$  действительно является глубоким центром и не может быть причиной проводимости *n*-типа. Междоузельный цинк, в отличие от  $V_O$ , является мелким донором [58]. Однако вычисления показывают, что междоузельный цинк также не может вносить существенный вклад в проводимость из-за высокой энергии формирования данного дефекта в материале *n*-типа (отметим, что этот вывод опровергает ранее опубликованные результаты, к примеру [84]). Другие типы собственных дефектов, согласно расчетам, также не могут быть источником проводимости в ZnO [58]. Таким образом, основным источником доноров в номинально чистых образцах ZnO являются неконтролируемые примеси, вносимые в материал в процессе роста.

#### 1.4.2 Мелкие доноры в ZnO

Элементы III группы (B, Al, Ga, In) имеют на незаполненной оболочке три электрона, то есть, на один электрон больше, чем Zn. При замещении цинка в решетке атомом III группы два электрона участвуют в формировании химических связей. Дополнительный электрон находится в кулоновском поле, ослабленном диэлектрической постоянной среды, и оказывается слабо связан с остовом [85]. Таким образом, энергетический уровень мелкого донора расположен вблизи дна зоны проводимости. Рядом авторов было успешно продемонстрировано, что легирование ZnO элементами III группы действительно приводит к повышению проводимости [4]. Однако непосредственно идентифицирован в монокристаллах ZnO был только мелкий донор In [11], а в нанокристаллах – Al [13]. В качестве донорных примесей рассматриваются также F и Cl (элементы VII группы), замещающие атомы кислорода [86,87].

В 2000 г. К. Г. Ван де Валле выдвинул предположение, что водород в оксиде цинка также может выступать в роли мелкого донора [88]. Согласно расчетам, зарядовым состоянием с минимальной энергией для междоузельного водорода является  $H^+$ . Такое поведение необычно, т.к. водород в полупроводниках, как правило, является амфотерной примесью и внедряется в том состоянии, которое противодействует преобладающему типу проводимости.

В ZnO стабильным является только состояние  $H^+$ , и междоузельный водород ( $H_i$ ) действует исключительно как донор. Таким образом, в ZnO водород может быть источником проводимости. Кроме того, в той же работе было предсказано, что дефект  $H_o$  (водород, захваченный вакансией кислорода) также должен выступать в роли мелкого донора [88].

В 2001 г. было экспериментально продемонстрировано, что мюоний (рассматриваемый как легкий изотоп водорода) в ZnO образует мелкий донор [89,90]. Водород был впервые непосредственно идентифицирован как мелкий донор методом высокочастотной ЭПР/ДЭЯР-спектроскопии годом позже [12]. В спектре ДЭЯР, зарегистрированном на сигнале ЭПР мелкого донора, были найдены сигналы, соответствующие ларморовской частоте протона. Отметим также, что первые работы, косвенно указывающие на то, что водород может выступать донором в ZnO, были опубликованы еще в 1950-х годах [91,92], но долгое время оставались без внимания [88].

Водород в ZnO исследовался также методами оптической спектроскопии [3,93-97]. Эксперименты по фотолюминесценции наглядно демонстрируют наличие в ZnO двух типов мелких доноров, образованных водородом [96]: междоузельный водород ( $H_i$ ), а также водород, связанный с вакансией кислорода ( $H_o$ ). Центр  $H_i$  нестабилен при комнатной температуре, в то время как  $H_o$  стабилен при отжиге вплоть до  $500^\circ\text{C}$  и может быть источником проводимости в номинально нелегированных образцах ZnO.

Теоретические расчеты показали [64], что другие элементы I группы (Li и Na) также могут занимать в ZnO междоузельные позиции, образуя мелкие доноры. В 2004 г. методом ЭПР/ДЭЯР-спектроскопии Li и Na были идентифицированы как источники мелких доноров в наночастицах ZnO размером  $\sim 3\text{-}5$  нм [37,98]. В спектрах ДЭЯР, зарегистрированных на сигналах ЭПР мелких доноров, были найдены линии, соответствующие ядрам  ${}^7\text{Li}$  ( $I = 3/2$ ) и  ${}^{23}\text{Na}$  ( $I = 3/2$ ) для наночастиц ZnO:Li и ZnO:Na, соответственно.

Спектры ЭПР мелких доноров имеют слабую угловую зависимость: g-тензор обладает аксиальной симметрией с  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  [3]. Сигналы ЭПР данных



центров обычно наблюдаются при низкой температуре, когда электроны мелких доноров локализованы на донорных уровнях вблизи дна зоны проводимости. Отклонение  $g$ -фактора от значения для свободного электрона ( $\Delta g = g - 2.0023$ ) для данного материала определяется глубиной донора [11,12]. Так, кислородные вакансии, являясь глубокими донорами, имеют  $g$ -фактор порядка 1,99 [4].  $g$ -факторы различных мелких доноров в ZnO собраны в таблице 1.1 и составляют примерно 1,96 [3].

В образце нанокристаллов ZnO форма линии ЭПР мелкого донора определяется двумя факторами [A1]. Во-первых, ансамбль наночастиц является порошковым образцом, в котором оси симметрии отдельных нанокристаллов ориентированы случайным образом по отношению к направлению внешнего магнитного поля. Слабая анизотропия  $g$ -фактора приводит к уширению линии ЭПР. Во-вторых, неизбежно существует некоторый разброс частиц по размерам внутри ансамбля. Это, в свою очередь, приводит к разбросу  $g$ -факторов, т.к. величина  $g$ -фактора мелкого донора в наночастице сильно зависит от геометрических размеров данной наночастицы из-за эффекта пространственного ограничения волновой функции электрона [37]. Исследование мелких доноров в наночастицах ZnO представляет отдельный интерес, однако наши результаты [A2] выходят за рамки данной работы. Для описания мелких доноров в полупроводниковых материалах используется теория эффективной массы [85,99]. Структура мелкого донора схожа со структурой атома водорода с эффективной массой электрона  $m^*$ . Волновая функция неспаренного донорного электрона в основном состоянии описывается водородоподобной  $1s$ -функцией [100]

$$\Phi(r) \propto \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right), \quad (1.7)$$

где  $r_D$  – эффективный борковский радиус мелкого донора.  $r_D$  характеризует пространственную протяженность волновой функции донорного электрона и определяется как

$$r_D = r_B \frac{\varepsilon / \varepsilon_0}{m^* / m_0}, \quad (1.8)$$

где  $r_B$  – боровский радиус для атома водорода;

$m_0$  – масса свободного электрона;

$\varepsilon / \varepsilon_0 = \varepsilon_r$  – относительная диэлектрическая проницаемость вещества. Для ZnO  $m^* \approx 0,25m_0$ ,  $\varepsilon_r \approx 8,3$  [3]. Учитывая также, что  $r_B \approx 0,053$  нм, получаем, что величина эффективного боровского радиуса для мелкого донора в ZnO составляет около 1,7 нм.

Таким образом, волновая функция электрона мелкого донора характеризуется значительной пространственной делокализацией, и электрон взаимодействует с большим числом окружающих магнитных ядер. Наблюдение данных взаимодействий в спектрах ДЭЯР рассматривается в параграфе 3.6.

Согласно теории эффективной массы, уровень мелкого донора отстоит от дна зоны проводимости на величину [89]:

$$E_D = R_y \frac{m^* / m_0}{\varepsilon_r^2} \approx 50 \text{ мэВ}, \quad (1.9)$$

где  $R_y \approx 13,6$  эВ – постоянная Ридберга. Экспериментально определенные значения энергии ионизации для мелких доноров  $H_O$  и  $H_i$  в ZnO составляют, соответственно, 47 и 53 мэВ [96].

Постоянная изотропного сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействия (СТВ и ССТВ) определяется электронной спиновой плотностью  $|\Psi(r_N)|^2$  в точке расположения ядра:

$$A_{iso} = \frac{8\pi}{3} g \mu_B g_N \mu_N |\Psi(r_N)|^2, \quad (1.10)$$

где  $g$  и  $g_N$  – электронный и ядерный  $g$ -факторы;

$\mu_B$  – магнетон Бора;

$\mu_N$  – ядерный магнетон.

Было показано [101], что спиновая плотность на ядре  $|\Psi(r_N)|^2$  может быть выражена через плотность на данном ядре огибающей функции, определенной в выражении (1.7):

$$|\Psi(r_N)|^2 = K |\Phi(r_N)|^2. \quad (1.11)$$

Для электрона мелкого донора коэффициент пропорциональности  $K$  зависит от типа ядра и не зависит от расположения иона в решетке [101]. Величины СТВ  $A_{iso}$ , определенные методом ДЭЯР для различных мелких доноров, представлены в таблице 1.1 (в нанокристаллах значения  $A_{iso}$  зависят от размеров частицы). В нижней строке таблицы приведены данные для мелкого донора Al в монокристалле, обсуждаемые в главе 3.

В последнем столбце таблицы 1.1 указаны отношения постоянной СТВ для мелкого донора к постоянной СТВ для соответствующего свободного атома [102]. Слабое сверхтонкое взаимодействие с собственным ядром является характерным для мелких доноров и свидетельствует о значительной пространственной делокализации электрона.

Отметим, что для всех, кроме In, указанных в таблице мелких доноров в ZnO величина СТВ меньше ширины линии ЭПР. Таким образом, идентификация химической природы данных центров методом классического ЭПР невозможна.

Таблица 1.1. Значения  $g$ -фактора и изотропного сверхтонкого взаимодействия для различных мелких доноров в ZnO, измеренные методами ЭПР/ДЭЯР-спектроскопии. Для порошка наночастиц определялись только средние значения  $g$ -фактора.

	Радиус нанокристалла, нм	Мелкий донор	$g$ -фактор	$A_{iso}$ , МГц	Публ.	$\frac{A_{iso}}{A_0}$ , $\times 10^{-4}$
Нано-кристаллы ZnO	2,2	Li <sub>i</sub>	$g_{cp} = 1,9628$	0,09	[37]	2,5
	1,5	Na <sub>i</sub>	$g_{cp} = 1,9592$	0,3	[37]	3,2
	2,8	Al <sub>Zn</sub>	$g_{cp} = 1,9595$	1,45	[13]	3,7
Моно-Кристаллы ZnO	–	In <sub>Zn</sub>	$g_{\parallel} = 1,9574$ $g_{\perp} = 1,9562$	100,2	[11]	49,6
		H <sub>O</sub>	$g_{\parallel} = 1,9569$ $g_{\perp} = 1,9552$	1,4	[12]	9,9
		Al <sub>Zn</sub>	$g_{\parallel} = 1,9589$ $g_{\perp} = 1,9574$	2,01	[A3]	5,1

### 1.5 Металлы переходной группы в ZnO

Переходные металлы образуют в ZnO глубокие центры [1], многие из которых изучались методом ЭПР. В литературе можно найти результаты исследований ЭПР следующих ионов: Mn<sup>2+</sup> [103,104], Fe<sup>3+</sup> [105,106], Co<sup>2+</sup> [107,108], Ni<sup>3+</sup> [1,108-110], Cu<sup>2+</sup> [109,111], V<sup>3+</sup> [112,113], V<sup>2+</sup> [114], Mo<sup>3+</sup> [115].

Железо часто внедряется в оксид цинка в процессе роста и является одной из наиболее распространенных примесей в данном материале [1]. Спектр ЭПР иона Fe<sup>3+</sup> (электронная конфигурация d<sup>5</sup>, S = 5/2) в ZnO хорошо изучен [106]. Ион Fe<sup>2+</sup> (d<sup>6</sup>) является некрамерсовым и методом ЭПР в ZnO не наблюдался [108], однако, изучался методом ИК спектроскопии [1].

Марганец также часто внедряется в ZnO в виде неконтролируемой примеси. Считается, что  $Mn^{2+}$  – единственное возможное зарядовое состояние марганца в оксиде цинка [1]. Однако в работе [108] наблюдался сигнал ЭПР, состоящий из шести линий сверхтонкой структуры, интерпретированный как спектр иона  $Mn^{3+}$  ( $^{55}Mn$ ,  $I = 5/2$ , естественная распространенность 100%). Облучение образца ультрафиолетом приводило к исчезновению данного спектра и одновременно к росту интенсивности спектра  $Mn^{2+}$ . Данный эффект интерпретировался следующим образом: под воздействием УФ-излучения электрон переходил от акцепторов  $Li_{Zn}$  (преднамеренно внесенных в образец) к  $Mn^{3+}$ , переводя примесь в состояние  $Mn^{2+}$ . Одновременно с этим также исчезал спектр иона  $Fe^{3+}$ , что говорило о переходе железа в зарядовое состояние  $Fe^{2+}$  [78,108].

Медь в ZnO образует глубокий акцептор. Было показано [116], что легирование медью ведет к понижению проводимости *n*-типа в ZnO:In. При заселении акцепторного уровня медь переходит из нейтрального (по отношению к замещенному катиону) состояния  $Cu^{2+}$  в состояние  $Cu^+$ . Медь также является одним из источников зеленой люминесценции ZnO [4].

Переходные металлы в ZnO также подробно исследовались методами фотолюминесценции и ИК поглощения [24,26,117-123]. В частности, в оптических спектрах наглядно видно влияние тригональной составляющей кристаллического поля. Понижение симметрии поля от  $T_d$  до  $C_{3v}$  проявляется, к примеру, в правилах отбора по поляризации для электрических дипольных переходов в спектрах ИК поглощения [24]. Также представляет интерес исследование влияния одноосного сжатия на спектры поглощения: данный метод позволяет получить информацию о симметрии дефектов и их комплексов [124-126]. Однако результаты наших исследований [A4] выходят за рамки данной диссертационной работы.

За последнее десятилетие интерес к ZnO, легированному переходными металлами, существенно вырос [6]. В 2000 году на основе теоретических вычислений было предсказано [5], что температура Кюри для ZnO:Mn *p*-типа должна составлять более 300 К. Таким образом, легированный марганцем оксид

цинка оказался перспективным материалом для получения высокотемпературного ферромагнетизма. Исследование подобных материалов представляется перспективным с точки зрения приложений спинтроники [6].

Вслед за теоретическими расчетами последовало множество экспериментальных работ по исследованию ферромагнетизма в монокристаллах и тонких пленках  $Zn_xMn_{1-x}O$  с различными концентрациями Mn, а также с дополнительными примесями [127-131]. В частности, было показано существование ферромагнитного упорядочения в тонких пленках  $Zn_{0.9}Mn_{0.1}O$  и  $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$  с температурами Кюри 30 К и 45 К, соответственно [131]. В последующих работах ферромагнитное упорядочение было продемонстрировано при комнатной температуре [132]. Результаты нескольких десятков работ собраны в таблице в [6].

Помимо  $ZnO:Mn$ , высокотемпературный ферромагнетизм наблюдался также в оксиде цинка, легированном Fe, Co, и Ni [133-135]. Однако по-прежнему существует проблема получения стабильных и воспроизводимых результатов. Обсуждение механизмов ферромагнетизма и методик роста материала в настоящее время продолжается [6].

## ГЛАВА 2

ИМПУЛЬСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР/ДЭЯР. МЕТОДИКА  
ЭКСПЕРИМЕНТА

## 2.1 Спиновый гамильтониан

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), открытый Е. К. Завойским 70 лет назад [136,137], является одной из наиболее эффективных и востребованных спектроскопических методик, применяемой в физических, химических и биологических исследованиях. Для описания и анализа спектров ЭПР используется формализм спинового гамильтониана [9]. Данный метод позволяет описать спектры с использованием сравнительно небольшого числа параметров (компоненты  $g$ -тензора, тензора СТВ, параметры начального расщепления и т.д.) [138]. В измерениях ЭПР, как правило, исследуются переходы между энергетическими уровнями, расщепление между которыми составляет не более нескольких сотен гигагерц [14,139]. Таким образом, возникает необходимость рассматривать только вырожденные или близкие к вырождению в отсутствие магнитного поля уровни основного состояния ионов. Для описания расщепления данных групп уровней магнитным полем вводятся понятия эффективного спина и спинового гамильтониана.

Запишем спиновый гамильтониан, включающий начальное расщепление, электронное и ядерное зеемановское взаимодействие, а также сверхтонкое и ядерное квадрупольное взаимодействие:

$$\hat{H} = \sum_{k,q} B_k^q O_k^q + \mu_B \bar{B} \cdot \hat{g} \cdot \bar{S} - g_N \mu_N \bar{B} \cdot \bar{I} + \bar{S} \cdot \hat{A} \cdot \bar{I} + F \left[ I_Z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right]. \quad (2.1)$$

Рассмотрим более подробно некоторые интересующие нас частные случаи.

Гамильтониан начального расщепления вводится для описания дополнительного расщепления энергетических уровней, которое может возникнуть для центров со спином  $S > 1/2$  вследствие косвенного влияния кристаллического поля [9]. Гамильтониан содержит спиновые операторы  $O_k^q$  четных степеней  $k$ , не превышающих  $2S$ . В общем случае матричные элементы операторов  $O_k^q$  с  $q = 0$  являются диагональными, а операторов с  $q \neq 0$  – недиагональными.

Если симметрия кристаллического поля ниже кубической, то гамильтониан тонкой структуры для иона с  $S \geq 1$  содержит члены второго порядка [9]

$$B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2, \quad (2.2)$$

где спиновые операторы равны [140]:

$$\begin{aligned} O_2^0 &= 3S_z^2 - S(S+1), \\ O_2^2 &= (S_+^2 + S_-^2)/2. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Часто используются альтернативные обозначения параметров:

$$D = 3B_2^0, \quad E = B_2^2. \quad (2.4)$$

В случае аксиальной симметрии кристаллического поля (данное условие выполняется для ZnO) параметр  $E = 0$ , и гамильтониан начального расщепления записывается как

$$H_{ZFS} = D[S_z^2 - S(S+1)/3]. \quad (2.5)$$

При  $S > 3/2$ , в дополнение к гамильтониану (2.5), следует также учитывать операторы  $O_k^q$  более высоких порядков.

Ядерное квадрупольное взаимодействие с градиентом электрического поля необходимо учитывать для ядер со спином  $I > 1/2$ . Взаимодействие обусловлено сферически несимметричным распределением заряда ядра. Параметр  $F$ , входящий в гамильтониан квадрупольного взаимодействия, описывается выражением

$$F = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)h} \cdot \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1), \quad (2.6)$$



где  $Q$  – ядерный электрический квадрупольный момент;

$\theta$  – угол между направлением внешнего магнитного поля и главной осью  $Z$  тензора градиента электрического поля.

Рассмотрим кратко некоторые частные случаи, используемые в последующих главах диссертации. Электронный спин иона  $Mn^{2+}$  составляет  $S = 5/2$ , и в гамильтониан начального расщепления входят спиновые операторы второй и четвертой степени (см. выражение (4.2) в параграфе 4.3) [9]. Природа параметра  $D$  для ионов в состоянии  ${}^6S_{5/2}$  обсуждается в работах [141-144].

Ионы с наполовину заполненными электронными оболочками ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и пр.) находятся в  $S$ -состоянии и имеют нулевой орбитальный момент. Для данных ионов  $g$ -фактор близок к чисто спиновому значению и с высокой точностью изотропен [9].

Постоянная сверхтонкого взаимодействия иона  $Mn^{2+}$  отрицательна и составляет в  $ZnO$  примерно минус 224 МГц. Сверхтонкое взаимодействие, таким образом, превышает по абсолютной величине ядерное зеемановское взаимодействие даже в измерениях на  $W$ -диапазоне (частота ЭПР  $\sim 95$  ГГц):  $f_L({}^{55}Mn) \approx 36$  МГц. Величина СТВ иона  $Mn^{2+}$  определяется эффектом поляризации остова [145].

Случай мелкого донора в  $ZnO$  существенно отличается. Поскольку электронный спин мелкого донора  $S = 1/2$ , в спектрах ЭПР отсутствует тонкая структура. Как отмечалось в параграфе 1.4, сверхтонкое взаимодействие для мелких доноров изотропно и, как правило, мало, что обусловлено существенной пространственной делокализацией волновой функции электрона. В  $ZnO$   $g$ -тензор мелких доноров имеет аксиальную симметрию с  $g_{\parallel} - g_{\perp} \approx 0,015$ . При произвольной ориентации магнитного поля положение линии ЭПР описывается  $g$ -фактором

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \quad (2.7)$$

где  $\theta$  – угол между направлением магнитного поля и осью  $c$  кристалла  $ZnO$ .

## 2.2 Импульсный ЭПР

В дополнение к стационарному ЭПР в последнее время получили широкое распространение различные импульсные методики, такие как импульсный двойной электрон-ядерный резонанс (ДЭЯР), двойной электрон-электронный резонанс (pulsed electron-electron double resonance, PELDOR), спектроскопия модуляции огибающей электронного спинового эха (electron spin echo envelope modulation, ESEEM), двумерная методика «hyperfine sub-level correlation» (HYSCORE), и пр. [17].

В основе большинства импульсных методик ЭПР лежит явление электронного спинового эха. Впервые спиновое эхо наблюдалось Ханом в экспериментах по ядерному магнитному резонансу [146]. На рисунке 2.1 представлена двухимпульсная последовательность, обычно используемая для детектирования спинового эха [147].

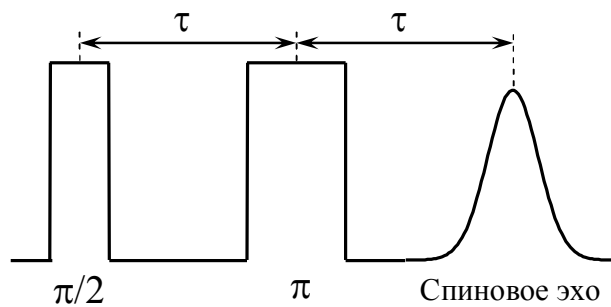


Рисунок 2.1. Двухимпульсная последовательность для регистрации спинового эха Хана.

До приложения первого импульса магнитные моменты электронов прецессируют вокруг направления постоянного магнитного поля  $B_0$  с частотой  $\omega = -\gamma B_0$  [9]. Далее на резонансной частоте к системе прикладывается вращающееся поле  $B_1$ , перпендикулярное полю  $B_0$ . Во вращающейся системе координат, в которой поле  $B_1$  является постоянным, результирующая намагниченность начинает прецессировать вокруг направления поля  $B_1$ . За время, равное длительности импульса СВЧ ( $t_{MW}$ ), угол поворота намагниченности

составит  $\gamma B_1 t_{\text{MW}}$ . Для первого импульса в последовательности на рисунке 2.1 угол поворота намагниченности равен

$$\gamma B_1 t_{\text{MW}} = \pi/2. \quad (2.8)$$

Таким образом, после  $\pi/2$ -импульса намагниченность оказывается в плоскости, перпендикулярной постоянному полю  $B_0$ . Далее магнитные моменты прецессируют в данной плоскости с частотой  $-\gamma B_0$ . Однако за счет неоднородности магнитного поля, а также спин-спинового взаимодействия локальные поля для различных магнитных моментов совпадают не полностью, что приводит к расфазировке спиновых пакетов.

Процесс расфазировки можно обратить поворотом спиновых пакетов на угол  $180^\circ$  вокруг направления  $B_1$ . Если  $\pi$ -импульс прикладывается после первого импульса через время  $\tau$ , то через  $2\tau$  спиновые пакеты вновь сойдутся. При этом восстанавливается макроскопическая намагниченность, что приводит к возникновению сигнала спинового эха [9].

За счет спин-спиновой релаксации фазовая когерентность между индивидуальными спиновыми пакетами со временем ( $\tau$ ) разрушается, и интенсивность эха уменьшается пропорционально величине  $\exp(-2\tau/T_2)$ . Изменяя величину задержки между двумя импульсами, можно измерять времена спин-спиновой релаксации  $T_2$ . Время спин-решеточной релаксации также может быть напрямую измерено, если перед последовательностью дополнительно прикладывать  $\pi$ -импульс, инвертирующий намагниченность, и изменять величину задержки между инвертирующим импульсом и детектирующей последовательностью.

Рассмотрим далее так называемое стимулированное спиновое эхо [146]. Импульсную последовательность для наблюдения данного типа спинового эха можно получить, заменив  $\pi$ -импульс в последовательности на рисунке 2.1 двумя  $\pi/2$ -импульсами, разделенными временем задержки  $T$  (см. рисунок 2.2).

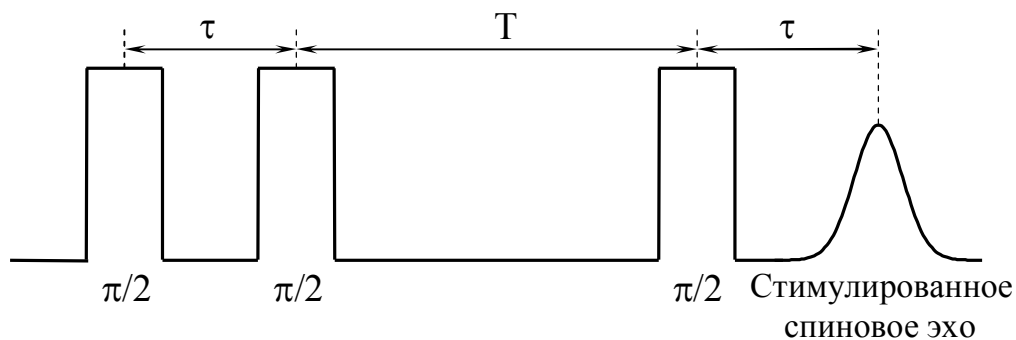


Рисунок 2.2. Импульсная последовательность для наблюдения стимулированного спинового эха.

После первого  $\pi/2$ -импульса магнитные моменты начинают свободно прецессировать в течение времени  $\tau$  в плоскости, перпендикулярной полю  $B_0$ . Магнитные моменты, прецессирующие в точности с частотой поля СВЧ, будут отклонены вторым  $\pi/2$ -импульсом в направлении, противоположное начальному (т.е. против поля  $B_0$ ). Для данных спинов, а также для тех, которые за время  $\tau$  прошли угол, кратный  $2\pi$ , суммарное воздействие первых двух  $\pi/2$ -импульсов эквивалентны воздействию одного  $\pi$ -импульса [148]. Магнитные моменты, отклонившиеся за время  $\tau$  на углы  $\pi$ ,  $3\pi$ ,  $5\pi$  и т.д., после второго импульса вернутся в начальное положение (вдоль поля  $B_0$ ). Остальные спины перейдут в промежуточные положения. Время  $T$  (см. рисунок 2.2), в течение которого сохраняются данные положения спинов, может быть довольно велико, т.к. оно определяется временами спин-решеточной релаксации либо спектральной диффузии. Данное свойство стимулированного эха используется в последовательности Мимса для регистрации двойного электрон-ядерного резонанса.

### 2.3 Двойной электрон-ядерный резонанс. Последовательность Мимса

Линии ЭПР в монокристаллах, как правило, имеют ширину порядка 0,1 – 1 мТл [9]. Величина СТВ определяется из спектра ЭПР как расщепление между линиями сверхтонкой структуры. Точность определения постоянной СТВ

исследуемого парамагнитного центра, таким образом, ограничивается шириной линий ЭПР. В случае мелких доноров в ZnO, как показано в параграфе 1.4, величина СТВ может быть значительно меньше ширины линии, и сверхтонкая структура спектра ЭПР при этом не разрешается (см. таблицу 1.1). Это делает невозможной идентификацию ядер дефектов, образующих мелкие доноры [12,37].

Величины ядерного зеемановского и квадрупольного взаимодействий могут быть определены методом ЭПР только из положений «запрещенных» переходов. Точность определения этих величин из спектра ЭПР существенно ниже, чем для постоянной СТВ. Интенсивность запрещенных переходов  $\Delta M_s = \pm 1, \Delta m_l = \pm 1$  обратно пропорциональна квадрату величины магнитного поля [149], что может сделать их наблюдение в высокочастотном ЭПР невозможным.

Напрямую наблюдать переходы, связанные с изменением проекции ядерного спина, дает возможность метод двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР), предложенный Феером в 1956 году [150]. Данный метод позволяет с высокой точностью определить константу СТВ, идентифицировать ядра по величине зеемановского взаимодействия, исследовать градиент электрического поля на ядре, измерить распределение плотности электронной волновой функции на магнитных ядрах лигандов, получить подробную информацию о ближайшем окружении исследуемого парамагнитного центра [151].

ДЭЯР возникает при облучении системы взаимодействующих электронов и ядер резонансными СВЧ и радиочастотными переменными полями одновременно. Рассмотрим схему энергетических уровней системы  $S = 1/2, I = 1/2$  (см. рисунок 2.3а) для случая, когда константа СТВ положительна, и ларморовская частота ядра  $f_L = g_N \mu_N B > A/2$ . Пример такой системы – мелкий донор  $\text{H}_\text{O}$  в ZnO. На рисунке 2.3б приведен спектр ДЭЯР данного центра, записанный в W-диапазоне. Соответствующий спиновый гамильтониан для  $B \parallel c$  имеет вид

$$\hat{H} = g_B \mu_B B_Z S_Z - g_N \mu_N B_Z I_Z + A_{iso} S_Z I_Z, \quad (2.9)$$

где  $A_{iso}$  определяется выражением (1.10).

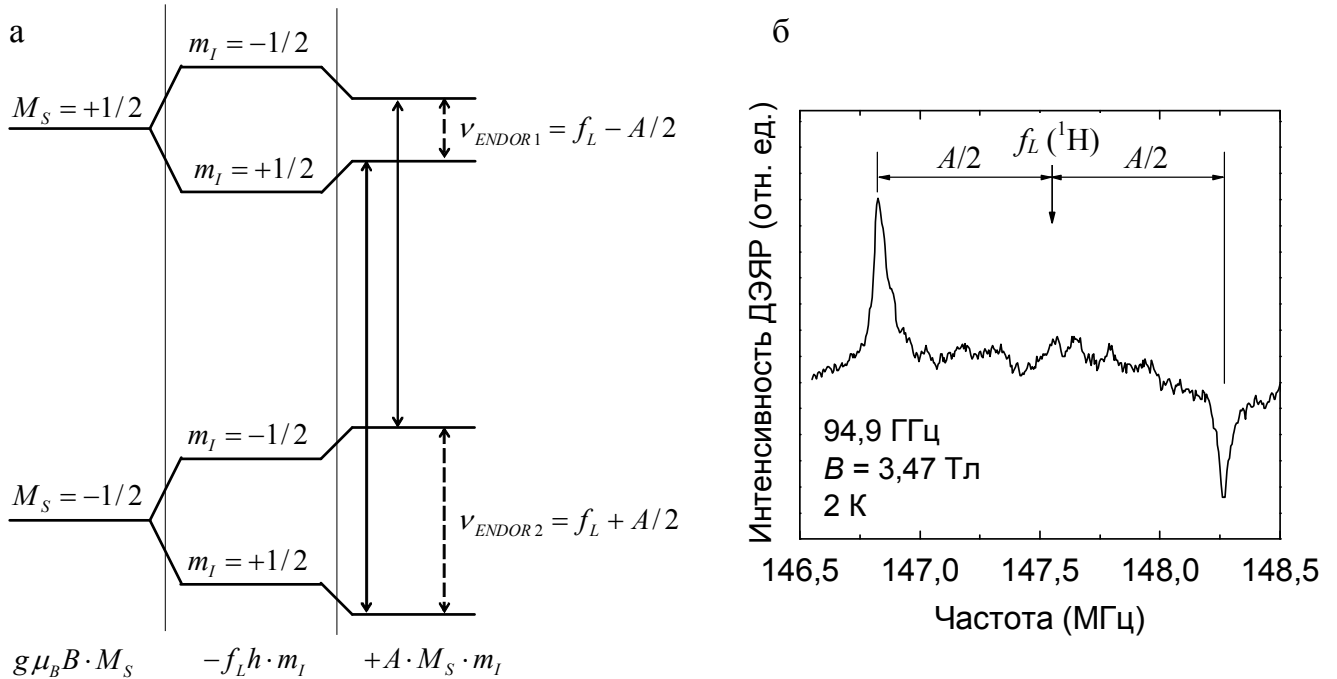


Рисунок 2.3. (а) Схема энергетических уровней системы  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$  для случая  $A > 0$ ,  $f_L > A/2$ . Пунктирными стрелками обозначены разрешенные ядерные переходы ( $\Delta M_S = 0$ ,  $\Delta m_I = \pm 1$ ), индуцируемые радиочастотным излучением и изменяющие в эксперименте ДЭЯР интенсивность электронных переходов  $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$  (сплошные стрелки). (б) Спектр ДЭЯР ядра  $^1\text{H}$ , зарегистрированный на электронном переходе мелкого донора  $\text{H}_0$  в  $\text{ZnO}$ . Два перехода ДЭЯР расположены симметрично относительно ларморовской частоты протона.

На схеме энергетических уровней на рисунке 2.3а последовательно учитываются слагаемые спинового гамильтониана в порядке уменьшения их вклада: электронное зеемановское, ядерное зеемановское и сверхтонкое взаимодействие. В экспериментах ДЭЯР сначала возбуждаются переходы ЭПР  $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$ , отмеченные на схеме сплошными стрелками. Далее, в дополнение к полю СВЧ, возбуждающему переходы ЭПР, включается переменное радиочастотное (РЧ) поле с изменяющейся частотой. Когда частота РЧ поля совпадает с расщеплением между ядерными подуровнями ( $f_L - A/2$  или  $f_L + A/2$ ), индуцируются переходы  $\Delta M_S = 0$ ,  $\Delta m_I = \pm 1$ , что приводит к перераспределению населенностей уровней в рассматриваемой системе. Как следствие, изменяется также интенсивность сигнала ЭПР.

Спектр ДЭЯР, таким образом, строится как зависимость интенсивности сигнала ЭПР от частоты прикладываемого переменного РЧ поля. На рисунке 2.3б приведен адаптированный спектр ДЭЯР мелкого донора  $\text{H}_0$  в  $\text{ZnO}$  [12]. В спектре наблюдаются два перехода ДЭЯР ядер  $^1\text{H}$ , расположенных симметрично относительно ларморовской частоты протона. Как видно на схеме на рисунке 2.3а, ядерному переходу между уровнями с  $M_S = +1/2$  соответствует линия ДЭЯР на частоте  $\nu_{\text{ENDOR1}} = f_L - A/2$ . Для  $M_S = -1/2$  положение ядерного перехода соответствует частоте  $\nu_{\text{ENDOR2}} = f_L + A/2$ . Таким образом, положение линий ДЭЯР для системы  $S = 1/2, I = 1/2$  определяется выражением (при  $f_L > A/2$ )

$$\nu_{\text{ENDOR}} = f_L \pm A/2. \quad (2.10)$$

Центральная частота соответствует ларморовской частоте ядра. Расщепление между линиями равно постоянной СТВ  $A$ .

Для систем с  $I > 1/2$  в спиновом гамильтониане необходимо учитывать ядерное квадрупольное взаимодействие  $F[I_Z^2 - I(I+1)/3]$ . Как следствие, ядерные подуровни в пределах одного  $M_S$  перестают быть эквидистантными, и в спектре ДЭЯР возникает квадрупольное расщепление. Таким образом, положение линий в спектре ДЭЯР для  $M_S = \mp 1/2$  определяется выражением (при  $A > 0$ )

$$\nu_{\text{ENDOR}} = |f_L \pm A/2| + 2Fm_q, \quad (2.11)$$

где  $m_q = (m_I + (m_I + 1))/2$  – средняя величина  $m_I$  для уровней, между которыми происходит ядерный переход. При  $I = 5/2$  величина  $m_q$  принимает 5 различных значений:  $\pm 2, \pm 1, 0$  [13].

Спектр ДЭЯР, приведенный на рисунке 2.3б, записан с применением так называемой последовательности Мимса. В 1965 г. У. Б. Мимс предложил импульсную методику [148] для наблюдения спектров ДЭЯР. Импульсная последовательность Мимса схематично изображена на рисунке 2.4. Данный метод основан на регистрации изменений интенсивности электронного стимулированного эха, вызванных ядерными переходами при сканировании

частоты переменного радиочастотного (РЧ) поля. РЧ поле прикладывается в виде радиочастотного  $\pi$ -импульса между вторым и третьим СВЧ  $\pi/2$ -импульсами.

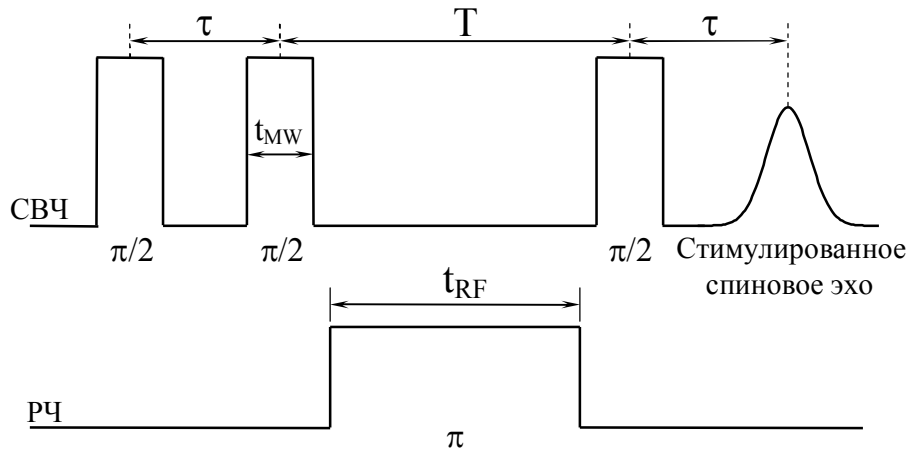


Рисунок 2.4. Импульсная последовательность Мимса для детектирования спектров ДЭЯР. Сигнал ДЭЯР регистрируется по изменению интенсивности стимулированного электронного эха при сканировании частоты РЧ  $\pi$ -импульса.

Известным недостатком метода Мимса является наличие в спектре ДЭЯР так называемых «слепых пятен» – точек спектра, интенсивность сигнала ДЭЯР в которых падает до нуля. Данные области располагаются симметрично по обе стороны от ларморовской частоты ядра на расстояниях  $n/2\tau$ , где  $\tau$  – времени задержки между первым и вторым СВЧ импульсами, и  $n$  – целое число. Данную особенность важно учитывать при наличии в спектре ДЭЯР широких линий либо множества линий с различными положениями относительно ларморовской частоты ядра [152]. Данную трудность можно обойти, проводя измерения при нескольких значениях  $\tau$ , смещая положение «слепых пятен». Отметим, что данного недостатка лишен метод Дэвиса [153], который, однако, имеет меньшую интенсивность сигнала ДЭЯР при малых величинах СТВ.

Поскольку ширина линий ДЭЯР составляет обычно от 10 до 50 кГц [9], точность определения ядерного  $g$ -фактора, постоянной квадрупольного взаимодействия и постоянной СТВ существенно возрастает по сравнению с методом ЭПР. ДЭЯР успешно применялся при исследовании примесей в оксиде цинка. В частности, при помощи метода ДЭЯР были идентифицированы мелкие



доноры In [11] и H [12] в монокристаллах и Al [13] в нанокристаллах ZnO, а также исследовался эффект пространственного ограничения волновой функции электрона мелкого донора для Li и Na в нанокристаллах ZnO:Li и ZnO:Na [37].

## 2.4 Преимущества высокочастотного ЭПР/ДЭЯР

Уже через несколько лет после открытия явления ЭПР частота микроволнового излучения, используемая в измерениях ЭПР, была поднята от примерно 100 МГц [154] до 9-10 ГГц [155], что соответствует длине волны около 3 см (так называемый X-диапазон). В течение последующих пяти десятилетий данная частота оставалась стандартной для ЭПР и использовалась в большинстве спектрометров [16]. Значительно реже использовался так называемый Q-диапазон (частота 35 ГГц). Кроме того, коммерческие спектрометры работали в основном в стационарном режиме. Данные факторы существенно ограничивали область применения ЭПР. Первые работы по ЭПР на более высоких частотах появились спустя примерно 25 лет после открытия ЭПР [156].

За последние пятнадцать-двадцать лет произошло существенное развитие методологии ЭПР [14]. На практике стали широко применяться двойные и тройные резонансы, к примеру, двойной электрон-ядерный резонанс. Также получили дальнейшее развитие различные импульсные методики ЭПР (ESEEM, HYSCORE и пр.) [17]. Это создало предпосылки для активного внедрения высокочастотного ЭПР в исследовательскую работу многими научными группами. Первый коммерческий спектрометр, работающий на частоте около 94 ГГц (W-диапазон) как в стационарном, так и в импульсном режиме, был выпущен компанией «Bruker» в 1996 году [15,16].

ЭПР на более высоких частотах имеет ряд преимуществ перед традиционной спектроскопией в X-диапазоне [14]. Среди них повышение спектрального разрешения, чувствительности (особенно важно в случае образцов, объем которых ограничен), ориентационной селективности (для неупорядоченных образцов), поляризации электронных спинов при низких температурах (в соответствии с распределением Больцмана) и пр.

В импульсном эксперименте ЭПР минимально возможная длительность импульса ограничена добротностью резонатора. После включения СВЧ-мощности поле  $B_1$  нарастает за конечное время, прямо пропорциональное добротности и обратно пропорциональное частоте спектрометра. На малых частотах данная проблема решается путем понижения добротности (до  $Q \sim 200$  в X-диапазоне). Однако это приводит к снижению эффективности преобразования мощности микроволнового излучения в магнитное поле. Кроме того, уменьшение добротности снижает величину сигнала ЭПР и, следовательно, ухудшает чувствительность. В W-диапазоне данное ограничение уже не столь существенно, и понижение добротности не требуется. На высоких частотах также значительно выше эффективность преобразования мощности в поле  $B_1$ , т.к. поле сосредоточено внутри гораздо меньшего объема. В результате в X-диапазоне для получения  $\pi/2$  и  $\pi$ -импульсов требуется мощность порядка киловатта, в то время как в W-диапазоне достаточно уже сотен милливатт.

Рассмотрим некоторые преимущества высокочастотного ЭПР на примере спектров иона  $\text{Fe}^{3+}$  в ZnO. На рисунке 2.3 представлен результат моделирования угловой зависимости спектра ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  в X- и W-диапазоне. Расчеты проводились в среде «Matlab» с применением пакета «EasySpin». Сверхтонкое взаимодействие для магнитного изотопа  $^{57}\text{Fe}$  (естественная распространенность 2,1%) не рассматривается.

Наблюдаемые пять линий ЭПР соответствуют электронным переходам  $M_s = -5/2 \leftrightarrow M_s = -3/2$ ,  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ ,  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ,  $1/2 \leftrightarrow 3/2$ , и  $3/2 \leftrightarrow 5/2$ . Дополнительное расщепление линий тонкой структуры обусловлено наличием в ZnO двух магнитно-неэквивалентных катионных позиций. На рисунке для X-диапазона также присутствуют «запрещенные» переходы ЭПР низкой интенсивности. В W-диапазоне положения «запрещенных» и разрешенных переходов значительно разнесены по полю.

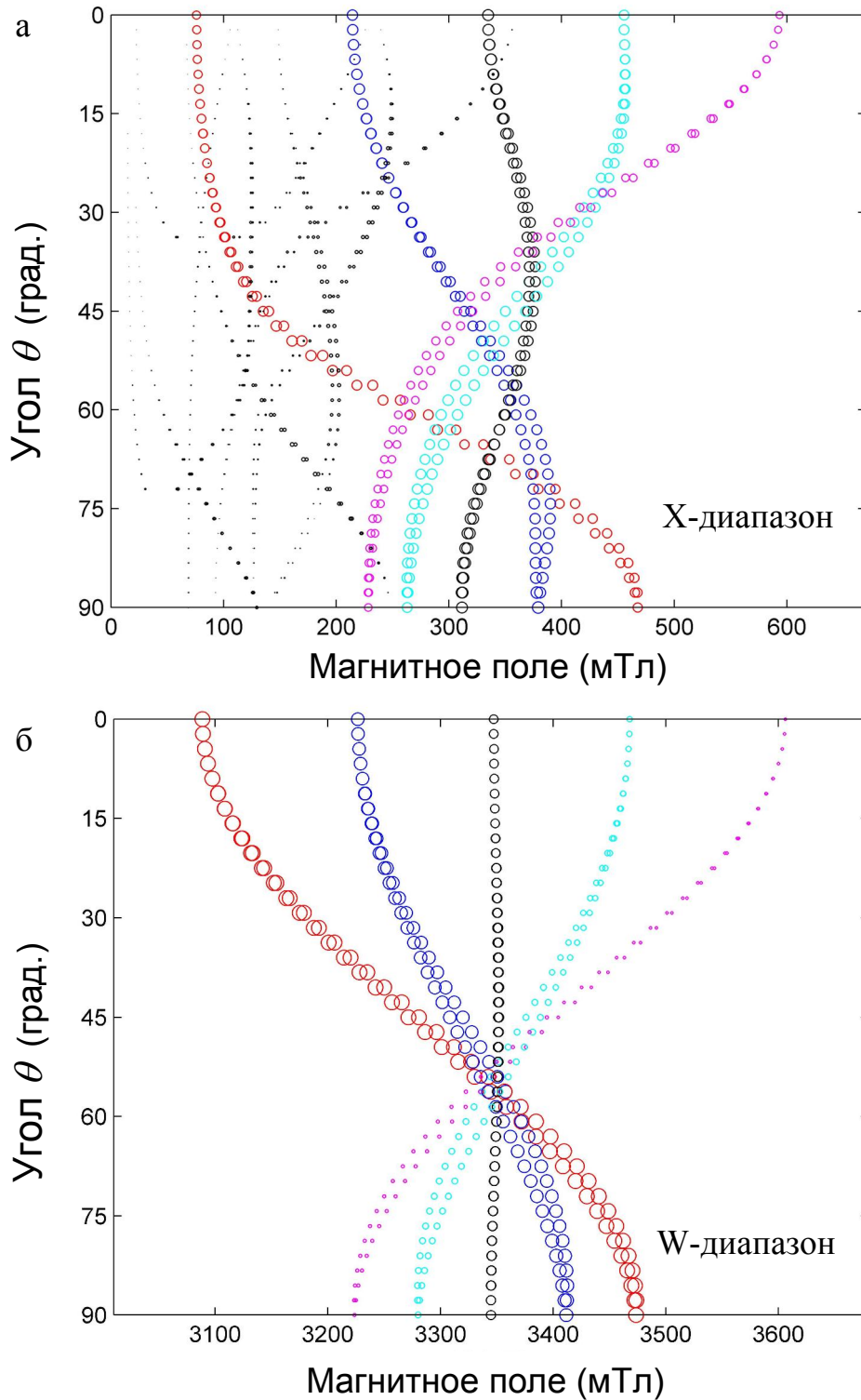


Рисунок 2.5. Ориентационная зависимость спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{ZnO}$ , смоделированная в пакете «EasySpin» в (а) X- и (б) W-диапазоне ( $\theta$  – угол между направлением магнитного поля и осью  $c$ ). Температура  $T = 6$  К, частота  $f = 9,398$  ГГц для X-диапазона и  $f = 93,98$  ГГц для W-диапазона. Параметры начального расщепления:  $D = -1781,1$  МГц,  $F = 12$  МГц,  $a = 117$  МГц;  $g = 2,006$  [106]. Площадь кружков пропорциональна относительным интенсивностям линий в соответствующих диапазонах. Дополнительное расщепление линий тонкой структуры обусловлено наличием в  $\text{ZnO}$  двух магнитно-неэквивалентных катионных позиций.

Изменения положений линий тонкой структуры во втором порядке теории возмущений пропорциональны величине  $D^2/B$ . Переход с X- на W-диапазон ведет к уменьшению данных сдвигов в десять раз. Как следствие, угловая зависимость спектра ЭПР существенно упрощается, что облегчает интерпретацию спектра. Положение центрального перехода  $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$  фактически не зависит от угла, как видно на нижней зависимости на рисунке 2.5б. При исследовании ионов  $3d^5$  в порошках либо неупорядоченных биологических объектах (к примеру,  $Mn^{2+}$  в почечном камне) линия ЭПР, соответствующая центральному переходу, уширяется слабо. Таким образом, в ЭПР на высоких частотах возникает возможность наблюдать разрешенное сверхтонкое расщепление в спектре иона  $Mn^{2+}$  даже при достаточно большой величине параметра  $D$ . В системах с целым электронным спином начальное расщепление влияет на положение всех переходов уже в первом порядке теории возмущений. Поэтому при малой частоте СВЧ поля переходы ЭПР могут вообще не наблюдаться.

Следует также отметить существенную разницу в интенсивностях пяти электронных переходов в W-диапазоне (энергия кванта  $hf \approx 4,5$  К) при температуре  $T = 6$  К (см. рисунок 2.5б). В соответствии с распределением Больцмана, наименьшую интенсивность имеет переход  $M_S = 3/2 \leftrightarrow M_S = 5/2$  и наибольшую – переход  $M_S = -5/2 \leftrightarrow M_S = -3/2$ , т.к. интенсивность переходов ЭПР зависит от разности заселенностей между соответствующими энергетическими уровнями. Как видно на рисунке 2.5а, в X-диапазоне соотношение интенсивностей при  $T = 6$  К отклоняется от симметричного  $5 : 8 : 9 : 8 : 5$  значительно слабее, чем в W-диапазоне, т.к. расщепления между энергетическими уровнями в X-диапазоне в 10 раз меньше. Таким образом, в измерениях ЭПР на высоких частотах знак параметра тонкой структуры  $D$  может быть определен по относительной интенсивности переходов при более высокой температуре, чем в X-диапазоне. Для ионов  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  в ZnO параметр  $D < 0$ .

Используемым в W-диапазоне полям порядка 3,3 Тл соответствуют высокие ларморовские частоты ядер, поэтому спектральное разрешение спектров ДЭЯР

также повышается пропорционально частоте. Это позволяет уверенно идентифицировать ядра, с которыми взаимодействует неспаренный электрон, даже в тех случаях, когда сверхтонкая структура спектра ЭПР остается неразрешенной.

## 2.5 Спектрометр ЭПР Elexsys 680

Измерения, представленные в данной диссертации, проводились на спектрометре Elexsys 680 компании «Bruker», работающем в W-диапазоне (частота  $\sim 94$  ГГц) [15,16]. Сверхпроводящие основные катушки спектрометра создают магнитное поле от 0 до 6 Тл. Сверхпроводящие свипирующие катушки высокого разрешения позволяют изменять магнитное поле в диапазоне шириной до 0,2 Тл. Чувствительность спектрометра составляет  $2 \cdot 10^7$  спинов/(Гц  $\cdot$  Гц $^{1/2}$ ).

Эксперименты ЭПР/ДЭЯР проводились в интервале температур от 6 до 50 К. В измерениях был использован цилиндрический резонатор EN600-1021H «TeraFlex W-band Pulsed ENDOR-Resonator» производства компании «Bruker» с конфигурацией СВЧ поля  $H_{011}$ . Измерение и изменение температуры образца осуществлялись с применением проточного гелиевого криостата CF935 и контроллера температуры ITC 503S компании «Oxford Instruments».

Спектры ЭПР регистрировались по интенсивности сигнала электронного спинового эха с использованием импульсной последовательности  $\pi/2 - \pi$ . Для спина  $S = 1/2$  стандартная длительность импульса  $\pi/2$  составляла примерно 32 нс при мощности СВЧ 150 мВт.

Для измерений ДЭЯР использовался радиочастотный усилитель производства компании «Bruker» мощностью 150 Вт и с частотным диапазоном от 100 Гц до 250 МГц. Для регистрации спектров ДЭЯР была использована последовательность Мимса. При мощности 150 Вт длительность радиочастотного  $\pi$ -импульса, соответствующего гиромагнитному отношению протона и ядерному спину  $I = 1/2$ , составляет 18 мкс.

## ГЛАВА 3

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕЛКОГО ДОНОРА Al В ZnO МЕТОДОМ ДЭЯР

## 3.1 Исследование мелких доноров в ZnO методом ЭПР

## 3.1.1 Идентификация мелких доноров In и Ga методом ЭПР

Номинально нелегированные кристаллы ZnO, как правило, являются полупроводниками *n*-типа [3]. Известно, что одним из источников мелких доноров в ZnO, к примеру, является водород, входящий в материал как неконтролируемая примесь в процессе роста (см. параграф 1.4) [12]. Кроме того, мелкие доноры в ZnO образуют также элементы третьей группы (Al, Ga, In), имеющие на один валентный электрон больше, чем атомы цинка. Замещая цинк на позициях кристаллической решетки ZnO, элементы третьей группы должны образовывать центры с электронным спином  $S = 1/2$ .

Известно, что легирование ZnO атомами Al, Ga и In приводит к повышению проводимости материала [1]. Однако подобные результаты не являются надежным доказательством того, что сами эти элементы формируют мелкие доноры. Процесс легирования может оказывать влияние на другие посторонние примеси, неизбежно содержащиеся в образцах ZnO, а также может приводить к возникновению внутренних дефектов [11].

Важные результаты по определению химической природы мелких доноров в ZnO были получены методом ЭПР. Мелкий донор In легко идентифицируется в спектрах ЭПР по сверхтонкой структуре, состоящей из 10 линий, т.к. ядерный спин изотопов  $^{113}\text{In}$  (естественная распространенность 4,3%) и  $^{115}\text{In}$  (естественная распространенность 95,7%) составляет  $I = 9/2$  [10,11]. Спектр ЭПР мелкого донора In в монокристалле ZnO, записанный в X-диапазоне, приведен на рисунке 3.1. Постоянная изотропного сверхтонкого взаимодействия для мелкого

донора In составляет  $A = 3,66$  мТл. Значения  $g$ -тензора:  $g_{\parallel} = 1.9574(5)$  и  $g_{\perp} = 1.9562(5)$  [10].

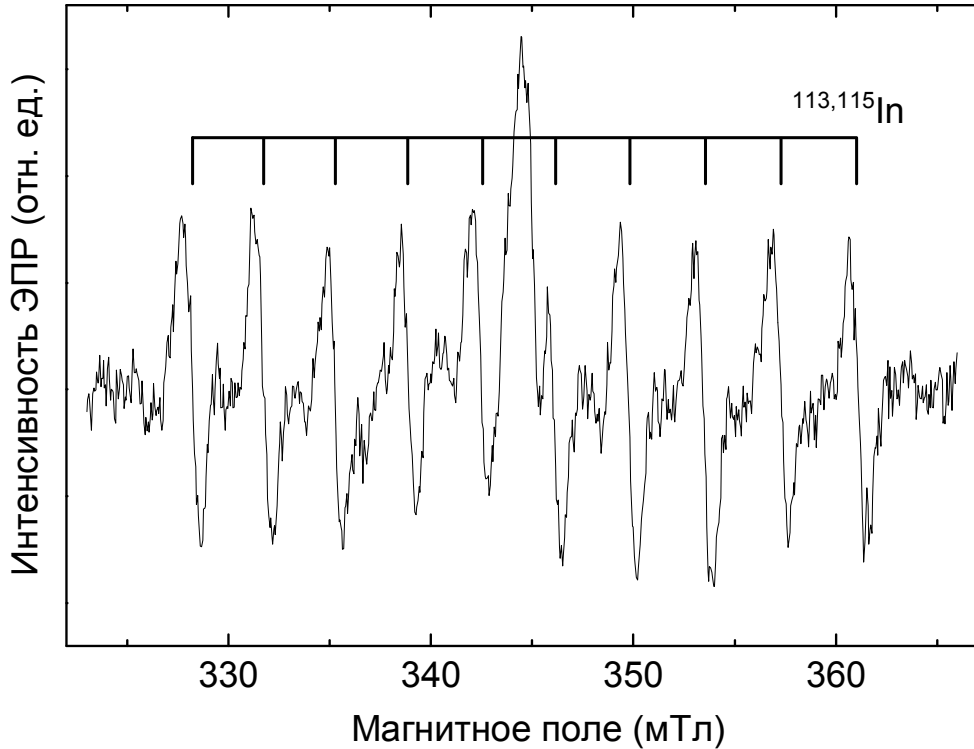


Рисунок 3.1. Спектр ЭПР мелкого донора In в номинально нелегированном монокристалле ZnO. Магнитное поле примерно перпендикулярно оси  $c$  кристалла. Спектр ЭПР мелкого донора, образованного In, состоит из 10 линий сверхтонкой структуры (ядерный спин изотопов  $^{113,115}\text{In}$  составляет  $I = 9/2$ ). На данный спектр наложена линия ЭПР другого, неизвестного мелкого донора.  $f = 9,44$  ГГц,  $T = 50$  К, мощность составляла 20 мВт, амплитуда модуляции 0,5 мТл.

Мелкий донор Ga в ZnO также был идентифицирован методом ЭПР [10,157]. В данном случае, однако, величина сверхтонкого взаимодействия значительно меньше, чем для In. Как следствие, сверхтонкая структура в спектрах ЭПР от изотопов  $^{69}\text{Ga}$  ( $I = 3/2$ , естественная распространенность 60,1%) и  $^{71}\text{Ga}$  ( $I = 3/2$ , естественная распространенность 39,9%) разрешается не полностью, и у разных авторов оценки величины изотропного СТВ для Ga дают несколько

различающиеся значения: 4,2 Гс [10] и 6,7 Гс [157]. Кроме того, как отмечают авторы работы [157], нельзя полностью исключить возможности того, что наблюдавшиеся ими спектры ЭПР могут принадлежать мелкому донору Cl, т.к. ядерный спин обоих стабильных изотопов  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  также равен  $I = 3/2$ .

### 3.1.2 Ограничение метода ЭПР в случае Al в ZnO

Идентификация мелкого донора Al в оксиде цинка методами традиционного ЭПР осуществлена не была. Изотоп  $^{27}\text{Al}$  (естественная распространенность 100%) имеет ядерный спин  $I = 5/2$ . Следовательно, в сверхтонкой структуре спектра ЭПР Al в ZnO должны наблюдаться шесть линий. На практике, однако, такое расщепление не наблюдалось, предположительно, ввиду малой величины постоянной СТВ для мелкого донора Al. Следовательно, из спектров ЭПР невозможно получить никакой информации о ядерном спине примеси, образующей мелкий донор. В таком случае для определения химической природы дефекта необходимо использовать дополнительные методики, которые позволяют определить гиромагнитные отношения ядер, с которыми взаимодействует электрон.

Ранее ДЭЯР-спектроскопия была успешно использована, например, при идентификации мелкого донора H в монокристалле ZnO [12]. Также при помощи данной методики было продемонстрировано, что Al образует мелкий донор в нанокристаллах ZnO:Al [13]. Однако результаты для наночастиц не могут быть автоматически распространены на монокристаллы, т.к. одна и та же примесь в этих двух случаях может обладать существенно различными свойствами [158]. В частности, Li и Na в нанокристаллах ZnO могут занимать междоузельные позиции и выступать в роли мелких доноров [37], в то время как в монокристаллах было надежно продемонстрировано лишь образование глубоких акцепторов  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  и  $\text{Na}_{\text{Zn}}$  [77,78]. Сравнение свойств Al в нано- и монокристаллах ZnO может быть использовано для теоретических исследований свойств наноструктурированных объектов.



Поскольку мелкий донор Al в ZnO не может быть идентифицирован методом классического ЭПР, была поставлена задача провести исследование образцов ZnO с проводимостью *n*-типа (т.е. содержащих мелкие доноры) методом спектроскопии ДЭЯР.

### 3.2 Исследуемые образцы и методика эксперимента

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  $2 \times 0,5 \times 0,5 \text{ мм}^3$ . Спектры ЭПР/ДЭЯР записывались при различных ориентациях внешнего магнитного поля относительно оси *c*. Кристаллы вращались в резонаторе при помощи гониометра.

Измерения проводились на спектрометре Elexsys 680 компании «Bruker» в W-диапазоне (частота ~ 94 ГГц) в интервале температур от 6 до 20 К. Описание спектрометра и методики измерений приведены в главе 2.

### 3.3 Ориентационная зависимость спектра ЭПР мелкого донора Al

Спектр ЭПР мелкого донора анализируется с применением следующего спинового гамильтониана:

$$\hat{H} = \mu_B \bar{B} \cdot \hat{g} \cdot \bar{S} + A_{iso} \bar{S} \cdot \bar{I} - g_N \mu_N \bar{B} \cdot \bar{I} + F \left[ I_Z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right]. \quad (3.1)$$

Первое слагаемое в гамильтониане – энергия электронного зеемановского взаимодействия. Второе слагаемое описывает сверхтонкое взаимодействие с изотропной постоянной  $A_{iso}$ . Третье и четвертое – ядерное зеемановское и квадрупольное взаимодействие.

В ZnO  $g$ -тензор мелких доноров обладает аксиальной симметрией [3]. В этом случае значение  $g$ -фактора задается выражением [9]

$$g = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}, \quad (3.2)$$

где  $\theta$  – угол между направлением магнитного поля и осью  $c$  кристалла.

Частота ларморовской прецессии ядерного магнитного момента составляет:

$$f_L = g_N \mu_N B / h, \quad (3.3)$$

где  $\mu_N$  – ядерный магнетон;

$g_N = 1,4566$  –  $g$ -фактор ядра  $^{27}\text{Al}$  [159].

Параметр  $F$  квадрупольного взаимодействия в случае аксиальной симметрии градиента электрического поля имеет вид

$$F = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)h} \cdot \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (3.4)$$

где  $Q$  – электрический квадрупольный момент ядра  $^{27}\text{Al}$ ;

$\theta$  – угол между направлением внешнего магнитного поля и главной осью  $Z$  тензора градиента электрического поля.

На рисунке 3.2 приведены спектры ЭПР номинально нелегированного монокристалла ZnO, записанные при двух ориентациях магнитного поля ( $B \parallel c$  и  $B \perp c$ ). Кроме сигнала мелкого донора ( $g \sim 1.96$ ), наблюдается также спектр ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$ , описываемый известными из литературы параметрами спинового гамильтониана [103].

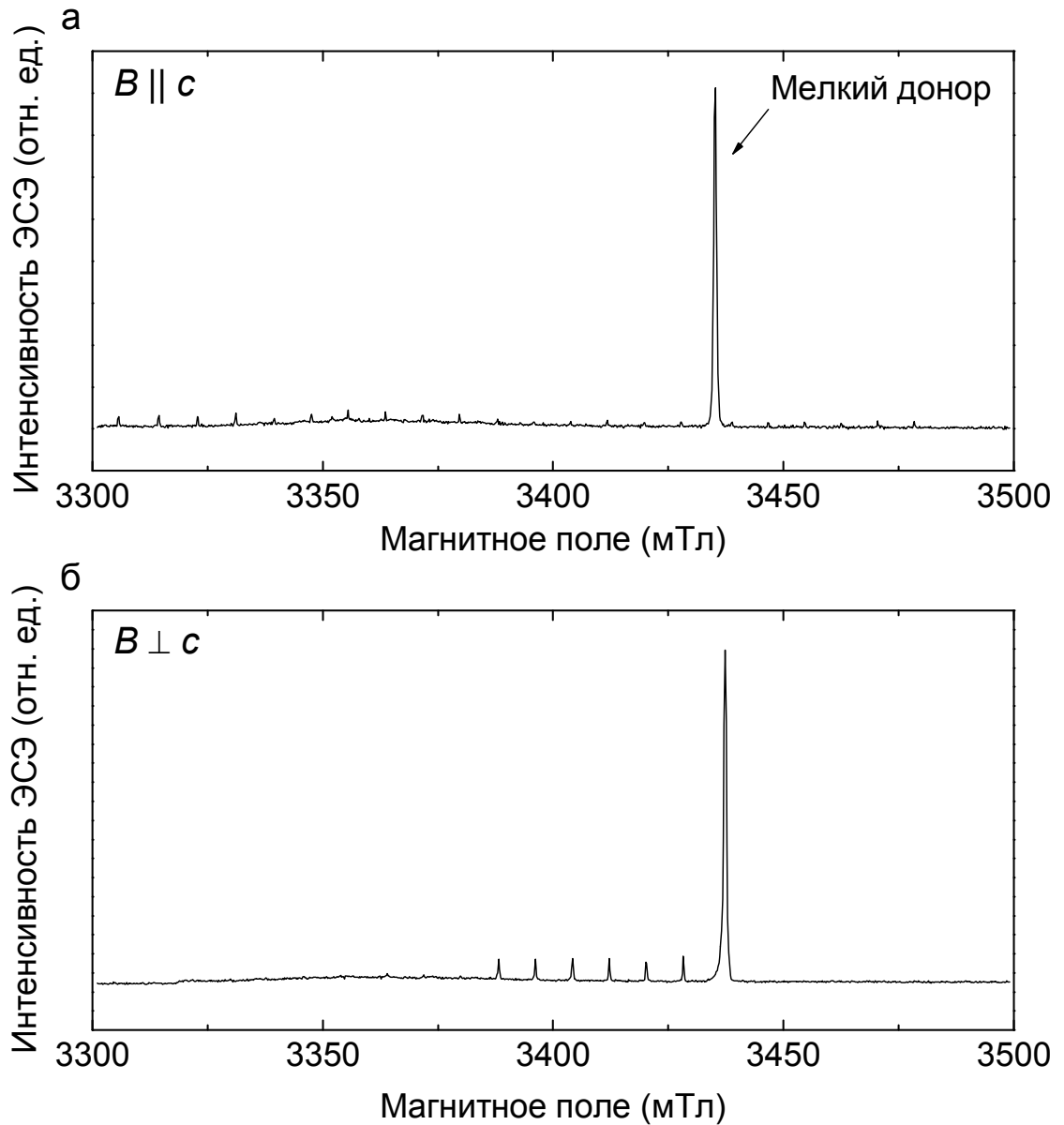


Рисунок 3.2. Спектр ЭПР монокристалла ZnO, детектированный по интенсивности электронного спинового эха, при направлениях магнитного поля (а)  $B \parallel c$  и (б)  $B \perp c$ . Помимо линии мелкого донора, наблюдаются также спектр ЭПР иона  $Mn^{2+}$ .  $T = 6$  К, частота (а) 94,099 ГГц и (б) 94,092 ГГц. Длительность импульса  $\pi/2$ :  $\tau_{\pi/2} = 16$  нс; задержка между импульсами  $\pi/2$  и  $\pi$ :  $\tau = 0,4$  мкс.

Как видно из спектров на рисунке 3.2,  $g$ -фактор неидентифицированного мелкого донора анизотропен, с  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ . Подробная угловая зависимость спектра ЭПР мелкого донора приведена на рисунке 3.3.

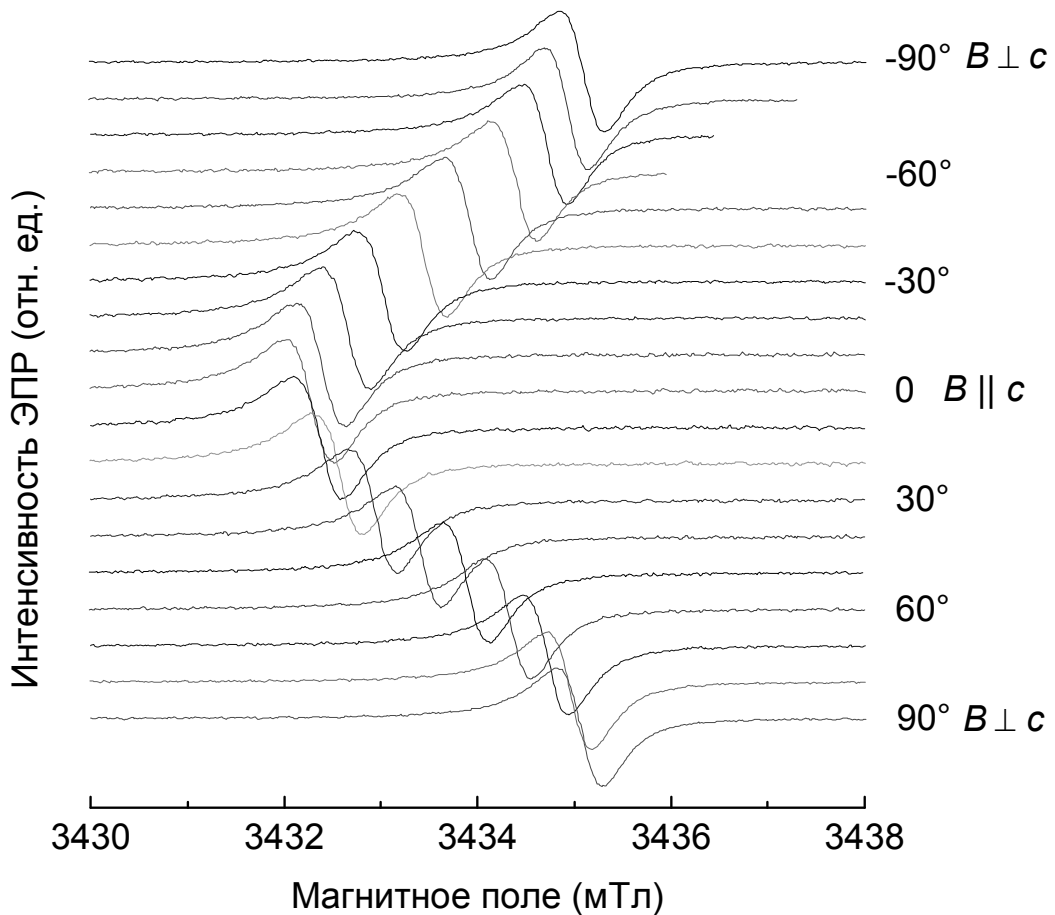


Рисунок 3.3. Угловая зависимость спектра ЭПР мелкого донора в номинально нелегированном монокристалле ZnO.  $T=15$  К,  $f \sim 94,1$  ГГц, амплитуда модуляции 0,1 мТл, частота модуляции 100 кГц. Наблюдаемая зависимость соответствует аксиальной симметрии  $g$ -тензора мелкого донора.

Результаты аппроксимации угловой зависимости  $g$ -фактора мелкого донора выражением (3.2) приведены на рисунке 3.4.

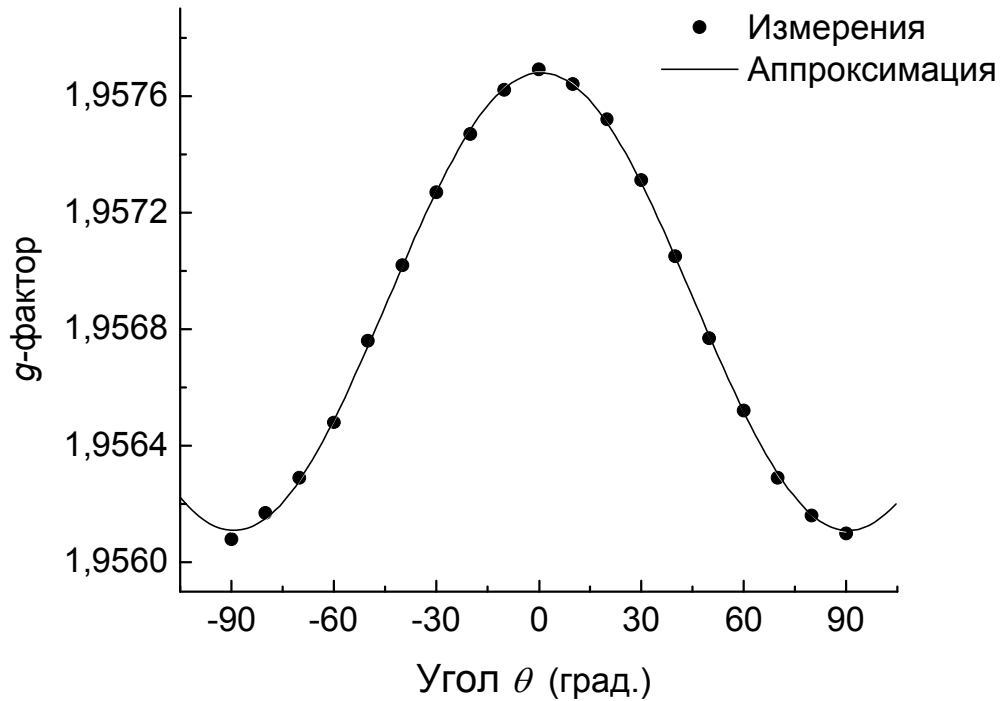


Рисунок 3.4. Зависимость  $g$ -фактора мелкого донора в номинально нелегированном монокристалле ZnO от угла между осью  $c$  и направлением внешнего магнитного поля. Полученная экспериментально зависимость аппроксимирована выражением  $g = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}$  с параметрами  $g_{\parallel} = 1,9577$  и  $g_{\perp} = 1,9561$ .

Полученные из аппроксимации значения  $g$ -тензора

$$g_{\parallel} = 1,9577, \quad g_{\perp} = 1,9561, \quad (3.5)$$

а также величина анизотропии  $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp} = 0,0016$ , являются стандартными для мелких доноров в ZnO [3]. К примеру, для  $\text{H}_0$  (водорода, связанного с вакансией кислорода) [96] разность составляет  $\Delta g = 0,0017$  [12].

### 3.4 Ядерные переходы $^{27}\text{Al}$ в спектрах ДЭЯР мелкого донора. Схема энергетических уровней

Линия ЭПР мелкого донора симметрична, с шириной 0,5 мТл при амплитуде модуляции 0,1 мТл. Поскольку в спектре ЭПР исследуемого мелкого донора сверхтонкое расщепление не наблюдается (см. рисунок 3.3), для определения химической природы донора были проведены исследования методом ДЭЯР. На рисунке 3.5 показан спектр ДЭЯР, записанный в широком диапазоне частот на электронном переходе мелкого донора при  $B \perp c$ . В спектре присутствуют два типа сигналов, расположенные на частоте около 9 МГц (одна широкая линия) и 38 МГц (две узкие линии).

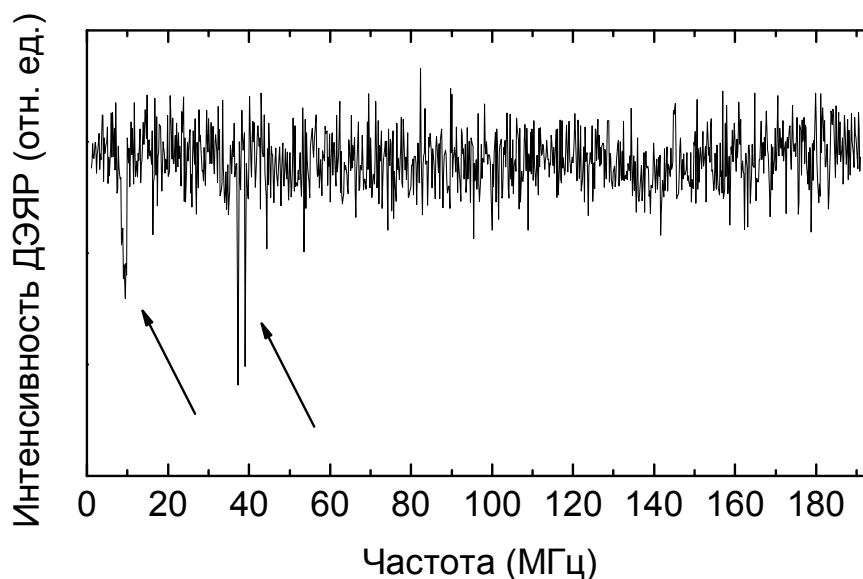


Рисунок 3.5. Спектр ДЭЯР, записанный на линии ЭПР мелкого донора.  $T = 15 \text{ K}$ ,  $B \perp c$ . Стрелками отмечены две наблюдаемые группы сигналов.

Рассмотрим более подробно сигналы ДЭЯР, расположенные на частоте  $\sim 38 \text{ МГц}$ , соответствующей ларморовской частоте ядер  $^{27}\text{Al}$  при величине магнитного поля около 3434 мТл. На рисунке 3.6 приведены спектры, снятые при трех ориентациях внешнего магнитного поля относительно оси  $c$  кристалла  $\text{ZnO}$ :  $B \parallel c$ ,  $B \perp c$ , а также при величине угла  $\theta \approx 54,7^\circ$ .

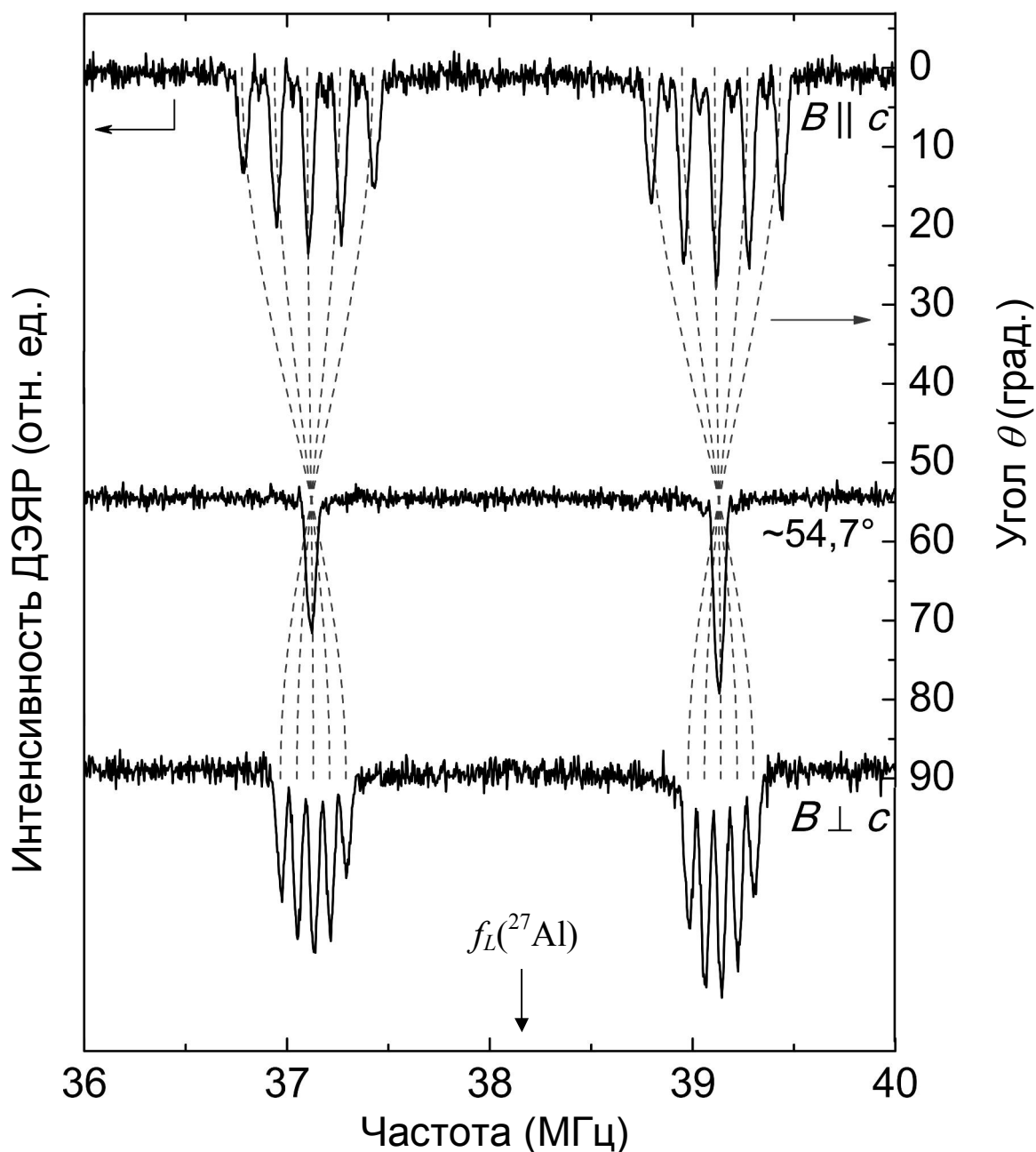


Рисунок 3.6. Переходы ДЭЯР ядер  $^{27}\text{Al}$ , записанные на линии ЭПР мелкого донора в ZnO (образец №1) при  $T = 15\text{ K}$  для трех ориентаций магнитного поля относительно оси  $c$ :  $\theta = 0$  ( $B \parallel c$ ),  $\theta \approx 54,7^\circ$  и  $\theta = 90^\circ$  ( $B \perp c$ ). Частота составляла, соответственно, 94,114, 94,094 и 94,103 ГГц. Параметры импульсной последовательности:  $t_{\text{RF}} = 18\text{ мкс}$ ,  $t_{\text{MW}} = 32\text{ нс}$ ,  $\tau = 280\text{ нс}$ ,  $T = 19,72\text{ мкс}$ . Пунктирными линиями показаны зависимости положений переходов ДЭЯР от угла  $\theta$ , рассчитанные в среде «Matlab» с применением пакета «EasySpin» для  $f = 94,094\text{ ГГц}$  при значениях постоянной СТВ  $A_{\parallel} = 2,010\text{ МГц}$ ,  $A_{\perp} = 2,009\text{ МГц}$  и постоянной квадрупольного взаимодействия  $eQV_{zz}/h = 1,076\text{ МГц}$ .

Спектры ДЭЯР, записанные на линии ЭПР мелкого донора, состоят из двух групп по пять линий, расположенных симметрично относительно ларморовской частоты ядра  $^{27}\text{Al}$ . Таким образом, наблюдаемые переходы ДЭЯР демонстрируют взаимодействие электрона мелкого донора с ядром  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ , естественная распространенность 100%).

На рисунке 3.6 видно, что расщепление между центрами квинтетов одинаково при различных ориентациях внешнего магнитного поля относительно оси  $c$  и равно приблизительно 2 МГц. Расщепление внутри квинтетов зависит от ориентации магнитного поля и при  $B \parallel c$  примерно вдвое больше, чем и при  $B \perp c$  ( $161,1 \pm 1,4$  кГц и  $80,6 \pm 1,0$  кГц, соответственно). В спектре ДЭЯР, измеренном при  $\theta \approx 54,7^\circ$ , дополнительное расщепление отсутствует: спектр состоит из двух линий, расположенных симметрично относительно ларморовской частоты  $f_L(^{27}\text{Al})$ .

Наблюдаемая структура спектров ДЭЯР может быть описана выражением (2.11), рассмотренным в параграфе 2.3. Расщепление между центрами квинтетов равно постоянной изотропного СТВ, а расщепление на пять линий вызвано квадрупольным взаимодействием ядра, спин которого равен  $I = 5/2$ . Параметр квадрупольного взаимодействия  $F$  определяется выражением (3.4).

На рисунке 3.6 пунктирными линиями показана рассчитанная зависимость положений линий ДЭЯР от угла между направлением внешнего магнитного поля и осью  $c$ . Моделирование спектров ДЭЯР, осуществлявшееся в среде «Matlab» с применением пакета «EasySpin», обсуждается подробно в параграфе 3.5.

Рассмотрим схему энергетических уровней системы  $S = 1/2$ ,  $I = 5/2$ , приведенную на рисунке 3.7. На схеме, построенной для случая  $B \parallel c$ , учитываются диагональные члены гамильтониана (3.1) в порядке уменьшения их вклада. Величина ядерного зеемановского взаимодействия (при измерениях в W-диапазоне) в данной системе значительно больше величины сверхтонкого взаимодействия, т.к.  $f_L(^{27}\text{Al}) \approx 38$  МГц, а постоянная СТВ, оцененная из ширины линии ЭПР, не может превышать 3 – 4 МГц. Квадрупольное взаимодействие описывается выражением  $F \left[ m_l^2 - I(I + 1)/3 \right]$ .



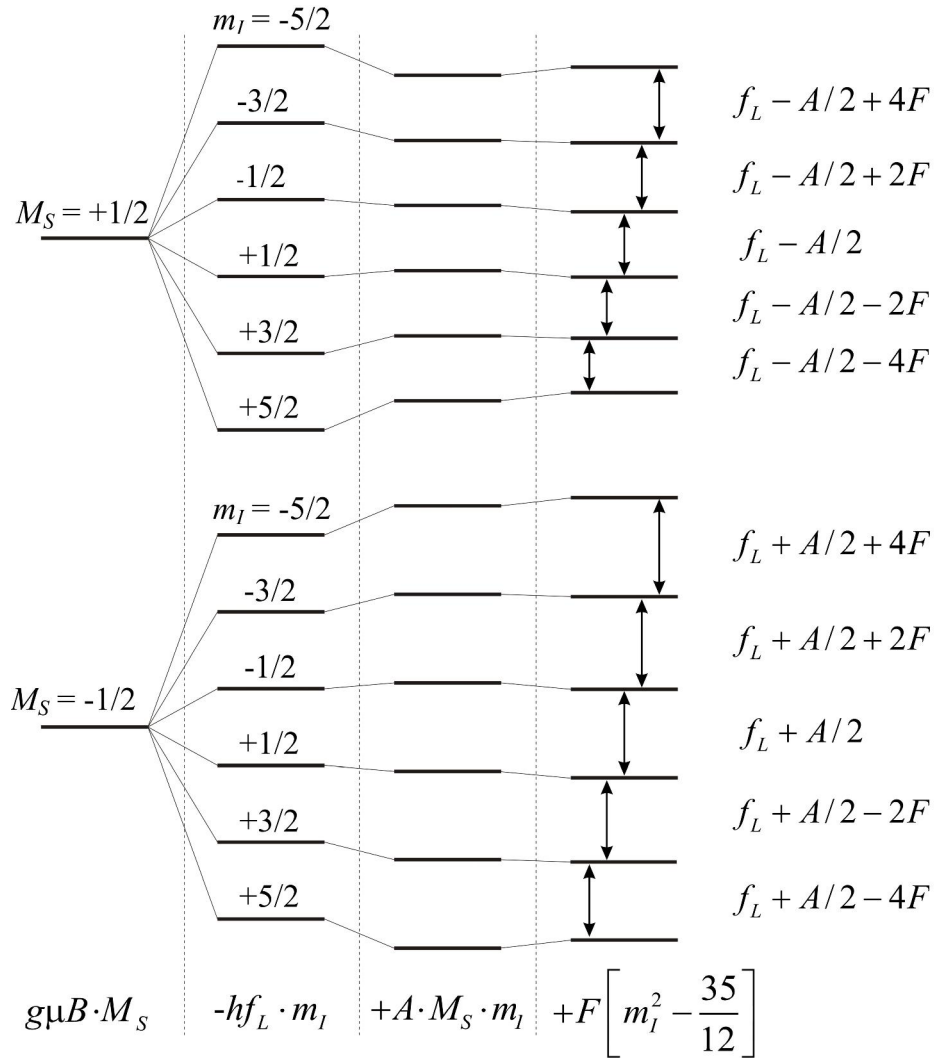


Рисунок 3.7. Схема энергетических уровней системы  $S = 1/2$ ,  $I = 5/2$  для мелкого донора Al в ZnO ( $A > 0$ ,  $|A| < 2f_L$ ). Стрелками показаны ядерные переходы ( $\Delta M_S = 0$ ,  $\Delta m_I = \pm 1$ ), наблюдаемые в спектрах ДЭЯР и приведенные на рисунке 3.6 ( $B \parallel c$ ).

Стрелками на рисунке 3.7 показаны разрешенные ядерные переходы ( $\Delta M_S = 0$ ,  $\Delta m_I = \pm 1$ ), наблюдаемые в спектрах ДЭЯР. Как видно из схемы энергетических уровней, 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 центральная частота спектра соответствует ларморовской частоте ядер алюминия  $f_L(^{27}\text{Al})$ .

Поскольку величина СТВ исследуемого мелкого донора мала по сравнению с шириной линии ЭПР, использование в последовательности Мимса (см. параграф 2.3) достаточно коротких СВЧ-импульсов дает возможность возбудить все электронные спины в пределах ширины линии ЭПР. Следовательно, при записи спектров ДЭЯР одновременно возбуждаются все шесть разрешенных электронных переходов ( $\Delta M_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$ ) сверхтонкой структуры алюминия. Таким образом, все пять разрешенных ядерных переходов ( $\Delta M_S = 0, \Delta m_I = \pm 1$ ) для обоих значений  $M_S$  (см. рисунок 3.7) должны наблюдаться одновременно.

Квадрупольное расщепление между линиями внутри квинтетов составляет  $2F$  для обоих значений  $M_S$ . Величина  $F$  описывается выражением (3.4) и содержит множитель  $(3\cos^2\theta - 1)$ , где  $\theta$  – угол между направлением внешнего магнитного поля и главной осью  $Z$  тензора градиента электрического поля (совпадающей с осью  $c$  кристалла  $\text{ZnO}$ ). Таким образом, при переходе из параллельной ориентации ( $B \parallel c$ ) в перпендикулярную ( $B \perp c$ ) абсолютная величина параметра  $F$  вдвое уменьшается, и знак параметра меняется на противоположный. В эксперименте квадрупольное расщепление в спектрах ДЭЯР на рисунке 3.6 при  $B \parallel c$  и  $B \perp c$  отличается в два раза. Из выражения (3.4) также следует, что параметр  $F$  равен нулю при  $\theta \approx 54,7^\circ$ , и квадрупольное расщепление в спектре ДЭЯР в таком случае не наблюдается (см. средний спектр на рисунке 3.6). Появление в спектрах ДЭЯР дополнительных пиков, особенно заметных на рисунке 3.6 для  $B \parallel c$ , вызвано искажением формы линий ДЭЯР [17].

На рисунке 3.6 видно, что линии ДЭЯР на частоте  $f_L + A/2$  (соответствующие переходам между подуровнями с  $M_S = -1/2$ ) имеют большую интенсивность, чем линии на частоте  $f_L - A/2$  (соответствующие  $M_S = +1/2$ ). Заселенность уровней подчиняется распределению Больцмана, и при температуре 15 К разность заселенностей между подуровнями с  $M_S = -1/2$  несколько выше,

чем между подуровнями с  $M_S = +1/2$ . Как следствие, выше интенсивность ядерных переходов для  $M_S = -1/2$ . Данный результат также свидетельствует о том, что постоянная изотропного СТВ положительна. Интенсивности ядерных переходов внутри квинтетов пропорциональны выражению  $(I + m_I)(I - m_I + 1)$ . Таким образом, для спина  $I = 5/2$  соотношение интенсивностей переходов внутри каждого квинтета должно составлять 5 : 8 : 9 : 8 : 5.

### 3.5 Моделирование спектров ДЭЯР ядер $^{27}\text{Al}$

Компьютерное моделирование спектров ДЭЯР ядер  $^{27}\text{Al}$  проводилось в среде «Matlab» с использованием пакета «EasySpin» [160,161]. 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 3.6). Варьируемыми параметрами были значения  $g$ -тензора ( $g_{\perp}$  и  $g_{\parallel}$ ), величины СТВ ( $A_{\perp}$  и  $A_{\parallel}$ ) и постоянная квадрупольного взаимодействия ( $eQV_{ZZ}/h$ ). Отклонение рассчитанных положений линий ДЭЯР от экспериментальных значений составило порядка 1 кГц, т.е. существенно меньше экспериментальной погрешности в определении положений линий. Полученные в результате подгонки значения параметров спинового гамильтониана составляют:

$$\begin{aligned} eQV_{ZZ}/h &= 1,076(7) \text{ МГц}, g_{\perp} = 1,9574(5), g_{\parallel} = 1,9589(5), \\ A_{\perp} &= 2,010(7) \text{ МГц}, A_{\parallel} = 2,009(7) \text{ МГц}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Погрешности обусловлены в основном неточностью в определении максимумов линии ЭПР и линий ДЭЯР. Показанная на рисунке 3.6 пунктирными линиями зависимость положений линий ДЭЯР от угла между магнитным полем и осью  $z$  была рассчитана с использованием полученного из подгонки набора параметров (3.6).

Сравнивая выражения (3.5) и (3.6), видим, что значения  $g$ -тензора, определенные из угловой зависимости спектра ЭПР, отличаются от значений,

определенных из спектров ДЭЯР, примерно на 0,0012 (разность  $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$ , однако, в двух случаях с хорошей точностью совпадает). Вероятно, данное различие вызвано неточностью в определении значений магнитного поля при измерениях в W-диапазоне. Полученные различия в значениях g-тензора соответствуют разности между реальными и номинальными значениями магнитного поля примерно 2 мТл.

На рисунке 3.8 представлены измеренные и рассчитанные в пакете «EasySpin» спектры ДЭЯР ядер  $^{27}\text{Al}$  для  $B \parallel c$  и  $B \perp c$ . Как видно из рисунка 3.8, получено хорошее соответствие между экспериментом и расчетами.

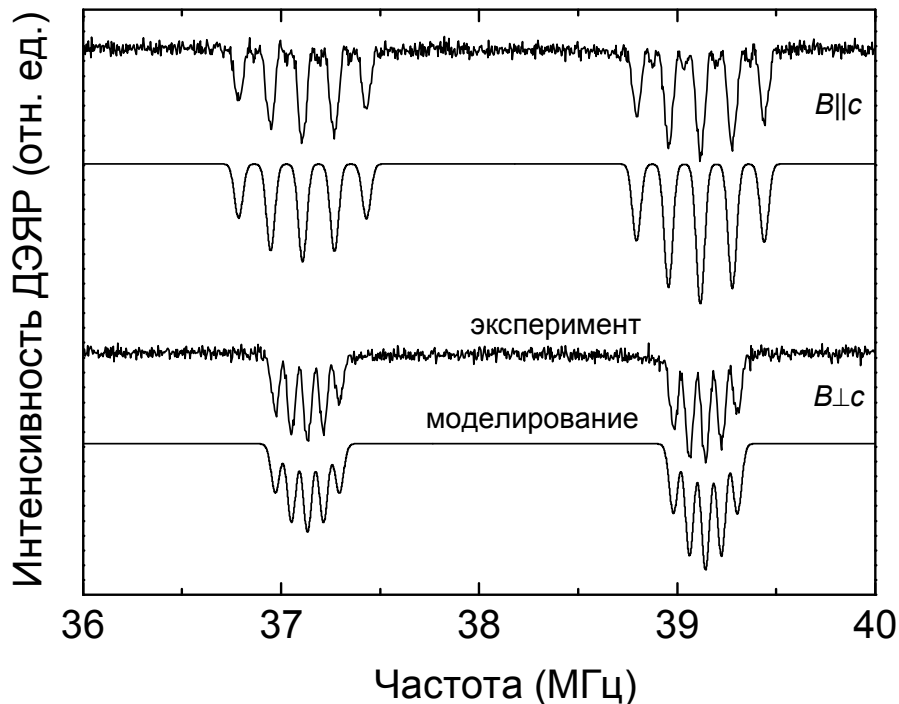


Рисунок 3.8. Сравнение спектров ДЭЯР ядер  $^{27}\text{Al}$ , измеренных на линии ЭПР мелкого донора в ZnO и рассчитанных в пакете «EasySpin». При моделировании использовалась величина квадрупольного взаимодействия  $(eQV_{zz}/h) = 1,0756$  МГц и значения СТВ  $A_{\perp} = 2,010$  МГц,  $A_{\parallel} = 2,009$  МГц.

Из выражения (3.6) следует, что сверхтонкое взаимодействие для мелкого донора Al в ZnO с высокой точностью изотропно. Постоянная изотропного СТВ

определяется плотностью электронной волновой функции  $|\Psi(r_N)|^2$  в точке расположения ядра (так называемое контактное взаимодействие Ферми):

$$A_{\parallel} = A_{\perp} = A_{iso} = \frac{8\pi}{3} g \mu_B g_N \mu_N |\Psi(r_N)|^2, \quad (3.7)$$

где  $g$  и  $g_N$  – электронный и ядерный  $g$ -факторы;

$\mu_B$  и  $\mu_N$  – магнетон Бора и ядерный магнетон.

Отметим, что для мелких доноров величина СТВ значительно меньше одного процента от значения для свободного атома [11-13,37]. В случае мелкого донора Al в монокристалле ZnO это также выполняется, т.к. для свободного атома Al рассчитанная величина изотропного СТВ составляет 3911 МГц [102].

Измерения спектров ДЭЯР были произведены также на втором номинально нелегированном монокристалле ZnO, содержащем неидентифицированный мелкий донор. На рисунке 3.9 показаны переходы ядер  $^{27}\text{Al}$ , наблюдающиеся в спектре ДЭЯР, записанном на электронном переходе мелкого донора во втором образце.

Спектры ДЭЯР ядер  $^{27}\text{Al}$ , измеренные в образце №2, совпадают с результатами, полученными для образца №1. Отличия в величине постоянной СТВ и квадрупольном расщеплении по сравнению с предыдущим образцом составляют порядка 1 кГц, т.е. меньше погрешности измерений. Можно сделать вывод, что характеристики мелкого донора Al, полученные из спектров ДЭЯР в двух различных образцах, совпадают.

Ранее спектроскопия ЭПР/ДЭЯР в W-диапазоне применялась при идентификации и изучении мелких доноров Al в нанокристаллах ZnO:Al со средним радиусом  $\sim 2.8$  нм [13]. Величина  $g$ -фактора мелкого донора составила  $g_{av} = 1,9595$  – больше, чем в монокристалле, из-за эффекта пространственного ограничения волновой функции [37]. Величина СТВ для мелкого донора Al в наночастицах составила 1,4 МГц, т.е. примерно в 1.4 раза ниже, чем в монокристалле.

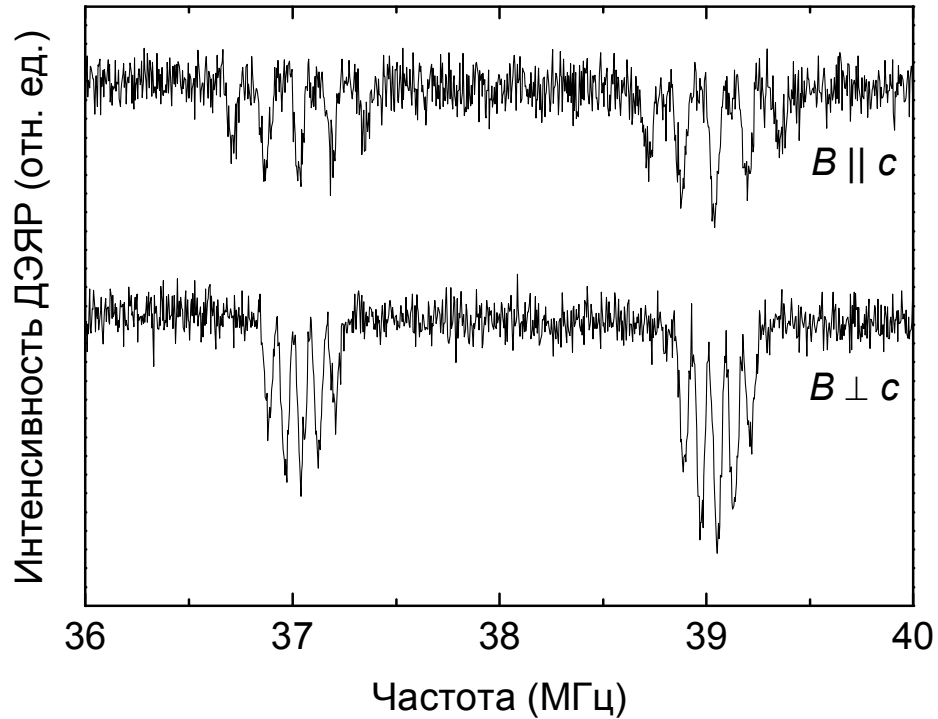


Рисунок 3.9. Переходы ДЭЯР ядра  $^{27}\text{Al}$ , записанные на линии ЭПР мелкого донора в  $\text{ZnO}$  (образец №2) для двух ориентаций магнитного поля:  $B \parallel c$  и  $B \perp c$ . Центры спектров соответствуют ларморовской частоте  $^{27}\text{Al}$ .  $T = 15 \text{ K}$ ,  $f = 93,877 \text{ ГГц}$ ,  $t_{\text{RF}} = 18 \text{ мкс}$ ,  $t_{\text{MW}} = 36 \text{ нс}$ ,  $\tau = 280 \text{ нс}$ ,  $T = 19,72 \text{ мкс}$ .

Разрешенное сверхтонкое взаимодействие с  $A_{\text{iso}} \approx 2 \text{ МГц}$  в спектрах ДЭЯР ядер  $^{27}\text{Al}$ , записанных на электронном переходе мелкого донора в двух образцах, демонстрирует, что алюминий в монокристаллах  $\text{ZnO}$  является источником мелких доноров. Энергия ионизации мелкого донора  $\text{Al}$ , определенная из экспериментов по фотолюминесценции, составляет:  $E_{\text{Al}} = 51,55 \text{ мэВ}$  [3].

### 3.6 Делокализация электрона мелкого донора в спектрах ДЭЯР $^{67}\text{Zn}$

Поскольку электронная волновая функция мелкого донора в  $\text{ZnO}$  сильно делокализована, электрон взаимодействует с большим числом окружающих ядер решетки. Магнитный изотоп кислорода  $^{17}\text{O}$  имеет естественную распространенность 0,038% и не рассматривается. Магнитный изотоп цинка  $^{67}\text{Zn}$  с естественной распространенностью 4,11% и спином  $I = 5/2$  дает существенный

вклад в спектр ДЭЯР мелкого донора. Рассмотрим подробнее сигнал ДЭЯР, находящийся на рисунке 3.5 на частоте около 9 МГц.

На рисунке 3.10 представлен спектр ДЭЯР ядер  $^{67}\text{Zn}$ , измеренный для двух ориентаций кристалла относительно направления внешнего магнитного поля. Наблюдается широкая, слабо разрешенная линия ДЭЯР. Ее максимум расположен на ларморовской частоте ядер  $^{67}\text{Zn}$ . Различие в ширине спектра для  $B \parallel c$  и  $B \perp c$  обусловлено квадрупольным взаимодействием.

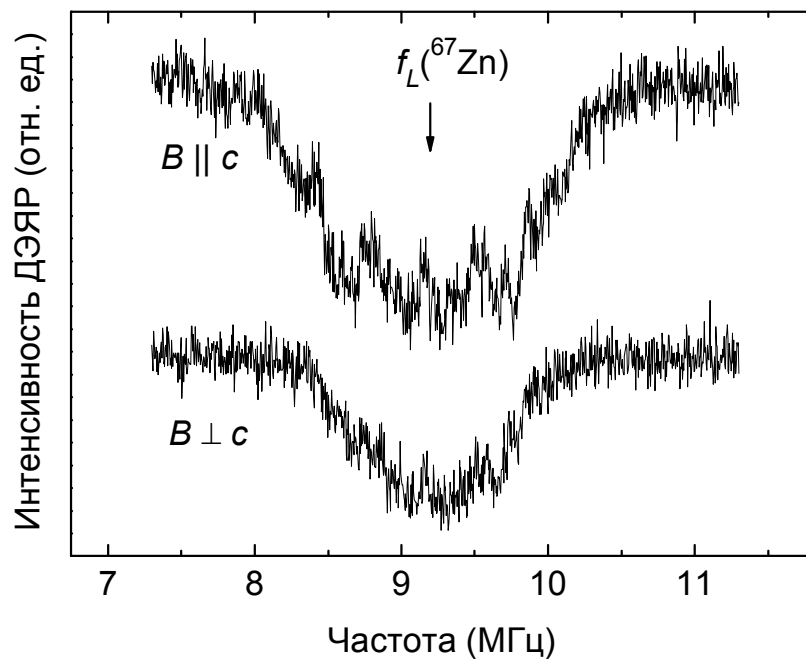


Рисунок 3.10. Сигналы ДЭЯР ядер  $^{67}\text{Zn}$ , измеренные на сигнале ЭПР мелкого донора Al (образец №1) для двух ориентаций магнитного поля относительно оси  $c$  ( $B \parallel c$  и  $B \perp c$ ).  $T = 15$  К,  $f = 94,125$  и  $94,117$  ГГц;  $t_{\text{RF}} = 18$  мкс,  $t_{\text{MW}} = 32$  нс,  $\tau = 280$  нс,  $T = 19,72$  мкс.

Из выражения (3.7) следует, что величина изотропного СТВ с магнитным ядром определяется плотностью электронной волновой функции на этом ядре. Плотность волновой функции, в свою очередь, падает с расстоянием (см. параграф 1.4). Чем дальше ядро расположено от кулоновского центра мелкого донора, тем меньше будет величина суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ) с данным ядром. Таким образом, взаимодействие с каждой сферой ядер

$^{67}\text{Zn}$  будет давать свой вклад в спектр ДЭЯР в виде двух линий, расположенных симметрично относительно ларморовской частоты  $^{67}\text{Zn}$ . Расстояние между двумя этими линиями равно величине изотропного ССТВ с ядрами, находящимися на данной сфере. Из выражения (3.7) следует также, что удаленные ядра цинка будут давать вклад на частотах, близких к ларморовской частоте цинка. Вклад в линию от взаимодействия с близкими ядрами будет максимально отдален от ларморовской частоты, но будет иметь малую интенсивность из-за малого числа близких ядер. В результате, спектр ДЭЯР от ядер  $^{67}\text{Zn}$ , записанный на электронном переходе мелкого донора, должен состоять из большого количества линий. Из формы линии сигналов, приведенных на рисунке 3.10, можно сделать вывод, что электрон мелкого донора действительно взаимодействует со многими ядрами цинка, что подтверждает существенную делокализацию его волновой функции.

Таким образом, в спектре ДЭЯР, демонстрирующем взаимодействия электрона мелкого донора с магнитными ядрами, присутствуют две группы линий, принадлежащие  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ , естественная распространенность 100%) и  $^{67}\text{Zn}$  ( $I = 5/2$ , естественная распространенность 4.11%). Природа и структура этих двух групп линий принципиально различна. Сигналы ДЭЯР на рисунке 3.6 соответствуют взаимодействию электрона мелкого донора с собственным ядром  $^{27}\text{Al}$ . С другой стороны, сигналы ДЭЯР на рисунке 3.10 возникают вследствие взаимодействия с большим количеством ядер  $^{67}\text{Zn}$  решетки. Следует отметить, что интенсивность данного сигнала довольно высока несмотря на низкую естественную распространенность магнитного изотопа цинка.

### 3.7 Расчет градиента электрического поля на ядре $^{27}\text{Al}$

В результате компьютерного моделирования спектров ДЭЯР ядер  $^{27}\text{Al}$  было получено значение постоянной квадрупольного взаимодействия

$$\frac{eQV_{zz}}{h} \approx 1,076 \text{ МГц.} \quad (3.8)$$



Квадрупольное расщепление в спектре ДЭЯР определяется постоянной квадратупольного взаимодействия и составляет в параллельной ориентации ( $B \parallel c$ )

$$2F = 2 \cdot \frac{3eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)h} = 161 \text{ кГц.} \quad (3.9)$$

Ядерный электрический квадратупольный момент изотопа  $^{27}\text{Al}$  составляет [162]

$$Q(^{27}\text{Al}) = 14,66(10) \text{ фм}^2. \quad (3.10)$$

Таким образом, может быть определена величина градиента электрического поля  $V_{ZZ}$  на ядре  $^{27}\text{Al}$ :

$$V_{ZZ}(^{27}\text{Al}) = (3,03 \pm 0,03) \cdot 10^{20} \text{ В/м}^2. \quad (3.11)$$

Полученное значение существенно ниже градиента электрического поля на регулярных позициях цинка, составляющего  $V_{ZZ}(^{67}\text{Zn}) = 6,59 \cdot 10^{20} \text{ В/м}^2$  [163].

В заключение сформулируем основные результаты данной главы.

1. Впервые мелкий донор Al непосредственно идентифицирован в монокристалле ZnO. Исследования проводились методом ЭПР/ДЭЯР на двух различных образцах ZnO при нескольких ориентациях магнитного поля относительно оси  $c$ .

2. Выполнено моделирование спектров ДЭЯР ядер  $^{27}\text{Al}$  в пакете «EasySpin». Найдены параметры спинового гамильтониана, обеспечивающие наилучшее соответствие между результатами измерений и расчетами. Значения  $g$ -тензора  $g_{\perp} = 1,9574(5)$ ,  $g_{\parallel} = 1,9589(5)$  соответствуют значениям для мелких доноров в ZnO. Постоянная СТВ с высокой точностью изотропна и составляет  $A_{\perp} \approx A_{\parallel} \approx 2,01$  МГц. Изотропность и малая величина постоянной СТВ по сравнению со значением для свободного атома также соответствуют свойствам мелкого донора. Из измеренного значения постоянной квадрупольного взаимодействия ( $eQV_{ZZ}/h = 1,076(7)$  МГц) рассчитан градиент электрического поля на ядрах  $^{27}\text{Al}$ :  $V_{ZZ} = 3,03(3) \cdot 10^{20}$  В/м<sup>2</sup>.

3. На электронном переходе мелкого донора Al измерены также спектры ДЭЯР ядер  $^{67}\text{Zn}$ , отвечающие взаимодействию электрона мелкого донора с большим числом окружающих ядер решетки. Структура спектров свидетельствует о существенной пространственной делокализации электронной волновой функции мелкого донора.

Основные результаты данной главы опубликованы в работе [A3].

## ГЛАВА 4

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНА  $Mn^{2+}$  В  $ZnO$  МЕТОДОМ ЭПР/ДЭЯР

## 4.1 Mn в оксиде цинка

Марганец является одной из наиболее распространенных неконтролируемых примесей, вносимых в  $ZnO$  в процессе роста кристаллов. Спектры ЭПР центра  $Mn_{Zn}^{2+}$  наблюдаются в номинально чистых образцах  $ZnO$ , выращенных как из расплава, так и гидротермальным методом. Считается, что  $Mn^{2+}$  (электронная конфигурация  $3d^5$ ; основной терм  ${}^6S_{5/2}$ ) является единственным стабильным зарядовым состоянием марганца в оксиде цинка [1]. Таким образом, Mn находится в нейтральном относительно замещенного катиона состоянии и не является источником носителей заряда. Кроме того,  $ZnO$ , легированный марганцем в значительных концентрациях [5], обладает высокой температурой Кюри (см. параграф 1.5), что делает его перспективным материалом для приложений в спинтронике.

Свойства парамагнитного центра  $Mn^{2+}$  во множестве соединений активно исследовались методом двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР) [164-169]. В монокристаллах оксида цинка, однако, исследование  $Mn^{2+}$  ограничивается традиционным методом ЭПР [103-105,170,171].

Величина квадрупольного взаимодействия может быть определена методом ЭПР только из положений «запрещенных» переходов, что существенно ограничивает точность измерений [9]. Низкая интенсивность соответствующих линий ЭПР также накладывает ограничения на качество кристаллов, пригодных для исследования. Применение метода ДЭЯР позволяет значительно повысить точность измерений квадрупольного взаимодействия (см. параграф 2.3). Поскольку данный метод основан на регистрации изменений в интенсивности разрешенных переходов ЭПР ( $\Delta M_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$ ), квадрупольное взаимодействие

может быть определено при ориентациях магнитного поля, в которых «запрещенные» переходы ЭПР не наблюдаются. При этом также понижаются требования к качеству исследуемых кристаллов.

Таким образом, была поставлена задача исследовать методом ДЭЯР ряд различных монокристаллов ZnO, содержащих Mn как неконтролируемую примесь. На основе проведенных измерений определить величину и симметрию градиента электрического поля на ядрах  $^{55}\text{Mn}$ , что позволит судить о степени деформации кристаллической решетки при замещении марганцем иона цинка. Также в задачи входило определение из спектров ДЭЯР с высокой точностью значений тензора СТВ.

#### 4.2 Исследуемые образцы

В данной работе исследования проводились на трех образцах ZnO. Образцы №1 и №2 – номинально нелегированные монокристаллы, выращенные гидротермальным методом. Помимо Mn, образец №1 содержит также Fe, Li и Co. Сигналы ЭПР мелких доноров в данном кристалле не наблюдались, в том числе при облучении образца ультрафиолетовым излучением с длиной волны 355 нм. В образце №2 наблюдались сигналы ЭПР двух мелких доноров, один из которых образован алюминием.

Образец №3 – монокристалл ZnO производства фирмы «Cermet», выращенный из расплава. Образец являлся пластиной с размерами примерно  $5 \times 5 \times 0,5 \text{ мм}^3$ , плоскость которой перпендикулярна оси  $c$ . Данный кристалл обладает проводимостью  $n$ -типа и имеет удельное электрическое сопротивление 50 – 200 Ом·см. Кроме Mn, образец также содержит мелкий донор Al.

Для измерений ЭПР/ДЭЯР в  $W$ -диапазоне от кристаллов были отколоты образцы с размерами примерно  $2 \times 0,5 \times 0,5 \text{ мм}^3$  вдоль оси  $c$  кристалла (образец №2), либо перпендикулярно ей (образцы №1 и №3). Спектры измерялись при двух ориентациях внешнего магнитного поля:  $B \parallel c$  и  $B \perp c$ . Кристаллы вращались в резонаторе при помощи гониометра.

Измерения проводились на спектрометре Elexsys 680 компании «Bruker» в W-диапазоне (частота  $\sim 94$  ГГц) в интервале температур от 6 до 20 К. Описание спектрометра и методики измерений приведены в главе 2.

### 4.3 Спектр ЭПР иона $Mn^{2+}$ в ZnO

Считая  $g$ -фактор и постоянную СТВ изотропными, запишем спиновый гамильтониан иона  $Mn^{2+}$  в ZnO:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ZFS} + g\mu_B \bar{B} \cdot \bar{S} + A\bar{S} \cdot \bar{I} - g_N \mu_N \bar{B} \cdot \bar{I} + F \left[ I_Z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right]. \quad (4.1)$$

Первое слагаемое в выражении (4.1) – гамильтониан начального расщепления. Второе слагаемое – энергия электронного зеемановского взаимодействия. Третье слагаемое описывает сверхтонкое взаимодействие с изотропной постоянной  $A$ . Четвертое и пятое описывают ядерное зеемановское и квадрупольное взаимодействие. Величина  $g_N \mu_N B / h = f_L$  является частотой ларморовской прецессии ядерного магнитного момента; ядерный  $g$ -фактор  $^{55}Mn$   $g_N = 1,387$  [159]. В случае аксиальной симметрии градиента электрического поля параметр  $F$  квадрупольного взаимодействия имеет вид

$$F = \frac{3eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)h} \cdot \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1), \quad (4.2)$$

где  $Q$  – ядерный электрический квадрупольный момент изотопа  $^{55}Mn$ ;

$\theta$  – угол между направлением внешнего магнитного поля и главной осью  $Z$  тензора градиента электрического поля.

Гамильтониан расщепления в нулевом магнитном поле для иона  $3d^5$  в ZnO может быть записан как [103,105,170,172]

$$\hat{H}_{ZFS} = D \left[ S_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \frac{F}{180} \left[ (35S_Z^4) - 30S(S+1)S_Z^2 + 25S_Z^2 - \right. \\ \left. - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2 \right] + \frac{a}{6} \left[ S_X^4 + S_Y^4 + S_Z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right], \quad (4.3)$$

где  $X'$ ,  $Y'$ ,  $Z'$  – взаимно перпендикулярные оси четвертого порядка кристаллического поля; ось  $Z$  параллельна оси  $c$  кристалла и совпадает с направлением  $[111]$  в осях  $X'$ ,  $Y'$ ,  $Z'$ . Параметры спинового гамильтониана иона  $Mn^{2+}$  [103]:  $g_{\parallel} = 1.9984(2)$ ,  $g_{\perp} = 1.9998(2)$ ,  $|A_{\parallel}| = 79.24(2)$  Гс,  $|A_{\perp}| = 78.73(2)$  Гс,  $|D| = 252,18(4)$  Гс,  $|a-F| = 5.83(4)$  Гс. Величина  $D$ , а также постоянная СТВ отрицательны [104].

Электронный спин иона  $Mn^{2+}$  составляет  $S = 5/2$ . Следовательно, в тонкой структуре спектра ЭПР иона присутствуют пять групп линий. Поскольку изотоп  $^{55}Mn$  (естественная распространенность 100%) имеет ядерный спин  $I = 5/2$ , каждая группа тонкой структуры в спектре ЭПР состоит из шести линий.

На рисунке 4.1 приведены спектры ЭПР иона  $Mn^{2+}$  в номинально нелегированном монокристалле  $ZnO$ , выращенном из расплава (образец №3). Спектры записаны при двух ориентациях магнитного поля:  $B \parallel c$  и  $B \perp c$ . В образце также присутствует мелкий донор  $Al$  ( $g \sim 1.96$ ), который также является распространенной примесью, непреднамеренно вносимой в  $ZnO$  в процессе роста [3].

Из выражения (4.3) следует, что в параллельной ориентации ( $B \parallel c$ ) расстояние между центрами соседних групп тонкой структуры составляет приблизительно  $2D$  [9]. При переходе из параллельной ориентации в перпендикулярную, тонкое расщепление вдвое уменьшается, и спектр зеркально отражается относительно перехода  $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$ , как видно на рисунке 4.1.

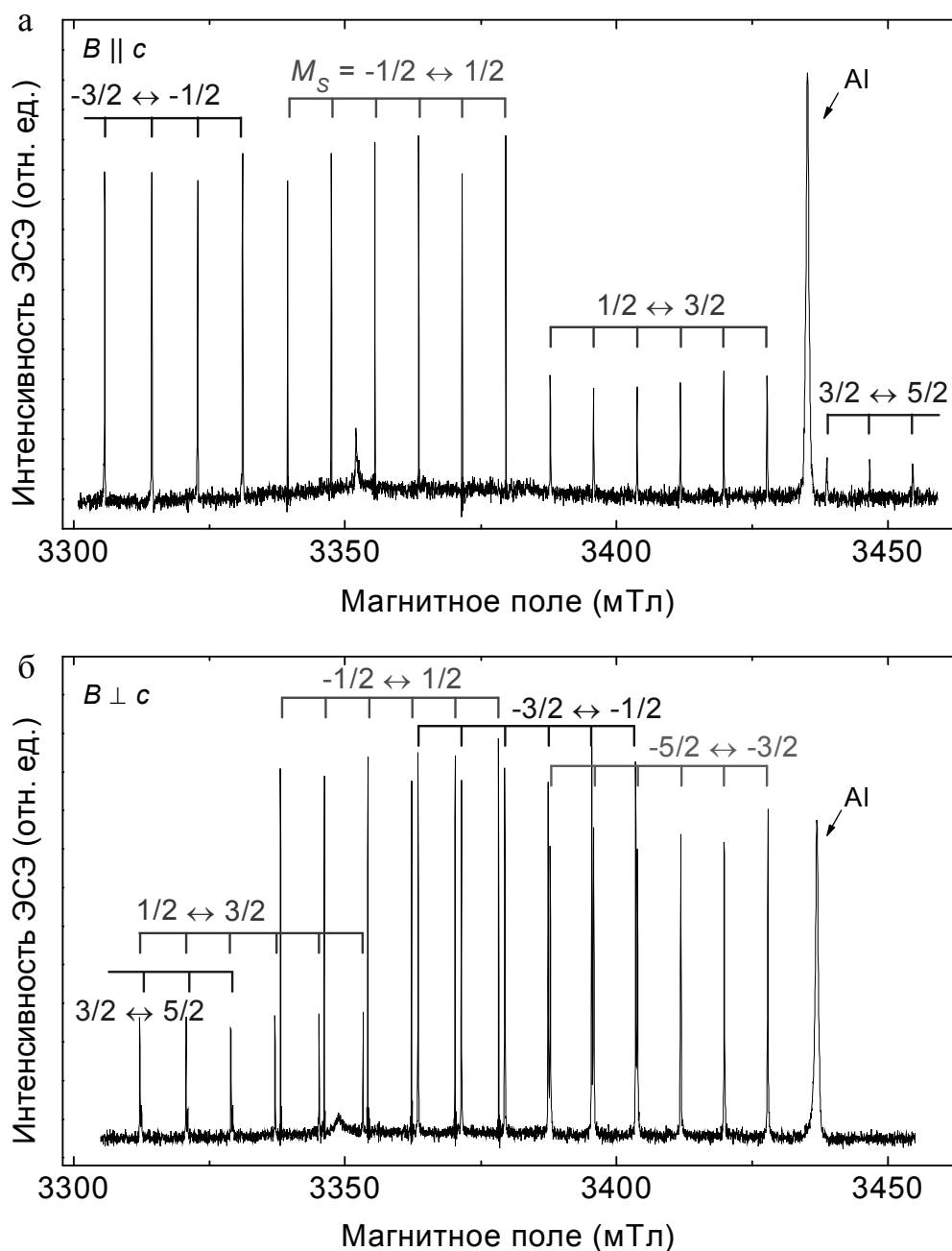


Рисунок 4.1. Спектр ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$  в монокристалле  $\text{ZnO}$  (образец №3), детектированный по интенсивности сигнала электронного спинового эха, при направлениях магнитного поля (а)  $B \parallel c$  и (б)  $B \perp c$ .  $T = 6$  К, частота (а) 94,103 и (б) 94,081 ГГц. Длительность импульса  $\pi/2$ :  $t = 12$  нс; задержка между импульсами  $\pi/2$  и  $\pi$ :  $\tau = 600$  нс. Наблюдается также линия ЭПР мелкого донора Al. Спектр  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ , естественная распространенность  $^{55}\text{Mn}$  100%,  $I = 5/2$ ) состоит из пяти групп тонкой структуры, по шесть линий сверхтонкой структуры в каждой. Над секстетамы указаны соответствующие разрешенные электронные переходы тонкой структуры с  $\Delta M_S = \pm 1$ .

4.4. Сигналы ДЭЯР ядер  $^{55}\text{Mn}$ . Схема энергетических уровней системы  $S = 5/2$ ,  
 $I = 5/2$

На рисунке 4.2 представлены спектры ДЭЯР, зарегистрированные на электронном переходе  $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$  иона  $\text{Mn}^{2+}$  для всех шести значений проекции ядерного магнитного момента ( $I = 5/2$ ). На двух крайних линиях секстета наблюдается по два одиночных перехода ДЭЯР. На четырёх «внутренних» линиях секстета наблюдается по две пары линий ДЭЯР с расщеплениями около 1,31 и 0,78 МГц для низкочастотной и высокочастотной пары, соответственно. Дополнительная структура линий связана с искажением формы линии ДЭЯР [17].

Для описания структуры спектров ДЭЯР следует рассмотреть схему уровней иона  $\text{Mn}^{2+}$  ( $3d^5$ , естественная распространенность  $^{55}\text{Mn}$  100%,  $I = 5/2$ ). На Рис 4.3 приведена диаграмма энергетических уровней системы  $S = 5/2$ ,  $I = 5/2$ , в которой последовательно учитываются члены гамильтониана (4.1) в порядке уменьшения их вклада. Отметим, что величина СТВ иона  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{ZnO}$  составляет  $|A| \sim 220$  МГц. Ларморовская частота ( $f_L$ ) ядра  $^{55}\text{Mn}$  в магнитном поле 3360 мТл составляет примерно 36 МГц. Таким образом, диаграмма на рисунке 4.3 составлена для случая, когда ядерное зеемановское взаимодействие слабее сверхтонкого взаимодействия ( $2f_L < |A|$ ). Также учитывалось, что константа СТВ отрицательна. Диаграмма представлена только для значений  $M_S = -1/2$  и  $M_S = +1/2$ . Черными стрелками обозначены разрешенные переходы ЭПР ( $\Delta m_I = 0, \Delta M_S = \pm 1$ ). Разрешенные переходы ДЭЯР ( $\Delta m_I = \pm 1, \Delta M_S = 0$ ), наблюдаемые на соответствующих линиях ЭПР, показаны зелеными стрелками для  $M_S = -1/2$  и синими для  $M_S = +1/2$ .



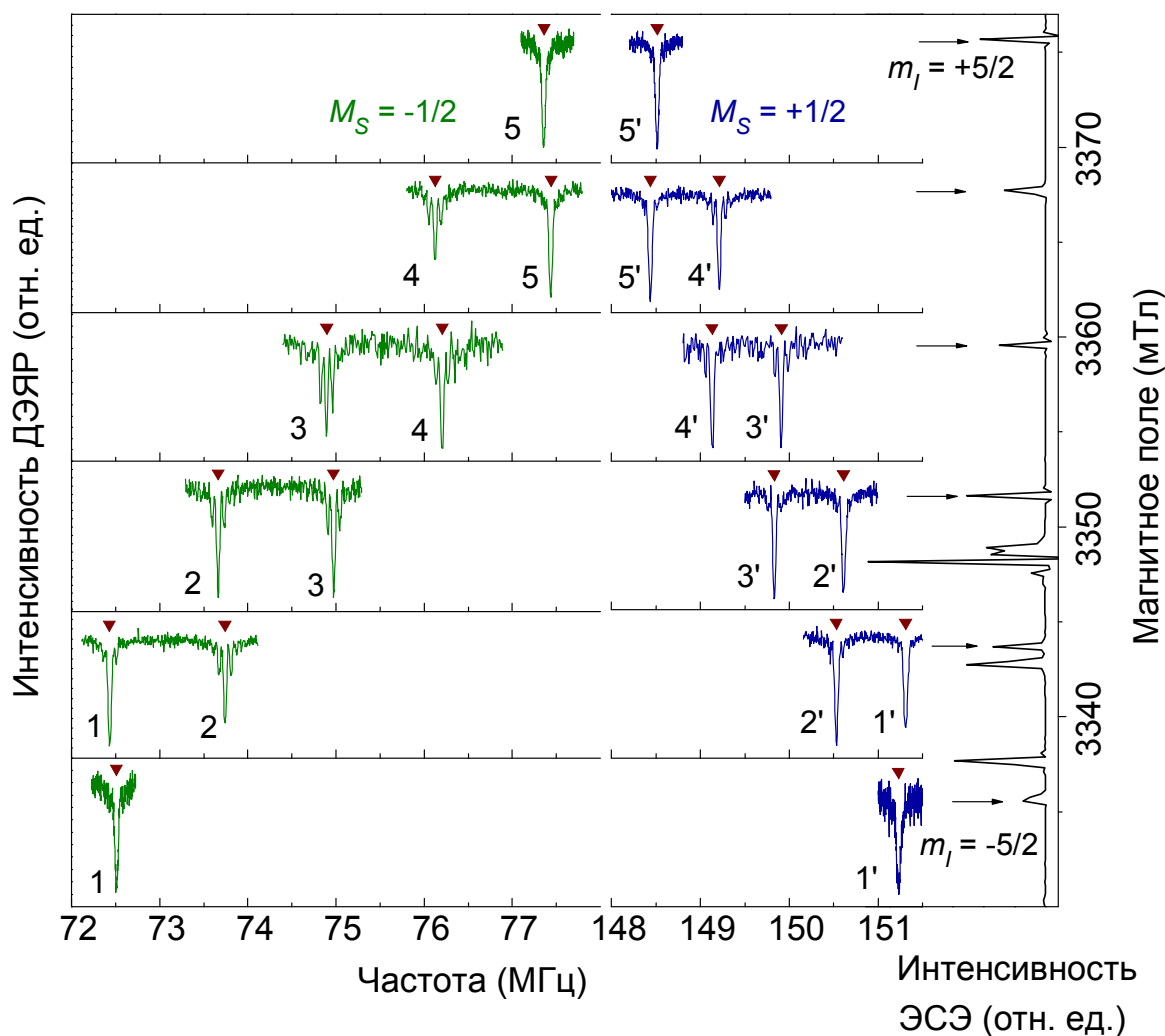


Рисунок 4.2. (Справа) фрагмент спектра ЭПР иона  $Mn^{2+}$  для  $B \parallel c$ , на соответствующих линиях которого были записаны спектры ДЭЯР (образец №1). Дополнительные линии ЭПР в низкополевой части спектра не относятся к марганцу.  $f = 93,892$  ГГц. (Слева) спектры ДЭЯР ядер  $^{55}Mn$ , записанные на шести линиях ЭПР сверхтонкой структуры электронного перехода  $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$ .  $T = 20$  К, частота  $f = 93,931$  ГГц. Параметры импульсной последовательности:  $t_{RF} = 18$  мкс,  $t_{MW} = 8$  нс,  $\tau = 2,5$  мкс,  $T = 27,5$  мкс. Номера линий ДЭЯР (1–5 для  $M_S = -1/2$  и 1'–5' для  $M_S = +1/2$ ) соответствуют номерам переходов на схеме энергетических уровней на рисунке 4.3. На спектрах треугольниками указаны положения линий ДЭЯР, рассчитанные в среде «Matlab» с применением пакета «EasySpin» (см. параграф 4.7).

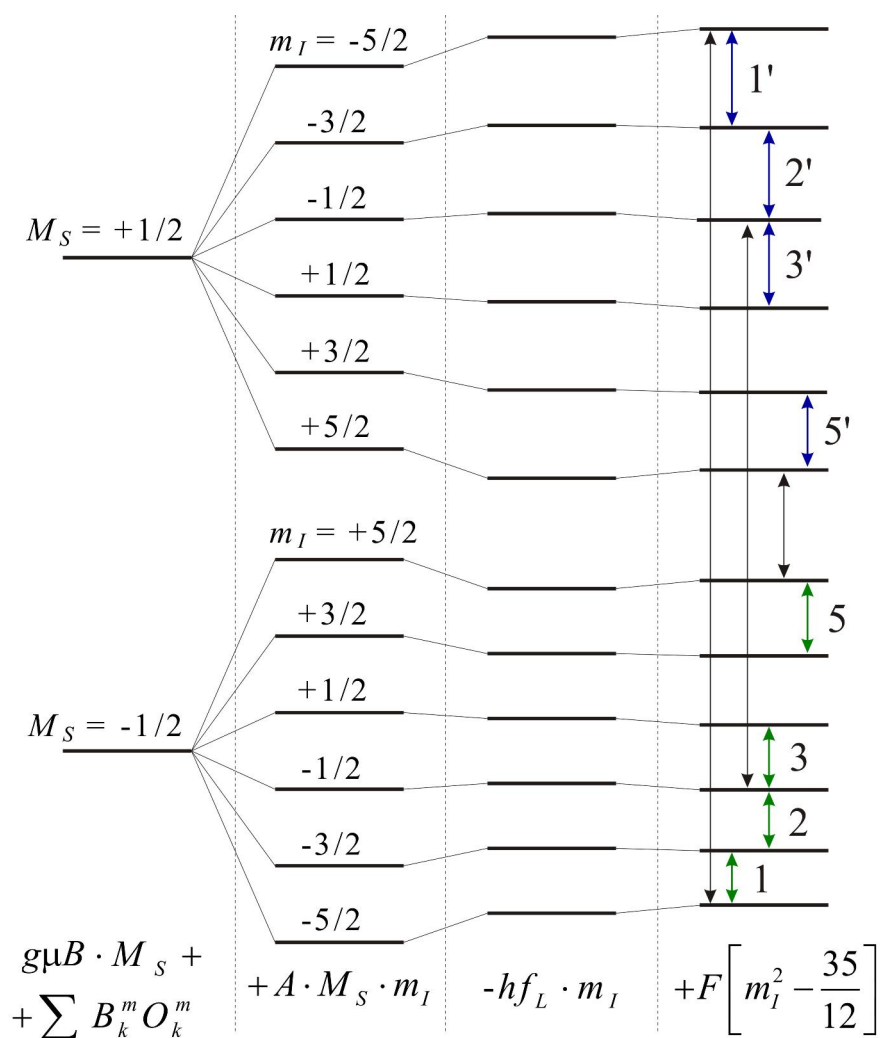


Рисунок 4.3. Фрагмент схемы энергетических уровней иона  $Mn^{2+}$  для случая  $A < 0$ ,  $|A| > 2f_L$ . Черными стрелками показаны разрешенные переходы ЭПР ( $\Delta M_S = \pm 1, \Delta m_l = 0$ ) для  $m_l = -5/2, -1/2$  и  $+5/2$ . Переходы ДЭЯР, наблюдаемые на данных ЭПР-переходах, показаны зелеными стрелками для  $M_S = -1/2$  и синими для  $M_S = +1/2$ . Номера переходов соответствуют номерам линий ДЭЯР на рисунке 4.2.

Отметим, что из-за разницы в величине СТВ, структуры спектров ДЭЯР иона  $Mn^{2+}$  и мелкого донора Al (см. главу 3) существенно различаются, несмотря на то, что ядерные спины для двух центров совпадают ( $I = 5/2$ ). В отличие от схемы энергетических уровней для Al (см. рисунок 3.7), в случае марганца порядок ядерных подуровней для фиксированного  $M_S$  определяется сверхтонким взаимодействием. Кроме того, из-за большого сверхтонкого взаимодействия для иона  $Mn^{2+}$ , при измерении спектров ДЭЯР квант СВЧ возбуждает только одну сверхтонкую компоненту спектра ЭПР. Как следствие, в спектре ДЭЯР для каждого значения  $M_S$  наблюдается не более двух разрешенных ядерных переходов из пяти возможных (см. рисунок 4.3). В случае Al одновременно возбуждаются все пять переходов сверхтонкой структуры, и спектр ДЭЯР состоит из двух квадрупольных квинтетов.

Из диаграммы на рисунке 4.3 видно, что на линии ЭПР, соответствующей электронному переходу  $|M_S = -1/2, m_I = -5/2\rangle \leftrightarrow |M_S = +1/2, m_I = -5/2\rangle$  (крайней левой линии центрального секстета), можно наблюдать только один переход ДЭЯР ( $\Delta m_I = \pm 1$ ) для каждого  $M_S$ . Линии ДЭЯР в данном случае соответствуют ядерному переходу  $m_I = -5/2 \leftrightarrow m_I = -3/2$  (переходы 1 и 1' на рисунках 4.2 и 4.3). На крайней правой линии ЭПР центрального секстета, соответствующей электронному переходу  $|M_S = -1/2, m_I = +5/2\rangle \leftrightarrow |M_S = +1/2, m_I = +5/2\rangle$ , для обоих  $M_S$  может наблюдаться только переход ДЭЯР  $m_I = 3/2 \leftrightarrow m_I = 5/2$  (переходы 5 и 5' на рисунках 4.2 и 4.3).

На каждой из четырех «внутренних» линий секстета возможны по два ядерных перехода для каждого значения  $M_S$ . На диаграмме указан переход ЭПР  $|M_S = -1/2, m_I = -1/2\rangle \leftrightarrow |M_S = +1/2, m_I = -1/2\rangle$  (третья линия слева в центральном секстете), с соответствующими двумя ядерными переходами:  $m_I = -3/2 \leftrightarrow m_I = -1/2$  и  $m_I = -1/2 \leftrightarrow m_I = +1/2$ .

На рисунке 4.2 низкочастотные переходы ДЭЯР, показанные зеленым цветом, соответствуют значению  $M_S = -1/2$  и без учета квадрупольного вклада располагаются на частоте

$$|A|/2 - f_L \approx 76 \text{ МГц}, \quad (4.4)$$

где постоянная СТВ  $|A| \approx 224 \text{ МГц}$ , и ларморовская частота ядра  $^{55}\text{Mn}$   $f_L \approx 36 \text{ МГц}$ . Высокочастотная часть спектра (синий цвет) соответствует значению  $M_S = +1/2$  и расположена на частоте

$$|A|/2 + f_L \approx 148 \text{ МГц}. \quad (4.5)$$

Переходы ДЭЯР для  $M_S = -1/2$  также должны наблюдаться в спектрах ДЭЯР, записанных на электронном переходе  $M_S = -3/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$ , а переходы ДЭЯР для  $M_S = +1/2$  – на линиях ЭПР секстета  $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = 3/2$  (см. рисунок 4.4).

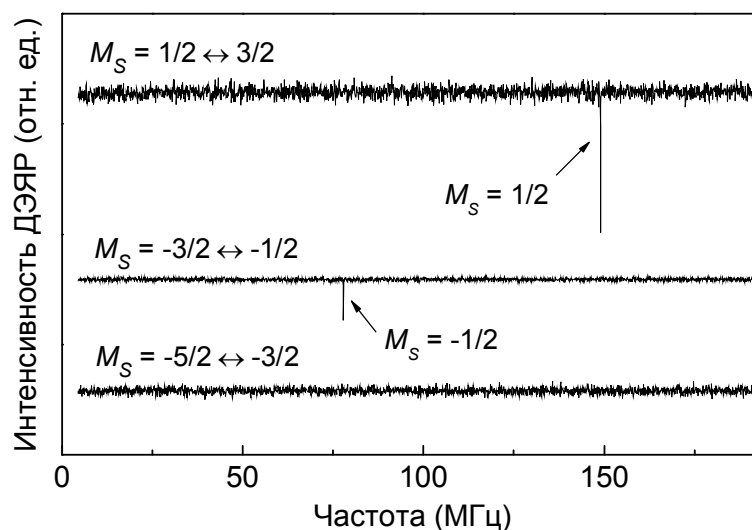


Рисунок 4.4. Спектры ДЭЯР, зарегистрированные в широком диапазоне на переходах ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$   $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = 3/2$ ,  $M_S = -3/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$  и  $M_S = -5/2 \leftrightarrow M_S = -3/2$  на линиях СТС, соответствующих  $m_l = 5/2$ .  $B \parallel c$ ,  $T = 20 \text{ К}$ ,  $f = 93,931 \text{ ГГц}$ .

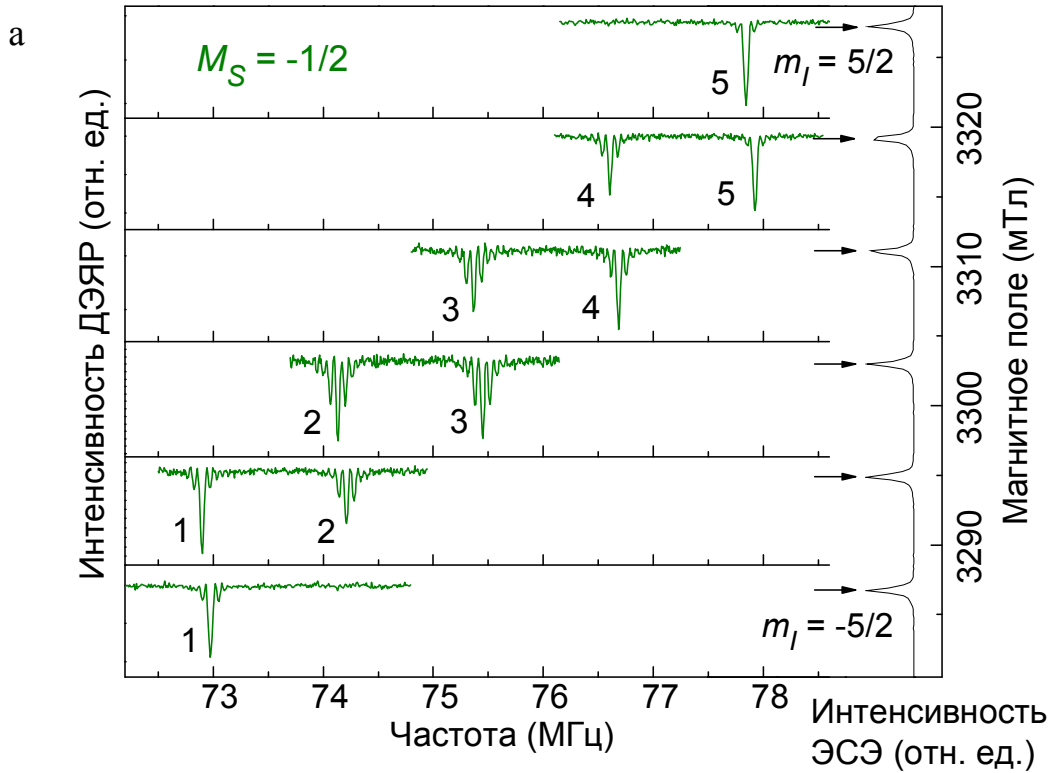
Из гамильтониана (4.1) следует, что ядерные переходы между подуровнями с  $M_S = -3/2$  располагаются (без учета квадрупольного вклада) на частоте

$3|A|/2 - f_L \sim 300$  МГц. Для  $M_S = +3/2$  ядерные переходы имеют частоту  $3|A|/2 + f_L \sim 370$  МГц. Данные значения находятся за пределами диапазона радиочастотного усилителя спектрометра ELEXYS 680. Таким образом, на электронном переходе  $M_S = -3/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$  мы имеем возможность наблюдать только переходы ДЭЯР для  $M_S = -1/2$ , а на  $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = 3/2$  – только переходы ДЭЯР для  $M_S = 1/2$ . Положения соответствующих линий определяются выражениями (4.4) и (4.5). На электронных переходах  $M_S = -5/2 \leftrightarrow M_S = -3/2$  и  $M_S = 3/2 \leftrightarrow M_S = 5/2$  положения всех возможных ядерных переходов выходят за пределы диапазона частот нашего оборудования (0 – 200 МГц) и не доступны для наблюдения (см. рисунок 4.4).

Рассмотрим спектры ДЭЯР, зарегистрированные на электронном переходе  $M_S = -3/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$  для шести значений проекции ядерного спина. На рисунке 4.5а приведены сигналы ДЭЯР ядра  $^{55}\text{Mn}$ , соответствующие переходам между подуровнями с  $M_S = -1/2$ . Данные спектры совпадают с низкочастотной половиной спектров ДЭЯР, записанных на переходе  $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$  (рисунок 4.2). Различие заключается лишь в значениях магнитного поля и, как следствие, в значениях ларморовской частоты ядер  $^{55}\text{Mn}$ . При  $B \parallel c$  расщепление между соседними секстетамы в спектре ЭПР составляет примерно  $2D \sim 500$  Гс [103]. Гиромагнитное отношение ядра  $^{55}\text{Mn}$  [159]:

$$\gamma(^{55}\text{Mn})/2\pi = 1,0576 \text{ кГц/Гс}. \quad (4.6)$$

Отсюда сдвиг ларморовской частоты в спектрах ДЭЯР на переходе  $M_S = -3/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$  по сравнению со спектрами на  $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$  (рисунок 4.2) должен составить примерно 0,5 МГц. Данное значение хорошо согласуется с наблюдаемым сдвигом.



б

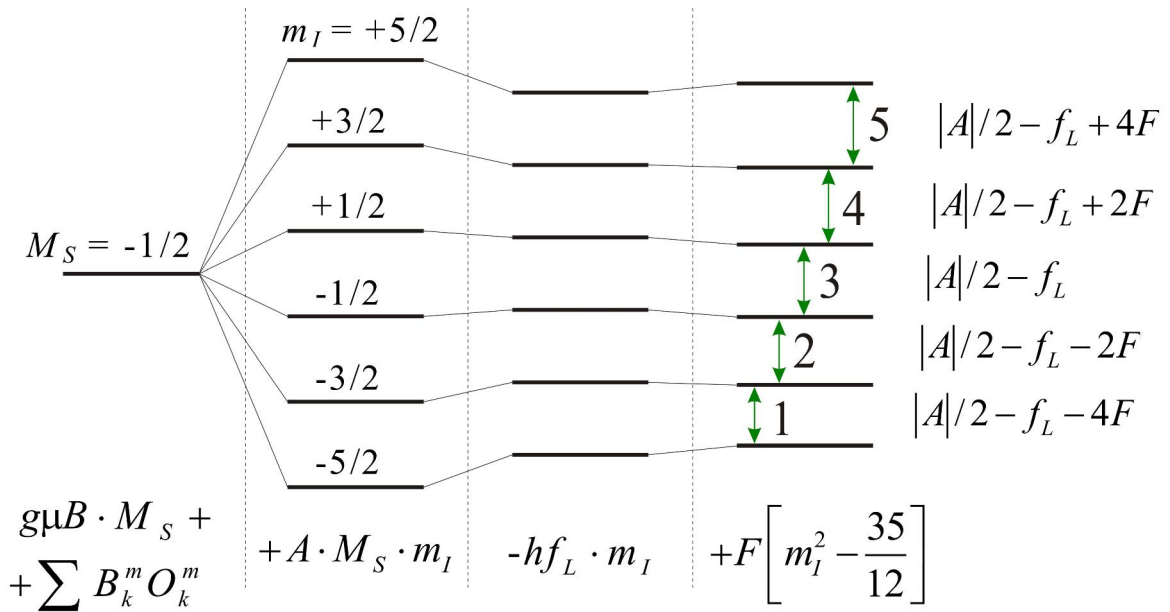


Рисунок 4.5. (а) (Слева) переходы ДЭЯР ядра  $^{55}\text{Mn}$ , записанные на шести линиях ЭПР сверхтонкой структуры, соответствующих переходу  $M_S = -3/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$ .  $B \parallel c$ ,  $T = 20$  К,  $f \sim 93,93$  ГГц,  $t_{\text{RF}} = 18$  мкс,  $t_{\text{MW}} = 8$  нс,  $\tau = 0,4$  мкс,  $T = 19,6$  мкс. (Справа) фрагмент спектра ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$ , на соответствующих линиях которого были записаны спектры ДЭЯР.  $f = 93,892$  ГГц. (б) Схема уровней для  $M_S = -1/2$  с указанием разрешенных ядерных переходов ( $\Delta m_I = \pm 1$ ,  $\Delta M_S = 0$ ).

Справа на рисунке 4.5а приведен фрагмент спектра ЭПР иона  $Mn^{2+}$ , на соответствующих линиях которого были записаны спектры ДЭЯР. Схема энергетических уровней с указанием наблюдаемых ядерных переходов и их энергий представлена на рисунке 4.5б. Для удобства наблюдаемые переходы пронумерованы на рисунке 4.5 цифрами от 1 до 5, аналогично нумерации на рисунках 4.2 и 4.3.

На четырех «внутренних» линиях ЭПР секстета наблюдается по два ядерных перехода. На схеме на рисунке 4.5б видно, что данное расщепление линий ДЭЯР возникает вследствие квадрупольного взаимодействия. Квадрупольное расщепление между соседними линиями ДЭЯР составляет  $2F$ , где величина  $F$  определяется выражением (4.2). Наибольшую энергию имеет переход  $m_I = 3/2 \leftrightarrow m_I = 5/2$ , обозначенный цифрой 5; наименьшую – переход  $m_I = -5/2 \leftrightarrow m_I = -3/2$ , обозначенный цифрой 1.

Каждый из пяти ядерных переходов может наблюдаться на двух соседних линиях ЭПР сверхтонкой структуры. Например, переход ДЭЯР  $m_I = -5/2 \leftrightarrow m_I = -3/2$ , обозначенный на рисунке 4.5 цифрой 1, наблюдается на первой и второй линиях ЭПР секстета при значениях поля  $B = 32855,5$  Гс и  $B = 32934,9$  Гс, соответственно. Положение перехода 1 определяется выражением

$$\nu_1 = |A|/2 - f_L - 4F, \quad (4.7)$$

где от величины магнитного поля зависит только ларморовская частота ядра:  $f_L = \gamma B / 2\pi$ . Когда ядерный переход наблюдается на двух линиях ЭПР, возникает сдвиг в положении данного перехода. Сдвиг определяется выражением  $\Delta f_{ENDOR} = \gamma \Delta B / 2\pi$ , где изменение поля  $\Delta B$  равно константе СТВ  $|A| = 79.2$  Гс [103]. Таким образом, когда переход ДЭЯР записывается при большем значении поля, положение перехода смещается в сторону меньших частот на величину

$$\gamma \cdot |A| / 2\pi = 83,7 \text{ кГц}. \quad (4.8)$$

Для остальных четырех переходов ДЭЯР сдвиг будет таким же, т.к. их положения отличаются лишь независимым от поля квадрупольным вкладом. На рисунке 4.5а

видно, что описанный сдвиг наблюдается для всех пяти переходов. Средняя величина сдвига составляет 79(4) кГц, максимальный разброс относительно среднего равен 4 кГц.

На рисунке 4.6а приведены спектры ДЭЯР, записанные на шести линиях СТС, относящихся к переходу  $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = 3/2$ . Наблюдаемые ядерные переходы соответствуют значению  $M_S = +1/2$  (см. Рис. 4.6б) и совпадают с высокочастотной половиной спектров ДЭЯР, записанных на переходе  $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$  и приведенных на рисунке 4.2 (следует только учесть уменьшение ларморовской частоты ядра  $^{55}\text{Mn}$  примерно на 0,5 МГц в связи с уменьшением магнитного поля на величину приблизительно  $2D$ ).

По аналогии с выражением (4.7), положение перехода ДЭЯР  $m_I = -5/2 \leftrightarrow m_I = -3/2$  между подуровнями с  $M_S = +1/2$  (1' на рисунках 4.2, 4.3 и 4.6) определяется выражением

$$\nu_{1'} = |A|/2 + f_L + 4F, \quad (4.9)$$

В этом случае, когда переход ДЭЯР записывается при большем значении поля, положение перехода смещается в сторону больших частот, как видно на рисунках 4.2 и 4.6а.



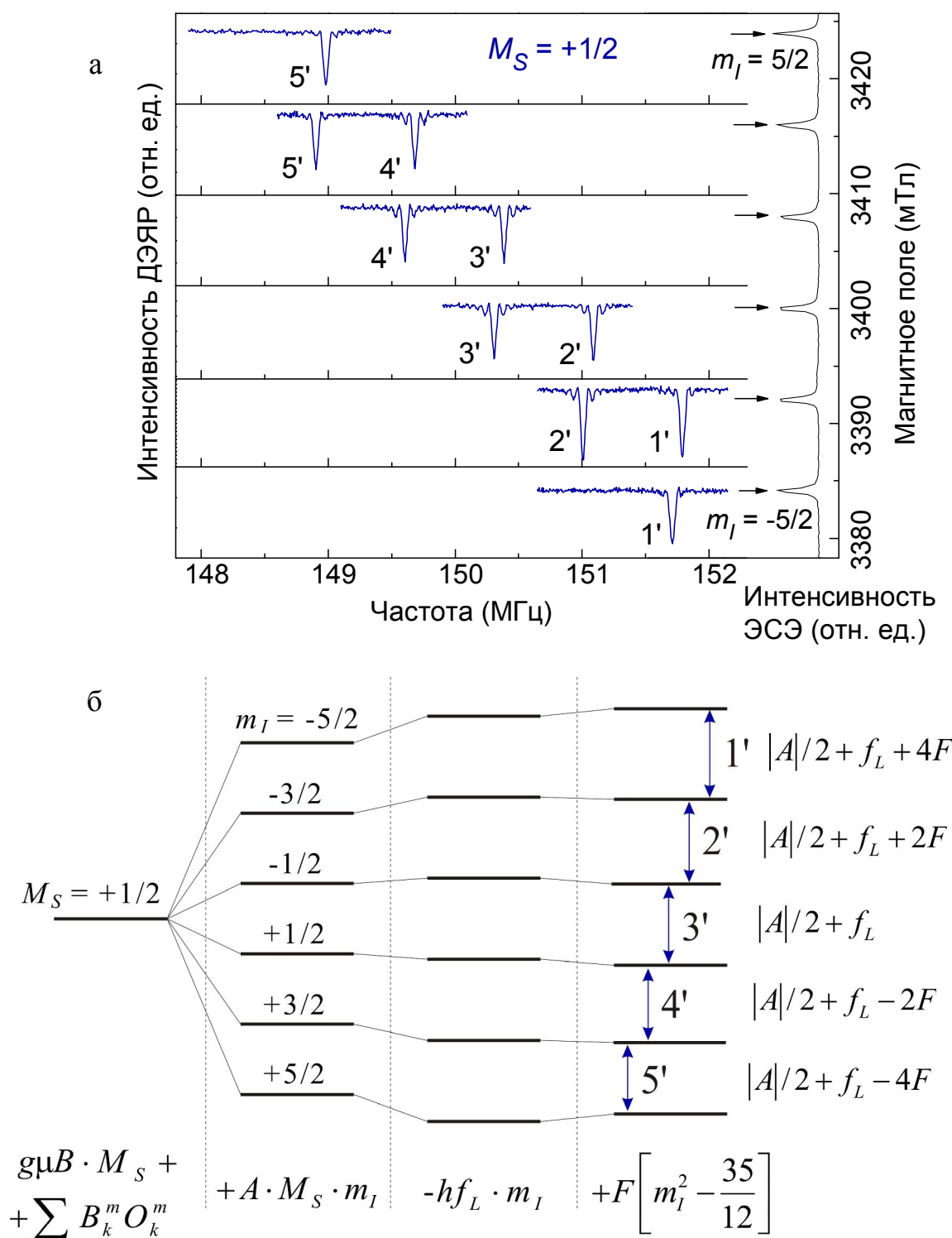


Рисунок 4.6. (а) (Слева) переходы ДЭЯР ядра  $^{55}\text{Mn}$ , записанные на шести линиях ЭПР, соответствующих переходу тонкой структуры  $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = 3/2$ .  $B \parallel c$ ,  $T = 20$  К,  $f \sim 93,93$  ГГц,  $\tau_{\text{RF}} = 18$  мкс,  $\tau_{\text{MW}} = 8$  нс,  $\tau = 0,4$  мкс,  $T = 19,6$  мкс. (Справа) фрагмент спектра ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$ , на соответствующих линиях которого были записаны спектры ДЭЯР.  $f = 93,892$  ГГц. (б) Схема энергетических уровней для  $M_S = +1/2$  с указанием разрешенных ядерных переходов ( $\Delta m_I = \pm 1$ ,  $\Delta M_S = 0$ ).

Рассмотренные выше измерения спектров ДЭЯР производились на монокристалле ZnO, выращенном гидротермальным методом. Спектры ДЭЯР ядра  $^{55}\text{Mn}$  при  $B \parallel c$  были измерены также в образце ZnO, выращенном из расплава. Сравнение результатов, полученных на двух образцах, показано на рисунке 4.7.

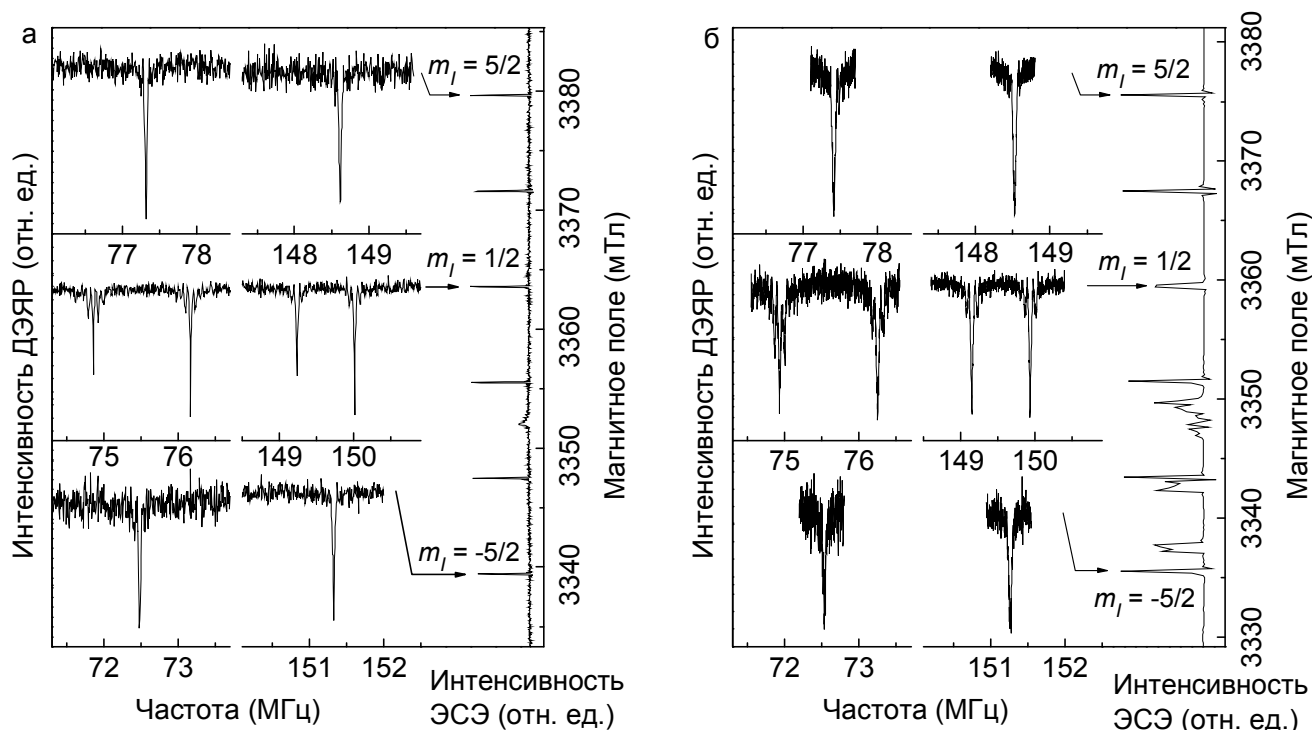


Рисунок 4.7. Переходы ДЭЯР ядра  $^{55}\text{Mn}$ , записанные на линиях ЭПР  $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$  для значений для  $m_l = -5/2, 1/2$  и  $5/2$ . Измерения производились на двух образцах, один из которых (а) выращен из расплава (образец №3), и второй (б) – гидротермальным методом (образец №1). (а)  $T = 6 \text{ K}$ ,  $f = 94,103 \text{ ГГц}$ ,  $t_{\text{RF}} = 18 \text{ мкс}$ ,  $t_{\text{MW}} = 12 \text{ нс}$ ,  $\tau = 0,8 \text{ мкс}$ ,  $T = 19,2 \text{ мкс}$ . (б)  $T = 20 \text{ K}$ ,  $f = 93,892 \text{ ГГц}$ ,  $t_{\text{RF}} = 18 \text{ мкс}$ ,  $t_{\text{MW}} = 8 \text{ нс}$ ,  $\tau = 2 \text{ мкс}$ ,  $T = 28 \text{ мкс}$ .

Образец, выращенный из расплава, содержит, помимо Mn, мелкий донор Al. В образце, выращенном гидротермальным методом, сигналы ЭПР мелких доноров отсутствуют, но наблюдаются спектры Fe, Li и Co. Несмотря на различия в методе роста образцов и содержащихся в них неконтролируемых примесях, структуры спектров ДЭЯР ядер  $^{55}\text{Mn}$  в двух образцах с хорошей точностью совпадают.

## 4.5. Учет поправок второго порядка

Из гамильтониана (4.1) следует, что квадрупольное расщепление в спектрах ДЭЯР не зависит от величины  $M_S$  и равно  $2F$  (см. рисунки 4.5б и 4.6б). 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 4.2).

У иона  $Mn^{2+}$  велика константа СТВ ( $\sim 220$  МГц), и возникает необходимость учесть поправки к энергии второго порядка от недиагональной части сверхтонкого взаимодействия. Эта поправка ведет к тому, что энергия каждого состояния  $|M_S, m_I\rangle$  сдвигается на величину [104]

$$E^{(2)}(M_S, m_I) = \frac{A^2}{2g\mu_B H} \left[ M_S (I(I+1) - m_I^2) - m_I (S(S+1) - M_S^2) \right], \quad (4.10)$$

где  $I$  и  $S$  – соответственно, ядерный и электронный спин (в данном случае оба равны  $5/2$ ). В таблице 4.1 для различных состояний  $|M_S, m_I\rangle$  приведены значения величины  $2 \left[ M_S (I(I+1) - m_I^2) - m_I (S(S+1) - M_S^2) \right]$ .

Таблица 4.1. Значения величины  $2 \left[ M_S (I(I+1) - m_I^2) - m_I (S(S+1) - M_S^2) \right]$ , вычисленные для различных состояний  $|M_S, m_I\rangle$ .

$M_S \backslash m_I$	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
-5/2	-25	-40	-45	-40	-25	0
-3/2	-40	-39	-32	-19	0	25
-1/2	-45	-32	-17	0	19	40
1/2	-40	-19	0	17	32	45
3/2	-25	0	19	32	39	40
5/2	0	25	40	45	40	25

Сначала рассмотрим подуровни с  $M_S = -1/2$  и рассчитаем поправки к положениям линий ДЭЯР  $m_I = -5/2 \leftrightarrow m_I = -3/2$  и  $m_I = -3/2 \leftrightarrow m_I = -1/2$ , обозначенные на рисунках 4.2, 4.3 и 4.5 как переходы 1 и 2. Из выражения (4.10) получим поправки к энергиям состояний  $|M_S = -1/2, m_I = -5/2\rangle$  и  $|M_S = -1/2, m_I = -3/2\rangle$ , используя данные в таблице 4.1:

$$E^{(2)}(-1/2, -5/2) = \frac{40}{4} \frac{A^2}{g\mu B}, \quad (4.11)$$

$$E^{(2)}(-1/2, -3/2) = \frac{19}{4} \frac{A^2}{g\mu B}. \quad (4.12)$$

Отсюда поправка к частоте ядерного перехода  $m_I = -5/2 \leftrightarrow m_I = -3/2$ , обозначенного цифрой 1, равна

$$\Delta \nu_1^{(2)} = E^{(2)}(-1/2, -3/2) - E^{(2)}(-1/2, -5/2) = -\frac{21}{4} \frac{A^2}{g\mu B}. \quad (4.13)$$

Выражение (4.7) (энергия перехода 1), таким образом, преобразуется в

$$\nu_1 = |A|/2 - f_L - 4F - \frac{21}{4} \frac{A^2}{g\mu B}. \quad (4.14)$$

Аналогично вычисляется положение перехода ДЭЯР  $m_I = -3/2 \leftrightarrow m_I = -1/2$ , обозначенного на рисунках 4.2, 4.3 и 4.5 цифрой 2:

$$\nu_2 = |A|/2 - f_L - 2F - \frac{19}{4} \frac{A^2}{g\mu B}. \quad (4.15)$$

Расщепление между линиями ДЭЯР 2 и 1, таким образом, составит:

$$\nu_2 - \nu_1 = 2F + \frac{1}{2} \frac{A^2}{g\mu B}. \quad (4.16)$$

Можно аналогично показать, что расщепления между любыми соседними переходами ДЭЯР с  $M_S = -1/2$  одинаковы и описываются выражением (4.16).

Далее вычислим поправки к энергиям ядерных переходов  $m_I = -5/2 \leftrightarrow m_I = -3/2$  ( $\Delta \nu_{1'}^{(2)}$ ) и  $m_I = -3/2 \leftrightarrow m_I = -1/2$  ( $\Delta \nu_{2'}^{(2)}$ ) для  $M_S = +1/2$  (на рисунках 4.2, 4.3 и 4.6 эти переходы обозначены как 1' и 2'):

$$\begin{aligned}\Delta \nu_{1'}^{(2)}(M_S = 1/2) &= E^{(2)}(1/2, -5/2) - E^{(2)}(1/2, -3/2) = \frac{13}{4} \frac{A^2}{g\mu B}, \\ \Delta \nu_{2'}^{(2)}(M_S = 1/2) &= E^{(2)}(1/2, -3/2) - E^{(2)}(1/2, -1/2) = \frac{15}{4} \frac{A^2}{g\mu B}.\end{aligned}\quad (4.17)$$

Таким образом, получаем положения переходов 1' и 2':

$$\nu_{1'} = |A|/2 + f_L + 4F + \frac{13}{4} \frac{A^2}{g\mu B}, \quad (4.18)$$

$$\nu_{2'} = |A|/2 + f_L + 2F + \frac{15}{4} \frac{A^2}{g\mu B}. \quad (4.19)$$

Величина расщепления между линиям 1' и 2' на рисунках 4.2 и 4.6а:

$$\nu_{1'} - \nu_{2'} = 2F - \frac{1}{2} \frac{A^2}{g\mu B}. \quad (4.20)$$

Данный результат справедлив для любых двух соседних линий ДЭЯР с  $M_S = +1/2$ .

Как видно из выражений (4.16) и (4.20), поправки второго порядка к энергиям состояний спиновой системы приводят к тому, что квадрупольное расщепление между линиями ДЭЯР уменьшается на величину  $\frac{1}{2} \frac{A^2}{g\mu B}$  для переходов между подуровнями с  $M_S = +1/2$  и увеличивается на ту же величину для переходов между подуровнями с  $M_S = -1/2$ . Этот эффект наглядно виден в спектрах, приведенных на рисунке 4.2.

Вычислим отношение  $A^2/2g\mu B$  в единицах частоты для значения поля  $B$ , соответствующего середине центрального секстета:

$$\frac{1}{h} \frac{A^2}{2g\mu B} = \frac{1}{h} \frac{g\mu A_B^2}{2B} = 2,8 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{79,2^2}{33560} \text{ МГц} \approx 262 \text{ кГц}. \quad (4.21)$$

Значение, полученное из выражений (4.16) и (4.20), составляет 266 кГц. Изменение отношения  $A^2/2g\mu B$  в пределах одного секстета мало и составляет около 3 кГц, что примерно совпадает с погрешностью в определении положения максимума линии ДЭЯР, обусловленной шириной линии.

#### 4.6. Спектры ДЭЯР ядра $^{55}\text{Mn}$ при $B \perp c$

Как показано в параграфе 4.5, расщепления между линиями ДЭЯР ядра  $^{55}\text{Mn}$  при  $B \parallel c$  во втором порядке теории возмущений составляют

$$\begin{aligned} 2F + \frac{1}{2} \frac{A^2}{g\mu B} &= 1,311 \text{ МГц} \quad (\text{для } M_S = -1/2), \\ 2F - \frac{1}{2} \frac{A^2}{g\mu B} &= 0,779 \text{ МГц} \quad (\text{для } M_S = +1/2). \end{aligned} \quad (4.22)$$

Отсюда  $F = 0,5225(20) \text{ МГц}$ . Принимая во внимание множитель  $(3\cos^2\theta - 1)$  в выражении (4.2), получаем:

$$F_{\perp} = -\frac{1}{2} F_{\parallel}. \quad (4.23)$$

Тогда из выражения (4.22) следует, что при  $B \perp c$  расщепления в спектрах ДЭЯР ядра  $^{55}\text{Mn}$  составят примерно 260 кГц для  $M_S = -1/2$  и 790 кГц для  $M_S = +1/2$ .

На рисунке 4.8 приведены спектры ДЭЯР, записанные при  $B \perp c$  на шести линиях СТС, относящихся к переходу  $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$ . Как и в случае  $B \parallel c$  (рисунок 4.2), на двух крайних линиях секстета наблюдается по два одиночных перехода ДЭЯР для обоих значений  $M_S$ . В спектрах ДЭЯР, записанных на «внутренних» линиях ЭПР секстета, наблюдаются расщепления около 290 кГц для  $M_S = -1/2$  и 820 кГц для  $M_S = +1/2$ , что примерно на 30 кГц отличается от рассчитанных значений исходя из выражения (4.23). Это говорит о необходимости учета более высоких порядков теории возмущений.

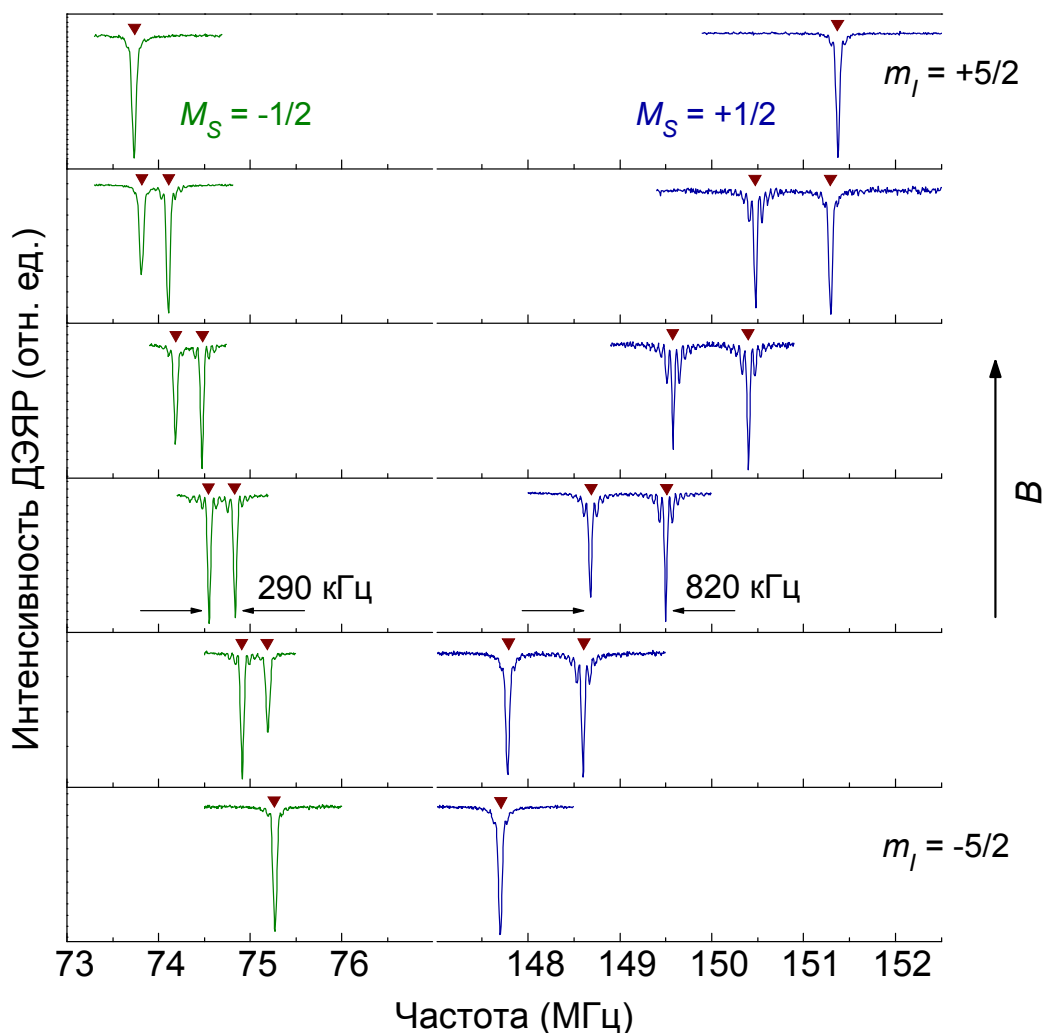


Рисунок 4.8. Переходы ДЭЯР ядра  $^{55}\text{Mn}$ , записанные при  $B \perp c$  на шести линиях ЭПР сверхтонкой структуры электронного перехода  $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$  (образец №2). Температура образца 20 К, частота  $f = 94,049$  ГГц,  $t_{\text{RF}} = 18$  мкс,  $t_{\text{MW}} = 12$  нс,  $\tau = 2,5$  мкс,  $T = 30$  мкс. На спектрах треугольниками показаны положения линий ДЭЯР, рассчитанные в среде «Matlab» с применением пакета «EasySpin».

В том случае, если симметрия градиента электрического поля на ядре  $^{55}\text{Mn}$  ниже аксиальной ( $V_{xx} \neq V_{yy}$ ), квадрупольное расщепление в спектре ДЭЯР должно меняться при повороте поля в плоскости (0001). На рисунке 4.9 показаны переходы ДЭЯР для  $M_s = -1/2$ , 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 соответствует произвольной ориентации поля в плоскости (0001). Средний и верхний спектры были записаны после поворота поля, соответственно, на  $30^\circ$  и  $60^\circ$  вокруг оси  $c$ .

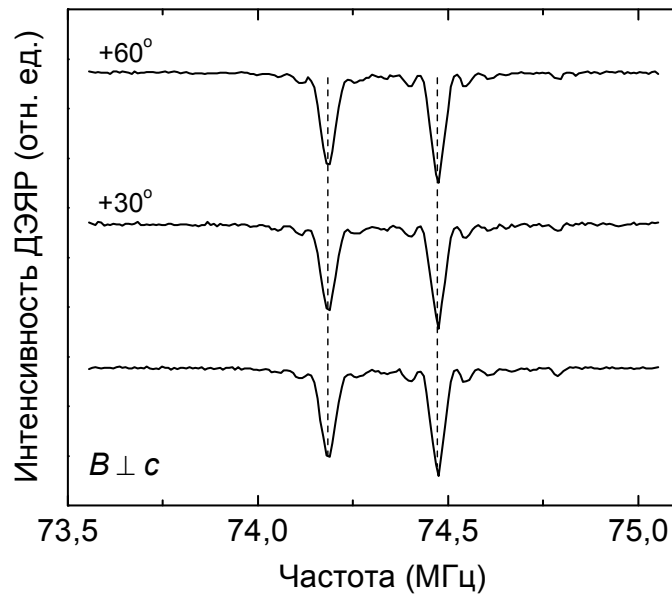


Рисунок 4.9. Спектры ДЭЯР ядра  $^{55}\text{Mn}$ , записанные при  $B \perp c$  на электронном переходе  $M_s = -1/2 \leftrightarrow M_s = +1/2, m_I = 1/2$ . Нижний спектр соответствует произвольной ориентации поля в базальной плоскости; средний и верхний спектры были записаны после поворота поля вокруг оси  $c$  на  $30^\circ$  и  $60^\circ$ , соответственно.

Квадрупольное расщепление в спектре ДЭЯР на рисунке 4.9 не меняется при повороте образца вокруг оси  $c$ , что свидетельствует об аксиальной симметрии тензора градиента электрического поля. Из отсутствия общего сдвига в спектре можно утверждать, что симметрия СТВ также аксиальна, с точностью порядка одного килогерца.



Для определения величины квадрупольного взаимодействия  $eQV_{zz}/h$  были проведены численные расчеты положений линий ДЭЯР в среде «Matlab» с использованием пакета «EasySpin» [160,161]. Поиск значений параметров спинового гамильтониана, обеспечивающих наилучшее соответствие между экспериментальными данными и результатами моделирования, производился с применением метода наименьших квадратов.

В приближении аксиальной симметрии тензора градиента электрического поля  $V_{ij}$  варьируемыми параметрами были значения  $g$ -тензора ( $g_{\perp}$  и  $g_{\parallel}$ ), величины СТВ ( $A_{\perp}$  и  $A_{\parallel}$ ) и постоянная квадрупольного взаимодействия ( $eQV_{zz}/h$ ). На рисунках 4.2 и 4.8 треугольниками отмечены положения линий, соответствующие оптимальной подгонке. Отклонение рассчитанных положений линий ДЭЯР от экспериментальных значений было меньше экспериментальной погрешности в определении положения линий. Полученные в результате подгонки значения параметров спинового гамильтониана составляют:

$$\begin{aligned} (eQV_{zz}/h) &= 6,889(2) \text{ МГц}, g_{\perp} = 2,0082(1), g_{\parallel} = 2,0084(1), \\ A_{\perp} &= -224,093(8) \text{ МГц}, A_{\parallel} = -224,782(8) \text{ МГц}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Погрешности обусловлены в основном неточностями в ориентации образцов и определении экспериментальных положений линий ДЭЯР.

#### 4.7. Расчет градиента электрического поля на ядрах $^{55}\text{Mn}$

Полученное в результате компьютерного моделирования значение постоянной квадрупольного взаимодействия составляет

$$eQV_{zz}/h = 6,889(2) \text{ МГц}. \quad (4.25)$$

Используя выражение (4.2), можно вычислить величину  $F$ , соответствующую данной постоянной квадрупольного взаимодействия:  $F = 0,5167(2) \text{ МГц}$ . Полученная величина  $F$  хорошо согласуется со значениями 0,42(4) [103] и 0,48(6) МГц [171], определенными из положений «запрещенных» переходов в спектре ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$ .

Определим величину градиента электрического поля  $V_{ZZ}$  на ядре  $^{55}\text{Mn}$ . Ядерный электрический квадрупольный момент изотопа  $^{55}\text{Mn}$  составляет [162]:

$$Q(^{55}\text{Mn}) = 33 \pm 1 \text{ фм}^2. \quad (4.26)$$

Тогда из выражения (4.25) получаем

$$V_{ZZ}(^{55}\text{Mn}) = 8,6(3) \cdot 10^{20} \text{ В/м}^2. \quad (4.27)$$

Полученное из эксперимента значение градиента электрического поля ( $V_{ZZ}^{\text{exp}}$ ) для ионов с заполненными или полузаполненными электронными оболочками приближенно выражается через градиент  $V_{ZZ}^{\text{lat}}$ , создаваемый ионами кристаллической решетки, как [145,173]:

$$V_{ZZ}^{\text{exp}} = (1 - \gamma_{\infty}) V_{ZZ}^{\text{lat}}, \quad (4.28)$$

где  $\gamma_{\infty}$  – фактор антиэкранирования Штернхаймера, учитывающий искажение градиента электрического поля на ядре электронами данного иона. Для ионов  $\text{Mn}^{2+}$  [174] и  $\text{Zn}^{2+}$  [175] рассчитанные значения  $\gamma_{\infty}$  составляют, соответственно,

$$\gamma_{\infty}(\text{Mn}^{2+}) = -11,4; \quad \gamma_{\infty}(\text{Zn}^{2+}) = -12,3. \quad (4.29)$$

Тогда из выражений (4.27), (4.28) и (4.29) получаем величину градиента электрического поля, создаваемого на ядрах марганца ионами решетки:

$$V_{ZZ}^{\text{lat}}(^{55}\text{Mn}) \approx 0,7 \cdot 10^{20} \text{ В/м}^2. \quad (4.30)$$

Данное значение несколько превышает градиент электрического поля на ядрах  $^{67}\text{Zn}$  в решетке  $\text{ZnO}$

$$V_{ZZ}^{\text{lat}}(^{67}\text{Zn}) \approx 0,5 \cdot 10^{20} \text{ В/м}^2, \quad (4.31)$$

вычисленный с учетом выражений (4.28) и (4.29) из экспериментально определенного значения градиента [163]

$$V_{ZZ}(^{67}\text{Zn}) = 6,59 \cdot 10^{20} \text{ В/м}^2. \quad (4.32)$$

Замещение иона цинка в решетке  $\text{ZnO}$  ионом  $\text{Mn}^{2+}$  ведет к повышению градиента примерно на 40%.

В заключение сформулируем основные результаты этой главы.

1. Впервые проведены исследования иона  $\text{Mn}^{2+}$  в ZnO методом двойного электрон-ядерного резонанса. Исследования проводились на трех различных образцах ZnO при  $B \parallel c$  и  $B \perp c$ .

2. Измерения при различных ориентациях магнитного поля в плоскости (0001) демонстрируют аксиальную симметрию тензора СТВ и тензора градиента электрического поля на ядре  $^{55}\text{Mn}$ .

3. Оптимальное соответствие между экспериментальными положениями линий ДЭЯР и результатами расчетов в пакете «EasySpin» достигается при величине квадрупольного взаимодействия  $eQV_{ZZ}/h = 6,889(2)$  МГц, и величинах констант сверхтонкого взаимодействия  $A_{\perp} = -224,093(8)$  и  $A_{\parallel} = -224,782(8)$  МГц. Определен градиент электрического поля на ядре  $^{55}\text{Mn}$ :  $V_{ZZ} = 8,6(3) \times 10^{20}$  В/м<sup>2</sup>.

Основные результаты данной главы опубликованы в работе [A1].

## ГЛАВА 5

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСА  $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$  В  $\text{ZnO}$  МЕТОДОМ  
ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ДЭЯР5.1 Модели зарядовой компенсации центров  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{ZnO}$ 

При исследовании кристаллов  $\text{ZnO:Fe}$  методом ЭПР наблюдаются два типа сигналов. Во-первых, наблюдается хорошо изученный спектр тригонального центра  $\text{Fe}_{\text{Zn}}^{3+}$ , состоящий из пяти линий тонкой структуры (электронный спин иона  $\text{Fe}^{3+}$   $S = 5/2$ ) [105,106]. Во-вторых, в спектрах ЭПР присутствует также множество сигналов, приписываемых центрам  $\text{Fe}^{3+}$  с зарядовой компенсацией [106,176-178]. Несмотря на то, что данные сигналы впервые были описаны еще в 1960х годах, выводы о механизме зарядовой компенсации центров железа в  $\text{ZnO}$  противоречивы. В одной из первых работ [176] центры интерпретируются как комплексы  $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$ , в которых оба примесных иона занимают соседние катионные позиции. Однако авторы последующих исследований [177,178] приходят к выводу, что данные комплексы образованы ионом  $\text{Fe}^{3+}$  и вакансией на соседней позиции цинка, либо кислорода ( $\text{Fe-V}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{Fe-V}_{\text{O}}$ ). Адаптированные спектры ЭПР, представленные в соответствующих работах, приведены на рисунках 5.1а и 5.1б.

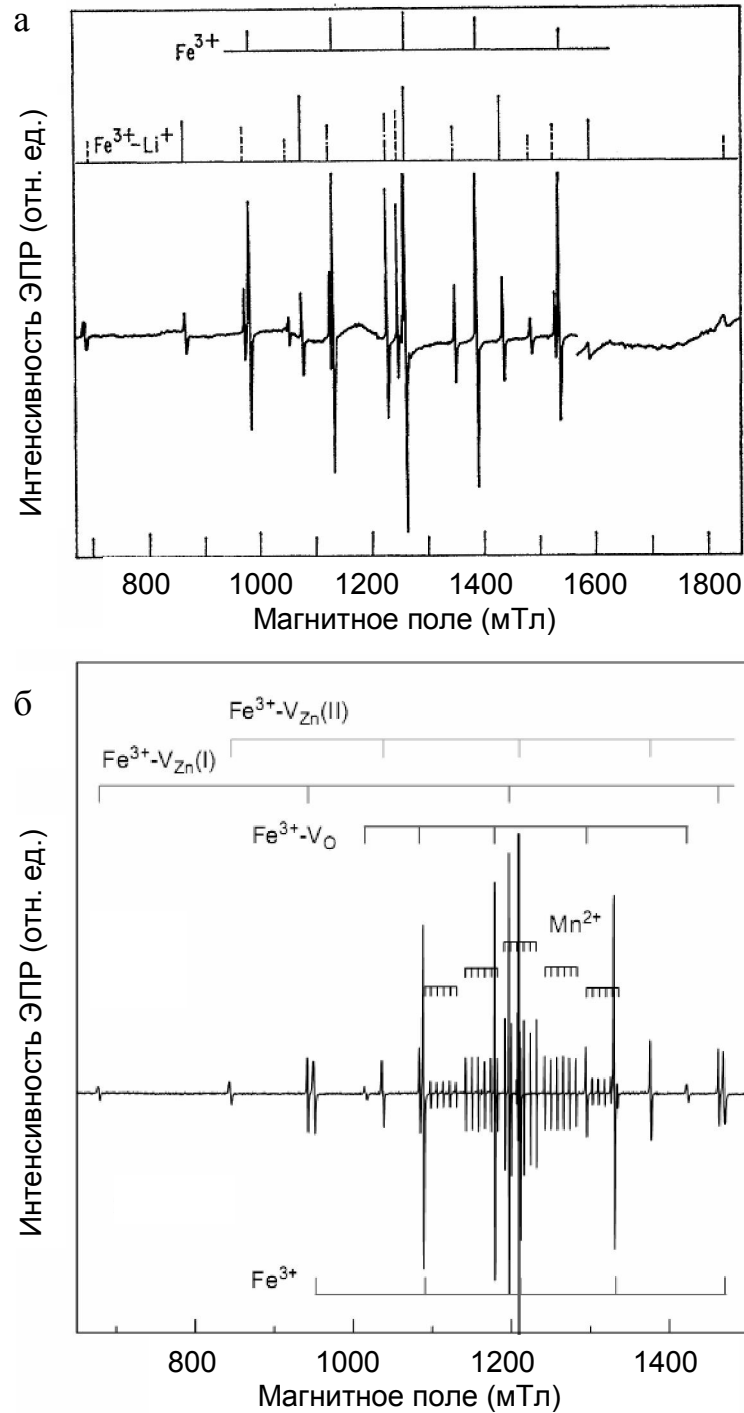


Рисунок 5.1. (а) Спектр ЭПР монокристалла  $ZnO$ , легированного  $Li$  и  $Fe$  [176]. На диаграмме показаны линии тригонального центра  $Fe^{3+}$ , а также разложение оставшихся пятнадцати сигналов на три квинтета тонкой структуры, приписываемых комплексам  $Fe^{3+}-Li^{+}$ . (б) Спектр ЭПР монокристалла  $ZnO$ , выращенного гидротермальным методом [177]. В данной работе те же комплексы интерпретируются как  $Fe^{3+}-V_{Zn}$  и  $Fe^{3+}-V_O$ . Оба спектра записаны в Q-диапазоне (частота около 35 ГГц) при  $T = 300$  К, магнитное поле параллельно оси  $c$ .

В спектре ЭПР, приведенном на рисунке 5.1б, присутствуют сигналы иона  $Mn^{2+}$ , в отличие от спектра на рисунке 5.1а. При  $B \parallel c$  в обоих спектрах присутствуют пять линий тонкой структуры иона  $Fe^{3+}$ , а также 15 дополнительных линий, которые разделяются на три квинтета. Интерпретация соответствующих парамагнитных центров как комплексов  $Fe^{3+}-Li^+$  подразумевает существование трех конфигураций [176]: 1) Fe на аксиальной позиции цинка, Li в базальной плоскости; 2) Li на аксиальной позиции цинка, Fe в базальной плоскости; 3) Fe и Li оба занимают позиции цинка, находящиеся в базальной плоскости. Интерпретируя данные дефекты как комплексы Fe с вакансиями, авторы работы [177] также приводят три возможные модели расположения вакансий относительно  $Fe_{Zn}^{3+}$  (см. рисунок 5.2): 1) вакансия кислорода на одной из трех ближайших неаксиальных анионных позиций:  $Fe^{3+}-V_{O}$ ; 2) вакансия цинка на одной из шести позиций в базальной плоскости:  $Fe^{3+}-V_{Zn}(I)$ ; 3) вакансия цинка на одной из шести ближайших катионных позиций, образующих правильную треугольную призму:  $Fe^{3+}-V_{Zn}(II)$ .

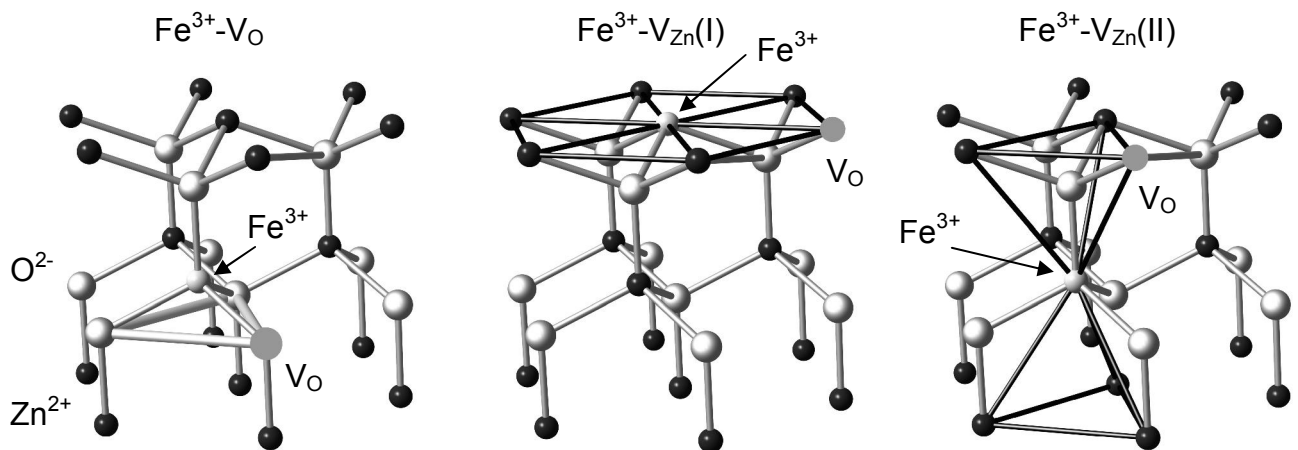


Рисунок 5.2. Модели парамагнитных комплексов, предложенные в работе [177] при интерпретации спектров ЭПР центров  $Fe^{3+}$  с зарядовой компенсацией.

Как было отмечено авторами [177], модель комплекса  $Fe^{3+}$  с вакансией кислорода противоречит теоретическим расчетам. В работе [179] было показано, что формирование данного комплекса энергетически невыгодно. Кроме того,

различные его конфигурации, в соответствии с расчетами, должны иметь близкие энергии формирования. Однако в спектрах ЭПР присутствуют лишь сигналы, приписываемые неаксиальному комплексу Fe-V<sub>O</sub>. Спектр ЭПР, соответствующий аксиально-симметричной конфигурации комплекса, в которой ион Fe<sup>3+</sup> и вакансия кислорода расположены вдоль оси *c*, в экспериментах не наблюдается.

Определение химической природы дефектов, образующих комплексы с ионами Fe<sup>3+</sup>, важно по нескольким причинам. Поскольку Li неизбежно внедряется в ZnO в значительных концентрациях при росте кристаллов гидротермальным методом [30], идентификация структурных позиций лития в составе комплексов позволила бы лучше понять влияние данной примеси на свойства материала. В настоящее время также исследуется [18-21] влияние со-допирования литием (либо натрием) на свойства ZnO, содержащего металлы переходной группы. Кроме того, идентификация дефектов, входящих в состав данных комплексов, позволит подтвердить либо опровергнуть описанные выше противоречия с теоретическими расчетами энергии формирования Fe-V<sub>O</sub>.

Поскольку при помощи классического ЭПР невозможно определить, какая из моделей зарядовой компенсации в действительности реализуется, была поставлена задача провести исследование трех типов центров Fe<sup>3+</sup> в ZnO методом высокочастотного ДЭЯР.

## 5.2 Исследуемый образец и методика эксперимента

В данной работе использовался номинально нелегированный монокристалл ZnO, выращенный гидротермальным методом. Для измерений ЭПР/ДЭЯР в W-диапазоне от кристалла был отколот образец вдоль направления  $[11\bar{2}0]$  с размерами примерно  $2 \times 0,5 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>. Спектры ЭПР/ДЭЯР снимались при двух ориентациях внешнего магнитного поля:  $B \parallel [0001]$  (т.е.  $B \parallel c$ ) и  $B \parallel [1\bar{1}00]$  ( $B \perp c$ ). Кристалл вращался в резонаторе вокруг направления  $[11\bar{2}0]$  при помощи гониометра.

Измерения проводились на спектрометре Elexsys 680 компании «Bruker» в W-диапазоне (частота  $\sim 94$  ГГц) в интервале температур от 6 до 20 К. Описание спектрометра и методики измерений приведены в главе 2.

### 5.3 Исследование образца ZnO методом ЭПР в W-диапазоне

На рисунке 5.3 представлен спектр ЭПР ( $B \parallel c$ ) монокристалла ZnO, выращенного гидротермальным методом. Спектры ионов  $Mn^{2+}$  (электронная конфигурация  $d^5$ ,  $^{55}Mn$ ,  $I = 5/2$ , естественная распространенность 100%) и  $Fe^{3+}$  (электронная конфигурация  $d^5$ ,  $^{54,56,58}Fe$ ,  $I = 0$ , естественная распространенность 97.9%), замещающих ионы цинка, легко узнаваемы и соответствуют известным из литературы параметрам спинового гамильтониана [103,106]. При температуре 6 К наблюдался также спектр ЭПР иона  $Co^{2+}$  [107,108].

Остальные 15 сигналов рисунке 5.3 сгруппированы в три квинтета линий тонкой структуры. Квинтеты соответствуют трем типам парамагнитных комплексов, каждый из которых имеет электронный спин  $S = 5/2$ . Эти парамагнитные центр обозначены как C1, C2 и C3 – в порядке возрастания величины тонкого расщепления.

Для парамагнитного центра с  $S = 5/2$  при низкой температуре линия ЭПР тонкой структуры с минимальной интенсивностью соответствует электронному переходу между наиболее высоколежащими энергетическими уровнями:  $M_S = 3/2 \leftrightarrow M_S = 5/2$ . На спектре ЭПР центров Fe с зарядовой компенсацией, измеренном при  $T = 6$  К, линиями с минимальной интенсивностью являются крайняя левая для центра C1 и крайние правые для центров C2 и C3. Данный результат согласуется с полученными в работе [177] знаками параметра тонкой структуры для данных комплексов:  $B_2^0 > 0$  для C1 и  $B_2^0 < 0$  для C2 и C3. Отметим, что для ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в ZnO параметр  $B_2^0$  также отрицателен. Установив соответствие между наблюдаемыми линиями ЭПР и значениями  $M_S$  тех состояний, между которыми происходят переходы, позднее мы сможем определить знаки постоянных СТВ для исследуемых комплексов.



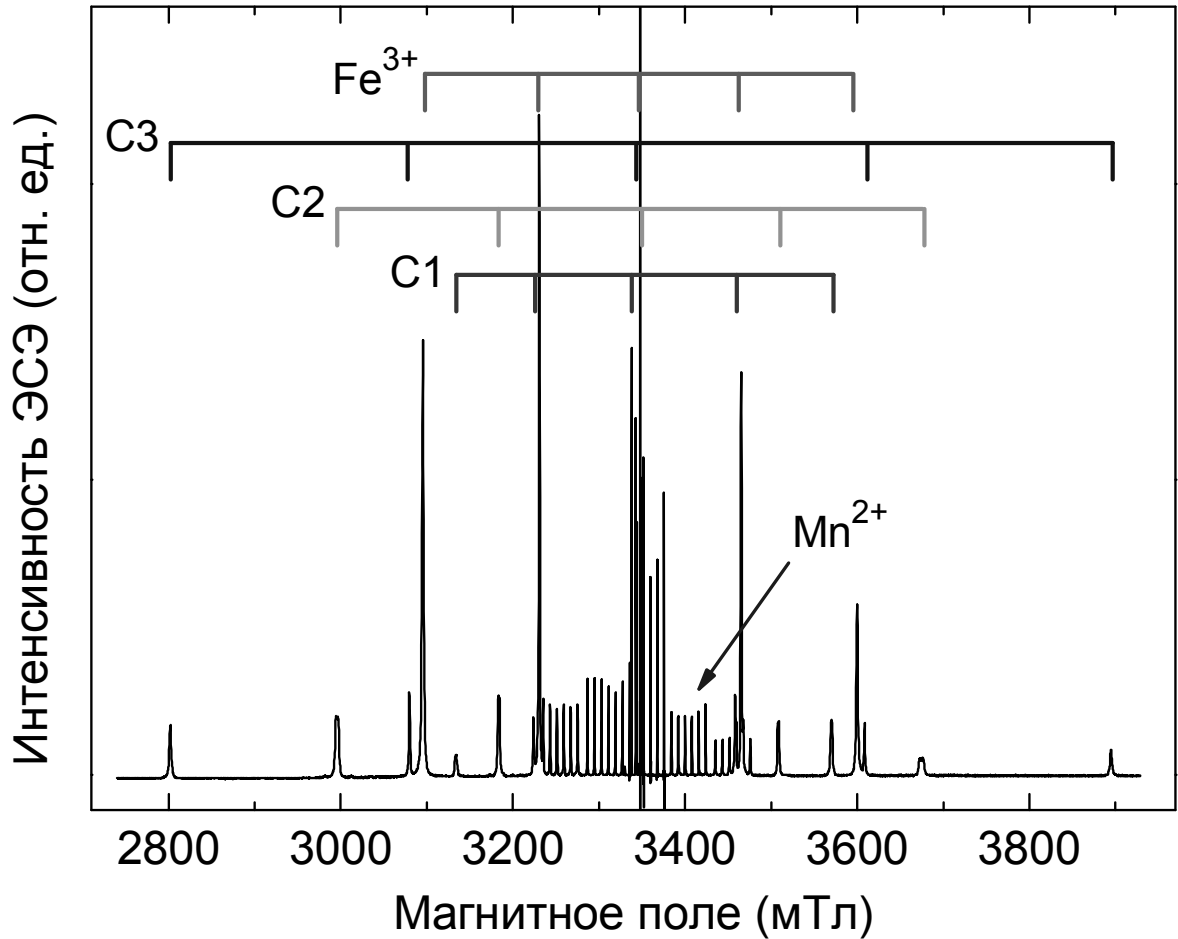


Рисунок 5.3. Спектр ЭПР, детектированный по интенсивности электронного спинового эха в монокристалле ZnO, выращенном гидротермальным методом. Магнитное поле направлено вдоль оси  $c$ ,  $T = 20$  К,  $f \sim 93,9$  ГГц. Пять линий высокой интенсивности принадлежат тригональному центру  $\text{Fe}^{3+}$ . Состоящий из тридцати линий спектр ЭПР на  $g \approx 2$  соответствуют иону  $\text{Mn}^{2+}$ . Три квинтета, относящиеся к центрам  $\text{Fe}^{3+}$  с зарядовой компенсацией, отмечены как C1, C2 и C3 в порядке возрастания величины тонкого расщепления. Длительность импульса  $\pi/2$ :  $t = 8$  нс; задержка между импульсами  $\pi/2$  и  $\pi$ :  $\tau = 300$  нс.

При отклонении магнитного поля от направления  $B \parallel c$ , каждая линия ЭПР тонкой структуры центров С1, С2 и С3 расщепляется на шесть, двенадцать и шесть линий, соответственно. Этот эффект объясняется существованием у данных центров магнитно-неэквивалентных позиций. Сильная угловая зависимость спектров ЭПР продемонстрирована на рисунке 5.4 для комплексов С1 и С2.

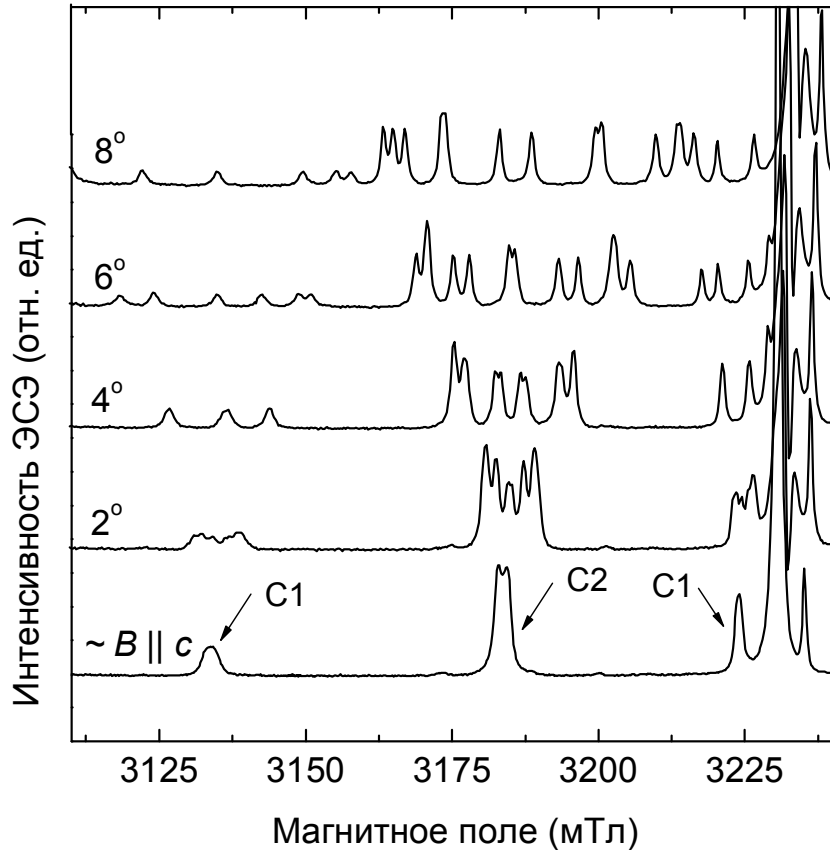


Рисунок 5.4. Расщепление линий ЭПР тонкой структуры комплексов С1 и С2 при отклонении магнитного поля от направления вдоль оси  $c$ . Шаг в угловой зависимости около  $2^\circ$ .  $T = 15$  К,  $f \sim 93,9$  ГГц. Длительность импульса  $\pi/2$ :  $t = 8$  нс; задержка между импульсами  $\pi/2$  и  $\pi$ :  $\tau = 280$  нс.

#### 5.4 Спектры ДЭЯР центров $Fe^{3+}$ с зарядовой компенсацией

Постоянные тонкой структуры спектров ЭПР для центров  $Fe^{3+}$  с зарядовой компенсацией, полученные в работах [176] и [177] в Q-диапазоне (см. рисунок 5.1), совпадают с нашими результатами в W-диапазоне (см. рисунок 5.3). К примеру, полная ширина спектра ЭПР центра С1 составила 438 мТл в наших

измерениях и 433 мТл в работе [176]. Чтобы определить, какая из предложенных в литературе моделей зарядовой компенсации ( $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$  [176] или  $\text{Fe}^{3+}\text{-V}_\text{O}$  и  $\text{Fe}^{3+}\text{-V}_\text{Zn}$  [177]) справедлива, на электронных переходах всех трех центров были записаны спектры ДЭЯР. Результаты измерений ДЭЯР приведены на рисунках 5.5 и 5.6.

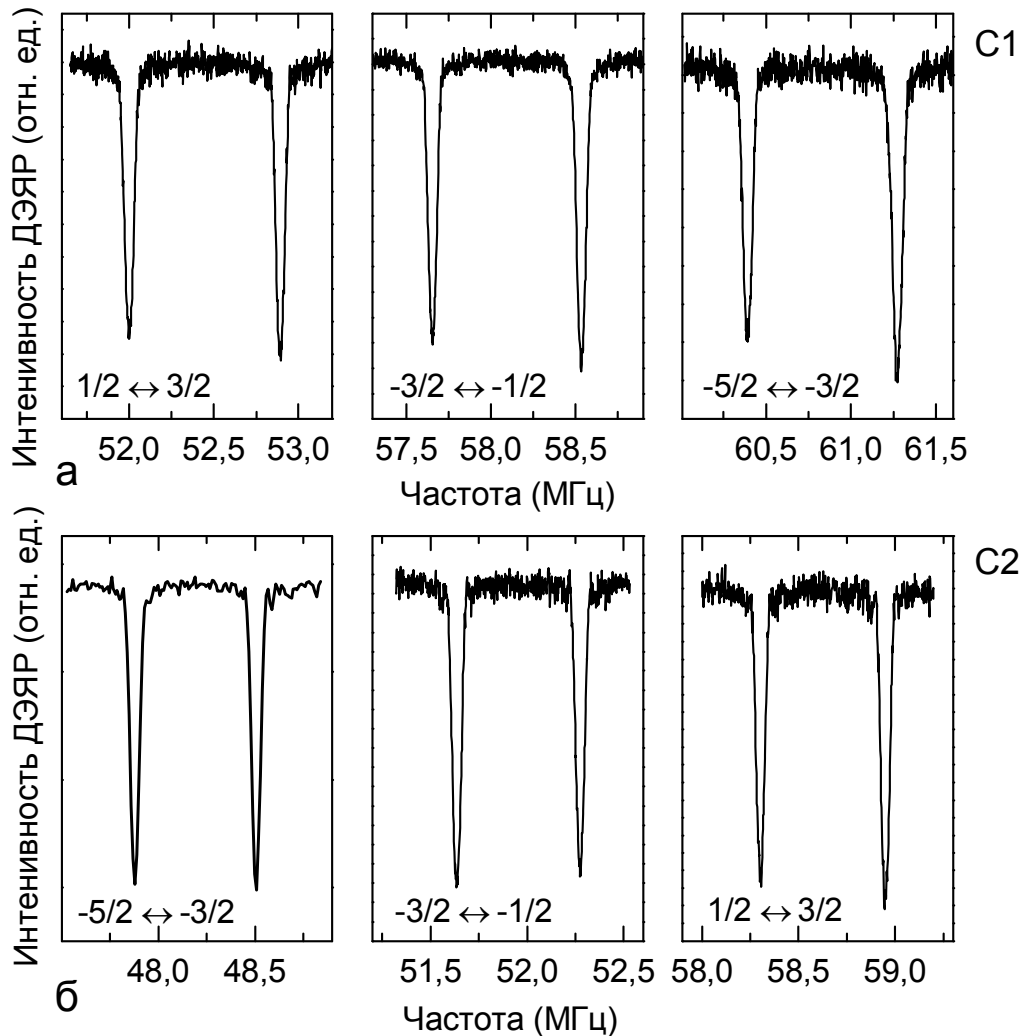


Рисунок 5.5. Спектры ДЭЯР ядер  ${}^7\text{Li}$ , зарегистрированные для  $B \parallel c$  на трех линиях ЭПР тонкой структуры комплексов (а) С1 и (б) С2. Соответствующие электронные переходы  $M_S \leftrightarrow M_S'$  с  $\Delta M_S = \pm 1$  указаны на рисунке.  $T = 20$  К, частота поля СВЧ 93,89 ГГц (94,16 ГГц для перехода  $M_S = -5/2 \leftrightarrow M_S = -3/2$  центра С2). Значения магнитного поля слева направо (а) 3222, 3457, 3570 мТл для С1 и (б) 2992, 3182 и 3506 мТл для С2. Параметры импульсной последовательности:  $\tau_{\text{RF}} = 18$  мкс,  $\tau_{\text{MW}} = 8$  нс,  $\tau = 280$  нс,  $T = 19,7$  мкс.

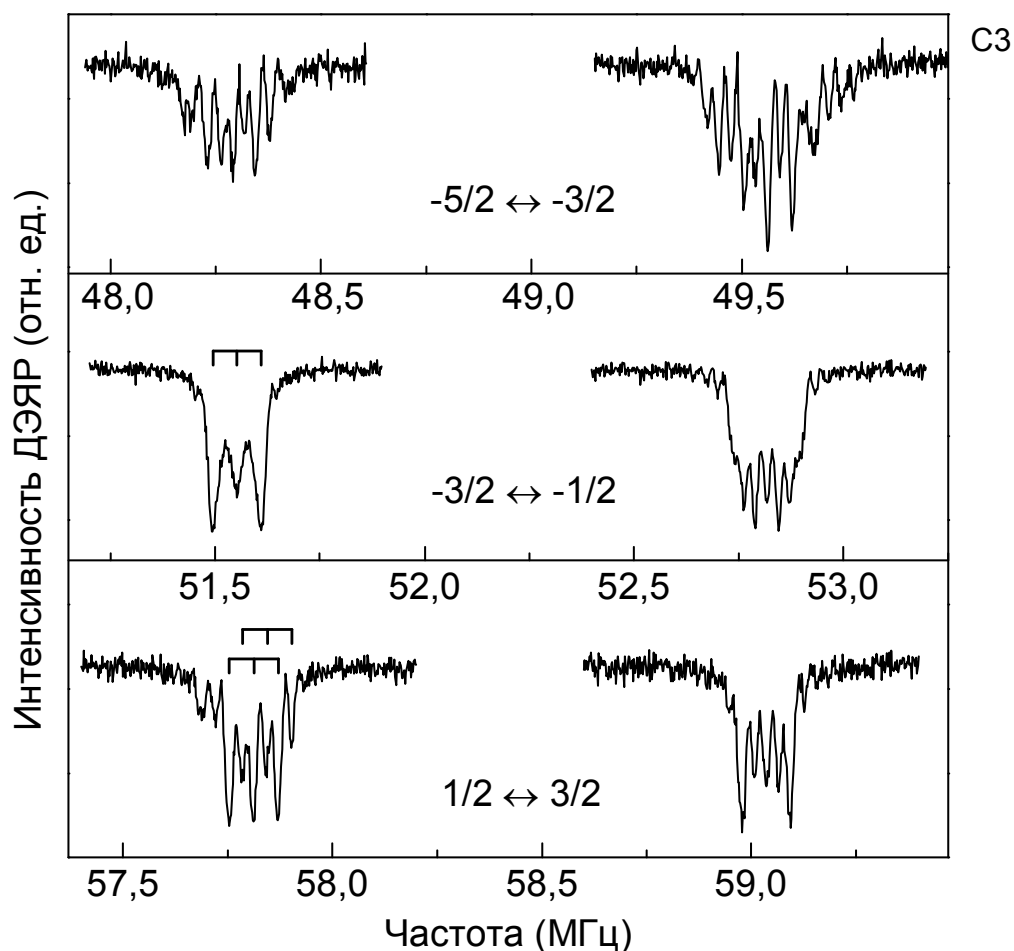


Рисунок 5.6. Спектры ДЭЯР ядер  ${}^7\text{Li}$ , зарегистрированные на трех линиях ЭПР тонкой структуры комплекса С3 для  $B \parallel c$ . Соответствующие электронные переходы  $M_S \leftrightarrow M_S'$  с  $\Delta M_S = \pm 1$  указаны на рисунке.  $T = 20$  К (и 15 К для нижнего спектра). Значения магнитного поля (сверху вниз): 2803, 3080 и 3606 мТл. Частота поля СВЧ: 93,962, 93,894 и 93,853 ГГц. Параметры импульсной последовательности:  $\tau_{\text{RF}} = 38$  мкс,  $\tau_{\text{MW}} = 8$  нс,  $\tau = 280$  нс,  $T = 39,7$  мкс.

На рисунке 5.5 приведены 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. Спектры состоят из двух сигналов с фиксированными расщеплениями: 0,88 МГц для С1 и 0,64 МГц для С2. Сдвиги в положениях линий при изменении магнитного поля согласуются с величиной гиромагнитного отношения для ядра  ${}^7\text{Li}$  ( $I = 3/2$ , естественная распространенность 92,4%):  $\gamma({}^7\text{Li}) = 1.0396 \cdot 10^8$  рад/(с·Тл) [180].

На рисунке 5.6 показаны спектры ДЭЯР, записанные на трех электронных переходах ( $M_S = -5/2 \leftrightarrow M_S = -3/2$ ,  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ , и  $1/2 \leftrightarrow 3/2$ ) центра С3. Величина сверхтонкого расщепления в данном случае составляет 1,26 МГц, т.е. примерно в два раза больше, чем у центра С2. Положения спектров ДЭЯР центра С3 также соответствуют гиромагнитному отношению ядра  ${}^7\text{Li}$ . По сравнению с сигналами, приведенными на рисунке 5.5, наблюдается дополнительное расщепление линий квадрупольным взаимодействием. Изотоп  ${}^7\text{Li}$  обладает ядерным спином  $I = 3/2$  и ядерным квадрупольным моментом  $Q = 4,06 \cdot 10^{-30}$  м<sup>2</sup>. Следовательно, линии ДЭЯР ядер  ${}^7\text{Li}$  должны расщепляться на квадрупольные триплеты. Величина квадрупольного расщепления составляет около 58 кГц. Возникновение дополнительных линий (см. рисунок 5.6) объясняется тем, что магнитное поле незначительно отклоняется от направления  $B \parallel c$ . Это ведет к тому, что различные ориентации комплекса С3 оказываются магнитно-неэквивалентными. Величины постоянной СТВ для них незначительно различаются, в результате чего линии ДЭЯР от магнитно-неэквивалентных ориентаций комплекса сходятся не полностью. Таким образом, наблюдаемые сигналы ДЭЯР являются суперпозицией нескольких триплетов. Наличие артефактов [17] также усложняет интерпретацию наблюдаемых сигналов ДЭЯР.

### 5.5 Схема энергетических уровней и расчет спектров ДЭЯР для системы $S = 5/2$ , $I = 3/2$

При анализе данных ЭПР и ДЭЯР для случая  $B \parallel c$ , использовался следующий гамильтониан:

$$\hat{H} = \sum B_k^m O_k^m + g\mu B S_z - g_N \mu_N B I_z + A_{zz} S_z I_z + F \left[ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right]. \quad (5.1)$$

Первое слагаемое описывает тонкую структуру и, как было показано в работе [177], имеет симметрию  $C_i$ . Второе и третье слагаемые – электронное и ядерное зеемановское взаимодействие. Величина  $g_N \mu_N B / h = f_L$  является частотой ларморовской прецессии ядерного магнитного момента. Четвертое слагаемое гамильтониана является диагональной частью сверхтонкого взаимодействия. Поправка второго порядка, пропорциональная  $A^2/g\mu B$ , в данном случае мала и не учитывается. Последнее слагаемое гамильтониана (5.1) учитывает квадрупольное взаимодействие.

Описывая квадрупольное расщепление в спектрах ДЭЯР, мы будем полагать, что величина  $F$  определяется простым выражением:

$$F = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)h} \cdot \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1), \quad (5.2)$$

хотя, строго говоря, это справедливо только в том случае, когда главная ось  $Z$  тензора градиента электрического поля  $V_{ij}$  совпадает с осью  $c$  кристалла ZnO, и симметрия тензора – аксиальная [181].

Квадрупольное расщепление линий ДЭЯР на триплеты на рисунке 5.6 означает, что ядерный спин в данной системе составляет  $I = 3/2$  (см. параграф 2.3). Тонкая структура спектров ЭПР для всех трех комплексов состоит из пяти линий, т.к. электронный спин равен  $S = 5/2$ . На рисунке 5.7 приведена диаграмма энергетических уровней для системы  $I = 3/2$ ,  $S = 5/2$ , в которой последовательно учитываются члены гамильтониана (5.1) в порядке уменьшения их вклада.

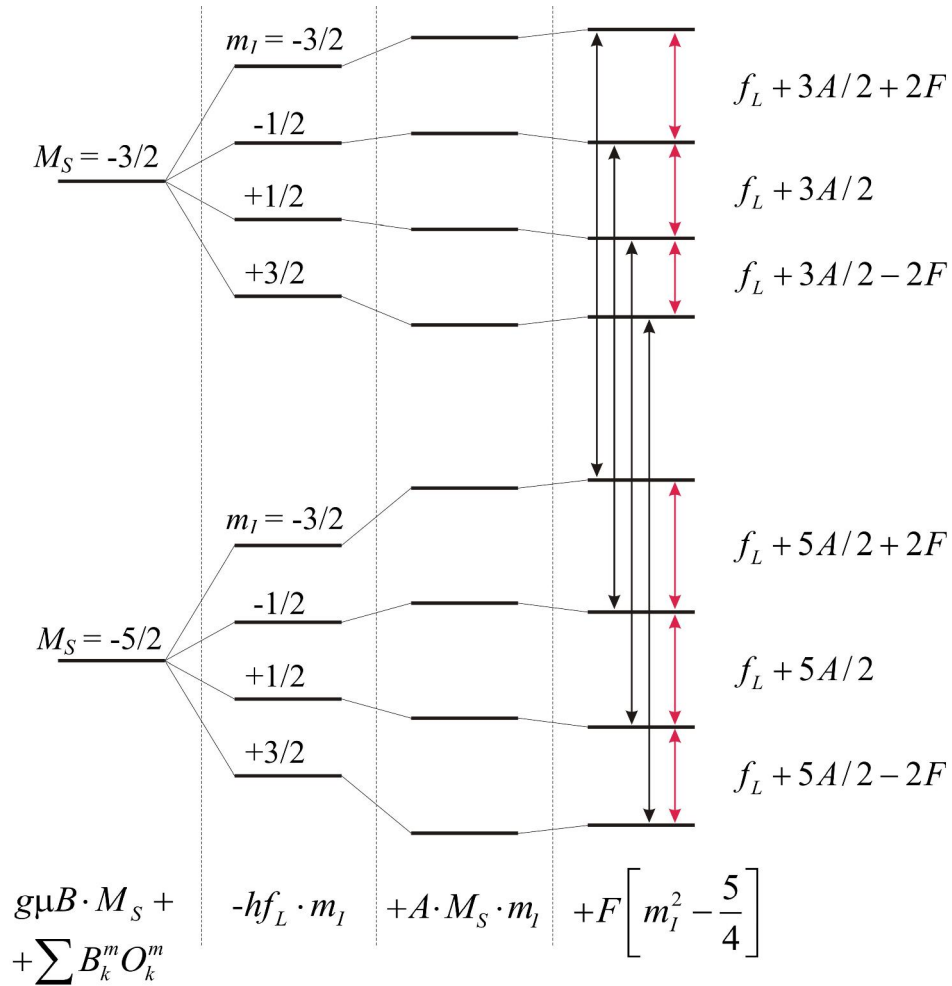


Рисунок 5.7. Схема энергетических уровней системы  $S = 5/2$ ,  $I = 3/2$ ; показаны уровни для значений  $M_S = -5/2$  и  $M_S = -3/2$  ( $A > 0$ ,  $A < 2f_L$ ,  $B \parallel c$ ). Разрешенные переходы ЭПР ( $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $\Delta m_l = 0$ ) и ДЭЯР ( $\Delta M_S = 0$ ,  $\Delta m_l = \pm 1$ ) обозначены, соответственно, черными и красными стрелками. На схеме также указаны энергии соответствующих ядерных переходов. Спектр ДЭЯР данной системы должен состоять из двух квадрупольных триплетов с расщеплением  $A$  между ними.

На рисунке 5.7 показаны энергетические уровни для значений  $M_S = -5/2$  и  $M_S = -3/2$ . Диаграмма составлена для случая, когда ядерное зеемановское взаимодействие сильнее сверхтонкого (что часто выполняется при измерениях в W-диапазоне). Постоянная СТВ  $A$  при составлении диаграммы считалась положительной. Черные и красные стрелки обозначают, соответственно, разрешенные переходы ЭПР ( $\Delta M_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$ ) и ДЭЯР ( $\Delta M_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$ ).

На спектрах ЭПР сверхтонкая структура не разрешается (см. рисунки 5.3 и 5.4). Это означает, что величина СТВ мала по сравнению с шириной линии ЭПР. Импульсы СВЧ длительностью 8 нс, используемые в последовательности Мимса, имеют достаточно широкий частотный спектр и возбуждают все электронные переходы, находящиеся в пределах ширины линии ЭПР. Следовательно, в эксперименте ДЭЯР возбуждаются все четыре разрешенных перехода ЭПР, показанные на рисунке 5.7 черными стрелками. Таким образом, все шесть разрешенных ядерных переходов должны наблюдаться одновременно. Спектр ДЭЯР, зарегистрированный на электронном переходе  $M_S = -5/2 \leftrightarrow M_S = -3/2$ , будет состоять из двух квадрупольных триплетов, расположенных на частотах  $\nu = f_L + 3A/2$  и  $\nu = f_L + 5A/2$ . Отметим, что ввиду малой величины  $A$ , данная ситуация схожа со случаем для мелкого донора Al, рассмотренным в главе 3 [A3]. Для алюминия, однако, спектр ДЭЯР состоял из двух квадрупольных квинтетов, т.к. ядерный спин  $I(^{27}\text{Al}) = 5/2$ .

Частоты шести разрешенных ядерных переходов, вычисленные на основе гамильтониана (5.1) (см. рисунок 5.7), равны:

$$\left. \begin{aligned} \nu_{\text{ENDOR1}} &= f_L + 3A/2 - 2F \\ \nu_{\text{ENDOR2}} &= f_L + 3A/2 \\ \nu_{\text{ENDOR3}} &= f_L + 3A/2 + 2F \end{aligned} \right\} \text{ для } M_S = -3/2, \quad (5.3)$$

$$\left. \begin{aligned} \nu_{\text{ENDOR4}} &= f_L + 5A/2 - 2F \\ \nu_{\text{ENDOR5}} &= f_L + 5A/2 \\ \nu_{\text{ENDOR6}} &= f_L + 5A/2 + 2F \end{aligned} \right\} \text{ для } M_S = -5/2. \quad (5.4)$$



Триплеты расположены симметрично относительно частоты  $f_L + 2A$ , и расщепление между ними равно постоянной СТВ  $A$ . Квадрупольное расщепление внутри триплетов составляет  $2F$ .

В общем случае шесть линий в спектре ДЭЯР, зарегистрированных на электронном переходе  $M_S \leftrightarrow M_S'$ , будут располагаться на частотах:

$$\left. \begin{aligned} \nu_{\text{ENDOR1}} &= f_L - M_S \cdot A - 2F \\ \nu_{\text{ENDOR2}} &= f_L - M_S \cdot A \\ \nu_{\text{ENDOR3}} &= f_L - M_S \cdot A + 2F \end{aligned} \right\}, \quad \left. \begin{aligned} \nu_{\text{ENDOR4}} &= f_L - M_S' \cdot A - 2F \\ \nu_{\text{ENDOR5}} &= f_L - M_S' \cdot A \\ \nu_{\text{ENDOR6}} &= f_L - M_S' \cdot A + 2F \end{aligned} \right\}. \quad (5.5)$$

Аналогично можно получить выражения для оставшихся четырех линий тонкой структуры спектра ЭПР. В таблице 5.1 приведены выражения для положений линий в спектрах ДЭЯР для пяти переходов ЭПР тонкой структуры системы  $S = 5/2$ ,  $I = 3/2$ . Эти результаты можно напрямую сравнить с экспериментальными спектрами ДЭЯР трех исследуемых комплексов.

Таблица 5.1 Параметры спектров ДЭЯР, записанных на пяти электронных переходах тонкой структуры, для спиновой системы  $S = 5/2$ ,  $I = 3/2$ .

Переход ЭПР $M_S \leftrightarrow M_S'$ ( $\Delta M_S = \pm 1$ )	Центральная частота спектра ДЭЯР	Расщепление между триплетами	Квадрупольное расщепление внутри триплетов
$-5/2 \leftrightarrow -3/2$	$f_L + 2A$	$A$	$2F$
$-3/2 \leftrightarrow -1/2$	$f_L + A$	$A$	$2F$
$-1/2 \leftrightarrow 1/2$	$f_L$	$A$	$2F$
$1/2 \leftrightarrow 3/2$	$f_L - A$	$A$	$2F$
$3/2 \leftrightarrow 5/2$	$f_L - 2A$	$A$	$2F$

Как видно из таблицы 5.1, расщепление между триплетами в спектрах ДЭЯР равно  $A$ , и квадрупольное расщепление составляет  $2F$ . Таким образом, оба эти параметра могут быть определены из спектра ДЭЯР, записанного на любом электронном переходе. Кроме того, учитывая зависимость центральной частоты спектра ДЭЯР от значений  $M_S \leftrightarrow M_S'$  электронного перехода (см. таблицу 5.1),

из спектров можно определить также ларморовскую частоту ядра  $f_L$ . Зная величину магнитного поля  $B$ , при которой регистрировался спектр ДЭЯР, далее вычисляем гиромагнитное отношение для данного ядра:

$$\gamma = 2\pi f_L / B. \quad (5.6)$$

Полученная таким образом величина  $\gamma$ , или ядерный  $g$ -фактор, связанный с ней выражением

$$g_N = \gamma \hbar / \mu_B, \quad (5.7)$$

могут быть использованы для прямой идентификации ядер, взаимодействием с которыми обусловлены наблюдаемые сигналы ДЭЯР.

### 5.6 Результаты вычислений параметров спинового гамильтониана из спектров ДЭЯР при $B \parallel c$

Параметры спиновой системы для трех комплексов, определенные из данных ДЭЯР, собраны в таблице 5.2.

Таблица. 5.2. Ядерные гиромагнитные 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. В линиях ДЭЯР центров С1 и С2 квадрупольная структура не разрешается.

Переход ЭПР ( $\Delta M_S = \pm 1$ )	$\gamma(\text{C1}),$ $10^8$ рад/(с·Тл)	$A_{zz}$ (C1), МГц	$\gamma(\text{C2}),$ $10^8$ рад/(с·Тл)	$A_{zz}$ (C2), МГц	$\gamma(\text{C3}),$ $10^8$ 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)

Значения ядерных гиромагнитных отношений, вычисленные из положений линий ДЭЯР, соответствуют  ${}^7\text{Li}$  для всех трех комплексов:  $\gamma({}^7\text{Li}) = 1,0396 \cdot 10^8$  рад/с · Тл. Три центра для  $B \parallel c$  имеют различные постоянные СТВ: 0,88, минус 0,64 и 1,26 МГц для С1, С2, и С3, соответственно. Наблюдаемые величины СТС значительно меньше, чем 1% от значения СТВ для свободного иона 364,9 МГц для  ${}^7\text{Li}$  [102].

Помимо переходов, обусловленных взаимодействием с ядрами  ${}^7\text{Li}$  и показанных на рисунках 5.5 и 5.6, других сигналов в спектрах ДЭЯР исследуемых центров не наблюдалось. Таким образом, из данных ДЭЯР следует, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  образуют в ZnO комплексы с ионами лития  $\text{Li}^+$ . Суммарный электронный спин комплексов составляет  $S = 5/2$ .

При произвольной ориентации магнитного поля по отношению к оси  $c$  кристалла каждая линия ЭПР центра С1 расщепляется на шесть (см. рисунок 5.4). Эти линии сходятся только для  $B \parallel c$ . Таким образом, существует шесть магнитно-неэквивалентных реализаций комплексов С1. Для С2 и С3 существует, соответственно, двенадцать и шесть магнитно-неэквивалентных центров. Согласно модели, предложенной в работе [176] для конфигурации С2 комплекса Fe-Li, оба примесных иона замещают Zn на соседних катионных позициях в одной базальной плоскости. Конфигурации комплексов С1 и С3 были интерпретированы как Fe на аксиальной катионной позиции, Li – на одной из ближайших позиций в базальной плоскости, и наоборот. Результаты измерений ДЭЯР дают прямое экспериментальное подтверждение тому, что исследуемые центры действительно являются тремя возможными конфигурациями комплекса  $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$ , соответствующими трем различным взаимным расположениям примесных ионов в кристаллической решетке ZnO.

При  $B \parallel c$  квадрупольное расщепление линий ДЭЯР на триплеты разрешается только для С3 (см. рисунок 5.6). Расщепление составляет порядка 58 кГц. Для С1 и С2 квадрупольная структура не разрешается (см. рисунок 5.5). Полная ширина на полувысоте линий ДЭЯР для этих центров различается и составляет 30 кГц для С2 и 60 кГц для С1. Все значения были получены с

использованием радиочастотных импульсов в последовательности Мимса длительностью 38 мкс. Ширина линии ДЭЯР при такой длительности не может быть меньше 25 кГц. Наблюдаемые различия в квадрупольном расщеплении означают, что градиент электрического поля на ядрах  ${}^7\text{Li}$  зависит от конкретной реализации комплекса Fe-Li.

### 5.7 Спектры ЭПР/ДЭЯР комплексов $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$ в перпендикулярной ориентации магнитного поля относительно оси $c$

При произвольной ориентации внешнего магнитного поля относительно оси  $c$  спектр ЭПР комплексов Fe-Li состоит из 120 линий. В ориентации  $B \parallel [1\bar{1}00]$  число линий уменьшается до нескольких десятков. На рисунке 5.8 приведен спектр ЭПР исследуемого монокристалла ZnO, записанный при  $B \parallel [1\bar{1}00]$ .

Интенсивные линии в центральной части спектра принадлежат ионам  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  [103,106]. Спектр низкой интенсивности с большим тонким расщеплением принадлежит центрам С1, С2 и С3. При  $B \parallel [0001]$  линии ЭПР всех магнитно-неэквивалентных ориентаций комплексов Fe-Li сходятся. В случае  $B \parallel [1\bar{1}00]$  этого не происходит, и результирующая интенсивность линий ЭПР от комплексов оказывается значительно меньше.

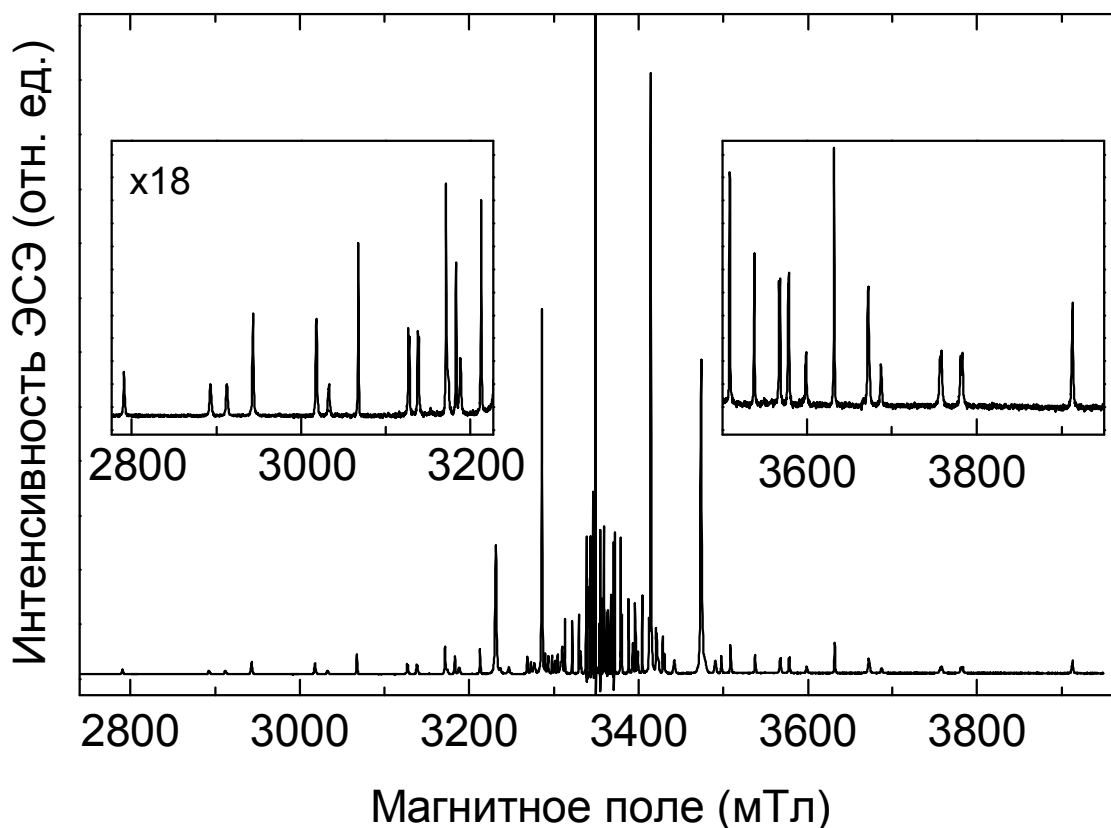


Рисунок 5.8. Спектр ЭПР монокристалла ZnO, записанный при  $B \parallel [1\bar{1}00]$ ,  $T = 20$  К,  $f = 93,99$  ГГц. Длительность импульса  $\pi/2$ :  $t = 12$  нс; задержка между импульсами  $\pi/2$  и  $\pi$ :  $\tau = 300$  нс. Интенсивные линии вблизи  $g = 2$  принадлежат ионам  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , линии малой интенсивности принадлежат комплексам  $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$ . На вставках сигналы ЭПР комплексов хорошо видны при увеличении в 18 раз.

На рисунке 5.9а представлен фрагмент спектра ЭПР при  $B \parallel [1\bar{1}00]$ , содержащий линии всех трех типов комплексов Fe-Li. Спектры ДЭЯР, детектированные в указанных электронных переходах, показаны на рисунках 5.9б и 5.9в.

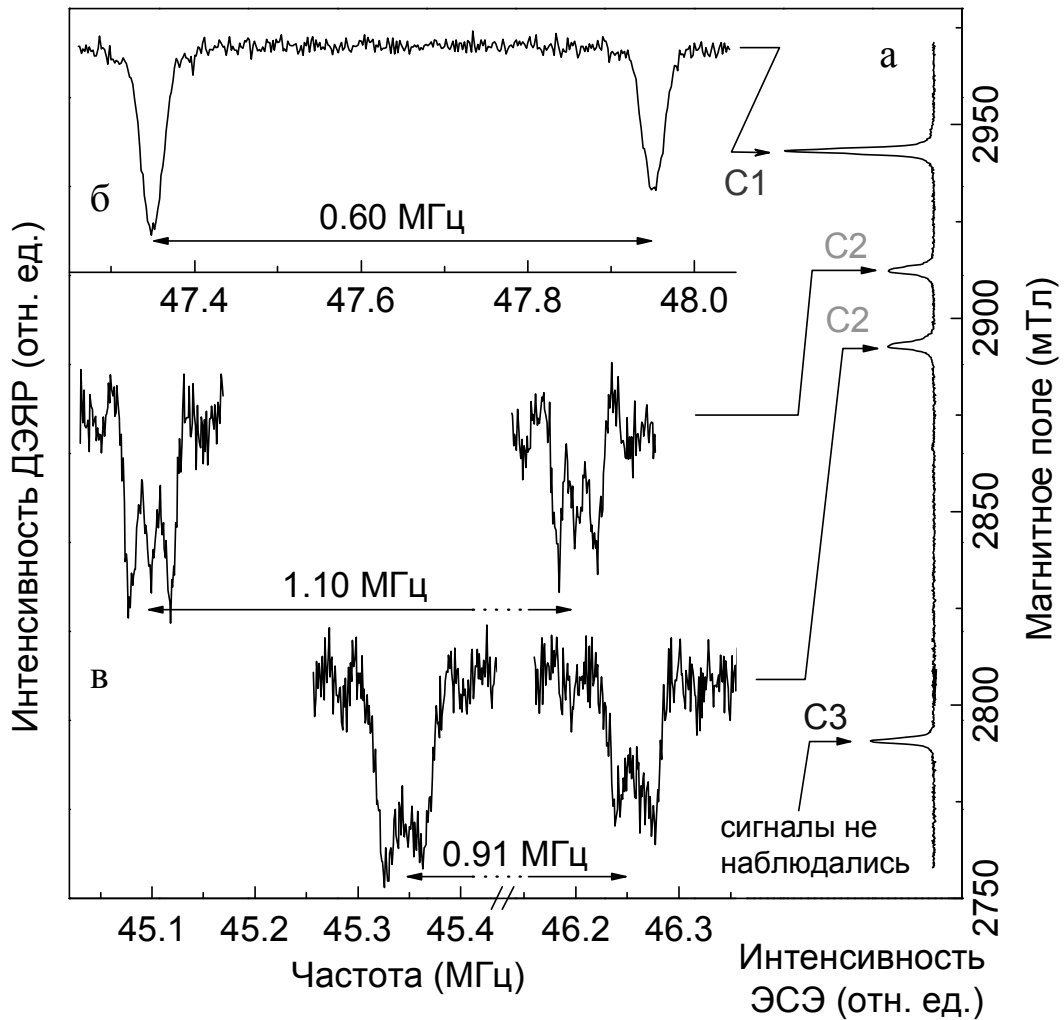


Рисунок 5.9 (а) Фрагмент спектра ЭПР комплексов Fe-Li при ориентации магнитного поля  $B \parallel [1 \bar{1}00]$ ,  $T = 20$  К. (б) Спектр ДЭЯР ядер  ${}^7\text{Li}$ , записанный на линии ЭПР центра C1. (в) Спектры ДЭЯР ядер  ${}^7\text{Li}$ , записанные на электронных переходах  $3/2 \leftrightarrow 5/2$  для двух магнитно-неэквивалентных ориентаций комплекса C2. Квадрупольные триплеты расположены симметрично относительно частоты  $f_L - 2A$ , величины расщеплений указаны на рисунке. На линии ЭПР центра C3 сигналы ДЭЯР не наблюдались. Температура образца 20 К,  $f = 93,856$  ГГц,  $\tau_{\text{RF}} = 38$  мкс,  $\tau_{\text{MW}} = 12$  нс,  $\tau = 280$  нс,  $T = 39,7$  мкс.

Две линии ЭПР комплекса С2 на рисунке 5.9а соответствуют электронному переходу  $M_S = 3/2 \leftrightarrow M_S = 5/2$  для двух магнитно-неэквивалентных ориентаций комплекса (угловая зависимость спектров ЭПР комплексов Fe-Li приведена в [177]). Спектры ДЭЯР, записанные на этих двух линиях (рисунок 5.9в), имеют различное сверхтонкое расщепление: 1,10 и 0,91 МГц. Для данного электронного перехода квадрупольные триплеты в спектре ДЭЯР должны располагаться симметрично относительно центральной частоты  $f_L - 2A$ . Таким образом, центр спектра со сверхтонким расщеплением 1,10 МГц будет смещен в меньшие частоты по сравнению со спектром с расщеплением 0,91 МГц. В одном из спектров разрешено квадрупольное расщепление линий ДЭЯР на триплеты, которое составляет около 19 кГц.

Спектр ДЭЯР на рисунке 5.9б был записан на линии ЭПР комплекса С1. При  $B \parallel [1\bar{1}00]$  квадрупольное расщепление линий не разрешено. Из различий в квадрупольной структуре между С1, С2, и С3 для  $B \parallel c$  и  $B \parallel [1\bar{1}00]$  следует, что градиент электрического поля на ядрах  ${}^7\text{Li}$  зависит от конкретной конфигурации комплекса Fe-Li. Искажение кристаллической решетки ZnO, вызванное замещением двух соседних ионов цинка ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$ , определяется относительным расположением двух примесных ионов в решетке.

### 5.8 Оценка величины градиента электрического поля на ядрах ${}^7\text{Li}$

В том случае, если тензор градиента электрического поля  $V_{ij}$  имеет аксиальную симметрию и его главная ось  $Z$  направлена вдоль оси  $c$  кристалла, квадрупольное расщепление при  $B \parallel c$  должно быть вдвое больше, чем при  $B \perp c$ , как следует из выражения (5.2). Из спектров ДЭЯР следует, что для комплексов Fe-Li это не выполняется. К примеру, для центра С2 при  $B \parallel c$  квадрупольные триплеты не разрешаются (рисунок 5.5), при полной ширине на полувысоте линии около 30 кГц. В случае  $B \parallel [1\bar{1}00]$  квадрупольное расщепление разрешается и составляет около 19 кГц. Таким образом, чтобы рассчитать точные значения тензора градиента электрического поля на  ${}^7\text{Li}$ , необходимо учесть полный

квадрупольный гамильтониан [181] и измерить полную угловую зависимость спектров ДЭЯР. Эта задача выходит за рамки данной работы. Однако из полученных данных градиент электрического поля может быть оценен.

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

$$2F = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)h} = 58 \text{ кГц.} \quad (5.8)$$

Поскольку  $I(^7\text{Li}) = 3/2$ , величина квадрупольного взаимодействия составляет:

$$eQV_{zz}/h = 116 \text{ кГц.} \quad (5.9)$$

Ядерный квадрупольный момент изотопа  $^7\text{Li}$  [162]:

$$Q(^7\text{Li}) = 4,06 \cdot 10^{-30} \text{ м}^2. \quad (5.10)$$

Отсюда мы можем оценить градиент электрического поля на ядах  $^7\text{Li}$  в составе комплексов С3:

$$V_{zz}(^7\text{Li}) \approx 1,2 \cdot 10^{20} \text{ В/м}^2. \quad (5.11)$$

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 меньше, либо вовсе не разрешается. Данные различия могут быть объяснены тем фактом, что комплексы  $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$  создают локальный градиент электрического поля, в дополнение к внутреннему градиенту  $\text{ZnO}$ . Результирующий градиент электрического поля должен зависеть от позиций ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$  в решетке, а также может быть изменен внедрением в  $\text{ZnO}$  других элементов, к примеру,  $\text{Na}$  вместо  $\text{Li}$ .



В заключение сформулируем основные результаты данной главы.

1. Впервые наблюдались спектры двойного электрон-ядерного резонанса центров  $\text{Fe}^{3+}$  с зарядовой компенсацией в  $\text{ZnO}$ . Исследования произведены для двух ориентаций магнитного поля относительно оси  $c$  кристалла.

2. Установлено, что все наблюдаемые переходы ДЭЯР принадлежат ядрам  ${}^7\text{Li}$ . Таким образом, получено непосредственное экспериментальное подтверждение формирования комплексов  $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$ .

3. Из данных ДЭЯР впервые определены величины постоянных СТВ и оценены значения градиентов электрического поля для трех конфигураций комплекса. Данные параметры могут быть использованы при построении теоретических моделей комплексов  $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$ .

Основные результаты этой главы опубликованы в работе [A5].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы ряд примесных центров в монокристаллах ZnO методом высокочастотной спектроскопии ЭПР/ДЭЯР. Результаты могут быть кратко сформулированы следующим образом.

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  $^{27}\text{Al}$  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  $^{27}\text{Al}$ . Показано, что характер взаимодействия электрона мелкого донора с окружающими ядрами  $^{67}\text{Zn}$  согласуется с существенной пространственной делокализацией электронной волновой функции.

2. Проведены исследования иона  $\text{Mn}^{2+}$  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  $^{55}\text{Mn}$ . Измерения при различных ориентациях магнитного поля в плоскости (0001) демонстрируют аксиальную симметрию тензора СТВ и тензора градиента электрического поля на ядре  $^{55}\text{Mn}$ .

3. Впервые наблюдались спектры двойного электрон-ядерного резонанса трех типов центров  $\text{Fe}^{3+}$  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  ${}^7\text{Li}$ , 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  ${}^7\text{Li}$  для трех конфигураций комплекса. Полученные результаты могут быть использованы при построении теоретических моделей примесных центров с зарядовой компенсацией.

### Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю доценту кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Сергею Борисовичу Орлинскому за научное руководство и всестороннюю поддержку при проведении исследований. Автор благодарит доцента кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Георгия Владимировича Мамина за помощь в проведении экспериментов и ценные советы при освоении различных методик ЭПР. Автор признателен Эдуарду Лаврову за создание комфортных условий для работы во время проведения исследований в Техническом университете Дрездена, а также за обсуждение результатов и множество предоставленных образцов. Автор также благодарит Ирека Рафкатовича Мухамедшина за научное руководство и многие ценные замечания в первые два года работы на кафедре. За предоставленные образцы автор также признателен профессору Павлу Георгиевичу Баранову. Автор благодарит коллектив сотрудников кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии, в особенности М.В. Еремина, А.В. Дуглава, М.С. Тагирова, а также Б.В. Явкина, Д.Г. Зверева, А.А. Родионова, Т.Б. Биктагирова, М.Р. Гафурова и Р.В. Юсупова за полезные советы, дружескую атмосферу и поддержку в работе.

## ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи 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. – V. 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. Кутин, 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  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{V}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures / ed. by C. Jagadish, S. Pearton. – Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006. – 589 p.
7. Morkoç, H. Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology / H. Morkoç, Ü. Özgür. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009. – 488 p.
8. 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.
9. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных металлов. В 2-х т. Т. 1 / А. Абрагам, Б. Блини; пер. с англ. под ред. С.А. Альтшулера, Г.В. Скроцкого. – Москва: Мир, 1972. – 652 с.
10. Magnetic resonance studies of shallow donors in zinc oxide / C. Gonzalez, D. Block, R.T. Cox, A. Hervé // *J. Cryst. Growth*. – 1982. – Vol. 59. – №1–2. – P. 357-362.

11. Block, D. Optically detected magnetic resonance and optically detected ENDOR of shallow indium donors in ZnO / D. Block, A. Hervé, R.T. Cox // *Phys. Rev. B.* – 1982. – Vol. 25. – №9. – P. 6049-6052.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. The bruker high-frequency-EPR system / D. Schmalbein, G.G. Maresch, A. Kamlowski, P. Höfer // *Appl. Magn. Reson.* – 1999. – Vol. 16. – №2. – P. 185-205.
16. The Bruker ELEXSYS E600/680 W-Band Spectrometer Series / P. Höfer, A. Kamlowski, G.G. Maresch, et al. // *Very High Frequency (VHF) ESR/EPR* / ed. by O. Grinberg, L. Berliner. Springer US, 2004. – Ch. 12. – P. 401-429.
17. Schweiger, A. Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance / A. Schweiger, G. Jeschke, – Oxford: Oxford University Press, 2001. – 578 p.
18. On the Optical and Magnetic Properties of Doped-ZnO / J. Kumar, S. Ramasubramanian, R. Thangavel, M. Rajagopalan // *ZnO Nanocrystals and Allied Materials* / ed. by M.S.R. Rao, T. Okada. Springer India, 2014. – Ch. 15. – P. 309-329.
19. Gu, H. Defect-induced room temperature ferromagnetism in Fe and Na co-doped ZnO nanoparticles / H. Gu, Y. Jiang, M. Yan // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2012. – Vol. 521. – №0. – P. 90-94.
20. Gopal, P. Magnetic interactions in transition-metal-doped ZnO: An ab initio study / P. Gopal, N.A. Spaldin // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74. – №9. – P. 094418.
21. Experimental and Theoretical Investigations of Dopant, Defect, and Morphology Control on the Magnetic and Optical Properties of TM Doped ZnO Nanoparticles / O.D. Jayakumar, C. Persson, A.K. Tyagi, C. Sudakar // *ZnO Nanocrystals and Allied Materials* / ed. by M.S.R. Rao, T. Okada. Springer India, 2014. – Ch. 15. – P. 341-370.

22. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, et al. // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98. – №4. – P. 041301.
23. Klingshirn, C. ZnO: From basics towards applications / C. Klingshirn // *Phys. Status Solidi B.* – 2007. – Vol. 244. – №9. – P. 3027-3073.
24. Weakliem, H.A. Optical Spectra of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Cu}^{2+}$  in Tetrahedral Sites in Crystals / H.A. Weakliem // *The Journal of Chemical Physics.* – 1962. – Vol. 36. – №8. – P. 2117-2140.
25. Ланно, М. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. / М. Ланно, Ж. Бургуэн; пер. с англ. Ю. М. Гальперина и др. – Москва: Мир, 1984. – 264 с.
26. Scherz, U. Cubic fields with tetragonal and trigonal distortions in crystal field theory of transition metal ions / U. Scherz // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1969. – Vol. 30. – №8. – P. 2077-2089.
27. Cullity, B.D. *Elements of X-ray Diffraction* / B.D. Cullity. Addison-Wesley publishing company Inc., 1956. – 514 p.
28. Егоров-Тисменко, Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник / Ю.К. Егоров-Тисменко. – Москва: КДУ, 2005. – 592 с.
29. Growth of the 2-in-size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method / E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – Vol. 260. – №1–2. – P. 166-170.
30. Variation of electrical properties on growth sectors of ZnO single crystals / N. Sakagami, M. Yamashita, T. Sekiguchi, et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – Vol. 229. – №1–4. – P. 98-103.
31. Laudise, R.A. Hydrothermal Synthesis of zinc oxide and zinc sulfide / R.A. Laudise, A.A. Ballman // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1960. – Vol. 64. – №5. – P. 688-691.
32. Bridgman-grown zinc oxide single crystals / D. Schulz, S. Ganschow, D. Klimm, et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2006. – Vol. 296. – №1. – P. 27-30.
33. Nielsen, J.W. The growth of large single crystals of zinc oxide / J.W. Nielsen, E.F. Dearborn // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1960. – Vol. 64. – №11. – P. 1762-1763.



34. Helbig, R. Über die züchtung von grösseren reinen und dotierten ZnO-kristallen aus der gasphase / R. Helbig // *J. Cryst. Growth.* – 1972. – Vol. 15. – №1. – P. 25-31.
35. Shiloh, M. Growth of ZnO single crystals by chemical vapour transport / M. Shiloh, J. Gutman // *J. Cryst. Growth.* – 1971. – Vol. 11. – №2. – P. 105-109.
36. Meulenkamp, E.A. Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles / E.A. Meulenkamp // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 1998. – Vol. 102. – №29. – P. 5566-5572.
37. Probing the Wave Function of Shallow Li and Na Donors in ZnO Nanoparticles / S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92. – №4. – P. 047603.
38. Optical and structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition / Y.R. Ryu, S. Zhu, J.D. Budai, et al. // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88. – №1. – P. 201-204.
39. Minami, T. Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering / T. Minami, H. Nanto, S. Takata // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1984. – Vol. 23. – № 1, Part 2. – P. L280.
40. Zinc oxide for electronic, photovoltaic and optoelectronic applications / M. Godlewski, E. Guziewicz, K. Kopalko, et al. // *Low Temperature Physics.* – 2011. – Vol. 37. – №3. – P. 235-240.
41. Influence of time, light and temperature on the electrical properties of zinc oxide TFTs / P. Barquinha, E. Fortunato, A. Gonçalves, et al. // *Superlattices and Microstructures.* – 2006. – Vol. 39. – №1–4. – P. 319-327.
42. Frenzel, H. One decade of fully transparent oxide thin-film transistors: fabrication, performance and stability / H. Frenzel, A. Lajn, M. Grundmann // *Phys Status Solidi (RRL).* – 2013. – Vol. 7. – №9. – P. 605-615.
43. Fully Transparent ZnO Thin-Film Transistor Produced at Room Temperature / E.M.C. Fortunato, P.M.C. Barquinha, A.C.M.B.G. Pimentel, et al. // *Advanced Materials.* – 2005. – Vol. 17. – №5. – P. 590-594.

44. Development of Ga-doped ZnO transparent electrodes for liquid crystal display panels / N. Yamamoto, H. Makino, S. Osone, et al. // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 520. – №12. – P. 4131-4138.
45. Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays / B.-Y. Oh, M.-C. Jeong, T.-H. Moon, et al. // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 99. – №12. – P. 124505.
46. Look, D.C. Residual Native Shallow Donor in ZnO / D.C. Look, J.W. Hemsky, J.R. Sizelove // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – Vol. 82. – №12. – P. 2552-2555.
47. Electrical characterization of 1.8MeV proton-bombarded ZnO / F.D. Auret, S.A. Goodman, M. Hayes, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79. – №19. – P. 3074-3076.
48. Implant isolation of ZnO / S.O. Kucheyev, C. Jagadish, J.S. Williams, et al. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – №5. – P. 2972-2976.
49. Radiation hardness of ZnO at low temperatures / C. Coskun, D.C. Look, G.C. Farlow, J.R. Sizelove // *Semicond. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 19. – P. 752-754.
50. Reynolds, D.C. Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO / D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai // *Solid State Commun.* – 1996. – Vol. 99. – №12. – P. 873-875.
51. III-Nitride Semiconductors and their Modern Devices / ed. by G. Bernard. – New York: Oxford University Press, 2013. – 672 p.
52. Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes / ed. by S. Nakamura, S.F. Chichibu. – London: CRC Press, 2000. – 386 p.
53. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers / M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, et al. // *Science*. – 2001. – Vol. 292. – №5523. – P. 1897-1899.
54. Random Laser Action in Semiconductor Powder / H. Cao, Y.G. Zhao, S.T. Ho, et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – Vol. 82. – №11. – P. 2278-2281.
55. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature / D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 70. – №17. – P. 2230-2232.
56. Nakamura, T. Electron-hole plasma lasing in a ZnO random laser / T. Nakamura, K. Firdaus, S. Adachi // *Phys. Rev. B*. – 2012. – Vol. 86. – №20. – P. 205103.
57. Optical properties of excitons in ZnO-based quantum well heterostructures / T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, H. Koinuma // *Semiconductor Science and Technology*. – 2005. – Vol. 20. – №4. – P. S78.

58. Janotti, A. Native point defects in ZnO / A. Janotti, C.G. Van de Walle // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76. – №16. – P. 165202.
59. Herklotz, F. Hydrogen-related defects in ZnO and TiO<sub>2</sub>: PhD Thesis / F. Herklotz. – Dresden, 2011, 119 p.
60. First-principles calculations of solubilities and doping limits: Li, Na, and N in ZnSe / C.G. Van de Walle, D.B. Laks, G.F. Neumark, S.T. Pantelides // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 47. – №15. – P. 9425-9434.
61. Molecular nitrogen (N<sup>2-</sup>) acceptors and isolated nitrogen (N<sup>-</sup>) acceptors in ZnO crystals / N.Y. Garces, L. Wang, N.C. Giles, et al. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 94. – №1. – P. 519-524.
62. Stehr, J.E. Electron paramagnetic resonance and photo-electron paramagnetic resonance investigation on the recharging of the substitutional nitrogen acceptor in ZnO / J.E. Stehr, D.M. Hofmann, B.K. Meyer // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 112. – №10. – P. 103511.
63. Nitrogen impurity states in polycrystalline ZnO. A combined EPR and theoretical study / F. Gallino, C. Di Valentin, G. Pacchioni, et al. // *Journal of Materials Chemistry.* – 2010. – Vol. 20. – №4. – P. 689-697.
64. Park, C.H. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective / C.H. Park, S.B. Zhang, S.-H. Wei // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66. – №7. – P. 073202.
65. Lyons, J.L. Effects of hole localization on limiting p-type conductivity in oxide and nitride semiconductors / J.L. Lyons, A. Janotti, C.G. Van de Walle // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115. – №1. – P. 012014
66. Wang, L. Determination of the ionization energy of nitrogen acceptors in zinc oxide using photoluminescence spectroscopy / L. Wang, N.C. Giles // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – №16. – P. 3049-3051.
67. Optical Properties of the Nitrogen Acceptor in Epitaxial ZnO / A. Zeuner, H. Alves, D.M. Hofmann, et al // *Phys. Status Solidi B.* –2002. –Vol.234. – №3. –P. R7-R9.
68. Donor-acceptor pair luminescence in nitrogen-doped ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO<sub>4</sub> (0001) substrates / K. Tamura, T. Makino, A. Tsukazaki, et al. // *Solid State Commun.* – 2003. – Vol. 127. – №4. – P. 265-269.

69. Donor–acceptor pair transitions in ZnO substrate material / K. Thonke, T. Gruber, N. Teofilov, et al. // *Physica B.* – 2001. – Vol. 308–310. – №0. – P. 945-948.
70. Carlos, W.E. Magnetic resonance studies of ZnO / W.E. Carlos, E.R. Glaser, D.C. Look // *Physica B.* – 2001. – Vol. 308–310. – №0. – P. 976-979.
71. Lee, E.-C. Possible p-type doping with group-I elements in ZnO / E.-C. Lee, K.J. Chang // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70. – №11. – P. 115210.
72. Lithium related deep and shallow acceptors in Li-doped ZnO nanocrystals / C. Rauch, W.Gehlhoff, M.R. Wagner, et al. // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol.107 – P. 024311.
73. A hybrid density functional study of lithium in ZnO: Stability, ionization levels, and diffusion / A. Carvalho, A. Alkauskas, A. Pasquarello, et al. // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 80. – №19. – P. 195205.
74. Lander, J.J. Reactions of Lithium as a donor and an acceptor in ZnO / J.J. Lander // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1960. – Vol. 15. – №3–4. – P. 324-334.
75. Vidya, R. Ab-initio studies on Li doping, Li-pairs, and complexes between Li and intrinsic defects in ZnO / R. Vidya, P. Ravindran, H. Fjellvåg // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111. – №12. – P. 123713.
76. Hoffmann, A. Deep Centres in ZnO / A. Hoffmann, E. Malguth, B.K. Meyer // *Zinc Oxide.* – Berlin: Springer, 2010. – Ch. 9. – P 233-266.
77. Zwingel, D. Paramagnetic and optical properties of Na-doped ZnO single crystals / D. Zwingel, F. Gärtner // *Solid State Commun.* – 1974. – Vol. 14. – №1. – P. 45-49.
78. Schirmer, O.F. The structure of the paramagnetic lithium center in zinc oxide and beryllium oxide / O.F. Schirmer // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1968. – Vol. 29. – №8. – P. 1407-1429.
79. Shallow acceptor complexes in p-type ZnO / J.G. Reynolds, C.L. Reynolds, A. Mohanta, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 102. – №15. – P. 152114
80. Gonzalez, C. Interactions hyperfines du centre F<sup>+</sup> dans ZnO / C. Gonzalez, D. Galland, A. Herve // *Phys. Status Solidi B.* – 1975. – Vol. 72. – №1. – P. 309-320.
81. Smith, J.M. ESR of electron irradiated ZnO confirmation of the F<sup>+</sup> center / J.M. Smith, W.E. Vehse // *Physics Letters A.* – 1970. – Vol. 31. – №3. – P. 147-148.

82. Kasai, P.H. Electron Spin Resonance Studies of Donors and Acceptors in ZnO / P.H. Kasai // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol. 130. – №3. – P. 989-995.
83. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors / K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 68. – №3. – P. 403-405.
84. Zhang, S.B. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO / S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 63. – №7. – P. 075205.
85. Kohn, W. Theory of Donor States in Silicon / W. Kohn, J.M. Luttinger // *Phys. Rev.* – 1955. – Vol. 98. – №4. – P. 915-922.
86. Evaluation of optimal chlorine doping concentration in zinc oxide on glass for application as new transparent conductive oxide / J.-c. Lee, N.G. Subramaniam, J.-w. Lee, et al. // *Phys. Status Solidi A.* – 2013. – Vol. 210. – №12. – P. 2638-2643.
87. Gordon, R.G. Deposition of transparent conducting oxides for solar cells / R.G. Gordon // *AIP Conference Proceedings.* – 1997. – Vol. 394. – №1. – P. 39-48.
88. Van de Walle, C.G. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide / C.G. Van de Walle // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 85. – №5. – P. 1012-1015.
89. Experimental Confirmation of the Predicted Shallow Donor Hydrogen State in Zinc Oxide / S.F.J. Cox, E.A. Davis, S.P. Cottrell, et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 86. – №12. – P. 2601-2604.
90. Shimomura, K. Electronic Structure of the Muonium Center as a Shallow Donor in ZnO / K. Shimomura, K. Nishiyama, R. Kadono // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 89. – №25. – P. 255505.
91. Mollwo, E. Die Wirkung von Wasserstoff auf die Leitfähigkeit und Lumineszenz von Zinkoxydkristallen / E. Mollwo // *Z. Physik.* – 1954. – Vol. 138. – №3-4. – P. 478-488.
92. Thomas, D.G. Hydrogen as a Donor in Zinc Oxide / D.G. Thomas, J.J. Lander // *The Journal of Chemical Physics.* – 1956. – Vol. 25. – №6. – P. 1136-1142.

93. Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy / E.V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert, et al. // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66. – №16. – P. 165205.
94. Infrared spectroscopy of hydrogen in ZnO / M.D. McCluskey, S.J. Jokela, K.K. Zhuravlev, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81. – №20. – P. 3807-3809.
95. Hydrogen local modes and shallow donors in ZnO / G.A. Shi, M. Stavola, S.J. Pearton, et al. // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 72. – №19. – P. 195211.
96. Lavrov, E.V. Identification of two hydrogen donors in ZnO / E.V. Lavrov, F. Herklotz, J. Weber // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 79. – №16. – P. 165210.
97. Herklotz, F. Photoluminescence study of hydrogen donors in ZnO / F. Herklotz, E.V. Lavrov, J. Weber // *Physica B.* – 2009. – Vol. 404. – №22. – P. 4349-4353.
98. Donors in ZnO nanocrystals / D.M. Hofmann, H. Zhou, D.R. Pfisterer, et al. // *physica status solidi (c).* – 2004. – Vol. 1. – №4. – P. 908-911.
99. Kohn, W. Shallow Impurity States in Silicon and Germanium / W. Kohn // *Il Nuovo Cimento.* – 1958. – Vol. 7. – №2 Supplement. – P. 713-728.
100. Structure of the Intrinsic Shallow Electron Center in AgCl Studied by Pulsed Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy at 95 GHz / M.T. Bennebroek, O.G. Poluektov, A.J. Zakrzewski, et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – Vol. 74. – №3. – P. 442-445.
101. Shallow electron centers in silver halides / M.T. Bennebroek, A. Arnold, O.G. Poluektov, et al. // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – №16. – P. 11276-11289.
102. Morton, J.R. Atomic parameters for paramagnetic resonance data / J.R. Morton, K.F. Preston // *J. Magn. Reson.* – 1978. – Vol. 30. – №3. – P. 577-582.
103. Hausmann, A. Paramagnetic resonance of ZnO:Mn<sup>++</sup> single crystals / A. Hausmann, H. Huppertz // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1968. – Vol. 29. – №8. – P. 1369-1375.
104. Dorain, P.B. Electron Paramagnetic Resonance of Manganese (II) in Hexagonal Zinc Oxide and Cadmium Sulfide Single Crystals / P.B. Dorain // *Phys. Rev.* – 1958. – Vol. 112. – №4. – P. 1058-1060.

105. Hausmann, A. The cubic field parameter of  ${}^6S_{5/2}$  ions in zinc oxide crystals / A. Hausmann // *Solid State Commun.* – 1968. – Vol. 6. – №7. – P. 457-459.
106. Walsh, W.M., Jr. Paramagnetic Resonance of Trivalent  $Fe^{57}$  in Zinc Oxide / W.M. Walsh, Jr., L.W. Rupp, Jr. // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 126. – №3. – P. 952-955.
107. Hausmann, A. Electron Spin Resonance of  $ZnO:Co^{++}$  Single Crystals / A. Hausmann // *Phys. Status Solidi B.* – 1969. – Vol. 31. – №2. – P. K131-K133.
108. Jiang, Y. Persistent photoinduced changes in charge states of transition-metal donors in hydrothermally grown ZnO crystals / Y. Jiang, N.C. Giles, L.E. Halliburton // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101. – №9. – P. 093706-093708.
109. Photoluminescence and EPR of donors and acceptors in ZnO / N.C. Giles, N.Y. Garces, L. Wang, L.E. Halliburton // *Proceedings-SPIE the international society for optical engineering.* – 2004, P. 267-278.
110. Holton, W.C. Electron Paramagnetic Resonance of Photosensitive Iron Transition Group Impurities in ZnS and ZnO / W.C. Holton, J. Schneider, T.L. Estle // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 133. – №6A. – P. A1638-A1641.
111. Broser, I. Untersuchung der Breite der ESR-Signale von  $Cu^{2+}$  in ZnO-Kristallen / I. Broser, M. Schulz // *Z. Physik.* – 1972. – Vol. 254. – №1. – P. 35-45.
112. Haumann, A. ESR of  $V^{3+}$  in zinc oxide single crystals / A. Hausmann, E. Blaschke // *Z. Physik.* – 1970. – Vol. 230. – №3. – P. 255-264.
113. Filipovich, G. Electron Paramagnetic Resonance of  $V^{3+}$  Ions in Zinc Oxide / G. Filipovich, A.L. Taylor, R.E. Coffman // *Phys. Rev. B.* – 1970. – Vol. 1. – №5. – P. 1986-1994.
114. Schreiber, P. Vanadium ions in zinc oxide / P. Schreiber, A. Hausmann // *Z. Physik.* – 1972. – Vol. 251. – №1. – P. 71-76.
115. Trivalent molybdenum in ZnO / J. Stehr, C. Knies, A. Hofstaetter, et al. // *Solid State Commun.* – 2008. – Vol. 145. – №3. – P. 95-97.
116. Muller, G. Optical and Electrical Spectroscopy of Zinc Oxide Crystals Simultaneously Doped with Copper and Donors / G. Muller // *Phys. Status Solidi B.* – 1976. – Vol. 76. – №2. – P. 525-532.

117. Schulz, H.J. Optical spectroscopy of 3d<sup>7</sup> and 3d<sup>8</sup> impurity configurations in a wide-gap semiconductor (ZnO:Co,Ni,Cu) / H.J. Schulz, M. Thiede // *Phys. Rev. B.* – 1987. – Vol. 35. – №1. – P. 18-34.
118. Koidl, P. Optical absorption of Co<sup>2+</sup> in ZnO / P. Koidl // *Phys. Rev. B.* – 1977. – Vol. 15. – №5. – P. 2493-2499.
119. Kaufmann, U. Near infrared absorption of Ni<sup>2+</sup> in ZnO and ZnS: dynamic Jahn-Teller effect in the 3T<sub>2</sub> state / U. Kaufmann, P. Koidl, O.F. Schirmer // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* – 1973. – Vol. 6. – №2. – P. 310.
120. Anderson, R.S. Lattice-Vibration Effects in the Spectra of ZnO:Ni and ZnO:Co / R.S. Anderson // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 164. – №2. – P. 398-405.
121. Electronic Structure of Copper Impurities in ZnO / R.E. Dietz, H. Kamimura, M.D. Sturge, A. Yariv // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol. 132. – №4. – P. 1559-1569.
122. Pappalardo, R. Optical Absorption Spectra of Ni-Doped Oxide Systems. I / R. Pappalardo, D.L. Wood, R.C. Linares // *The Journal of Chemical Physics.* – 1961. – Vol. 35. – №4. – P. 1460-1478.
123. Vlasenko, L.S. Origin of the 6885-cm<sup>-1</sup> luminescence lines in ZnO: Vanadium versus copper / L.S. Vlasenko, G.D. Watkins, R. Helbig // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – №11. – P. 115205.
124. Lavrov, E.V. Copper dihydrogen complex in ZnO / E.V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – №15. – P. 155209.
125. McGlynn, E. Splitting of point defect energy levels in wurtzite crystals under uniaxial stresses applied along arbitrary directions / E. McGlynn, M.O. Henry // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76. – №18. – P. 184109.
126. Lavrov, E.V. Uniaxial stress study of the Cu–H complex in ZnO / E.V. Lavrov, J. Weber // *Phys. Status Solidi B* – 2006. – Vol. 243. – №12. – P. 2657-2664.
127. Synthesis and characterization of single-phase Mn-doped ZnO / S. Chattopadhyay, S. Dutta, A. Banerjee, et al. // *Physica B.* – 2009. – Vol. 404. – №8–11. – P. 1509-1514.
128. High-temperature ferromagnetism in Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O semiconductor thin films / N. Theodoropoulou, V. Misra, J. Philip, et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2006. – Vol. 300. – №2. – P. 407-411.



129. Ferromagnetism in Co- and Mn-doped ZnO / N.A. Theodoropoulou, A.F. Hebard, D.P. Norton, et al. // *Solid-State Electron.* – 2003. – Vol. 47. – №12. – P. 2231-2235.
130. Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO:Sn single crystals / D.P. Norton, S.J. Pearton, A.F. Hebard, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82. – №2. – P. 239-241.
131. Ferromagnetic properties of  $Zn_{1-x}Mn_xO$  epitaxial thin films / S.W. Jung, S.J. An, G.-C. Yi, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80. – №24. – P. 4561-4563.
132. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO / P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, et al. // *Nat. Mater.* – 2003. – Vol. 2. – №10. – P. 673-677.
133. Ferromagnetism in cobalt-implanted ZnO / D.P. Norton, M.E. Overberg, S.J. Pearton, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83. – №26. – P. 5488-5490.
134. Structural, optical and magnetic properties of  $Zn_{1-x}Fe_xO$  powders by sol-gel method / W. Zhang, J. Zhao, Z. Liu, Z. Liu // *Applied Surface Science.* – 2013. – Vol. 284. – №0. – P. 49-52.
135. Defect mediated ferromagnetism in Ni-doped ZnO nanocrystals evidenced by positron annihilation spectroscopy / Z.-Y. Chen, Z.Q. Chen, B. Zou, et al. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 112. – №8. – P. 083905.
136. Завойский, Е. Парамагнитная абсорбция в растворах при параллельных полях / Е. Завойский // *ЖЭТФ.* – 1945. – Vol. 15. – №6. – С. 253-257.
137. Завойский, Е. Парамагнитная релаксация в жидких растворах при перпендикулярных полях / Е. Завойский // *ЖЭТФ.* – 1945. – Vol. 15. – №7. – С. 344-350.
138. Альтшулер, С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. – Москва: Наука, 1972. – 672 с.
139. ENDOR spectroscopy at 275 GHz / H. Blok, J.A.J.M. Disselhorst, H. van der Meer, et al. // *J. Magn. Reson.* – 2005. – Vol. 173. – №1. – P. 49-53.
140. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных металлов. В 2-х т. Т. 2 / А. Абрагам, Б. Блини; пер. с англ. под ред. С.А. Альтшулера, Г.В. Скродцкого. – Москва: Мир, 1973. – 351 с.

141. Sharma, R.R. Zero-Field Splitting of S-State Ions. III. Corrections to Parts I and II and Application to Distorted Cubic Crystals / R.R. Sharma, T.P. Das, R. Orbach // *Phys. Rev.* – 1968. – Vol. 171. – №2. – P. 378-388.
142. Van Heuvelen, A. Relativistic Crystal-Field Splitting of  $Mn^{2+}$  / A. Van Heuvelen // *The Journal of Chemical Physics.* – 1967. – Vol. 46. – №12. – P. 4903-4905.
143. Sharma, R.R. Zero-Field Splitting of S-State Ions. II. Overlap and Covalency Model / R.R. Sharma, T.P. Das, R. Orbach // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 155. – №2. – P. 338-352.
144. Sharma, R.R. Zero-Field Splitting of S-State Ions. I. Point-Multipole Model / R.R. Sharma, T.P. Das, R. Orbach // *Phys. Rev.* – 1966. – Vol. 149. – №1. – P. 257-269.
145. 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.
146. Hahn, E.L. Spin Echoes / E.L. Hahn // *Phys. Rev.* – 1950. – Vol. 80. – №4. – P. 580-594.
147. Carr, H.Y. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments / H.Y. Carr, E.M. Purcell // *Phys. Rev.* – 1954. – Vol. 94. – №3. – P. 630-638.
148. Mims, W.B. Pulsed Endor Experiments / W.B. Mims // *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* – 1965. – Vol. 283. – №1395. – P. 452-457.
149. Гешвинд, С. Специальные вопросы сверхтонкой структуры спектров ЭПР / Гешвинд // *Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. Избранные лекции и обзоры* / пер. с англ. под ред. Т.А. Турова. – Москва: Мир, 1970. – Гл. 3 – С. 103-162.
150. Feher, G. Observation of Nuclear Magnetic Resonances via the Electron Spin Resonance Line / G. Feher // *Phys. Rev.* – 1956. – Vol. 103. – №3. – P. 834-835.
151. Krebs, J.J. Electron-Nuclear-Double-Resonance and Electron-Spin-Resonance Evidence for a  $Fe^{3+}$  ( $K^+$  Vacancy) Center in Iron-Doped  $KZnF_3$  / J.J. Krebs, R.K. Jeck // *Phys. Rev. B.* – 1972. – Vol. 5. – №9. – P. 3499-3505.

152. Spatial distribution of the wave function of the self-trapped exciton in AgCl / M.T. Bennebroek, A. Arnold, O.G. Poluektov, et al. // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 53. – №23. – P. 15607-15616.
153. Davies, E.R. A new pulse endor technique / E.R. Davies // *Physics Letters A.* – 1974. – Vol. 47. – №1. – P. 1-2.
154. Zavoisky, E. Spin-Magnetic Resonance in Paramagnetics / E. Zavoisky // *J. Phys. USSR.* – 1945. – Vol. 9. – P. 245-249.
155. Bagguley, D.M.S. Paramagnetic Resonance and Magnetic Energy Levels in Chrome Alum / D.M.S. Bagguley, J.H.E. Griffiths // *Nature.* – 1947. – Vol. 160. – P. 532-533.
156. Slade, E.F. An e.s.r. Spectrometer Operating at 4 mm Wavelength for the Investigation of Large Zero Field Splittings / E.F. Slade, D.J.E. Ingram // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences.* – 1969. – Vol. 312. – №1508. – P. 85-98.
157. Production of nitrogen acceptors in ZnO by thermal annealing / N.Y. Garces, N.C. Giles, L.E. Halliburton, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80. – №8. – P. 1334-1336.
158. Shallow Donors in Semiconductor Nanoparticles: Limit of the Effective Mass Approximation / S.B. Orlinskii, J. Schmidt, E.J.J. Groenen, et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 94. – №9. – P. 097602.
159. Weil, J.A. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications* / J.A. Weil, J.R. Bolton. – Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2007. – 664 p.
160. 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.
161. Stoll, S. General and efficient simulation of pulse EPR spectra / S. Stoll, R.D. Britt // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11. – №6. – P. 6614-6625.
162. 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.

163. 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.
164. Schrama, A.H.M. Electron-nuclear double resonance of  $Mn^{2+}$  in quadratic-layer fluorides. Nuclear quadrupole interaction and zero-point spin deviation / A.H.M. Schrama // *Physica.* – 1973. – Vol. 68. – №2. – P. 279-302.
165. De Beer, R. Quadrupole splitting of  $Mn^{++}$  in  $La_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$  / R. De Beer, D. Van Ormondt // *Physics Letters A.* – 1968. – Vol. 27. – №8. – P. 475-476.
166. New value for the  $^{55}Mn$  nuclear magnetic moment / W.B. Mims, G.E. Devlin, S. Geschwind, V. Jaccarino // *Physics Letters A.* – 1967. – Vol. 24. – №9. – P. 481-482.
167. Krebs, J.J. Electron-Nuclear Double Resonance of  $Mn^{2+}$  in  $Al_2O_3$  / J.J. Krebs, J. Lambe, N. Laurance // *Phys. Rev.* – 1966. – Vol. 141. – №1. – P. 425-427.
168. Sroubek, Z. Stress-Induced Nuclear Quadrupole Splittings in  $MgO:Mn^{2+}$  and  $CaF_2:Eu^{2+}$  / Z. Sroubek, E. Simanek, R. Orbach // *Phys. Rev. Lett.* – 1968. – Vol. 20. – №8. – P. 391-392.
169. Schrama, A.H.M. Electron-Nuclear Double Resonance of  $Mn^{2+}$  in  $KMgF_3$  and  $K_2MgF_4$  / A.H.M. Schrama, P.I.J. Wouters, H.W. de Wijn // *Phys. Rev. B.* – 1970. – Vol. 2. – №5. – P. 1235-1239.
170. Igelmund, A. Forbidden ESR transitions  $\Delta S = \pm 2$  of  $Fe^{3+}$  and  $Mn^{2+}$  in zinc oxide / A. Igelmund, A. Hausmann // *Z Physik B.* – 1975. – Vol. 21. – №1. – P. 65-67.
171. Schneider, J. Paramagnetische Resonanz von  $Mn^{++}$ -Ionen in synthetischen und natürlichen ZnO-Kristallen (II). Analyse der verbotenen Übergänge  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = \pm 1$  / J. Schneider, S.B. Sircar // *Z. Naturforschg.* . – 1962. – Vol. 17a. – P. 651-654.
172. Bleaney, B. Paramagnetic Resonance Spectra of Some Ferric Alums, and the Nuclear Magnetic Moment of  $^{57}Fe$  / B. Bleaney, R.S. Trenam // *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* – 1954. – Vol. 223. – №1152. – P. 1-14.
173. Schlaak, M. Nuclear quadrupole coupling and EPR parameters of  $Mn^{2+}$  in  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$  and in various other host lattices / M. Schlaak // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1975. – Vol. 79. – №11. – P. 1016-1025.

174. Sternheimer, R.M. Quadrupole Antishielding Factors of Ions / R.M. Sternheimer // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol. 130. – №4. – P. 1423-1425.
175. Feiock, F.D. Atomic Susceptibilities and Shielding Factors / F.D. Feiock, W.R. Johnson // *Phys. Rev.* – 1969. – Vol. 187. – №1. – P. 39-50.
176. 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.
177. Azamat, D.V. The structure of charge-compensated Fe<sup>3+</sup> ions in ZnO / D.V. Azamat, M. Fanciulli // *Physica B.* – 2007. – Vol. 401–402. – №0. – P. 382-385.
178. Photo-EPR and magneto-optical spectroscopy of iron centres in ZnO / D.V. Azamat, J. Debus, D.R. Yakovlev, et al. // *Phys. Status Solidi B.* – 2010. – Vol. 247. – №6. – P. 1517-1520.
179. Debernardi, A. Ab initio study of magnetic interaction of Fe doped ZnO with intrinsic vacancies / A. Debernardi, M. Fanciulli // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 90. – №21. – P. 212510.
180. Вертц, Д. Теория и практические приложения метода ЭПР / Д. Вертц, Д. Болтон; пер. с англ. М.Г. Гольдфельда; под ред. Л.А. Блюменфельда. – Москва: Мир, 1975. – 548 с.
181. Abragam, A. The Principles of Nuclear Magnetism / A. Abragam. – Oxford: Clarendon Press, 1985. – 599 p.