

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

на правах рукописи

ГУРИН АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ И  
НАНОСТРУКТУР  $A_2B_6$  С МАГНИТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ МЕТОДОМ  
ОПТИЧЕСКИ ДЕТЕКТИРУЕМОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
кандидат физико-математических наук.

Н. Г. Романов

Санкт-Петербург

2015

## Содержание

Содержание .....	2
Введение .....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	16
1.1 Метод оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР)...	16
1.2 Применение ОДМР для исследования рекомбинационных процессов.....	18
1.3 Полупроводниковые наноструктуры с квантовыми ямами (CdMn)Te/(CdMg)Te.....	23
1.4 Кристаллы оксида цинка с примесью ионов переходных элементов	28
Глава 2. Методика эксперимента .....	31
2.1 Технология изготовления образцов .....	31
2.2 Экспериментальная техника оптической регистрации магнитного резонанса Q-диапазона .....	36
2.3 Экспериментальная техника для оптической регистрации магнитного резонанса W-диапазона .....	42
Глава 3. Исследование одиночных квантовых ям (CdMn)Te/(CdMg)Te, содержащих двумерный дырочный газ, методом ОДМР .....	47
Глава 4. Исследование наноструктур (CdMn)Te/(CdMg)Te с несколькими квантовыми ямами различной ширины .....	62
4.1 ОДМР в структуре с тремя квантовыми ямами (CdMn)Te различной ширины.....	62
4.2 Анализ формы сигналов ОДМР обменно-связанных комплексов «Mn-дырка».....	71

Глава 5. Исследование спин-зависимых процессов в кристаллах ZnO методом ОДМР .....	74
5.1 ОДМР в кристаллах ZnO с примесью железа .....	74
5.2 ОДМР по послесвечению кристаллов и нанокристаллов ZnO.....	85
Заключение .....	94
Список публикаций автора по теме диссертации .....	96
Список литературы .....	99

## Введение

### Актуальность темы

Настоящая работа посвящена изучению кристаллов и наноструктур на основе перспективного класса материалов, сочетающих в себе полупроводниковые и магнитные свойства (разбавленные магнитные полупроводники), методом оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР). Были исследованы полупроводниковые наноструктуры с одиночными и множественными квантовыми ямами  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$  и монокристаллические подложки  $\text{ZnO}$ , используемые для выращивания наноструктур и содержащие примесные магнитные ионы.

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) – полупроводники, в немагнитной решетке которых растворяется небольшое (как правило, до нескольких %) количество магнитных ионов, интенсивно исследуются с конца семидесятых годов. Легирование позволяет плавно изменять параметры электронной структуры и следить за изменением их магнитных свойств. Наиболее характерной особенностью РМП является сильное обменное взаимодействие электронов и дырок с локализованными магнитными моментами, которое приводит к таким ярким эффектам, как гигантские спиновые расщепления зонных состояний, образование магнитного полярона и перенос энергии экситонного возбуждения к локализованным магнитным моментам [1]. Исследование спин-зависимых взаимодействий носителей заряда с локализованными магнитными моментами в структурах на основе таких систем представляет большой интерес [2].

Исторически первыми РМП были полупроводники группы  $\text{A}_2\text{B}_6$ , в которые вводился марганец. Ионы марганца хорошо растворялись в матрице, обладали большим магнитным моментом ( $S = 5/2$ ) и были электрически нейтральны относительно подрешетки металла, не изменяя концентрации свободных носителей заряда. В девяностые годы РМП, по существу, стали модельными объектами, обладающими рекордной чувствительностью их параметров к магнитному полю и

другим внешним воздействиям, которые в зависимости от состава матрицы, типа и концентрации магнитной примеси могли находиться в парамагнитном, антиферромагнитном и ферромагнитном состояниях. Новый всплеск интересов к РМП был вызван появлением нового раздела физики полупроводников – спинтроники или спиновой электроники, в основе которой лежит идея использования для переноса, обработки и накопления информации спина электрона, что приводит к ряду преимуществ по сравнению с современной микроэлектроникой [2]. Для переворота электронного спина магнитным полем требуется значительно меньше энергии, и происходит он быстрее перемещений электронных зарядов под действием электрического поля. Поэтому можно рассчитывать, что управление спиновыми состояниями позволит создавать в будущем сверхмалые логические элементы и компьютерные компоненты большой информационной емкости с огромным быстродействием и малым энергопотреблением. Кроме того, спинтоника открывает возможности для реализации принципиально новых функциональных устройств – оптических и квантовых компьютеров.

Низкоразмерные полупроводниковые структуры на основе квантовых ям  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$  обладают такими свойствами, а также характеризуются сильной люминесценцией и резкими краями поглощения, формируемыми экситонами, что делает их весьма привлекательными для применений в спинтронике.

Еще одним перспективным классом полупроводников является широкозонные полупроводниковые оксиды, легированные переходными металлами. Монокристаллы  $\text{ZnO}$  представляют собой широкозонные полупроводники с шириной запрещенной зоны 3.3 эВ. Интерес к оксиду цинка обусловлен перспективами его применения в оптоэлектронике [3, 4].  $\text{ZnO}$  по своим свойствам напоминает другой широкозонный полупроводник –  $\text{GaN}$ , который широко применяется при изготовлении зеленых, сине-фиолетовых и белых источников света (светодиодов или лазеров). В то же время  $\text{ZnO}$  обладает рядом преимуществ перед  $\text{GaN}$ : возможность изготовления достаточно чистых объемных монокристаллов  $\text{ZnO}$ , большая энергия связи экситона (порядка 60 мэВ). Технология выращивания  $\text{ZnO}$  существенно

проще, что должно вылиться в меньшую стоимость устройств на основе ZnO. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , присутствующие даже в номинально чистых кристаллах ZnO, рассматриваются в настоящее время как перспективный кубит для квантовых компьютеров [5].

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и основанные на ЭПР методы являются очень тонким инструментом для изучения малых расщеплений энергетических уровней различных систем под действием внешнего магнитного поля, а также воздействий внутри исследуемых систем [6, 7]. Метод ЭПР является основным при определении электронной структуры различных дефектов и возбуждений в полупроводниках. Однако, вследствие сравнительно низкой чувствительности традиционного метода ЭПР, исследования систем пониженной размерности этим методом широкого распространения не получили. Оптические методы обладают намного большей чувствительностью и пространственной селективностью, но их энергетическое разрешение и возможность получить структурную информацию о дефекте на микроскопическом уровне не могут сравниться с методами радиоспектроскопии.

Достоинствами оптической спектроскопии и магнитного резонанса обладает метод двойного микроволново-оптического резонанса — оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР) [8, 9]. Метод ОДМР на сегодняшний день зарекомендовал себя как эффективный инструмент для исследований в области физики полупроводников и твердого тела, позволяющий получить детальную информацию об электронной структуре дефектов и экситонов, а также о спин-зависимых рекомбинационных процессах. Высокая чувствительность, хорошее разрешение по энергии и пространственная селективность позволяют использовать метод ОДМР для изучения наноструктур, таких как квантовые ямы и квантовые точки, сверхрешетки, нанокристаллы [10].

**Цели** диссертационной работы заключались в исследовании методом ОДМР взаимодействия носителей и примесных магнитных ионов в наноструктурах  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$ , изучении спин-зависимых процессов в монокристаллах

ZnO, содержащих примесные магнитные ионы и используемых в качестве подложек при выращивании эпитаксиальных наноструктур, а также в развитии методики ОДМР в высокочастотном СВЧ диапазоне (94 ГГц).

Для достижения поставленных целей, решались следующие **задачи**:

1. Усовершенствование микроволновой системы спектрометра ОДМР 3-мм диапазона (94 ГГц) с квазиоптическим микроволновым трактом и развитие методики регистрации ОДМР в наноструктурах на основе магниторазбавленных полупроводников.
2. Исследования методом ОДМР наноструктур на основе (CdMn)Te с квантовыми ямами, содержащими избыточную концентрацию дырок и проявляющих необычные магнитооптические свойства. Изучение влияния избыточных дырок на взаимодействие носителей и связанных с магнитной примесью центров. Выяснение структуры спектров ОДМР и причин их анизотропии. Расчеты и моделирование спектров ОДМР и их угловых зависимостей с помощью специальных компьютерных программ.
3. Изучение влияния эффектов пространственного ограничения в полупроводниковых структурах с множественными квантовыми ямами (CdMn)Te различной ширины на оптически индуцированные парамагнитные системы, ответственные за резонансные магнитооптические эффекты.
4. Исследование спин-зависимых рекомбинационных процессов в кристаллических подложках ZnO, используемых для выращивания наноструктур и содержащих примеси переходных металлов. Выяснение механизма возбуждения люминесценции ионов  $Fe^{3+}$  в кристаллах ZnO.

**Научная новизна работы:**

1. Разработана безрезонаторная схема высокочастотного (94 ГГц) ОДМР спектрометра для исследования низкоразмерных структур, обеспечивающая по-

вышение чувствительности и возможность диагностики наноструктур с пространственным разрешением. Развита новая методика регистрации ОДМР в квантовых ямах на основе магниторазбавленных полупроводников  $A_2B_6$ .

2. Впервые исследован ОДМР в наноструктурах  $(CdMn)Te/(CdMg)Te$  с квантовыми ямами, содержащими двумерный дырочный газ (2DHG). Обнаружено создание в таких ямах обменно-связанных комплексов, образованных ионами марганца и локализованными дырками. Определены параметры таких комплексов.
3. Впервые изучено влияние эффектов пространственного ограничения на анизотропию спектров ОДМР наноструктур  $(CdMn)Te/(CdMg)Te$  с несколькими квантовыми ямами различной ширины, разделенными широкими (порядка 30 нм) барьерами. Обнаружено создание избыточной концентрации дырок в более узких ямах структуры вследствие направленного туннелирования электронов в сторону более широких ям.
4. В монокристаллических подложках ZnO впервые зарегистрирован ОДМР ионов железа. Показано, что люминесценция ионов  $Fe^{3+}$  возбуждается за счет передачи энергии донорно-акцепторной рекомбинации.
5. В спектрах послесвечения кристаллов ZnO:Fe обнаружено излучение ионов  $Fe^{3+}$ . Установлен механизм возбуждения ионов  $Fe^{3+}$ .

#### **Научная и практическая значимость диссертационного исследования**

Разработанная безрезонаторная схема регистрации ОДМР на частоте 94 ГГц позволила значительно повысить чувствительность измерений и расширить круг исследуемых объектов: снять ограничения по размерам образцов, а также проводить диагностику низкоразмерных структур с пространственным разрешением.

Полученные результаты исследований квантовых ям  $(CdMn)Te/(CdMg)Te$  значительно расширили круг знаний об их спектроскопических свойствах и про-



цессах, происходящих в исследуемых наноструктурах при создании в них избыточной концентрации дырок.

Результаты исследований монокристаллов оксида цинка, содержащие примеси железа, которые являются перспективным материалом для создания нового класса РМП, позволили установить связь между процессами спин-зависимой рекомбинации глубоких акцепторов Li и мелких доноров и внутрицентральной люминесценцией ионов железа.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. В наноструктурах (CdMn)Te/(CdMg)Te с квантовыми ямами, содержащими двумерный дырочный газ, создаются обменно-связанные комплексы, образованные ионами марганца и локализованными дырками, которые, наряду с «изолированными» ионами марганца, влияют на магнитооптические свойства структуры.
2. В наноструктурах (CdMn)Te/(CdMg)Te с квантовыми ямами различной ширины происходит направленное туннелирование электронов к более широким ямам, в результате чего в узких ямах создается избыточная концентрация дырок и создаются комплексы, образованные ионами марганца и локализованными дырками.
3. В квантовых ямах (CdMn)Te/(CdMg)Te с избыточной концентрацией дырок имеется распределение обменно-связанных комплексов, в которых локализованная дырка взаимодействует с несколькими ионами марганца. Оценены их параметры (обменные взаимодействия,  $g$ -факторы дырки).
4. В монокристаллах ZnO, выращенных гидротермальным методом и содержащих примесь железа, впервые зарегистрирован сигнал ОДМР ионов железа. Методом ОДМР установлено, что люминесценция  $Fe^{3+}$  возбуждается вследствие передачи энергии донорно-акцепторной рекомбинации примесным ионам железа.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается использованием самых современных экспериментальных методов, применением при исследовании ОДМР различных высокочастотных диапазонов, использованием образцов, полученных из различных источников, анализом результатов исследований, проведенных в различных экспериментальных условиях, согласованностью с результатами, полученными с помощью других методов, а также их соответствием теоретическим расчетам, выполненным с помощью специальных компьютерных программ.

### **Апробация результатов работы**

Полученные в работе результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях: *International Symposium «SpinWaves»* (2011, St.-Petersburg, Russia), Международная молодежная конференция Физика.СПб (2011, Санкт-Петербург, Россия), 8-ая молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения Spinus 2011» (2011, Санкт-Петербург, Россия), Международная молодежная конференция Физика.СПб (2012, Санкт-Петербург, Россия), 8<sup>th</sup> Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (2012, Beijing, China), 21<sup>st</sup> *International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology»* (2013, St.-Petersburg, Russia), XI Российская конференция «Физика полупроводников» (2013, Санкт-Петербург, Россия), APES-IES-SEST2014 Joint Conference of 9<sup>th</sup> Asia-Pacific EPR/ESR Society Symposium – 1<sup>st</sup> International EPR (ESR) Society Symposium 53<sup>rd</sup> SEST Annual Meeting (2014, Nara, Japan), 17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials (2015, Paris, France) [A6-A14].

### **Публикации:**

Основные результаты работы отражены в 5 научных статьях в ведущих реферируемых изданиях, входящих в перечень научных изданий ВАК [A1-A5].

**Структура и объем диссертации:** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка. Общий объем диссертации составляет 106 страниц, включая 34 рисунка.

### **Содержание работы**

Во **введении** обосновывается актуальность темы, формулируются цели диссертационной работы, обосновывается научная и практическая значимость полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту, а также информация об апробации работы, структуре диссертации и содержании работы.

В **главе 1** представлен обзор литературы, посвященный методу оптически детектируемого магнитного резонанса, а также исследованиям низкоразмерных полупроводниковых структур с квантовыми ямами (CdMn)Te/(CdMg)Te и кристаллических подложек ZnO, содержащих примеси переходных металлов.

Приведено описание метода оптически детектируемого магнитного резонанса, который сочетает в себе достоинства метода ЭПР и оптических методов. Рассмотрены принцип этого метода, а также накладываемые на него ограничения. Обсуждаются вопросы применения методики ОДМР для исследования рекомбинационных процессов в полупроводниках.

Дано описание исследований полупроводниковых структур с квантовыми ямами на основе разбавленных магнитных полупроводников (РМП), у которых наблюдается сильное обменное взаимодействие электронов и дырок с локализованными магнитными моментами, что приводит к гигантскому спиновому расщеплению зонных состояний, образованию магнитного полярона и переносу энергии экситонного возбуждения к локализованным магнитным моментам. Полупроводниковые нанокристаллы интересны высокой излучательной способностью вследствие эффектов пространственного ограничения носителей заряда.

Рассмотрены работы по исследованию кристаллов ZnO, которые являются идеальными излучателями и представляют большой интерес для применений в

электронике и оптоэлектронике. Пластины ZnO можно использовать в качестве подложек при выращивании наноструктур. В последнее время монокристаллы оксида цинка с магнитными примесями рассматриваются в качестве перспективного материала для спинтроники.

**Вторая глава** посвящена методике эксперимента. Дается описание исследованных образцов и экспериментальных установок.

Полупроводниковые структуры с квантовыми ямами (CdMn)Te/(CdMg)Te были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке из полуизолирующего арсенида галлия и содержали квантовые ямы (CdMn)Te шириной от 4 до 12 нм. Концентрация марганца составляла 1–2%.

Монокристаллы ZnO выращивались гидротермальным методом. Выращенные таким образом кристаллы содержат примесные ионы Mn, Fe, Co, а также Li [11], что подтверждается зарегистрированными нами спектрами ЭПР. Исследовались также коллоидные нанокристаллы ZnO размеров 3–6 нм [12, 13].

Для исследований ОДМР использовался спектрометр, работающий на частотах 35 ГГц и 94 ГГц с заливным магнитооптическим гелиевым криостатом, позволяющим получать температуру вплоть до 1.8 К и магнитное поле до 4 Тл. Спектры ОДМР регистрировались по интенсивности фотолюминесценции. Фотолюминесценция квантовых ям возбуждалась полупроводниковым лазером с длиной волны 650 нм ( $1 \text{ Вт/см}^2$ ) и регистрировалась с помощью монохроматора и фотоумножителя. Фотолюминесценция кристаллов ZnO возбуждалась УФ светом дуговой дейтериевой лампы или полупроводниковым лазером 405 нм.

Линии люминесценции экситонов и заряженных экситонов (трионов) в квантовых ямах на основе магниторазбавленных полупроводников  $A_2B_6$  смещаются при изменении магнитного поля и при магнитном резонансе [14]. Для исследования ОДМР в таких системах была разработана методика регистрации ОДМР на фиксированной длине волны. При этом спектральное разрешение и длина вол-

ны регистрации выбирались таким образом, чтобы интенсивность люминесценции была пропорциональна сдвигу линий.

Для ОДМР-исследований на частоте 94 ГГц совместно с ЗАО ДОК (Санкт-Петербург) был разработан мощный высокостабильный генератор с умножением частоты (выходная мощность до 100 мВт, стабильность частоты –  $5 \cdot 10^{-7}$ ). Была применена безрезонаторная схема спектрометра оптически регистрируемого магнитного резонанса высокочастотного W-диапазона (94 ГГц) с использованием квазиоптического микроволнового тракта. Особенностью предложенной схемы является использование вставки внутри криостата – «концентратора» микроволнового поля, состоящего из двух рупорных антенн, соединенных отрезком круглого волновода. Использование такой схемы позволило значительно повысить чувствительность измерений. Отсутствие резонатора снимает ограничение на размер исследуемых образцов и обеспечивает возможность локальной диагностики наноструктур с пространственным разрешением по поверхности образца.

**Третья глава** посвящена исследованию структур с одиночными квантовыми ямами (КЯ), содержащими двумерный дырочный газ (2DHG). Исследовалась структура с квантовой ямой (CdMn)Te/(CdMg)Te (1% Mn) шириной 10 нм. Толщина поверхностного слоя составляла 17 нм. Хотя эти квантовые ямы специально не легировались, благодаря поверхностным состояниям при оптическом возбуждении в них создавалась избыточная концентрация дырок (двумерный дырочный газ, 2DHG).

В квантовых ямах с 2DHG было обнаружено два анизотропных сигнала ОДМР с различными угловыми зависимостями. Наряду с узкой слабо анизотропной линией, приписанной изолированным ионам марганца, наблюдалась широкая сильно анизотропная линия, которая смещалась в высокие поля при увеличении угла между направлением магнитного поля и осью роста структуры [001]. Для сравнения мы исследовали также структуру с квантовой ямой, которая не содержала двумерного дырочного газа.

Наблюдаемая анизотропия спектров связана с тем, что при низких температурах в высоких магнитных полях регистрируются только переходы между низшими магнитными подуровнями центров марганца, так как они преимущественно населены. В случае, когда энергетические уровни расщеплены в нулевом поле (расщепление тонкой структуры при понижении симметрии окружения, обменные взаимодействия) наблюдаемые в эксперименте спектры становятся анизотропными, несмотря на изотропный  $g$ -фактор марганца. Была предложена модель обменно-связанным комплексам, образованным ионами марганца и локализованными дырками, и проведены расчеты с использованием компьютерных программ, позволившие симулировать экспериментальные спектры.

В четвертой главе приведены экспериментальные результаты по исследованию спектров ОДМР систем  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$  с множественными квантовыми ямами различной ширины.

В наноструктурах  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$  с тремя квантовыми ямами шириной 4 нм, 6 нм и 10 нм, разделенными широкими (30 нм) барьерами, было обнаружено существенное различие спектров ОДМР, зарегистрированных по люминесценции различных квантовых ям. Анализ спектров ОДМР в такой системе показал, что за резонансные магнитооптические эффекты в КЯ с различной шириной отвечают различные центры, связанные с ионами марганца. В самой узкой и средних КЯ были обнаружены обменно-связанные комплексы, состоящие из ионов марганца и дырок, что свидетельствует о влиянии эффектов пространственного ограничения на концентрацию носителей в этих ямах и о создании избыточной концентрации дырок в более узких ямах вследствие направленного туннелирования электронов к более широким ямам.

Было обнаружено, что форма сигнала ОДМР обменно-связанных комплексов зависит от уровня СВЧ-мощности: с увеличением СВЧ мощности линия ОДМР становится более симметричной и её центр смещается к полям, соответствующим  $g=2$ . Такое поведение было объяснено предположением существования распределения обменно-связанных комплексов, в которых дырка связана с не-

сколькими ионами Mn. Поскольку время спин-решеточной релаксации уменьшается с увеличением числа частиц в обменно-связанных системах [15], при увеличении микроволновой мощности становятся видимыми сигналы ОДМР от комплексов, содержащих больше ионов марганца. Расчеты для обменно-связанных комплексов, в которых дырка взаимодействует с 1, 2, 3 и 4 ионами марганца показали хорошее совпадение с экспериментальными спектрами.

В пятой главе представлены экспериментальные результаты по ОДМР исследованию монокристаллических подложек ZnO, содержащих примесные ионы железа. По интенсивности фотолюминесценции ионов  $Fe^{3+}$  впервые был зарегистрирован анизотропный спектр ОДМР основного состояния аксиальных центров  $Fe^{3+}$  в ZnO. Идентификация этого спектра была проведена в результате анализа угловой зависимости, которая совпала с расчетной зависимостью линий ЭПР  $Fe^{3+}$ . По фотолюминесценции железа были зарегистрированы также сигнал ОДМР акцепторов и мелких доноров, что свидетельствует о передаче энергии донорно-акцепторной рекомбинации примесным ионам железа. Этот вывод подтверждается также наблюдением внутрицентральной люминесценции в спектрах длительного туннельного послесвечения кристаллов ZnO при гелиевой температуре. В спектрах ОДМР кристаллов ZnO, зарегистрированных по послесвечению, непосредственно наблюдалось различие в скорости рекомбинации мелких доноров с аксиальными и неаксиальными акцепторами  $Li_{Zn}$ .

В Заключении приводятся основные результаты и выводы работы.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1 Метод оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР)

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) известен как один из наиболее мощных методов в экспериментальной физике дефектов в твердом теле. С его помощью можно получить надежную информацию о химической природе, спиновом и зарядовом состоянии парамагнитного центра, о симметрии его окружения, о структуре энергетических уровней, особенностях взаимодействия с кристаллической решеткой и т.д. [6, 7, 16]. Энергетическое разрешение ЭПР-спектроскопии достигает  $10^{-9}$  эВ, что более чем на три порядка превышает разрешение оптической спектроскопии.

Однако, вследствие недостаточной чувствительности традиционного метода ЭПР, в котором регистрируется резонансное поглощение энергии микроволнового поля, обусловленное переходами между квантовыми подуровнями, его применение для изучения возбужденных состояний сильно ограничено, поскольку в таких системах в среднем по времени имеется малое число неспаренных спинов. Ограничения применимости ЭПР для исследования низкоразмерных систем связано как с недостаточной чувствительностью (слишком малый активный объем образца), так и с отсутствием пространственной селективности (регистрируются сигналы всех парамагнитных центров в образце, включая подложку).

Оптические методы обладают намного большей чувствительностью, а также пространственной селективностью, но их энергетическое разрешение и возможность получить структурную информацию о дефекте на микроскопическом уровне не могут сравниться с методами радиоспектроскопии.

Достоинства ЭПР и оптических методов удалось объединить в методе оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) [8, 9, 17, 18]. В этом методе регистрируется не прямое поглощение микроволнового поля (как в методе ЭПР), а влияние ЭПР-переходов на изменения в поглощении или излучении света. В



случае, когда поглощение или излучение света зависит от спинового состояния, изменение населенности спинового подуровня, вызванное поглощением одного СВЧ-кванта, приводит к изменению поглощения или излучения света на один оптический фотон, энергия которого примерно в  $10^4$  раз больше. Методом ОДМР регистрируются спектры магнитного резонанса и сохраняются высокое разрешение и информативность ЭПР, при этом чувствительность сопоставима с чувствительностью оптических методов. Каналы резонанса (микроволновый) и регистрации (оптический) оказываются развязанными, и кроме присущей оптике пространственной селективности метода появляется дополнительная возможность разрешения перекрывающихся спектров выбором соответствующей длины волны регистрации. С другой стороны, зависимость амплитуды сигнала ОДМР от длины волны света позволяет выделить в оптических спектрах линии и полосы, связанные с определенным парамагнитным центром.

Ограничения метода ОДМР связаны с условием для магнитных дипольных переходов:  $\gamma B_1 > 1/\tau$ , где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение,  $B_1$  – амплитуда магнитной составляющей микроволнового поля в месте расположения образца,  $\tau$  – эффективное время жизни состояния, учитывающее излучательное время жизни и время спиновой релаксации. Для реально исследуемых методом ОДМР образцов  $\tau$  должно превышать  $10^{-7}$  с.

Первые эксперименты по оптическому детектированию магнитного резонанса были осуществлены на состоянии  $^3P_1$  атомов ртути в газовой фазе [19, 20]. Развитие этого метода позволило применить высокоинформативный метод ЭПР для исследования короткоживущих возбужденных состояний и спин-зависимых рекомбинационных процессов в широком спектре диэлектрических и полупроводниковых материалов (см., например, обзоры [8, 9]). Особенно эффективен этот метод при изучении наноструктур [21-27].

Чувствительность стандартного спектрометра ЭПР, работающего частоте 9.5 ГГц, составляет  $10^{10} - 10^{11}$  спинов. Увеличение рабочей частоты спектрометра до 95 ГГц приводит к увеличению чувствительности до трех порядков. При опти-

ческом детектировании магнитного резонанса дальнейшее увеличение чувствительности достигается в результате увеличения энергии регистрируемых квантов при переносе детектирования из микроволнового в оптический диапазон. Кроме того, при ОДМР обеспечивается свойственная оптическим методам пространственная селективность, поскольку магнитный резонанс регистрируется только в оптически активной области образца. Это делает возможным изучение наноструктур вплоть до одиночных молекул и одиночных дефектов в кристаллах [28].

Первоначально используемый при изучении короткоживущих возбужденных состояний [8] метод ОДМР оказался чрезвычайно эффективным для изучения спин-зависимых рекомбинационных процессов в полупроводниках [9] и наноструктурах [10].

Таким образом, огромная чувствительность, высокое энергетическое разрешение и пространственная селективность метода ОДМР делает его наиболее подходящим методом для исследования полупроводников  $A_2B_6$  и наноструктур на их основе.

## 1.2 Применение ОДМР для исследования рекомбинационных процессов

Рассмотрим рекомбинацию между удаленными электроном и дыркой, захваченные на донорные и акцепторные уровни в полупроводнике. При межзонном оптическом возбуждении полупроводника создаются электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне, которые могут быть захвачены на донор и акцептор, соответственно. Последующая их рекомбинация приводит к излучению света. Такая рекомбинация является спин-зависимым процессом.

Энергетические уровни рекомбинирующей донорно-акцепторной пары ( $D-A$ ) представлены на Рис. 1 для спинов рекомбинирующих партнеров  $S=1/2$ . В состоянии перед излучением (возбужденном состоянии) и донор, и акцептор имеют спин  $1/2$ , и в магнитном поле их энергетические уровни расщепляются из-за зеемановского взаимодействия. Знаки  $+$  и  $-$  соответствуют уровням  $m=+1/2$  и  $m=-$

1/2. Основное состояние системы (спиновый синглет) соответствует ситуации, когда электрон проаннигилировал с дыркой. Стрелками показаны разрешенные оптические переходы с излучением света, соответствующие правилам отбора: рекомбинация разрешена только для  $D$ - $A$  пар с антипараллельными спинами.

В случае, когда время рекомбинации  $\tau_R$  меньше времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ , равновесная населенность внешних уровней  $|+1/2,+1/2\rangle$ ,  $|-1/2,-1/2\rangle$  намного превышает населенность внутренних излучательных уровней, и при насыщении ЭПР-переходов избыточная населенность безызлучательных уровней передается на излучательные уровни. Происходит резонансное увеличение интенсивности люминесценции в магнитных полях, соответствующих ЭПР-переходам изолированных акцептора и донора. В полупроводниках изменение интенсивности люминесценции при резонансе обычно менее 1%.

В случае, когда время спин-решеточной релаксации меньше времени рекомбинации ( $T_1 < \tau_R$ ), устанавливается больцмановское равновесие, при котором преимущественно населен нижний, безызлучательный уровень. В этом случае при ЭПР переходах также должно происходить увеличение интенсивности излучения.

Уровни энергии донорно-акцепторной пары в магнитном поле определяются спиновым гамильтонианом:

$$H = \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g}_D \cdot \vec{S}_D + \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g}_A \cdot \vec{S}_A + \vec{S}_D \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}_A + J \vec{S}_D \cdot \vec{S}_A, \quad (1)$$

где первые два члена описывают взаимодействие изолированного электрона на доноре и дырки на акцепторе с магнитным полем (зеemanовское взаимодействие), третий член – диполь-дипольное взаимодействие, а четвертый – изотропное электронно-дырочное обменное взаимодействие.

Для участвующих в рекомбинации удаленных  $D$ - $A$  пар с большим расстоянием между центрами по сравнению с Боровским радиусом донора и акцептора последние два члена малы по сравнению с зеemanовскими членами.

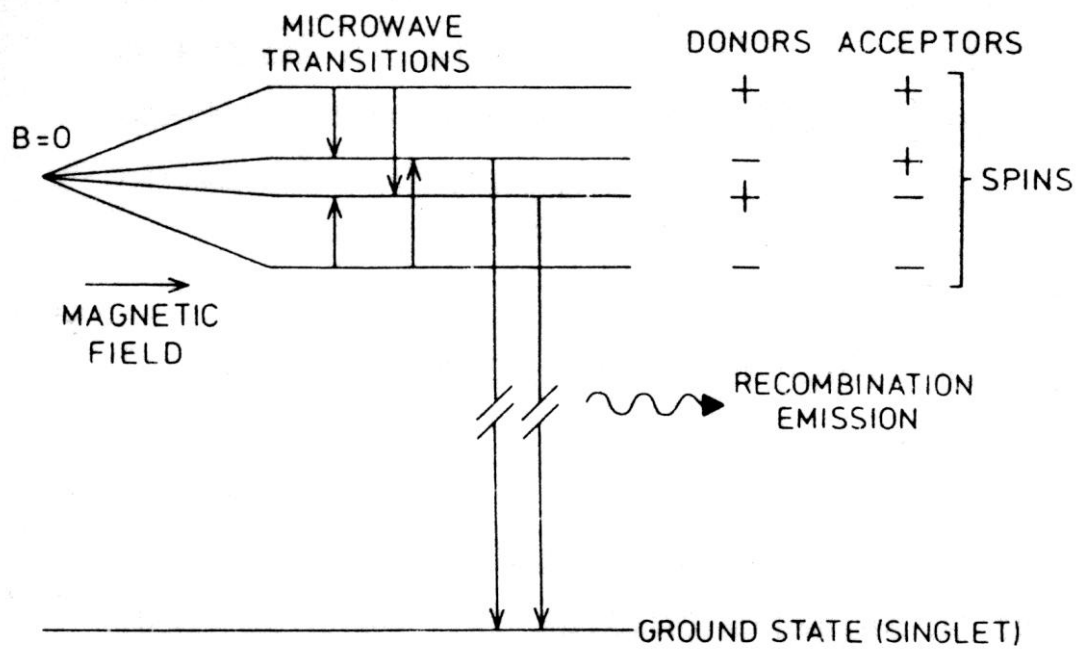


Рис. 1 Схема энергетических уровней рекомбинирующей донорно-акцепторной пары

Для этого случая схема энергетических уровней системы «электрон на доноре – дырка на акцепторе» и ЭПР-переходы представлены на Рис. 2(а). Такое состояние можно рассматривать как возбужденное состояние кристалла. Туннельная рекомбинация электрона и дырки с излучением кванта света соответствует переходу в основное синглетное состояние системы. Рекомбинация разрешена только для антипараллельно ориентированных спинов электрона и дырки, поэтому переходы ЭПР вызывают увеличение интенсивности люминесценции. Должны наблюдаться два резонанса, соответствующие ЭПР переходам изолированных акцепторов и доноров.

В случае малого взаимодействия (удаленные пары) и изотропных  $g$ -факторов спиновый гамильтониан (1) может быть переписан в виде:

$$H = g_D \mu_B \vec{B} \cdot \vec{S}_D + g_A \mu_B \vec{B} \cdot \vec{S}_A + J \vec{S}_D \cdot \vec{S}_A. \quad (2)$$

Обменное взаимодействие, которое увеличивается при уменьшении расстояния между центрами, участвующими в  $D$ - $A$  рекомбинации, приводит к расщеплению линий ОДМР, как это показано на Рис. 2(б). Для достаточно больших величин  $J$ , удовлетворяющих соотношению  $|J| \gg |g_D - g_A| \mu_B B$ , возникает одиночная линия ЭПР с  $g_{DA} = (g_D + g_A)/2$ .

Для сильно связанных донорно-акцепторных пар происходит расщепление синглетного ( $S=0$ ) и триплетного ( $S=1$ ) состояний. Дополнительное расщепление уровней триплетного состояния может происходить из-за спин-орбитального и диполь-дипольного взаимодействия. Оно появляется для аксиальной и более низкой симметрии центра. Уровни на Рис. 2 (с) показаны для случая аксиальной симметрии и ориентации внешнего магнитного поля вдоль аксиальной оси центра. В триплетном состоянии разрешены только переходы с уровней  $m=+1$ ,  $m = -1$ , и при  $\tau_R \ll T_1$  населенность безызлучательного уровня  $m=0$  превышает населенности излучательных уровней. ЭПР-переходы проявляются в увеличении интенсивности излучения, причем излучаемый с уровней  $m=+1$  и  $m = -1$  свет циркулярно поляризован ( $\sigma^+$  и  $\sigma^-$ , соответственно).

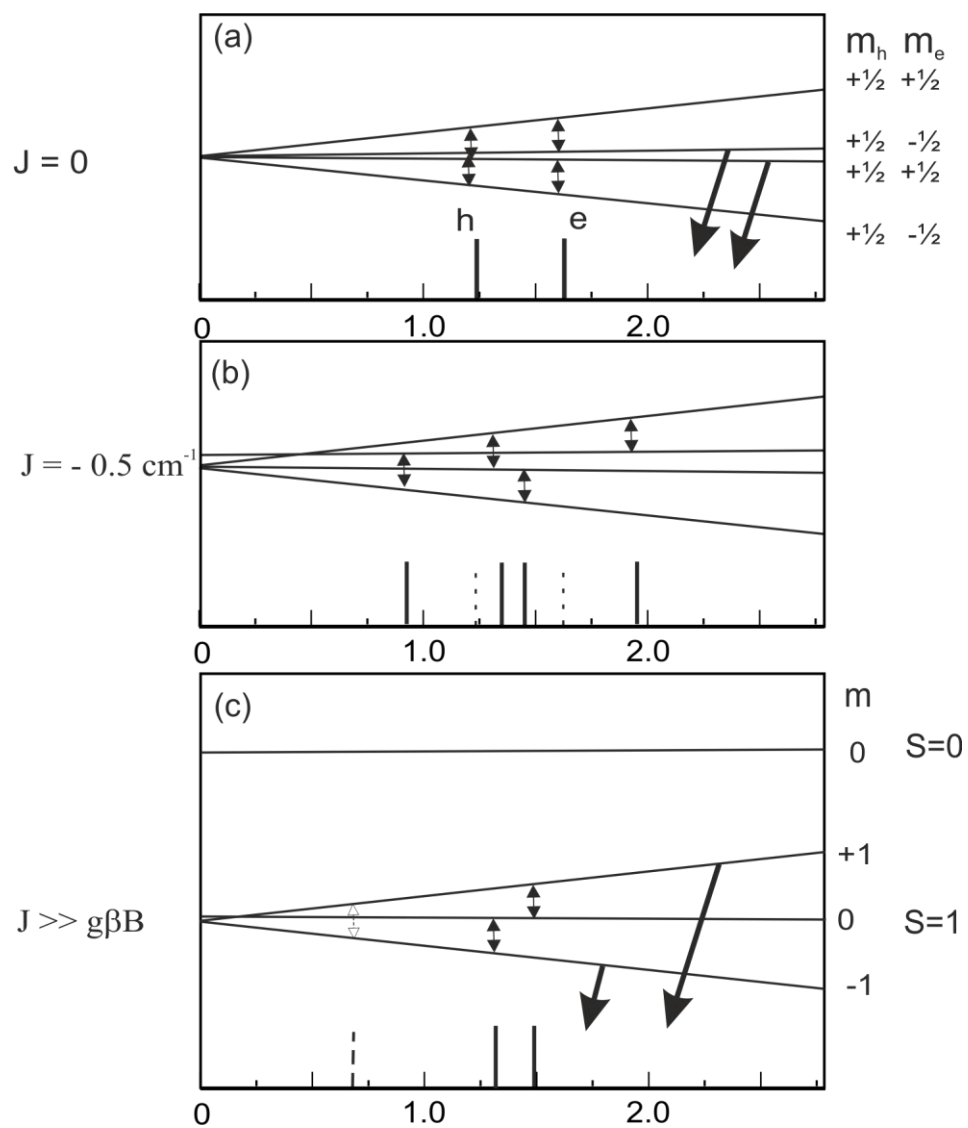


Рис. 2 Энергетические уровни удаленной  $D-A$  пары (а), пары с меньшим расстоянием между центрами, участвующими в рекомбинации, и обменным взаимодействием  $J = -0.5 \text{ cm}^{-1}$  (b) и для случая сильного обменного взаимодействия (c)

### 1.3 Полупроводниковые наноструктуры с квантовыми ямами (CdMn)Te/(CdMg)Te

В настоящее время физика полупроводников и физика твёрдого тела всё чаще обращаются к системам пониженной размерности. Полупроводниковые наноструктуры интересны своей высокой излучательной способностью вследствие эффектов, связанных с пространственными ограничениями (квантовый эффект конфинмента носителей заряда) [29].

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) представляют собой соединения, полученные путем внедрения магнитных ионов в кристаллическую решетку полупроводника. Они демонстрируют много интересных полупроводниковых, оптических и магнитных свойств [1, 2]. Эти свойства могут быть разделены по типу взаимодействия, лежащего в их основе. Такими взаимодействиями являются: *d-d* взаимодействие между ионами переходных металлов (например,  $Mn^{2+}$ ) и *sp-d* взаимодействие между электронами зоны проводимости и спином магнитного иона. *d-d* взаимодействие ответственно за такие свойства, как формирование спиновых стекол, антиферромагнитное упорядочение при низких температурах и др. *sp-d* взаимодействие является причиной значительных изменений электронных и оптических свойств в присутствии сильного магнитного поля, такие как гигантское зеемановское расщепление электронных энергетических состояний, гигантское фарадеевское вращение и др.

Разбавленные магнитные полупроводники, а также гетероструктуры на их основе, в настоящее время рассматриваются в качестве модельных объектов для спинтроники [30]. В основе спинтроники лежит идея использования спиновой поляризации для реализации новых устройств и приборов, использующих создание неравновесной спиновой плотности в материале, управление ориентацией спинов и спин-поляризованными токами внешними полями и детектирование образующегося спинового состояния. Использование спина наряду с зарядом для реализа-

ции спинтронных устройств дает ряд преимуществ по сравнению с современной микроэлектроникой. Для переворота электронного спина магнитным полем требуется значительно меньше энергии, и происходит он быстрее перемещений электронных зарядов под действием электрического поля. Поэтому можно рассчитывать, что управление спиновыми состояниями позволит создавать в будущем сверхмалые логические элементы и компьютерные компоненты большой информационной емкости с огромным быстродействием и малым энергопотреблением [30]. Кроме того, спинтроника открывает возможности для реализации принципиально новых функциональных устройств – оптических и квантовых компьютеров.

Магнитооптические, транспортные и магнитные свойства РМП определяются тремя сопряженными подсистемами: магнитными ионами, возбуждениями решетки (фононами) и свободными носителями заряда. Спиновая динамика в РМП контролируется передачей энергии и спина между этими подсистемами. Материалы, содержащие магнитные ионы  $Mn^{2+}$  (например,  $(CdMn)Te$ ), характеризуются сильной люминесценцией и резкими краями поглощения, формируемыми экситонами. Это делает такие материалы весьма привлекательными для оптической спектроскопии.

Среди разбавленных магнитных полупроводников одними из наиболее интересных объектов являются соединения  $A_2B_6$ , в которых часть атомов II группы заменяется Mn [1]. Достижением последнего времени стала возможность приготовления качественных низкоразмерных структур, таких как: квантовые ямы, сверхрешетки и квантовые точки, что дало толчок для развития физики низкоразмерных систем.

Соединения группы  $A_2B_6$  относятся к кристаллической структуре типа сфалерита и вюрцита, которая формируются с тетрагональными  $sp^3$  связями, включающими в себя два валентных  $s$  электрона элемента II группы и четыре валентных  $p$  электрона элемента VI группы. Легкость, с которой атомы марганца замещают элементы II группы в таких структурах, проистекает из того факта, что свободный атом Mn имеет электронную конфигурацию  $3d^54s^2$ , при этом валентные



свойства определяют электроны  $4s$  орбитали, а  $3d$  орбиталь заполнена ровно наполовину. По правилу Хунда, спины всех пяти электронов  $3d$  оболочки параллельны, следовательно, чтобы добавить к ней электрон с противоположно направленным спином потребуется значительное количество энергии. Электроны с  $4s^2$  оболочки Mn участвуют в  $sp^3$  связи, а марганец, таким образом, замещает элементы II группы в тетраэдрических структурах. Основным состоянием марганца является  ${}^6S$  ( $S=5/2$ ,  $L=0$ ) состояние, которое сферически симметрично и орбитально не вырождено, и в представлении кристаллического поля обозначается  ${}^6A_1$ . Нижним возбужденным состоянием свободного атома Mn является девятикратно вырожденное  ${}^4G$  состояние ( $S=3/2$ ,  $L=4$ ), которое расщепляется на 4 уровня с нижним состоянием  ${}^4T_1$ . Переходы между основным и любым из возбужденных состояний свободного атома Mn запрещены правилами отбора. В то же время для ионов  $Mn^{2+}$  в матрице  $A_2B_6$  правила отбора менее строгие, и возможен переход между уровнем  ${}^6A_1$  и нижним возбужденным  ${}^4T_1$  состоянием (энергия перехода составляет  $\sim 2.2$  эВ).

Внедрение атомов марганца в полупроводниковые соединения  $A_2B_6$  изменяет их оптические и магнитные свойства из-за наличия обменного взаимодействия магнитного момента  $3d^5$  электронов локализованного  $Mn^{2+}$  и электронами  $sp^3$  связи [31]. Обменное взаимодействие  $sp-d$  оказывает влияние на физические явления, в которых участвуют электроны как из зоны проводимости, так и из валентной зоны, например, происходит гигантское зеемановское расщепление зоны проводимости и валентной зоны, которое представлено на Рис. 3.

Гигантское спиновое расщепление зон в магнитном поле приводит к смещению линий люминесценции экситонов и заряженных экситонов (трионов) в направлении уменьшения энергии излучения (увеличения длины волны). Величина эффекта определяется спиновой поляризацией ионов  $Mn^{2+}$ , поэтому ее изменение при магнитном резонансе проявляется в смещении линий люминесценции и может использоваться для регистрации ОДМР [14, 32].

Объемные кристаллы и наноструктуры на базе разбавленных магнитных полупроводников исследовались методом ОДМР (см., например [14, 33-35] и ссылки в этих работах), однако, до недавнего времени такие исследования не давали информации о структуре связанных с ионами марганца парамагнитных центрах. Изучение ориентационных зависимостей ОДМР в квантовых точках и субмонослойных квантовых ямах (CdMn)Se, начатое в работе [27], позволило обнаружить расщепление тонкой структуры ионов  $Mn^{2+}$ , связанное с понижением симметрии их окружения из-за низкой размерности структуры [27, 36].

В работе [37] было показано, что изменяя плотность двумерной дырочной жидкости в квантовой яме, можно влиять на ферромагнитные свойства магнитных квантовых ям и управлять свойствами системы переключая ее из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Такое управление может быть достигнуто выбором соответствующего дизайна структуры. Это дает новый инструмент для формирования наноструктур, а также для записи и хранения информации. Избыточная концентрация дырок может создаваться в не допированных специально квантовых ямах благодаря поверхностным состояниям [38, 39]. В таких квантовых ямах (CdMn)Te, содержащих двумерный дырочный газ, в экспериментах по комбинационному рассеянию с переворотом спина было обнаружено необычное поведение спиновой системы, связанной с ионами марганца [40]. Наблюдалось уменьшение эффективного g-фактора марганца. Этот эффект был приписан магнитной мягкой моде коллективных возбуждений в сильно-связанной системе [41].

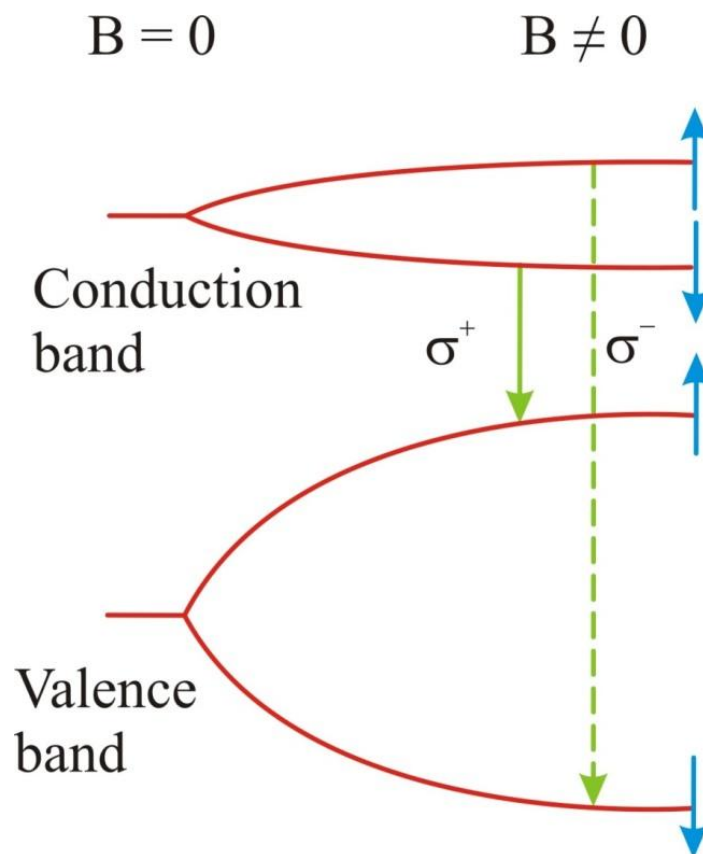


Рис. 3 Иллюстрация гигантского спинового расщепления зоны проводимости и валентной зоны в разбавленном магнитном полупроводнике

#### 1.4 Кристаллы оксида цинка с примесью ионов переходных элементов

Оксид цинка, легированный переходными элементами, является еще одним представителем разбавленных магнитных полупроводников, на основе которых возможно создание нового поколения устройств спинтроники, использующих спиновую степень свободы наряду с зарядовой [42, 43].

Интерес к оксиду цинка обусловлен его уникальными свойствами [44] и возможными перспективами его многочисленных применений. ZnO является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны, равной примерно 3.3 эВ при температуре 300 К [4]. Большая энергия связи экситона (порядка 60 мэВ) существенно превышает тепловую энергию при комнатной температуре ( $k_B T = 25$  мэВ), благодаря чему возможна интенсивная экситонная люминесценция при комнатной и даже при более высоких температурах. Эти свойства оксида цинка делают данный материал привлекательным для создания ультрафиолетовых (УФ) светодиодов [45-47]. В применении к солнечно-слепым фотодетекторам (УФ-детекторам) [48-51] и газовым сенсорам [52] основным преимуществом ZnO по сравнению с другими материалами является его прозрачность в видимой области излучения, а также его высокая термическая и химическая стабильность [53]. Большой интерес представляют наноструктуры на основе ZnO [54].

Часть оптоэлектронных приложений ZnO пересекается с аналогичными для другого широкозонного полупроводника GaN (ширина запрещенной зоны примерно 3.4 эВ при температуре 300 К), который широко применяется при изготовлении зеленых, сине-фиолетовых и белых источников света (светодиодов или лазеров). Также можно отметить, что ZnO имеет схожую с GaN кристаллическую структуру и постоянную решетки, что позволяет использовать подложки ZnO для эпитаксиального роста высококачественных пленок GaN. В то же время ZnO обладает рядом преимуществ перед GaN. Чистые объемные монокристаллы оксида цинка могут быть выращены различными методами, причем их технология выращивания существенно проще, что должно вылиться в меньшую стоимость

устройств на основе ZnO, а также возможно изготовление подложек большого размера.

Помимо упомянутых выше достоинств, ZnO обладает еще рядом преимуществ перед другими широкозонными материалами. Он весьма устойчив к радиации, что делает его привлекательным для космических применений, а также он податлив к травлению (ZnO может подвергаться травлению любыми кислотами и щелочами), что дает возможность для создания устройств малого размера. Еще одним применением оксида цинка является изготовление прозрачных тонкопленочных транзисторов, в которых нет необходимости защищать сами транзисторы от воздействия света, так как они не чувствительны к видимому свету. За счет легирования концентрация носителей заряда может быть доведена до  $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Контролируя уровень легирования можно изменять электрические характеристики в широком диапазоне (от изолятора до металла через полупроводник *n*-типа), сохраняя при этом прозрачность в видимом диапазоне света, что является важным при изготовлении электродов в плоских дисплеях и солнечных элементах.

В то же время, существует одна серьезная трудность, препятствующая широкому распространению ZnO в оптоэлектронике – выращивание монокристаллов оксидов цинка с проводимостью *p*-типа. Существуют публикации [55] о проводимости *p*-типа в пленках ZnO, выращенных различными способами, в которых в качестве примеси для получения дырочной проводимости использовались различные элементы V группы (N, P, As и Sb). Но, несмотря на весь прогресс, надежного и воспроизводимого способа получения высококачественной проводимости *p*-типа в ZnO пока нет. Таким образом, для того, чтобы преодолеть эту трудность и научиться управлять свойствами материала необходимо ясное понимание физических процессов, протекающих в ZnO, а также необходимо получить низкую электронную проводимость. Несмотря на многолетние исследования, некоторые свойства ZnO остаются неясными. Например, не ясна природа остаточной проводимости *n*-типа в нелегированных пленках ZnO. Некоторые авторы приписывают остаточную проводимость внутренним дефектам (кислородная ва-

кансия  $V_O$  и междоузельный атом цинка  $Zn_i$ ), а другие приписывают ее неконтролируемым примесям водорода, возникающим в ходе роста.

Многочисленные работы были посвящены исследованиям собственных и примесных дефектов в объемных кристаллах и нанокристаллах ZnO методами магнитного резонанса [11, 56-58]. В частности, методом ЭПР были исследованы аксиальные и неаксиальные центры железа  $Fe^{3+}$  [59-61]. Относительно небольшое число работ посвящено изучению ОДМР в ZnO (см, например, [62-66] и ссылки в этих работах. Однако ОДМР и механизмы возбуждения люминесценции переходных ионов в ZnO остается малоизученными. Насколько нам известно, до настоящего исследования существовала только одна работа по ОДМР переходных ионов, в которой по люминесценции, связанной с примесью меди наблюдался ОДМР ионов ванадия [67].

## Глава 2. Методика эксперимента

### 2.1 Технология изготовления образцов

#### *2.1.1 Одиночные квантовые ямы (CdMn)Te/(CdMg)Te с двумерным дырочным газом*

Квантовые ямы (CdMn)Te выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках из полуизолирующего GaAs с плоскостью (001), покрытых толстым буферным слоем CdTe. Квантовые ямы имели ширину 4–12 нм и были разделены барьерами (Cd<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)Te. Концентрация марганца составляла 1-2 %.

На Рис. 4 схематически представлена исследуемая одиночная квантовая яма, в которой при оптическом возбуждении создается избыточная концентрация дырок. Квантовая яма покрыта тонким поверхностным слоем слоями (Cd<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)Te. Хотя эти ямы не были специально легированы, благодаря поверхностным состояниям при оптическом возбуждении в них создавался двумерный дырочный газ (2DHG) вследствие туннелирования электронов к поверхностным состояниям. Мы исследовали квантовые ямы с толщиной верхнего слоя 17 нм, в которых наиболее эффективным является *p*-легирование, связанное с поверхностными состояниями [37, 40] Для сравнения была изучена также аналогичная квантовая яма (CdMn)Te, покрытая толстым поверхностным слоем, в которой двумерный дырочный газ отсутствовал.

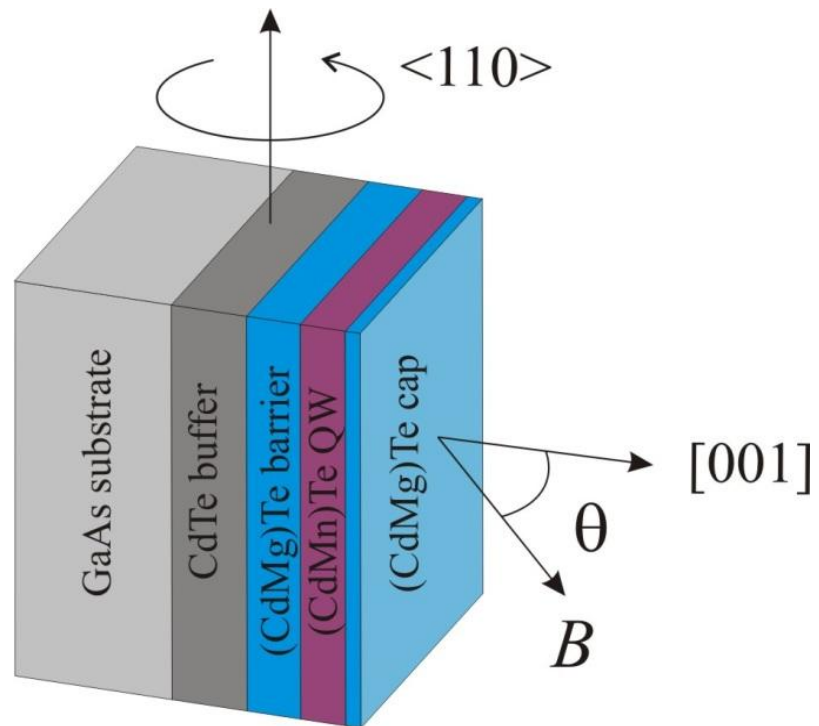


Рис. 4 Структура образца с квантовой ямой (CdMn)Te/(CdMg)Te, содержащей двумерный дырочный газ



### **2.1.2 Наноструктуры с тремя квантовыми ямами (CdMn)Te/(CdMg)Te шириной 4, 6 и 10 нм**

Наноструктуры (CdMn)Te/(CdMg)Te с множественными асимметричными квантовыми ямами также были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs, с направлением роста [001]. На подложку был нанесен буферный слой (CdMg)Te толщиной 100 нм, затем три слоя (CdMn)Te различной толщины (4, 6 и 10 нм), разделенные барьерами (CdMg)Te толщиной 30 нм, и поверхностный слой 100-нм (CdMg)Te (Рис. 5). Номинальная концентрация марганца в квантовой яме составляло 1%.

### **2.1.3 Монокристаллы ZnO с примесью железа**

Исследовались промышленные монокристаллы ZnO, выращенные гидротермальным методом и предназначенные для использования в качестве подложек для роста эпитаксиальных структур методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Такие кристаллы содержали примеси Образцы двух типов, изготовленные CrysTec GmbH (I) и МТИ (II), различались концентрацией примесных ионов железа примерно на порядок: I — с меньшей, II — с большей концентрацией  $Fe^{3+}$ . Образцы представляли собой пластинки размером  $2 \times 4 \times 0.5$  мм, вырезанные в плоскости  $m$  (аксиальная ось  $c$  в плоскости образца) или в плоскости, перпендикулярной оси  $c$ .

Эти кристаллы содержали примесные ионы  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , а также примесь лития. Содержание примесей в исследуемых образцах контролировалось методом высокочастотного (94 ГГц) ЭПР. Спектр ЭПР, зарегистрированный при  $T = 6$  К в образце (II) показан Рис. 6. Содержание примесей, в частности ионов  $Fe^{3+}$  в образце (I), было меньше примерно на порядок.

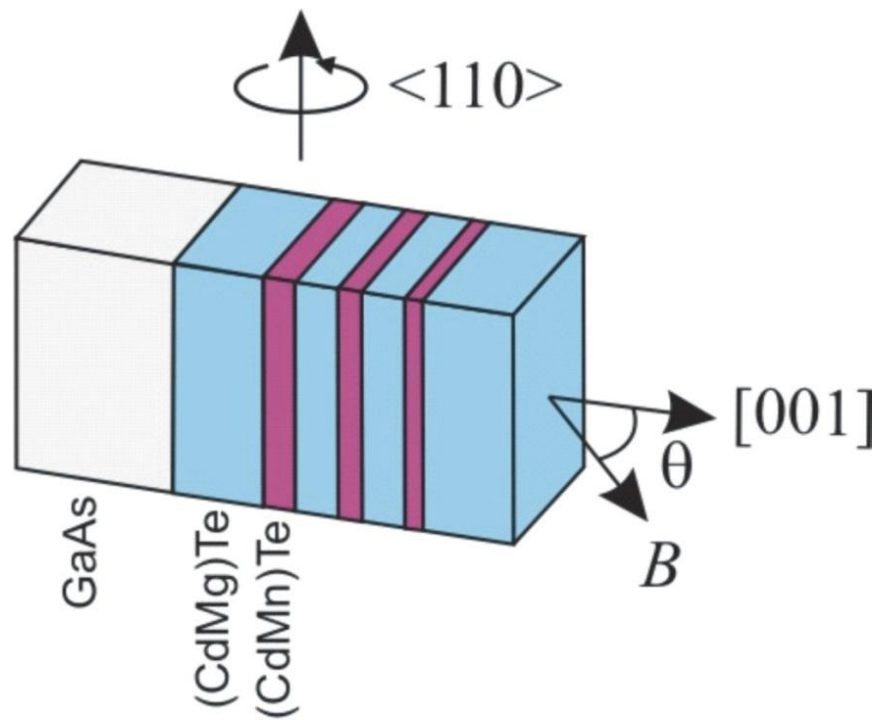


Рис. 5 Схема наноструктуры с тремя квантовыми ямами (CdMn)Te/(CdMg)Te шириной 4, 6 и 10 нм

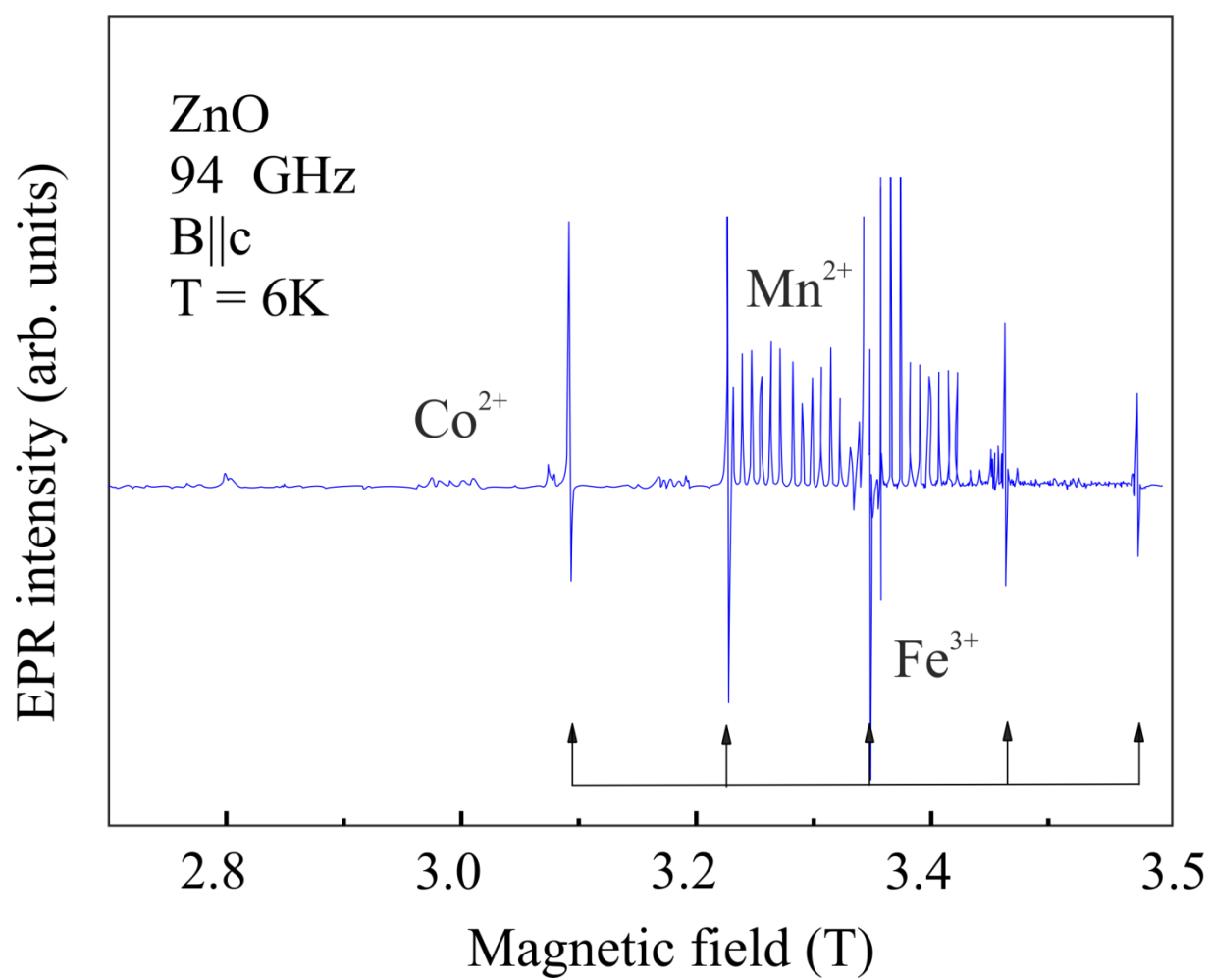


Рис. 6 Спектр ЭПР монокристаллической подложки ZnO (образец II)

## 2.2 Экспериментальная техника оптической регистрации магнитного резонанса Q-диапазона

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и основанные на ЭПР методы являются очень тонким инструментом для изучения малых расщеплений энергетических уровней различных систем под действием внешнего магнитного поля, а также воздействий внутри исследуемых систем. Метод ЭПР является основным при идентификации и определении электронной структуры собственных и примесных дефектов в конденсированных средах.

Для наблюдения оптически детектируемого магнитного резонанса должны обеспечиваться условия, необходимые для электронного парамагнитного резонанса, т.е. необходимо наличие стационарного магнитного поля, приводящего к расщеплению энергетических уровней, а также микроволнового магнитного поля, вызывающего ЭПР-переходы. В спектрометре ОДМР, кроме микроволновой системы, криогенного блока и системы магнита, создающее стационарное магнитное поле используется также оптическая система для регистрации интенсивности или поляризации люминесценции.

Упрощенная блок-схема ОДМР – спектрометра, работающего на частоте 35 ГГц, приведена на Рис.7.

Источником СВЧ поля служит магнетронный генератор, мощностью до 1 Вт. Для настройки волноводной системы и резонатора используется клистронный генератор. Сигналы клистрона и магнетрона поступают на регулируемый щелевой мост, с помощью которого производится смешивание сигналов, что дает возможность наблюдать на осциллографе кривую поглощения рабочего резонатора и настраивать его на частоту магнетрона, а также регулировать уровень выходной мощности генератора. Далее через аттенюатор и волноводный циркулятор излучение поступает в объемный резонатор. Поскольку при помещении в резонатор образца, рабочая частота резонатора может сильно измениться, резонатор имеет подстроечный поршень, управление которым выведено на крышку криостата.

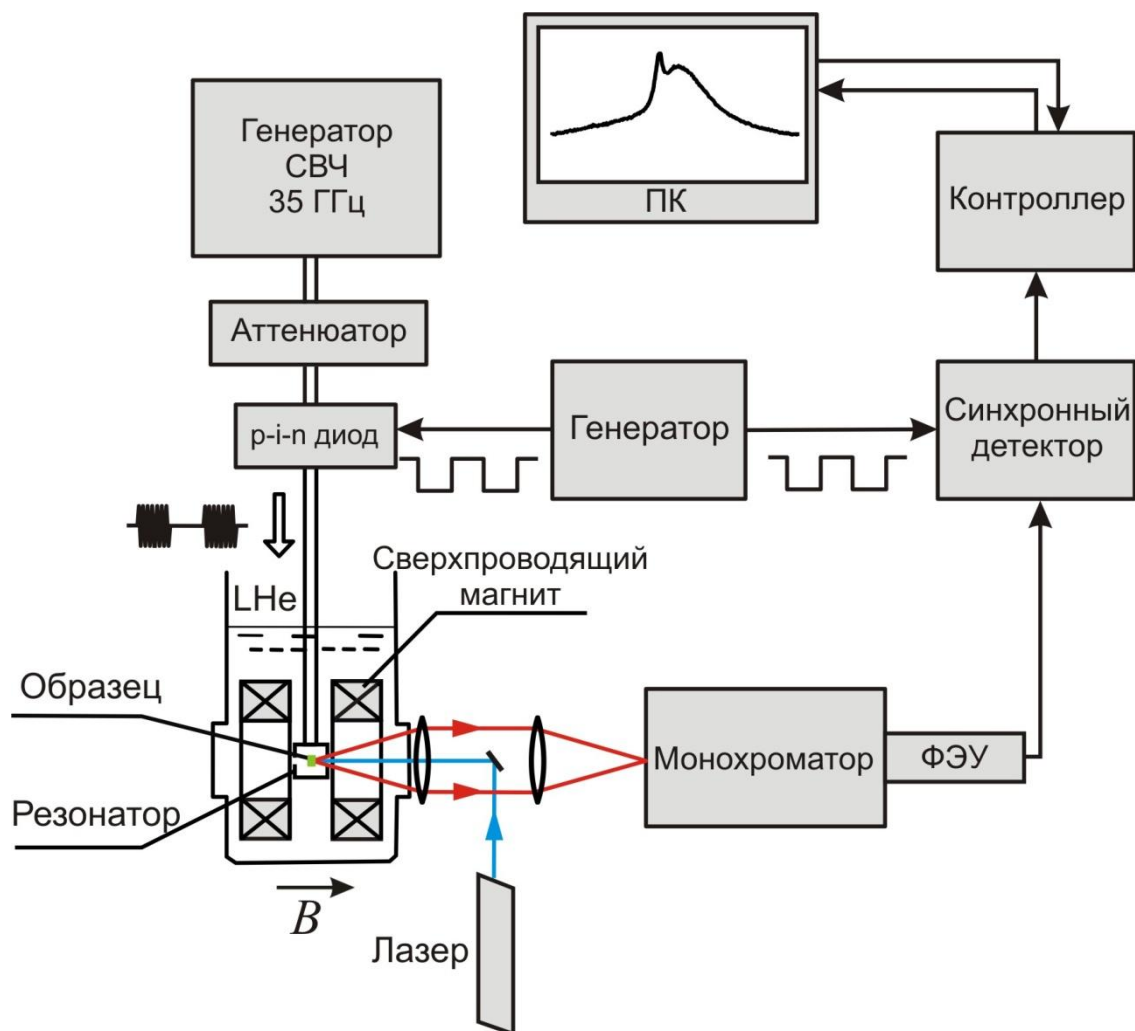


Рис. 7 Блок-схема спектрометра ОДМР 35 ГГц

К свободному плечу волноводного циркулятора подключен детектор СВЧ поля, что дает возможность настраивать волноводную систему по отраженному от резонатора сигналу, а при необходимости, даже регистрировать обычный ЭПР.

Одной из ключевых компонент спектрометра ОДМР является магнитооптический гелиевый криостат с кварцевыми окнами и сверхпроводящим электромагнитом, состоящим из двух катушек типа колец Гельмгольца, создающим поле до 4 Тл. В центре магнита установлен микроволновый резонатор с окнами для оптического доступа к образцу. Температура в криостате во время проведения измерений понижается путем откачки испаряющегося гелия. Применяемый форвакуумный насос типа АВЗ-20 позволяет получать температуру до 1.8 К. При снижении температуры ниже  $\lambda$ -точки прекращается кипение жидкого гелия, что сильно снижает шумы оптической регистрации и улучшает условия работы волноводной системы. Температура в криостате измеряется с помощью полупроводникового термометра сопротивления.

Для возбуждения фотолюминесценции применялись различные источники света: в зависимости от диапазона длин волн, это могут быть полупроводниковые лазеры, дуговая дейтериевая лампа. ОДМР регистрировался по различным видам люминесценции: фотолюминесценции, туннельному рекомбинационному послесвечению.

Люминесценция образца собирается системой линз и подается на фотодетектор. Для снятия спектральных зависимостей используется светосильный монохроматор МДР-2.

Для регистрации люминесценции применяются фотоумножители (ФЭУ), фотодиоды или фоторезисторы. При работе в диапазоне длин волн от 200 нм до 700 нм используется фотоумножитель ФЭУ-106, в диапазоне длин волн от 700 нм до 1 мкм используется фотоумножитель ФЭУ-83, в диапазоне длин волн от 0.9 мкм до 1.6 мкм InGaAs фотодиод

Сигнал с фотодетектора поступает на вход универсального широкополосного синхронного детектора, работающего с опорными частотами вплоть до 100 кГц.

ОДМР может регистрироваться в различных режимах, с использованием различных модуляций: по интенсивности света, по поляризации и с модуляцией СВЧ поля. В первом случае, при регистрации интенсивности света, в качестве модулятора используется механический модулятор света (chopper) с частотой модуляции 170 Гц, возможна так же регистрация интенсивности света по постоянному сигналу, т.е. без использования модулятора и синхронного детектора. Для регистрации ОДМР по изменению степени циркулярной поляризации в канал регистрации устанавливается кварцевый модулятор с частотой модуляции 50 кГц. При модуляции СВЧ поля сигнал прямоугольной формы подается на р-і-диод, установленный в СВЧ тракт, который включает и отключает подачу микроволновой мощности в резонатор. Частота модуляции СВЧ поля может меняться в довольно широком диапазоне, вплоть до 100 кГц. По зависимости сигнала ОДМР от частоты модуляции СВЧ поля можно оценить время спин-решеточной релаксации  $T_1$ .

Выходной сигнал синхронного детектора подается на электронный блок, предназначенный для оцифровки сигнала, измерения магнитного поля и управления разверткой. Оттуда данные передаются через шину на персональный компьютер.

Ниже проиллюстрирована оптическая система для работы в режиме возбуждения и регистрации люминесценции образца. В данном случае предусмотрена регистрация как интенсивности, так и циркулярной поляризации люминесценции. Варианты схемы оптической системы для работы в режиме люминесценции, приведенные на Рис. 8, соответствуют случаям, когда в качестве источника возбуждающего света используется свет лазера (а) или лампы (б).

Люминесценция возбуждается светом лазера, который направлен на поверхность образца при помощи системы зеркал, (Рис. 8(а)) или светом лампы,

прошедшим через светофильтр (Рис. 8(b)). Свет люминесценции при помощи линз фокусируется на входную щель монохроматора. Для регистрации циркулярной поляризации люминесценции используется комбинация пьезооптического модулятора  $\pm\lambda/4$  и линейного поляризатора. Для регистрации интенсивности люминесценции применяется механический модулятор.

Моделирование спектров ОДМР, а также расчеты их угловых зависимостей производились с помощью программного пакета Easyspin ([www.easyspin.org](http://www.easyspin.org)) [68], использующего прямую диагонализацию спинового гамильтониана.



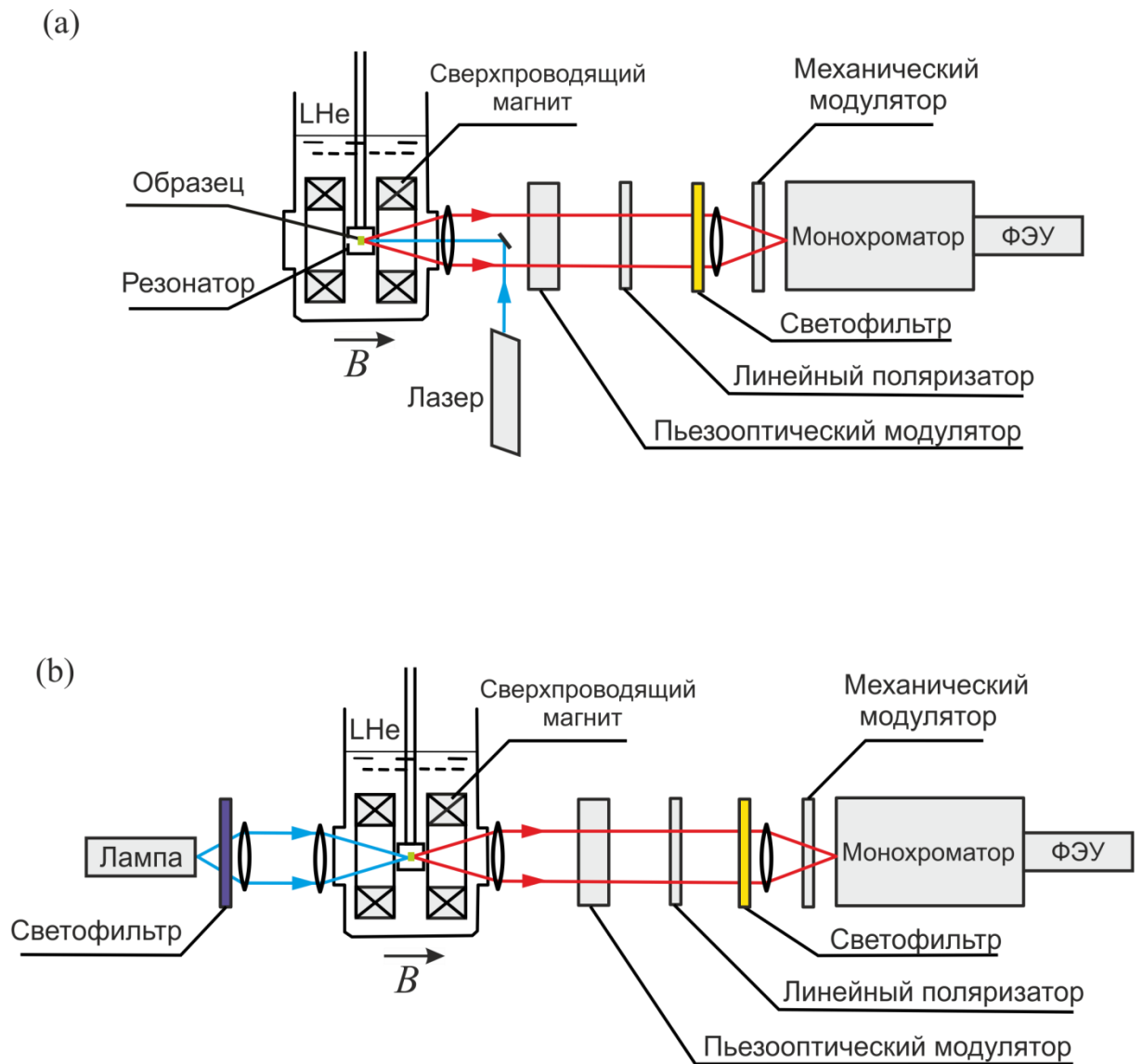


Рис. 8 Схема оптической системы, предназначенной для регистрации интенсивности и циркулярной поляризации люминесценции для случаев возбуждения светом лазера (a) и дуговой дугериевой лампы (b)

### 2.3 Экспериментальная техника для оптической регистрации магнитного резонанса W-диапазона

В отличие от обычного спектрометра ЭПР, чувствительность которого в большой степени зависит от добротности рабочего резонатора, требования к микроволновому тракту ОДМР спектрометра сводятся лишь к созданию достаточной амплитуды магнитной компоненты микроволнового поля на образце. Поэтому для наблюдения ОДМР возможно применение безрезонаторной схемы микроволнового тракта, которая была реализована для регистрации ОДМР на частоте 94 ГГц (W-диапазон). Образец помещается в центре сверхпроводящего магнита без резонатора. СВЧ-излучение на частоте 94 ГГц подается через кварцевые окна криостата при помощи рупорной антенны и фторопластовой линзы. Источником СВЧ поля служил твердотельный микроволновый генератор мощностью до 100 мВт. Образец устанавливался на вращающийся держатель, который позволял проводить измерения при различных ориентациях магнитного поля.

На Рис. 9 представлена блок-схема разработанного безрезонаторного спектрометра ОДМР на частоте 94 ГГц. Микроволновый генератор W-диапазона обеспечивает выходную мощность до 100 мВт и сверхвысокую относительную стабильность частоты –  $5 \cdot 10^{-7}$ . Для получения частоты 94 ГГц используется мощный высокостабильный твердотельный генератор 7.23 ГГц и умножитель частоты (коэффициент умножения 13), с выхода которого микроволновое излучение поступает на усилитель мощности. Выходная мощность генератора достигает 100 мВт, а стабильность частоты –  $5 \cdot 10^{-7}$ . Генератор может работать как в непрерывном, так и в импульсном режиме. Выход генератора нагружен на рупорную антенну, излучение с которой с помощью тефлоновой линзы направляется на образец через кварцевые окна магнитооптического криостата со сверхпроводящим магнитом.

Особенностью предложенной микроволновой схемы, кроме наличия высокостабильного генератора, является использование медной вставки внутри криостата—«концентратора» микроволнового поля. Образец находится в центре магнитной системы и может вращаться относительно вертикальной оси. Люминесценция образца возбуждается сфокусированным светом лазера и регистрируется с помощью решеточного монохроматора с фотоприемником, например ФЭУ или фотодиода. Размеры использованной вставки—«концентратора» приведены ниже на Рис. 9. Концентратор выполнен из меди и состоит из полированного конуса (рупорной антенны), переходящего в отрезок круглого волновода и затем в такой же конус. Второй конус играет роль согласованной нагрузки.

Применение такого «концентратора» позволило увеличить СВЧ-поле не менее чем на порядок и расширить круг исследуемых объектов по сравнению с квазиоптической схемой, использующей только одну передающую рупорную антенну. Оказалось возможным исследование образцов с размерами, намного превышающими размеры образцов (0.3–0.5 мм), используемых в спектрометрах, работающих на частоте 94 ГГц с микроволновым резонатором. Это важно для локальной диагностики наноструктур с пространственным разрешением по поверхности образца.

В качестве примера эффективности предложенного «концентратора» поля на Рис. 10 приведены спектры ОДМР, зарегистрированные в квантовых ямах  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$  (2% Mn) толщиной 12 нм. Спектры 1 зарегистрированы с использованием квазиоптической схемы с «концентратором» микроволнового поля, спектры 2 — без «концентратора» микроволнового поля.

Спектры ОДМР в квантовых ямах  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$  (2% Mn) толщиной 12 нм (Рис. 10) регистрировались по изменению интенсивности люминесценции. Обменное взаимодействие локализованных магнитных моментов марганца с носителями заряда приводит к гигантскому спиновому расщеплению зон и сдвигу линии экситонной люминесценции, который зависит от спиновой поляризации ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . При насыщении ЭПР-переходов спиновая поляризация уменьшается и происходит резонансный сдвиг линии излучения экситонов.

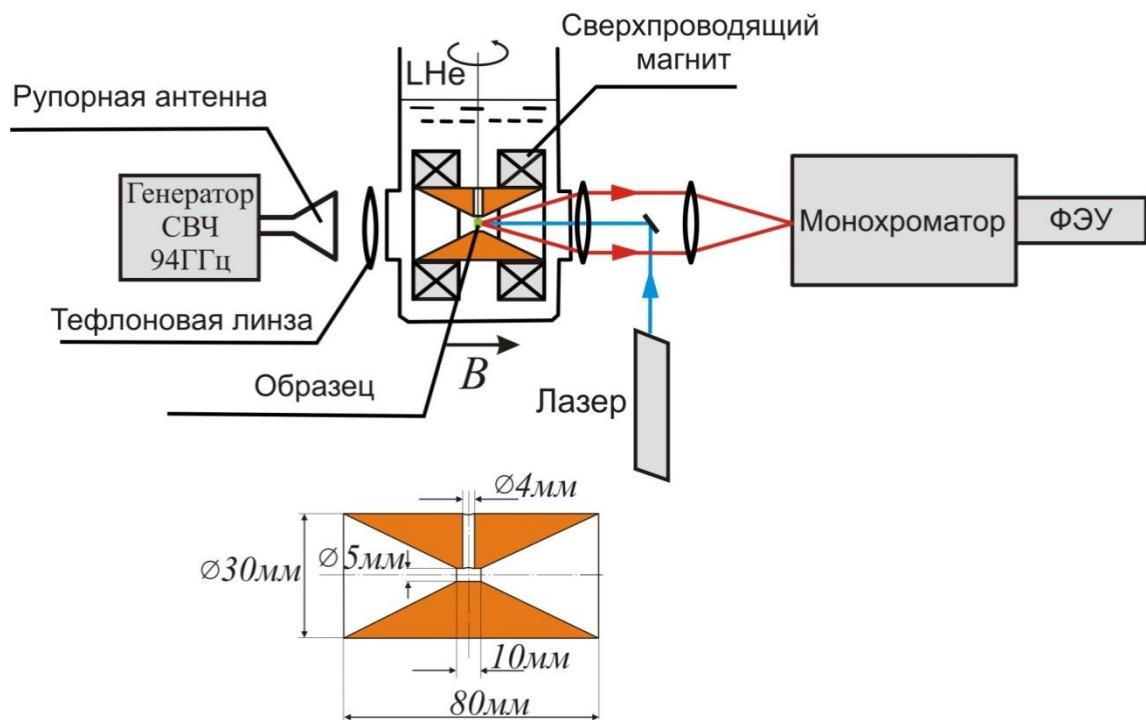


Рис. 9 Схема эксперимента по регистрации ОДМР на частоте 94 ГГц. СВЧ подается через рупорную антенну, без резонатора

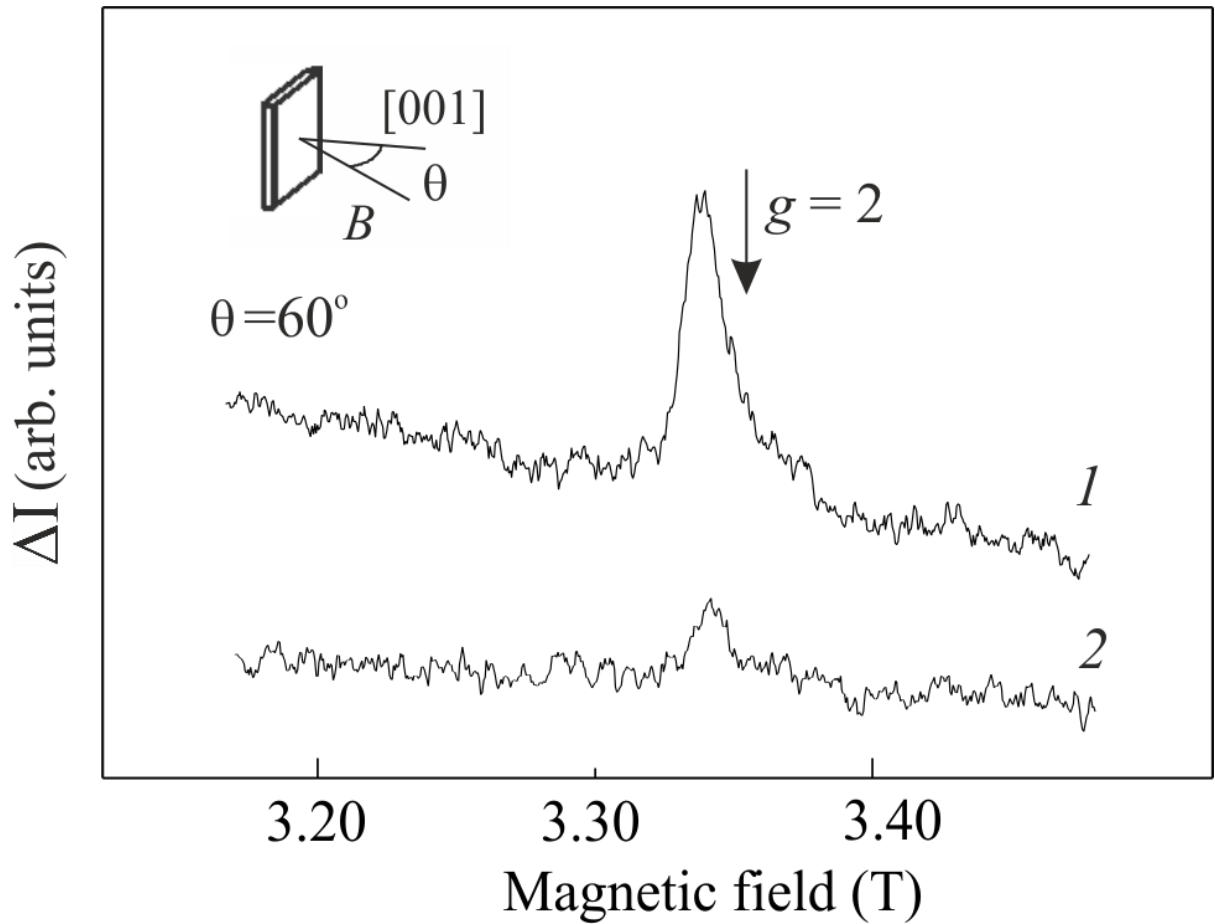


Рис. 10 Спектры ОДМР на частоте 94 ГГц, зарегистрированные при температуре 1.8К по фотолюминесценции квантовых ям (CdMn)Te/(CdMg)Te (2% Mn) шириной 12 нм. Спектры 1 зарегистрированы с использованием «концентратора» микроволнового поля, спектры 2 — без его использования. Стрелкой отмечено поле, соответствующее  $g$ -фактору  $g = 2$

Как видно из Рис. 10, чувствительность регистрации ОДМР при использовании «концентратора» значительно повышается.

Таким образом, предложенная безрезонаторная схема микроволнового тракта спектрометра ОДМР значительно расширяет круг исследуемых объектов и может быть применена для изучения наноструктур. Появляется возможность проводить диагностику низкоразмерных полупроводниковых структур с высоким пространственным разрешением.

### Глава 3. Исследование одиночных квантовых ям (CdMn)Te/(CdMg)Te, содержащих двумерный дырочный газ, методом ОДМР

В данной главе приведено исследование наноструктур (CdMn)Te/(CdMg)Te с одиночной квантовой ямой (КЯ) шириной 10 нм, содержащей двумерный дырочный газ (2DHG), методом ОДМР. Спектры ОДМР на частотах 35 и 94 ГГц регистрировались при  $T = 1.8$  К по фотолюминесценции (ФЛ) экситонов в квантовых ямах как с использованием модуляции микроволновой мощности и регистрации с помощью синхронного детектора вызванной микроволновым полем модуляции люминесценции, так и по при постоянном уровне микроволновой мощности. Фотолюминесценция возбуждалась полупроводниковым лазером с длиной волны 650 нм (плотность возбуждения примерно  $1 \text{ Вт/см}^2$ ) и регистрировалась с помощью монохроматора и ФЭУ. В спектрометре ОДМР, работающем на частоте 35 ГГц, образец помещался в центр цилиндрического резонатора с отверстиями для возбуждения и регистрации фотолюминесценции. В спектрометре ОДМР, работающем на частоте 94 ГГц, была использована квазиоптическая система подачи микроволнового излучения, которая состоит из рупорной антенны, фторопластовых линз и «концентратора поля», описанного в параграфе 2.3.

Спектры фотолюминесценции одиночной квантовой ямы (CdMn)Te/(CdMg)Te (2% Mn) с двумерным дырочным газом состоят из линий излучения экситонов и заряженных экситонов (трионов), которые сдвигаются в сторону больших длин волн с увеличением магнитного поля [40]. Сдвиг линий люминесценции в магнитном поле объясняется гигантским спиновым расщеплением зон вследствие обменного взаимодействия носителей заряда и примесных ионов марганца. Использование широких щелей монохроматора при проведении ОДМР-исследований приводит к уширению спектра фотолюминесценции и позволяет следить за сдвигом линий ФЛ путем измерения интенсивности излучения при фиксированной длине волны.

На Рис. 11 показаны спектр фотолюминесценции и зависимости интенсивности ФЛ от магнитного поля при длинах волн, отмеченных на рисунке вертикальными линиями, при включенной (сплошные) и выключенной (пунктирные линии) СВЧ-мощности 35 ГГц. Спектры ФЛ регистрировались при температуре 1.8 К и магнитных полях  $B = 0$  Тл (черная линия),  $B = 0.9$  Тл (голубая линия) и  $B = 1.7$  Тл (красная линия). Угол  $\theta$  между внешним магнитным полем и осью роста квантовой ямы [001] составлял  $60^\circ$ .

Видно, что зависимость интенсивности ФЛ от магнитного поля в диапазоне 0.9 – 1.7 Тл при отсутствии СВЧ-поля близка к линейной зависимости, что соответствует практически линейному сдвигу линии ФЛ в сторону больших длин волн с увеличением магнитного поля в выбранном диапазоне полей.

Приложение микроволнового поля с частотой 35 ГГц приводит к двум эффектам: 1) параллельному сдвигу кривых, обусловленным нерезонансным нагревом системы, вызванным СВЧ-полем, и 2) возникновению линий магнитного резонанса.

Рис. 17 Спектры ОДМР системы (CdMn)Te/(CdMg)Te с квантовой ямой шириной 10 нм, содержащей двумерный дырочный газ, зарегистрированные при частотах 35 ГГц (а) и 94 ГГц (б) Рис. 17 и Рис. 13 показывает угловые зависимости спектров ОДМР квантовой ямы (CdMn)Te/(CdMg)Te (2% Mn) шириной 10 нм с 2DHG (толстые линии), зарегистрированные при  $T = 1.8$  К и микроволновых частотах 35 и 94 ГГц. Спектры записаны при различных углах  $\theta$  между направлением внешнего магнитного поля и осью роста кристалла [001] в плоскости (110). Сигналы ОДМР можно разложить на две анизотропные линии: широкую линию (зеленого цвета), которая сдвигается в сторону больших магнитных полей с увеличением угла  $\theta$  и более узкую линию (желтого цвета), которая слабо сдвигается в противоположном направлении, т.е. в сторону более низких магнитных полей. Результаты разложения спектров ОДМР на две линии приведены под экспериментальными кривыми.



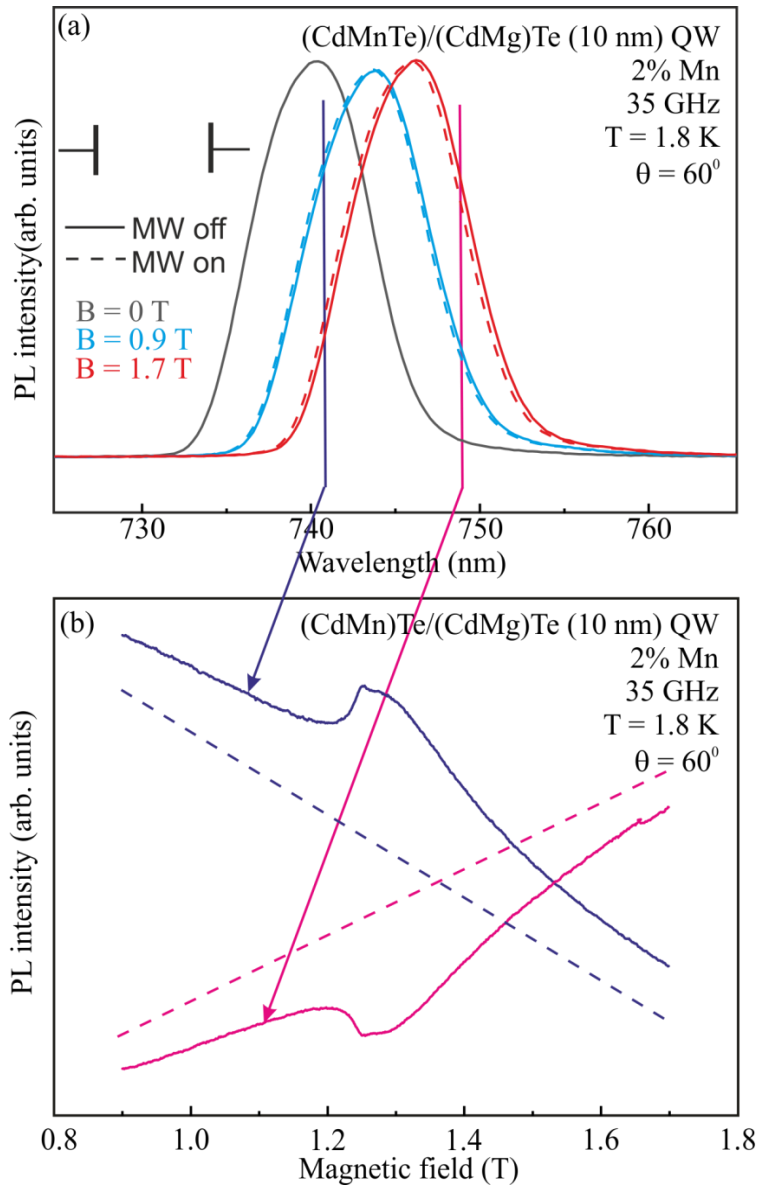


Рис. 11 Спектры люминисценции структуры (CdMn)Te/(CdMg)Te с КЯ шириной 10 нм, измеренные с широкими щелями монохроматора в магнитных полях 0, 0.9 и 1.7 Тл (а), и зависимости интенсивности люминисценции от магнитного поля, зарегистрированные с приложенным СВЧ полем (сплошные линии) и без СВЧ поля (пунктирные линии) (б)

Для выяснения происхождения наблюдаемых спектров ОДМР мы также исследовали подобную структуру, которая не содержала двумерного дырочного газа. На Рис. 14 показаны угловые зависимости спектров ОДМР одиночных квантовых ям  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$  (2% Mn) шириной 12 нм, зарегистрированные при частотах СВЧ-поля  $35 \pm 1$  ГГц (а) и 94 (б) ГГц. Поведение спектров ОДМР этой квантовой ямы подобно угловой зависимости узкой линии в спектрах ОДМР квантовой ямы  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$  (2% Mn) шириной 10 нм, содержащей двумерный дырочный газ (Рис. 17): линии ОДМР слабо сдвигаются в более низкие магнитные поля с увеличением угла  $\theta$ . Над экспериментальными спектрами показаны симулированные спектры ОДМР, которые были рассчитаны с параметрами, приведенными ниже. Подобное поведение сигналов ОДМР было обнаружено ранее в квантовых точках и субмонослойных квантовых ямах  $(\text{CdMn})\text{Se}$  [36, 27]. Анизотропные спектры ЭПР марганца с линиями, соответствующими различным переходам тонкой структуры, появляющейся из-за механических напряжений, наблюдались также в сверхрешетках  $\text{ZnTe}/\text{MnTe}$  и  $\text{CdTe}/\text{MnTe}$  [69, 70]. О смещении линии ЭПР марганца в твердых растворах  $(\text{CdMn})\text{Se}$  и  $(\text{CdMn})\text{S}$  с большой концентрацией марганца (десятки процентов) сообщалось в работе [71].

Наблюдаемые спектры ОДМР однозначно связаны с изолированными ионами  $\text{Mn}^{2+}$ . Известно, что  $g$ -фактор изолированных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  является изотропным и его значение близко к  $g = 2$ , и поэтому он не может приводить к анизотропии сигнала ОДМР.

В работе [27] анизотропия спектров ОДМР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в квантовых точках  $(\text{CdMn})\text{Se}$  объясняется аксиальной тонкой структурой с сильным положительным расщеплением в нулевом поле, которая возникает из-за пониженной размерности. Анизотропия положения линий ОДМР, которые представляют собой огибающие линий тонкой и сверхтонкой структуры, возникает из-за большого значения фактора Больцмана, характерного для высоких магнитных полей и низких температур.

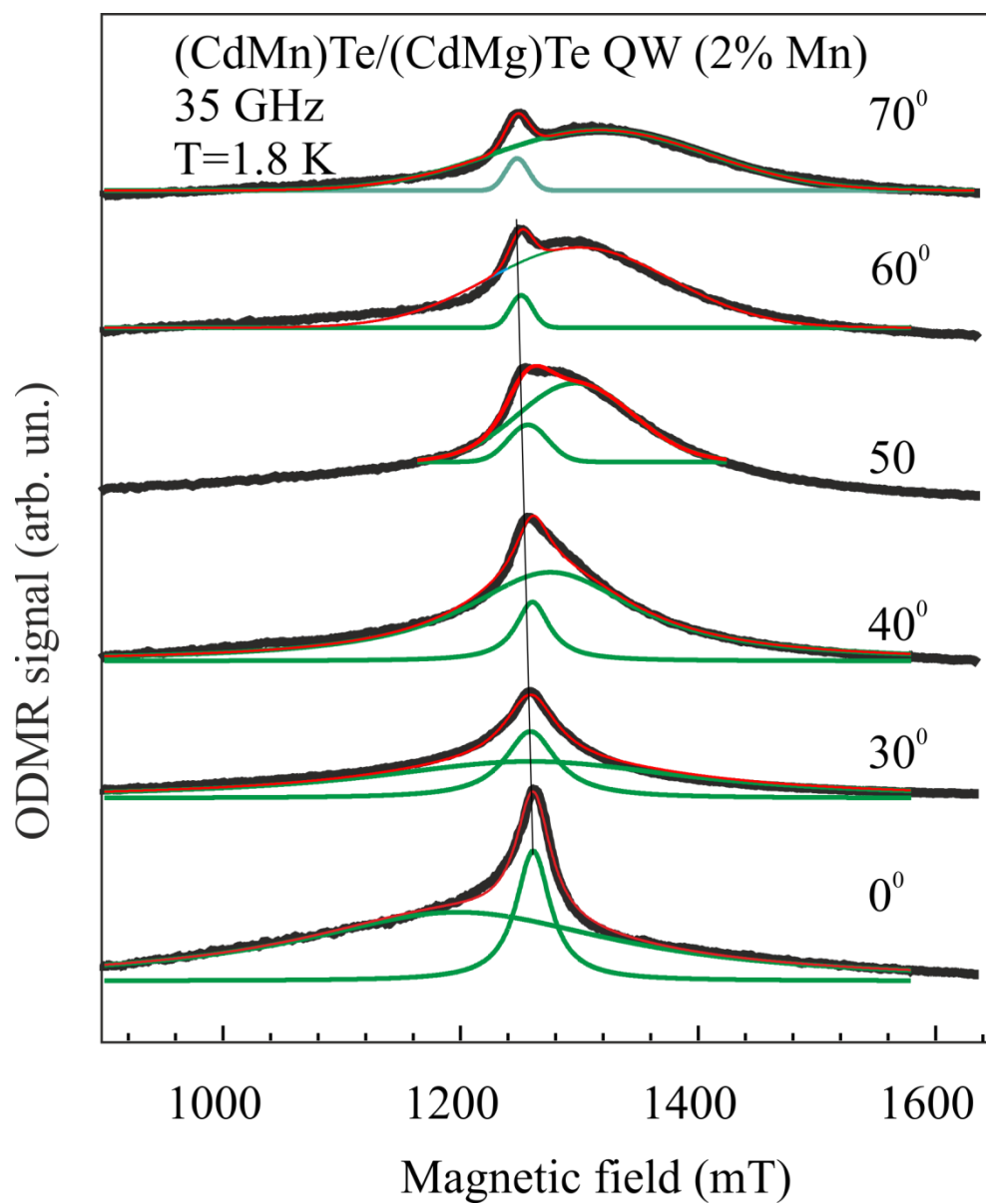


Рис. 12 Спектры ОДМР на частоте 35 ГГц, зарегистрированные при температуре 1.8 К по люминесценции квантовой ямы (CdMn)Te/(CdMg)Te (2% Mn) шириной 10 нм, содержащей двумерный дырочный газ. Тонкими линиями показан результат разложения экспериментальных спектров на две линии

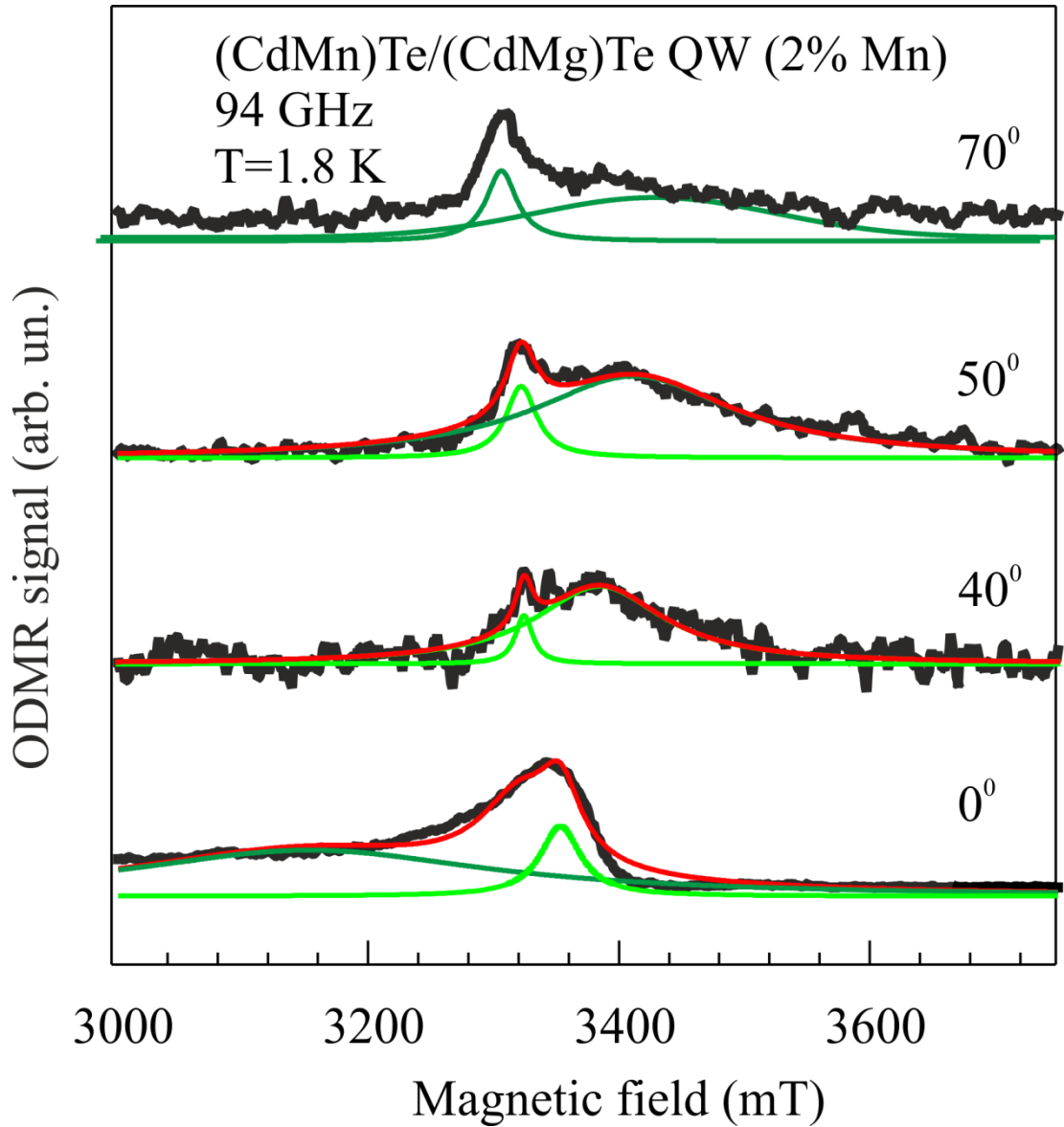


Рис. 13 Спектры ОДМР на частоте 94 ГГц, зарегистрированные при температуре 1.8 К по люминесценции квантовой ямы (CdMn)Te/(CdMg)Te (2% Mn) шириной 10 нм, содержащей двумерный дырочный газ. Тонкими линиями показан результат разложения экспериментальных спектров на две линии

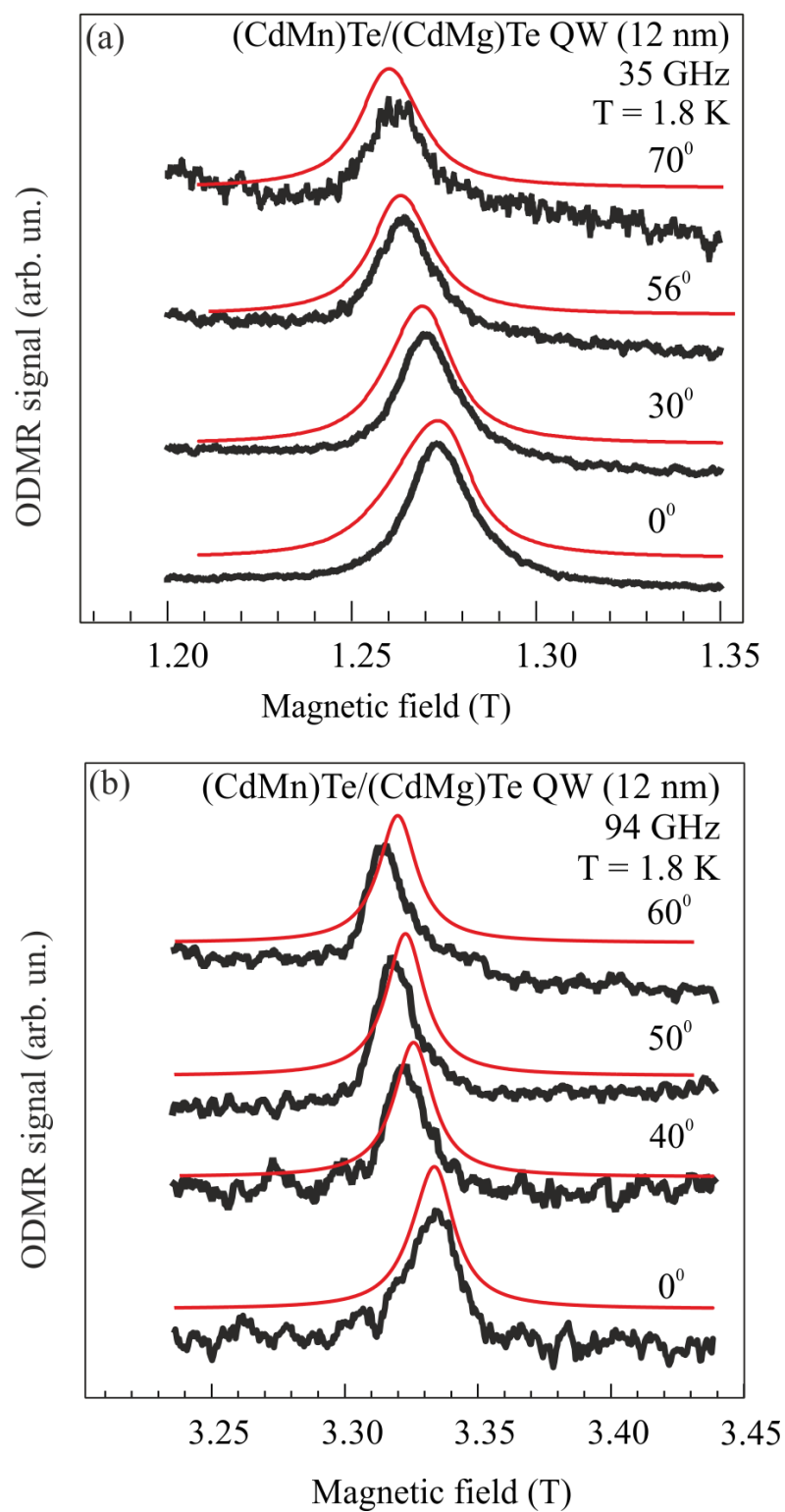


Рис. 14 Угловые зависимости спектров ОДМР системы (CdMn)Te/(CdMg)Te с квантовой ямой шириной 12 нм, зарегистрированные при частотах 35 ГГц (a) и 94 ГГц (b)

В работе [27] приведен пример анизотропного поведения спектров ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в  $ZnO$ , которое связано с различными интенсивностями переходов тонкой структуры. Этот спектр показан на Рис. 15. Для  $Mn^{2+}$  в кристалле  $ZnO$  константа расщепления тонкой структуры отрицательна, поэтому с увеличением угла наблюдаемые сигналы ЭПР смещаются в высокие поля. В случае квантовых ям  $(CdMn)Te$   $D > 0$ , и наблюдается смещение сигнала ОДМР в направлении больших полей.

Спектры ОДМР для изолированных ионов  $Mn^{2+}$  могут быть описаны спиновым гамильтонианом:

$$\hat{H}_{Mn} = g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right], \quad (3)$$

где  $\mu_B$  – магнетрон Бора,  $g=2.0032$  – изотропный  $g$ -фактор,  $S=5/2$ , и  $D$  – параметр расщепления в нулевом магнитном поле для аксиального кристаллического поля. При тепловом равновесии населены нижние уровни тонкой структуры ионов  $Mn^{2+}$  и для  $D > 0$  в спектрах ЭПР преобладают переходы  $M_s = -5/2 \leftrightarrow M_s = -3/2$  и  $M_s = -3/2 \leftrightarrow M_s = -1/2$ . Эти же переходы проявляются в угловой зависимости наблюдаемых сигналов ОДМР. При увеличении угла между магнитным полем и аксиальной осью парамагнитного центра наблюдаемая линия смещается в низкие поля. Симметрия расщепления тонкой структуры, которая определяется кристаллическим полем, соответствует оси роста кристалла [001].

Значение расщепления в нулевом магнитном поле в квантовой яме  $(CdMn)Te$  шириной 12 нм по оценке равно  $D=30 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , что намного меньше значения  $D$ , полученного для квантовых точек  $(CdMn)Se$  ( $D=200 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) [27], и близко к значению, полученному для субмонослойных квантовых ям  $(CdMn)Se$  [36]. В спектрах ОДМР сверхтонкая структура  $Mn$  не разрешается, скорее всего, из-за разброса значений  $D$  и различного влияния разных уровней тонкой структуры на сдвиг линий фотолюминесценции.

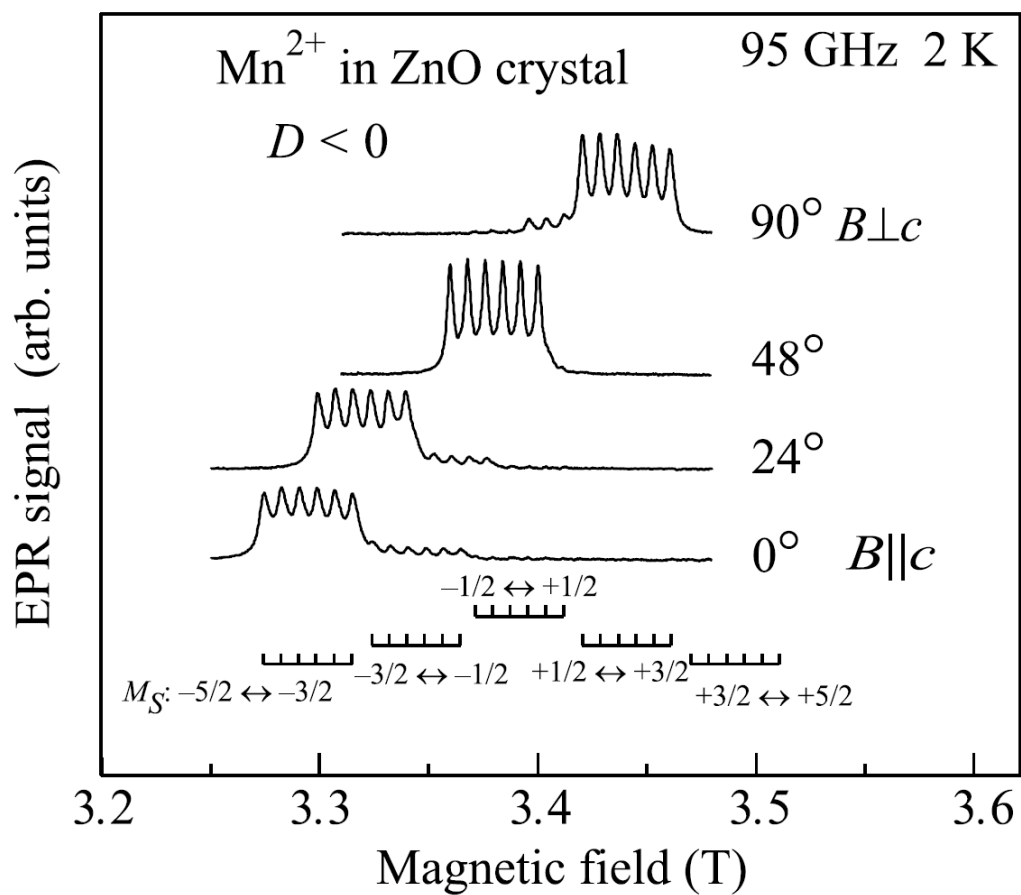


Рис. 15 Спектры высокочастотного ЭПР (95 ГГц) ионов  $Mn^{2+}$  в кристалле ZnO, измеренные при различных ориентациях магнитного поля при 2 К

Линии над экспериментальными спектрами Рис. 14 показывают результат расчета спектров ОДМР с использованием спинового гамильтониана (3) с  $D=30 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  и с учетом больцмановского распределения населённости уровней тонкой структуры. Для моделирования использовалась лоренцева форма линии и ширина линии 10 мТ, чтобы учесть разброс значений  $D$ . Таким образом, узкую линию в квантовой яме (CdMn)Te/(CdMg)Te (2% Mn) с двумерным дырочным газом можно рассматривать как «паспорт» изолированных ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .

Подобное поведение спектров ОДМР наблюдалось и в другом частотном диапазоне (94 ГГц). Следует отметить, что сдвиг линий ОДМР немного больше для спектров ОДМР на частоте 94 ГГц по сравнению со спектрами ОДМР на частоте 35 ГГц, но этот сдвиг не пропорционален микроволновой частоте. Отсюда однозначно следует, что этот сдвиг не связан со сдвигом  $g$ -фактора.

Как уже говорилось, в квантовых ямах, содержащих двумерный дырочный газ, кроме обычного сигнала ОДМР от изолированного иона Mn наблюдалась также широкая сильно анизотропная линия ОДМР. Эффективный  $g$ -фактор этой широкой линии варьируется от  $g \approx 2.07$  при  $\theta = 0^\circ$  до  $g \approx 1.86$  при  $\theta = 70^\circ$ . Эти линии могут быть приписаны обменно-связанным комплексам, состоящим из ионов марганца и локализованных дырок.

Энергетические уровни пары, образованной ионом  $\text{Mn}^{2+}$  и локализованной дыркой в квантовой яме (CdMn)Te могут быть описаны следующим гамильтонианом:

$$\hat{H}_{exc} = \hat{H}_{Mn} + \hat{H}_h + \vec{J}_h \hat{c} \vec{S}_{Mn}, \quad (4)$$

где первые два члена описывают зеемановское взаимодействие  $\text{Mn}^{2+}$  с  $S=5/2$  и дырки с моментом  $J_h$ , а третий член – их обменное взаимодействие.  $\hat{H}_{Mn}$  задается выражением (3).

В полупроводниках типа цинковой обманки, таких как CdTe, валентная зона расщепляется спин-орбитальным взаимодействием на две зоны: нижнюю ( $J = 1/2$ )



и четырехкратно вырожденную с центром  $\Gamma$  в зоне Бриллюэна верхнюю ( $J = 3/2$ ) зону. Таким образом, потолок валентной зоны состоит из подзон тяжелой и легкой дырок, причем каждая из них двукратно вырождена по проекции углового момента. Состояния подзоны тяжелой дырки характеризуются следующими проекциями углового момента:  $\pm 3/2$ , а состояния подзоны легкой дырки:  $\pm 1/2$ . В структурах квантовых ям обычно присутствует аксиальное напряжение, которое приводит к частичному снятию вырождения валентной зоны. Верхняя зона в дальнейшем расщепляется на две компоненты с  $J_z = \pm 3/2$  (тяжелые дырки) и  $J_z = \pm 1/2$  (легкие дырки), которые разнесены более чем на 10 мэВ. При температуре жидкого гелия населены только энергетические уровни тяжелой дырки  $J_z = \pm 3/2$ . В случае магнитных полей, используемых в экспериментах ОДМР, расщепления Зеемана намного меньше отличия по энергии размерного квантования для легких и тяжелых дырок. Это означает, что мы можем описывать магнитные свойства легких и тяжелых дырок по отдельности.

Состояния тяжелых дырок можно описать с помощью эффективного спина  $S^* = 1/2$ :

$$\hat{H}_h + \mu_B [g_{h\parallel} B_z S_z^* + g_{h\perp} (B_x S_x^* + B_y S_y^*)], \quad (5)$$

где  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  представляют собой компоненты  $g$ -тензора вдоль и перпендикулярно оси роста кристалла [001] (ось  $z$ ), соответственно. Согласно теоретическому анализу спин тяжелой дырки заморожен в направлении оси роста кристалла из-за размерного квантования или, что равносильно, ее  $g$ -фактор в плоскости равен нулю. Это означает, что намагниченность в плоскости равна нулю. В идеальной КЯ, обладающей симметрией  $D_{2d}$ , присутствует только продольная компонента ( $g_{zz}$ ) тензора  $g$ -фактора тяжелой дырки. Т.о., мы можем переписать спиновый гамильтониан для обменно-связанной пары «Mn-дырка» следующим образом:

$$\hat{H}_{exc} = \hat{H}_{Mn} + \hat{H}_h + c \hat{S}^* \hat{S}_{Mn}, \quad (6)$$

где  $c$  – константа изотропного обменного взаимодействия.

В результате обменного взаимодействия, общий спин системы может быть переписан в виде суммы спина иона  $Mn^{2+}$  и эффективного спина дырки:  $\hat{S}_{Mn} + \hat{S}^*$ , т.е.  $S = 3$  и  $2$ . Для ферромагнитного взаимодействия коэффициент  $c$  является отрицательным и низшим по энергии уровнем является уровень  $S = 3$ . На Рис. 16 представлена схема энергетических уровней для таких систем, рассчитанная для двух ориентаций магнитного поля относительно оси роста структуры. Расчет был выполнен с использованием следующих параметров:  $g$ -фактора дырки  $g_{zh} = 2.8$  и  $g_{xh} = g_{yh} = g_{\perp h} = 1$ ,  $c = -1 \text{ см}^{-1}$ .

В вышеприведенном рассмотрении учитывалось взаимодействие иона  $Mn^{2+}$  с одиночной дыркой, но, как показал расчет, результаты не должны сильно меняться для случая обменного взаимодействия  $Mn^{2+}$  с двумя, тремя и четырьмя дырками одновременно. В этом случае последний член в выражении (6) нужно заменить суммой  $\hat{S}_{Mn} \cdot \sum c_i \hat{S}_i^*$ , где  $\hat{S}_i^*$  и  $c_i$  – эффективный спин и обменное взаимодействие для  $i$ -ой дырки.

На Рис. 17 голубые линии над спектрами представляют результат симуляции спектра ОДМР со спиновыми гамильтонианами (4)–(6). В расчете учитывался большой фактор Больцмана, приводящий к предпочтительному заселению нижних энергетических подуровней. Для моделирования использовалась лоренцева форма линии шириной 150 мТл для того, чтобы учесть разброс величины параметра обменного взаимодействия. Результаты расчета удовлетворительно описывают угловые зависимости ОДМР обменно-связанных комплексов. Поведение более узкой линии в спектрах ОДМР совпадает с тем, что наблюдается в квантовых ямах без 2DHG, спектры которых приведены для сравнения под спектрами КЯ с 2DHG.

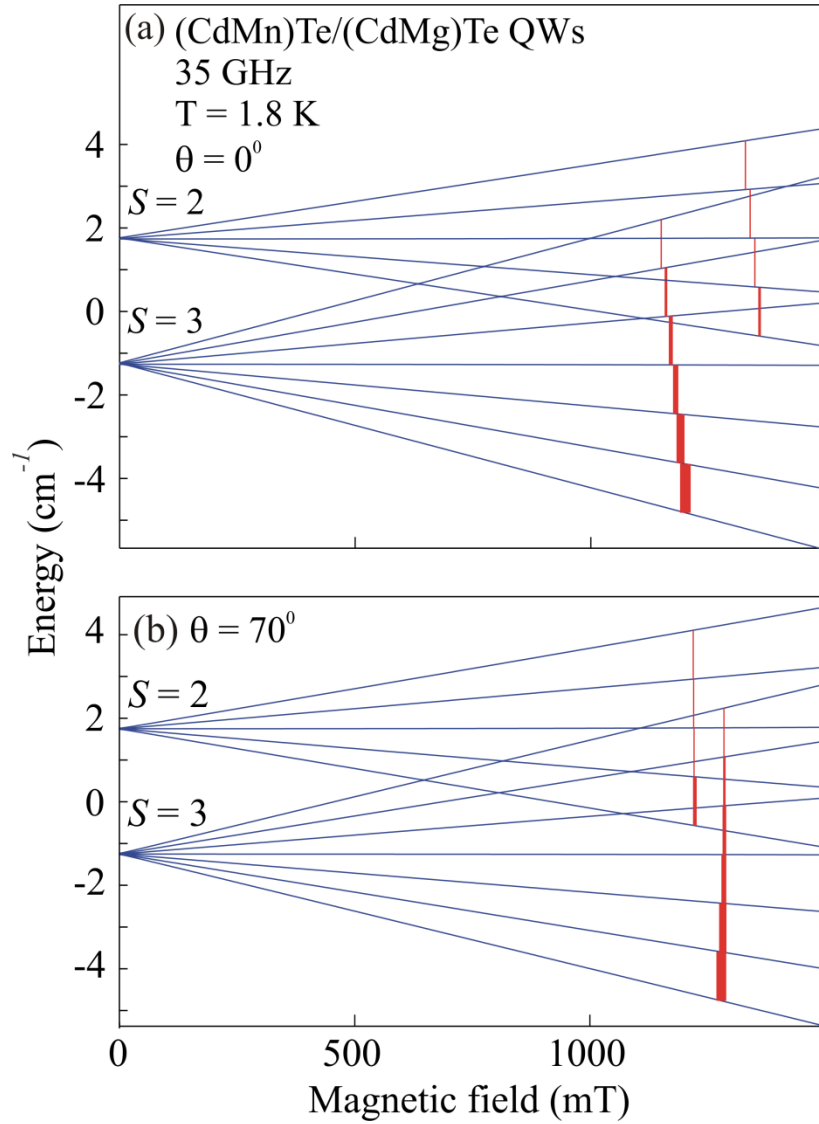


Рис. 16 Энергетические уровни обменно-связанного комплекса «Mn-дырка», рассчитанные для двух ориентаций  $\theta = 0^\circ$  (a) и  $\theta = 90^\circ$  (b). Вертикальные линии соответствуют ЭПР-переходам на частоте 35 ГГц. Толщина линий качественно показывает интенсивность сигналов ОДМР с учетом бoльцмановского распределения населенностей уровней

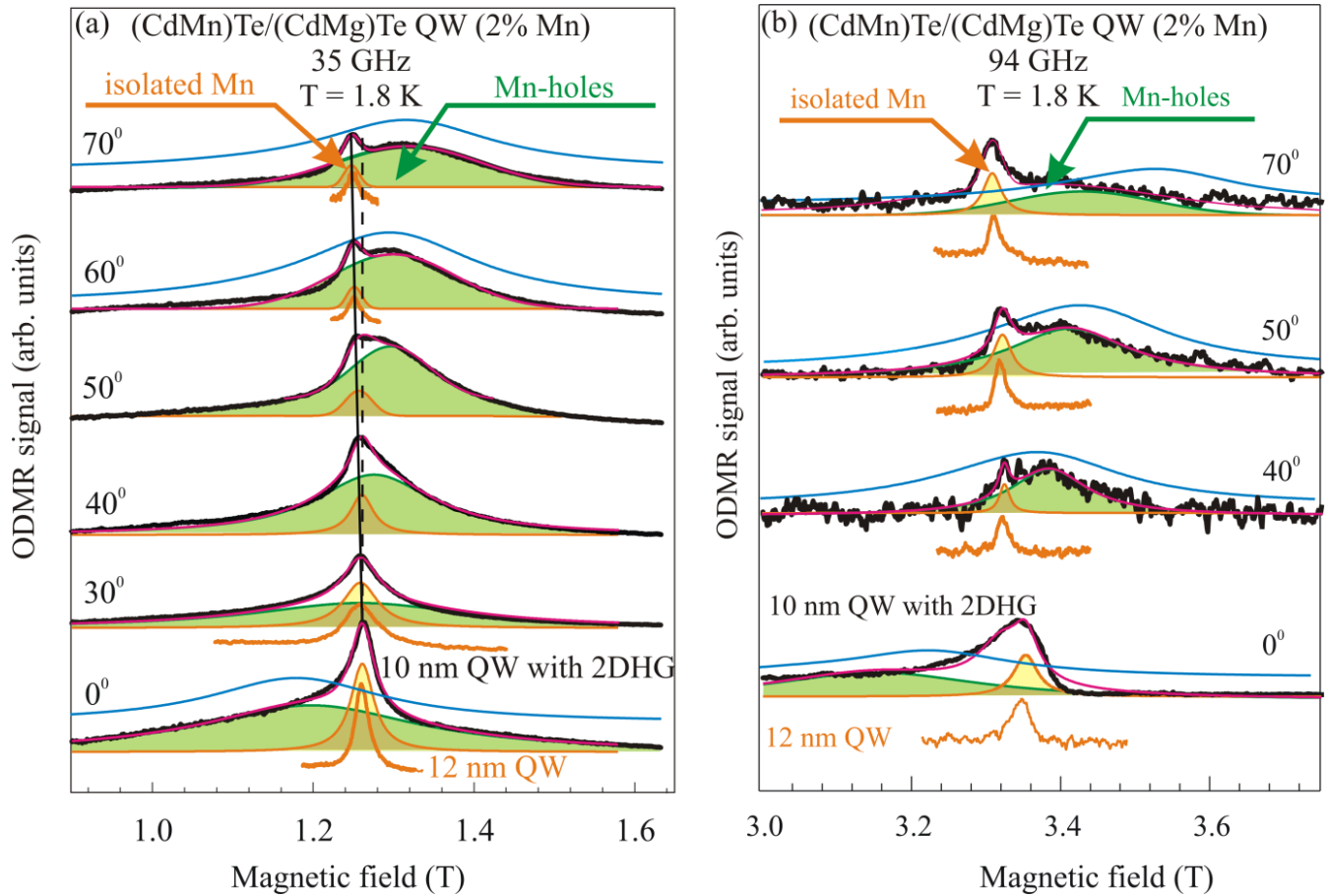


Рис. 17 Спектры ОДМР системы (CdMn)Te/(CdMg)Te с квантовой ямой шириной 10 нм, содержащей двумерный дырочный газ, зарегистрированные при частотах 35 ГГц (а) и 94 ГГц (б) при различных ориентациях магнитного поля относительно оси роста [001]. Голубые линии над экспериментальными спектрами показывают симулированные спектры. Оранжевые линии под ними – ОДМР в аналогичной квантовой яме без избыточной концентрации дырок

Таким образом, в квантовых ямах  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$  было обнаружено два анизотропных сигнала ОДМР с различными угловыми зависимостями. Было определено, что эти сигналы принадлежат изолированным ионам марганца и обменно-связанным комплексам, состоящим из ионов марганца и локализованных дырок. Расчеты на основе спинового гамильтониана для этих систем, как было показано, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

## **Глава 4. Исследование наноструктур (CdMn)Te/(CdMg)Te с несколькими квантовыми ямами различной ширины**

### **4.1 ОДМР в структуре с тремя квантовыми ямами (CdMn)Te различной ширины**

В данном параграфе приведено исследование наноструктур с тремя квантовыми ямами (CdMn)Te шириной 4, 6 и 10 нм, разделенных барьерами (CdMg)Te шириной 30 нм, методом ОДМР на частотах 35 ГГц и 94 ГГц.

Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась полупроводниковым лазером с длиной волны 650 нм ( $1 \text{ Вт/см}^2$ ). Спектры ОДМР на частотах 35 и 94 ГГц регистрировались при температуре 1.8–2 К по интенсивности фотолюминесценции на фиксированной длине волны. Для измерений ОДМР с частотой 94 ГГц использовалась квазиоптическая микроволновая схема, которая описана в параграфе 2.3. ОДМР регистрировался и по интенсивности ФЛ с использованием СВЧ в непрерывном режиме, и по изменению интенсивности ФЛ, которое появляется при включении/выключении СВЧ поля.

На Рис. 18 представлены спектры ФЛ системы квантовых ям (CdMn)Te/(CdMg)Te, зарегистрированные с высоким спектральным разрешением при различных магнитных полях и температуре  $T=1.5 \text{ К}$ . Магнитное поле было направлено вдоль оси роста кристалла [001]. Для каждой из квантовых ям спектр ФЛ состоит из двух линий излучения (экситонов и заряженных экситонов, или трионов), которые сдвигаются в сторону больших длин волн с увеличением магнитного поля. Для регистрации сигналов ОДМР мы использовали меньшее спектральное разрешение монохроматора. Соответствующие спектры ФЛ, зарегистрированные при магнитных полях 3 Тл и 4 Тл, показаны пунктирными линиями на Рис. 18.

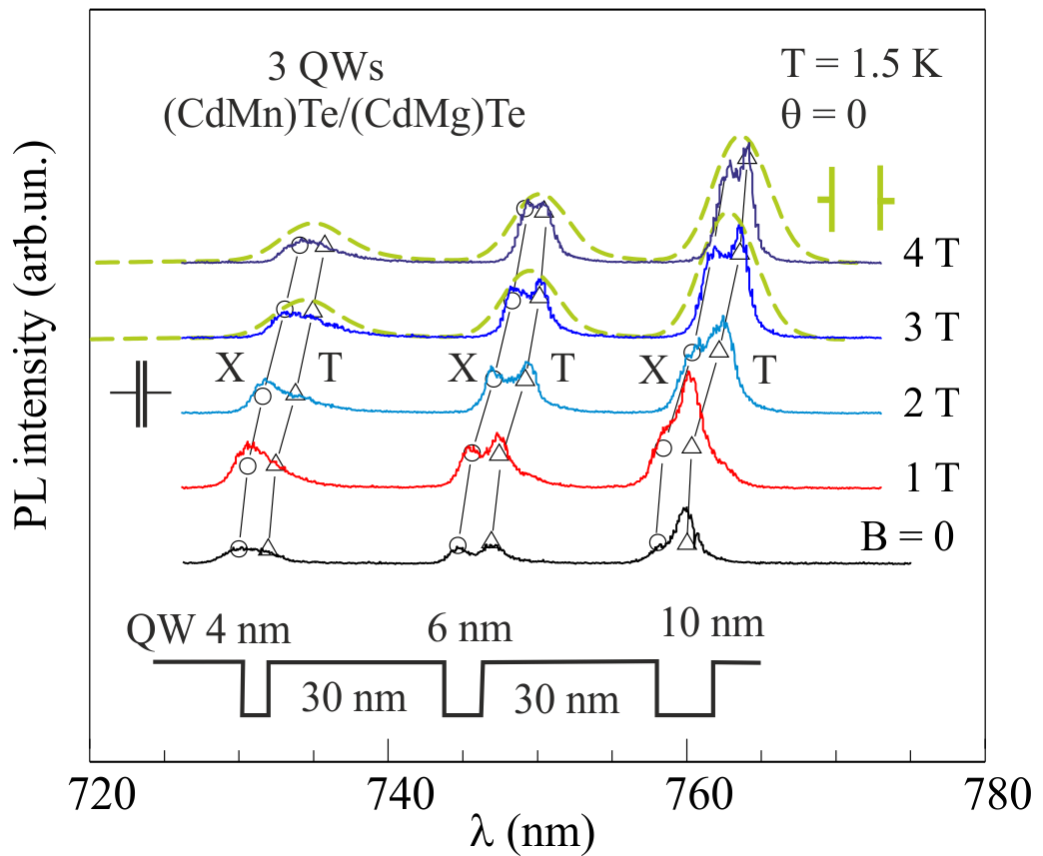


Рис. 18 Спектры люминесценции структуры  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$  с тремя квантовыми ямами различной ширины (4 нм, 6 нм и 10 нм), измеренные при различных внешних магнитных полях с высоким спектральным разрешением (сплошные) и со спектральным разрешением, используемым для регистрации ОДМР (пунктирные линии)

На Рис. 19 представлены спектры ОДМР 94 ГГц трех КЯ, зарегистрированные по интенсивности ФЛ при длинах волн, указанных стрелками, и постоянном уровне СВЧ поля. Угол между осью роста кристалла [001] и магнитным полем составлял  $55^{\circ}$ . При отсутствии СВЧ поля зависимость интенсивности ФЛ от магнитного поля была близка к линейной, и сдвиги линий ФЛ, вызванные увеличивающимся магнитным полем и резонансными микроволнами, находились в пределах этих линейных зависимостей. Таким образом, регистрируемая интенсивность ФЛ была пропорциональна сдвигу линий излучения. Спектры ОДМР анизотропны. Угловая зависимость спектров ОДМР на частоте 35 ГГц в самой узкой яме (4 нм) показана на Рис.20. Она близка к угловой зависимости обменно-связанных комплексов, образованных ионами марганца и локализованными дырками в квантовых ямах, содержащих 2DNG, которые обсуждались в предыдущей главе. Образование таких комплексов указывает на создание в квантовой яме шириной 4 нм избыточной концентрации дырок.

Спектры ОДМР наноструктур  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$  с несколькими квантовыми ямами различной ширины существенно различаются. Они состоят из двух анизотропных линий. Эти спектры, зарегистрированные на частотах 94 и 35 ГГц, показаны на Рис. 21 (a) и (b), соответственно для ориентации образца  $\theta = 55^{\circ}$ , при которой две линии ОДМР лучше всего разрешены.

Спектры ОДМР на частотах 94 ГГц и 35 ГГц схожи, но они сильно различаются для квантовых ям с шириной 4, 6 и 10 нм. Полученные спектры представляют собой суперпозицию двух линий. Эти линии принадлежат двум различным спиновым системам, то есть узкая линия относится к изолированным ионам Mn [27, 36], а широкая может быть приписана обменно-связанным комплексам, состоящим из локализованной дырки и ионов Mn, описанном в предыдущей главе.



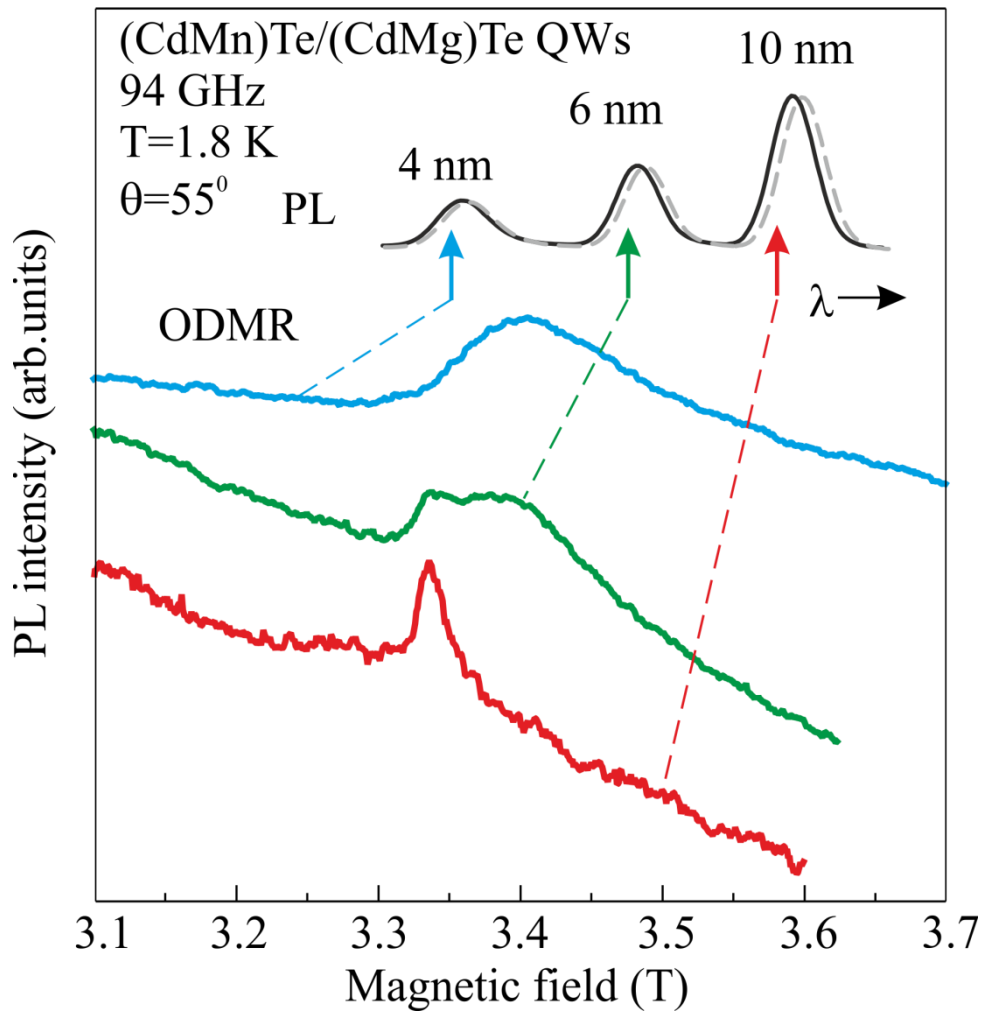


Рис. 19 Спектры ОДМР, зарегистрированные по интенсивности люминесценции трех квантовых ям при постоянном уровне микроволновой мощности на длинах волн, отмеченных стрелками на спектре люминесценции (вставка). Сплошные и пунктирные линии на спектре люминесценции соответствуют магнитным полям 3.1 Тл и 3.6 Тл, соответственно

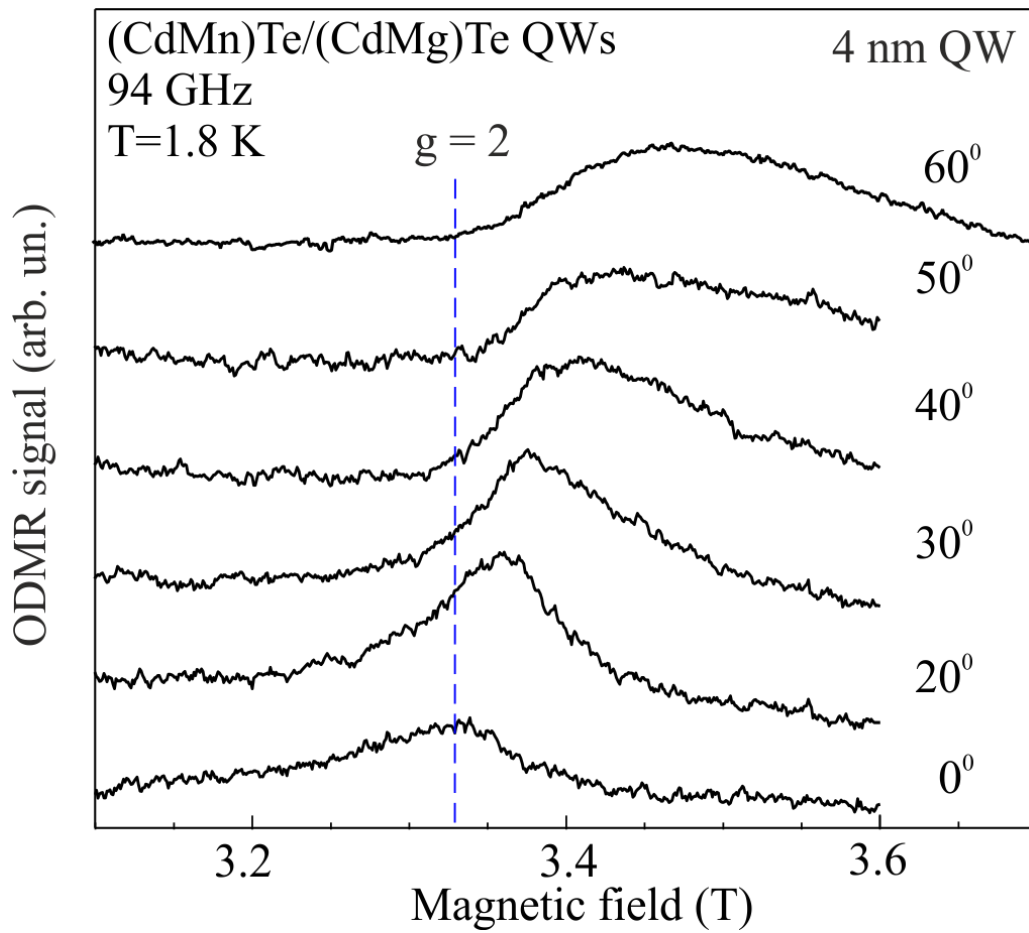


Рис. 20 Спектры ОДМР на частоте 94 ГГц, зарегистрированные при различных ориентациях в самой узкой квантовой яме (4 нм) структуры (CdMn)Te/(CdMg)Te из трех квантовых ям

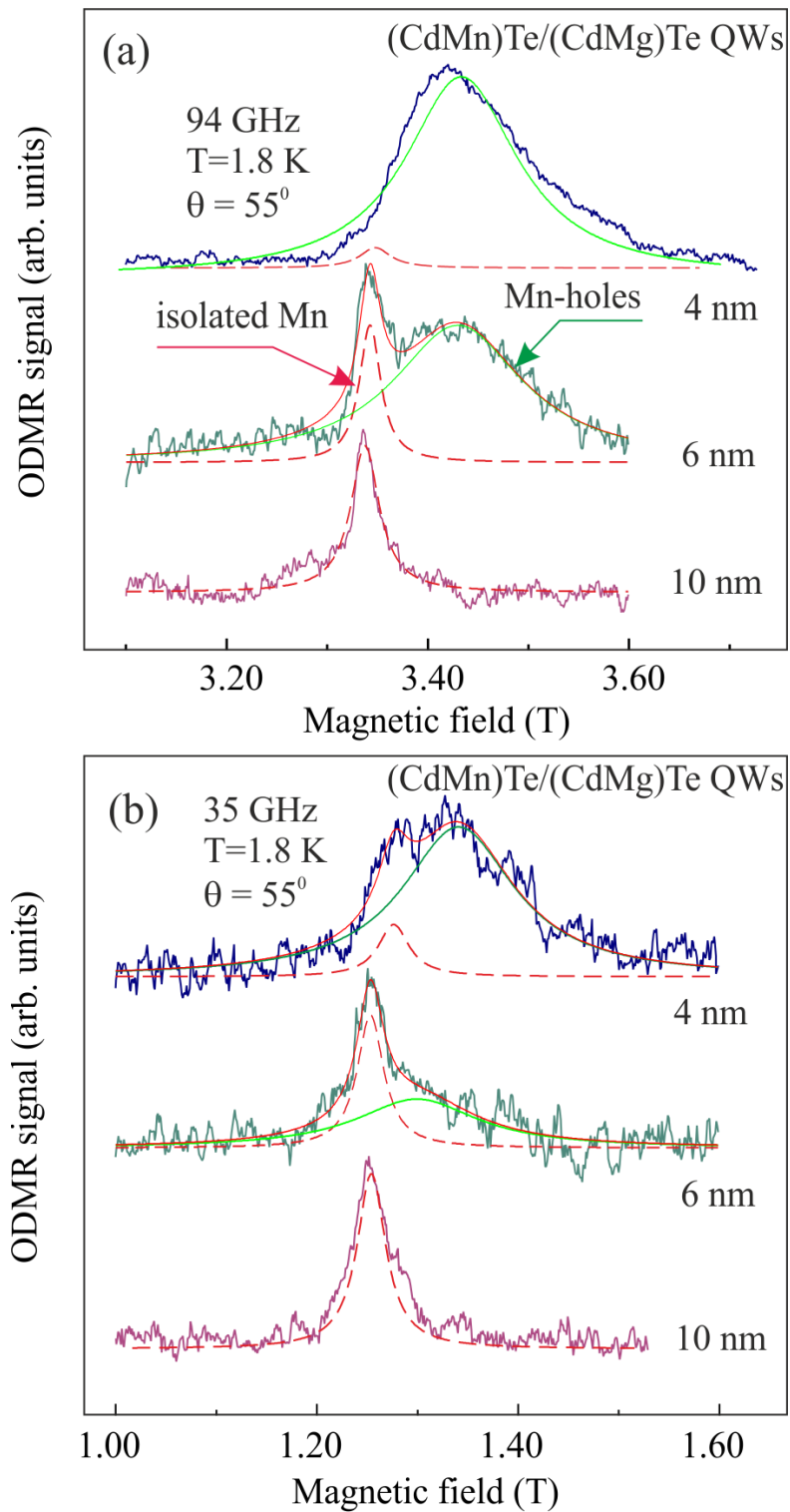


Рис. 21 Спектры ОДМР на частоте 94 ГГц (а) и 35 ГГц (б), зарегистрированные при  $\theta = 55^\circ$  по люминесценции каждой из трех квантовых ям структуры (CdMn)Te/(CdMg)Te. Спектры приведены с вычитенной фоновой линией. Показан результат разложения экспериментальных спектров на две линии лоренцевой формы

Из Рис. 21 хорошо видно, что узкая линия ОДМР изолированных ионов Mn наблюдается в самой широкой КЯ (шириной 10 нм) и в КЯ шириной 6 нм, в то время как широкая линия ОДМР комплексов «Mn-дырка» преобладает в спектре самой узкой КЯ (шириной 4 нм), наблюдается в КЯ шириной 6 нм и практически отсутствует в КЯ шириной 10 нм. При увеличении угла  $\theta$  между магнитным полем и осью роста структуры [001] узкая линия ОДМР слабо сдвигается в сторону более низких магнитных полей, в то время как широкая линия сдвигается от более низких ( $g > 2$ ) к более высоким полям ( $g < 2$ ) с увеличением угла  $\theta$ .

Как известно  $g$ -фактор изолированного иона  $Mn^{2+}$  является изотропным и близок значению  $g = 2$  и поэтому он не может привести к анизотропии сигнала ОДМР. Анизотропия может возникнуть в спектрах ОДМР благодаря расщеплению в нулевом магнитном поле энергетических уровней из-за расщепления тонкой структуры, вызванной деформацией [69], или из-за обменных взаимодействий ионов марганца с локализованными дырками, как это описано в предыдущей главе.

Образование обменно-связанных комплексов, состоящих из локализованной дырки и ионов Mn, означает, что в самой узкой и средней КЯ создается избыточная концентрация дырок. Поверхностные состояния не влияют на концентрацию дырок в наших образцах из-за толстого поверхностного слоя [37]. По-видимому, избыточная концентрация дырок возникает в результате направленного туннелирования электронов от более узкой к более широкой КЯ. Несмотря на очень низкую вероятность туннелирования электронов, обусловленную большой шириной барьера (30 нм), происходит накопление дырок в более узких квантовых ямах.

Хотя спектры ОДМР прямо не говорят о концентрации дырок, ее можно примерно оценить из сравнения спектров ОДМР в исследуемой структуре и в аналогичной квантовой яме (CdMn)Te/(CdMg)Te с двумерным дырочным газом, которая была изучена в работе [40], и составляла порядка  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Это наибольшая концентрация в самой узкой яме.

Таким образом, анализ спектров ОДМР множественных квантовых ям  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$  различной ширины, разделенных большими барьерами  $(\text{CdMg})\text{Te}$ , показал, что за магнитооптические эффекты в этих структурах отвечают различные центры, связанные с ионами марганца. В самой узкой и средних КЯ были обнаружены обменно-связанные комплексы, состоящие из ионов марганца и дырок, а также было доказано существование распределения таких комплексов, которые отличаются количеством ионов марганца, взаимодействующих с дыркой. Были оценены параметры спинового гамильтониана, а также был выполнен теоретический расчёт спектров ОДМР. Образование таких комплексов означает создание избыточной концентрации дырок в самой узкой КЯ структуры и говорит о направленном туннелировании фотоиндуцированных электронов от более узких к более широким КЯ.

Направленный перенос электронов от более узких к более широким ямам (электронный каскад) проиллюстрирован Рис. 22, на котором показана схема структуры из трех квантовых ям и каскад «Шахматная горка».

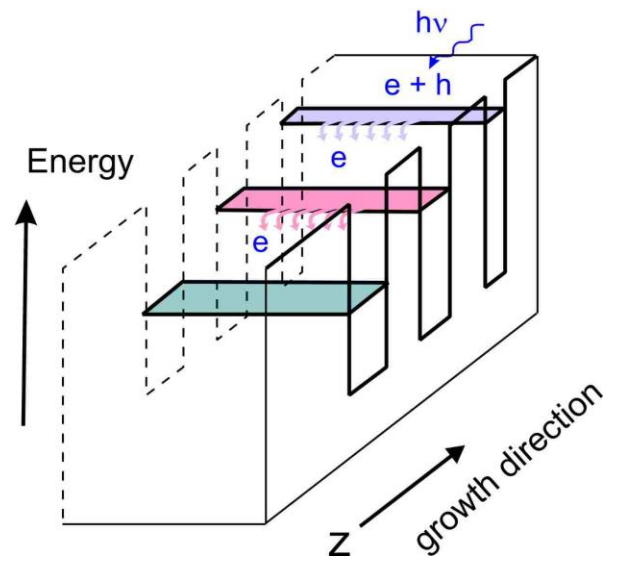


Рис. 22 Каскады в Петергофе и в системе квантовых ям

## 4.2 Анализ формы сигналов ОДМР обменно-связанных комплексов «Mn-дырка»

Линии ОДМР обменно-связанных комплексов имеют ассиметричную форму, которая изменяется в зависимости от величины СВЧ поля. С увеличением СВЧ мощности линия ОДМР становится более симметричной, и её центр смещается к полям, соответствующим  $g=2$ , как показано на Рис. 23(b), где представлены спектры ОДМР, зарегистрированные с максимальной СВЧ мощностью (100 мВт на выходе генератора) и при её уменьшении на 10 Дб и 20 Дб.

Форму спектров ОДМР можно объяснить, если предположить, что существует распределение обменно-связанных комплексов, в которых дырка связана с несколькими ионами Mn. В этом случае для описания спектров ОДМР спин-гамильтониан (6) должен быть заменен на

$$\hat{H} = H_{Mn} + H_h + \hat{S}_h^* \cdot \sum c_i \hat{S}_{Mni}, \quad (7)$$

где последний член описывает обменные взаимодействия локализованной дырки с несколькими ионами марганца.

Известно, что время спин-решеточной релаксации в обменно-связанных системах уменьшается с увеличением числа частиц [15]. Для наблюдения сигналов ОДМР необходимо, чтобы СВЧ поле могло изменять разность населённостей между различными спиновыми уровнями, то есть скорость СВЧ-переходов должна быть больше скорости спин-решеточной релаксации. При низкой мощности СВЧ поля могут быть зарегистрированы только центры с достаточно большим временем спин-решеточной релаксации. Спектр ОДМР представляет собой суперпозицию сигналов различных комплексов, величина вкладов которых в сигнал ОДМР изменяется в зависимости от микроволновой мощности. При увеличении микроволновой мощности появляются сигналы ОДМР от комплексов с меньшим временем релаксации, то есть комплексов, содержащих несколько ионов марганца.

Расчеты для обменно-связанных комплексов, в которых дырка взаимодействует с 1, 2, 3 и 4 ионами марганца, были выполнены с использованием программы EasySpin [68], учитывающей больцмановское распределение населенностей между спиновыми подуровнями (Рис. 23.а). Результаты расчета приведены на Рис. 23(а) и (b). В расчетах использовались следующие параметры:  $g = 2$  для Mn,  $g_{\parallel} = 2,4$  и  $g_{\perp} = 1,1$  для дырки, константы обменного взаимодействия  $c_i = -1 \text{ см}^{-1}$ .

Для учёта распределения обменных взаимодействий была использована лоренцева форма линии шириной 160 мТл. Внизу Рис. 23 (b) приведены результаты расчетов для обменно-связанных комплексов, состоящих из локализованной дырки и  $n$  ионов Mn ( $n = 1, 2, 3$  и  $4$ ). С увеличением числа ионов Mn в этих комплексах линия ОДМР смещается к  $g = 2$ . Для расчетных спектров ОДМР, зарегистрированных при большей СВЧ-мощности, учитывался возрастающий вклад комплексов с вклад комплексов с большим числом ионов марганца.

Симулированные спектры ОДМР, представленные на Рис. 23 (а) и (b), хорошо согласуются с экспериментальными спектрами, что подтверждает справедливость предложенной модели.



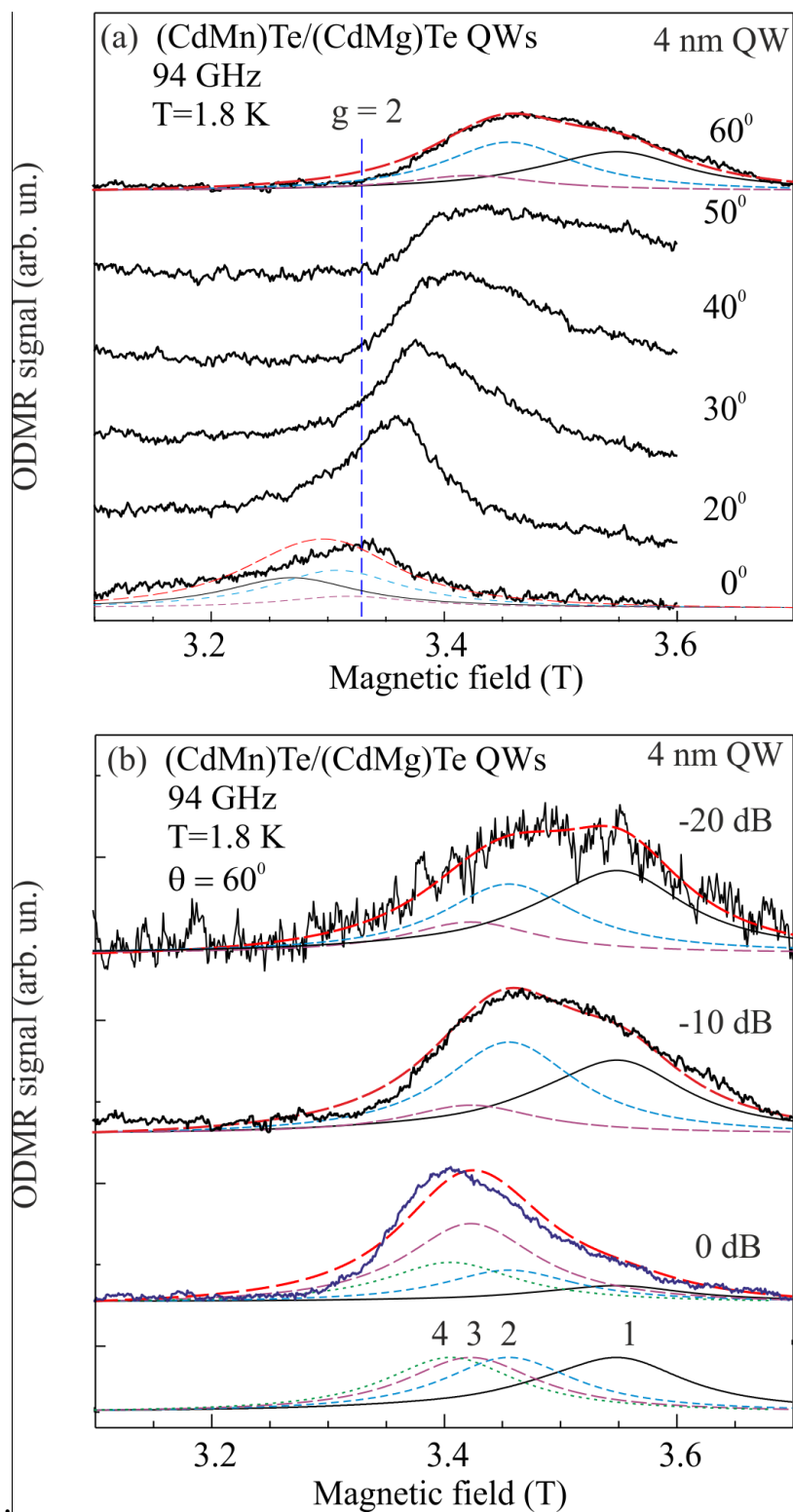


Рис. 23 Спектры ОДМР 94 ГГц, зарегистрированные по люминесценции квантовой ямы 4 нм в структуре (CdMn)Te/(CdMg)Te из трех квантовых ям при различных ориентациях (а) и при разном уровне микроволновой мощности (б), а также результаты симуляции формы спектров в модели распределения обменно-связанных комплексов, в которых дырка взаимодействует с 1, 2, 3 и 4 ионами Mn

## Глава 5. Исследование спин-зависимых процессов в кристаллах ZnO методом ОДМР

### 5.1 ОДМР в кристаллах ZnO с примесью железа

В данной главе представлено исследование монокристаллов оксида цинка, легированных железом, методом ОДМР. Фотолюминесценция (ФЛ) кристаллов ZnO возбуждалась светом дуговой дейтериевой лампы с соответствующими светофильтрами или полупроводниковым лазером 405 нм. Она регистрировалась с помощью монохроматора и ФЭУ. Для предварительной характеристики образцов измерялись их спектры ЭПР и ОДМР по фотолюминесценции. Спектры ЭПР монокристаллов ZnO образец (II), зарегистрированные на высокочастотном (94 ГГц) спектрометре ЭПР при температуре  $T = 6$  К, подтверждают наличие примесных ионов  $Fe^{3+}$ , а также неконтролируемых примесей  $Mn^{2+}$  и  $Co^{2+}$  в меньших концентрациях (Рис. 6). Такие измерения показали наличие в образцах примесных ионов Mn, Fe, Co, а также Li, что является типичным для выращенных гидротермальным методом кристаллов [11].

Спектры ОДМР регистрировались частотах 35 и 94 ГГц при  $T = 1.8$  К по изменению интенсивности ФЛ или с использованием модуляции микроволновой мощности и синхронного детектора, или без использования модуляции.

На Рис.24 представлены спектры фотолюминесценции монокристаллов ZnO, записанные при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм. Спектр люминесценции, показанный в нижней части рисунка, был записан с высоким спектральным разрешением. Верхний спектр был записан с пониженным спектральным разрешением, которое использовалось в экспериментах по ОДМР. Из рисунка видно, что кроме широкой полосы рекомбинационной люминесценции с максимумом при 615 нм, наблюдается хорошо структурированный спектр люминесценции в области 680-800 нм. В работе [72] на основе данных по спектрам излу-

чения и возбуждения люминесценции, а также магнитооптической спектроскопии, этот структурированный спектр однозначно приписывается переходу  ${}^4T_1(G) - {}^6A_1(S)$  изолированных ионов  $Fe^{3+}$ , замещающих  $Zn^{2+}$  в решетке ZnO. ЭПР аксиальных центров железа был изучен в работе [59].

Спектры ЭПР монокристаллов ZnO, зарегистрированные на высокочастотном (94 ГГц) спектрометре ЭПР при температуре  $T = 6$  К, подтверждают наличие примесных ионов  $Fe^{3+}$ , а также неконтролируемых примесей  $Mn^{2+}$  и  $Co^{2+}$  в меньших концентрациях (Рис. 6).

На Рис. 25 представлены спектры ОДМР, зарегистрированные по интенсивности ФЛ на длинах волн 615 нм и 720 нм при включенном СВЧ-поле 94 ГГц, в которых наблюдались спектры ОДМР мелких доноров (SD) с  $g$ -фактором  $g = 1.96$  [11, 63] и глубоких акцепторов лития  $Li_{Zn}$  [73].

Регистрация сигналов ОДМР рекомбинирующих центров по интенсивности рекомбинационной люминесценции является типичной для спин-зависимой излучательной рекомбинации. Однако в наших экспериментах сигнал ОДМР мелких доноров и глубоких акцепторов регистрировался не только внутри полосы донорно-акцепторной рекомбинации, но и в пределах внутрицентральной люминесценции  $Fe^{3+}$ , что указывает на связь процесса рекомбинации и излучения примесных ионов. Наряду с сигналами ОДМР мелких доноров и акцепторов лития в спектрах ОДМР были обнаружены новые анизотропные линии, которые, как будет показано ниже, принадлежат аксиальным центрам  $Fe^{3+}$  в основном состоянии. Такая линия присутствует в спектре, показанном на Рис. 25. Спектры ОДМР, зарегистрированные по люминесценции железа при различных ориентациях магнитного поля в образцах ZnO (I) и (II) показаны на Рис. 26 и Рис. 27.

Положения сильно анизотропных сигналов ОДМР для различных  $\theta$  (точки), а также их расчетные угловые зависимости приведены на Рис. 28. Расчеты были выполнены с помощью программного пакета EasySpin [68]

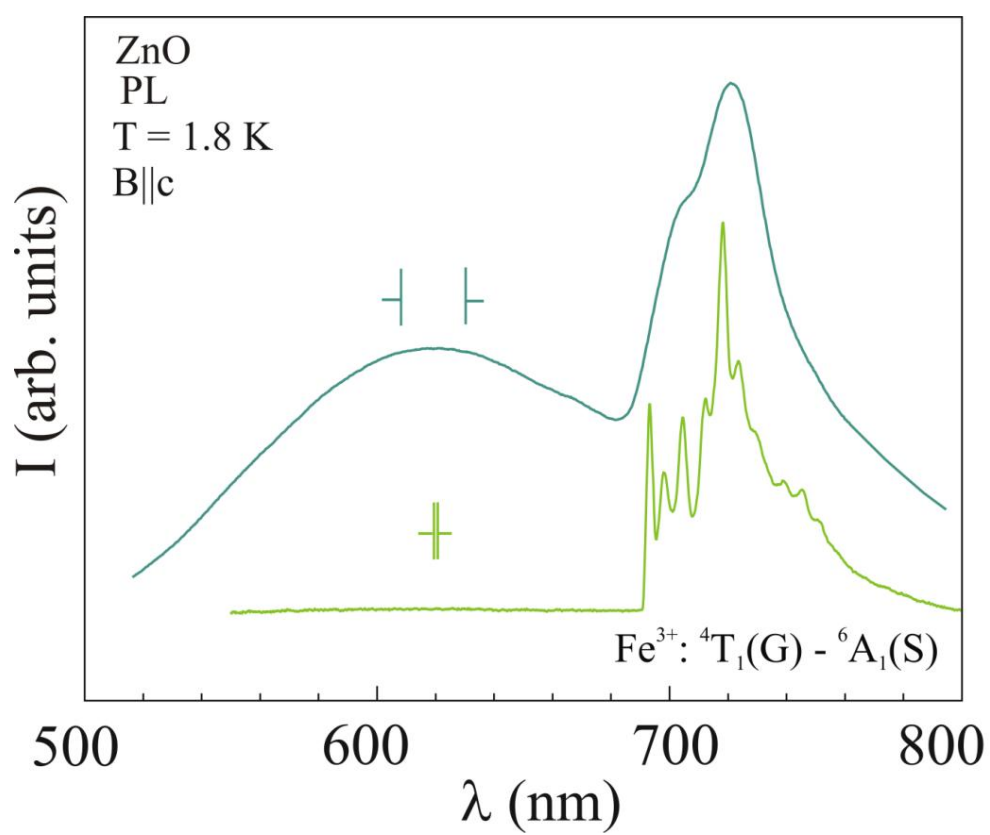


Рис. 24 Спектры фотолуминесценции монокристаллов ZnO, записанные при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм

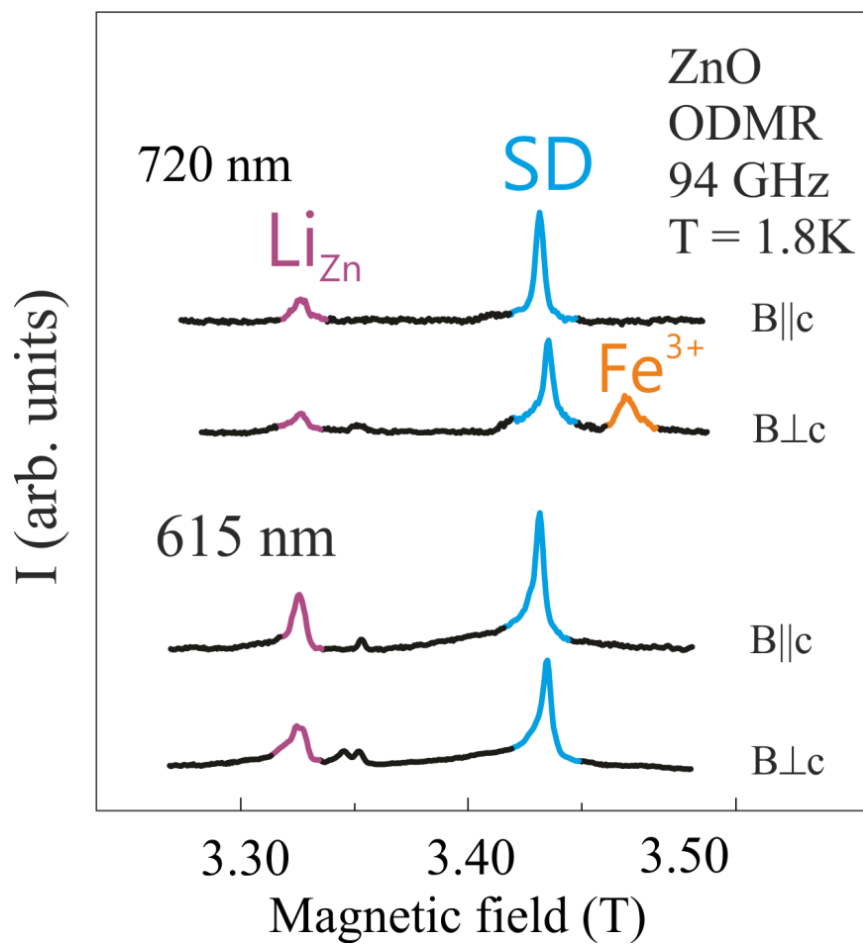


Рис. 25 Спектры ОДМР на частоте 94 ГГц, зарегистрированные при постоянном уровне микроволновой мощности в кристалле ZnO (образец I) по интенсивности люминесценции в пределах широкой рекомбинационной полосы (615 нм) и излучения ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  (720 нм)

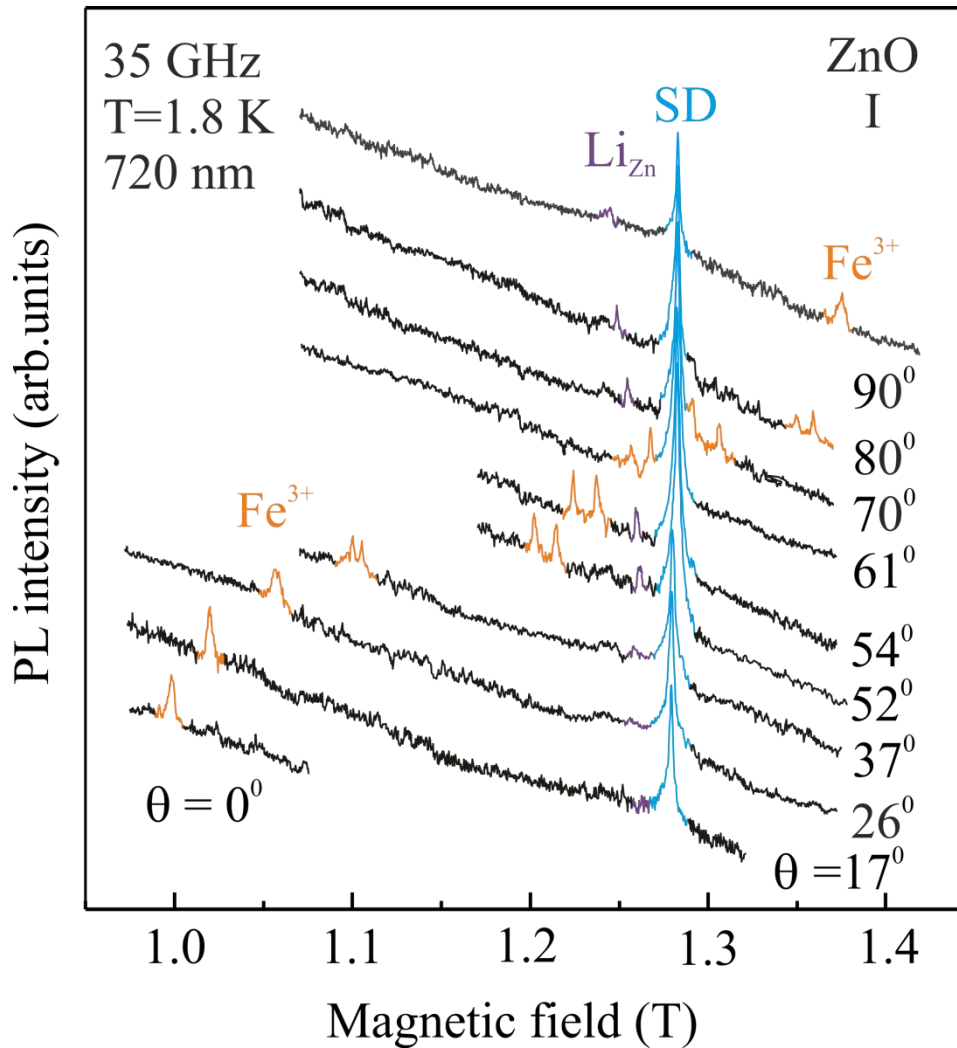


Рис. 26 Спектры ОДМР, зарегистрированные по интенсивности люминесценции  $\text{Fe}^{3+}$  при постоянном уровне микроволновой мощности и различных ориентациях в кристалле ZnO (образец I). В правой части рисунка показаны углы между направлением магнитного поля и осью  $c$  кристалла. В этих спектрах ОДМР кроме линии от мелких доноров (SD) и акцепторов  $\text{Li}_{\text{Zn}}$ , были обнаружены сильно анизотропные линии ОДМР, которые мы приписываем изолированным ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в ZnO

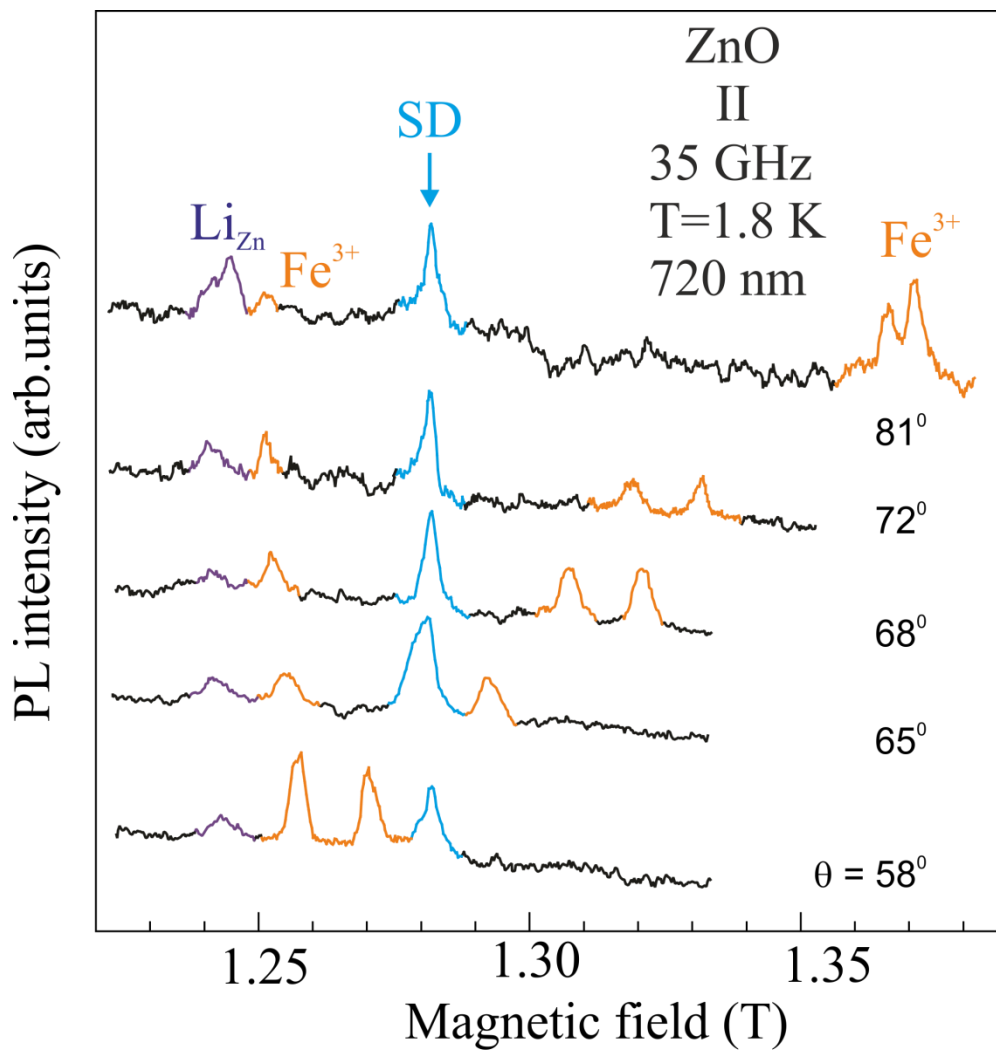


Рис. 27 Спектры ОДМР, зарегистрированные по интенсивности люминесценции  $\text{Fe}^{3+}$  при постоянном уровне микроволновой мощности и различных ориентациях в кристалле ZnO (образец II) при тех же условиях, что на Рис. 26

Для описания угловой зависимости спектров ОДМР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции  $\text{Zn}^{2+}$  мы использовали спиновый гамильтониан аксиальной симметрии:

$$\hat{H} = g\mu_B \vec{B} \cdot \hat{S} + D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \frac{a}{6} \left[ \hat{S}_\xi^4 + \hat{S}_\eta^4 + \hat{S}_\zeta^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] + \frac{A}{180} \left[ 35\hat{S}_z^4 - 30S(S+1)\hat{S}_z^2 + 25\hat{S}_z^2 - 6S(S+1) + 35S^2(S+1)^2 \right] \quad (8)$$

где  $g$  – электронный  $g$ -фактор,  $\mu_B$  – магнетон Бора где  $S=5/2$ ,  $D$ -величина расщепления в нулевом поле  $a$  и  $A$  параметры аксиального поля. При расчетах угловой зависимости использовались параметры  $g = 2.0060$ ,  $D = -593.7 \times 10^{-4} \text{см}^{-1}$ ,  $F = 4 \times 10^{-4} \text{см}^{-1}$ ,  $a = 39 \times 10^{-4} \text{см}^{-1}$ ,  $|A| = 9.02 \times 10^{-4} \text{см}^{-1}$ , определенные для аксиальных центров железа в работе [59]. Параметры спектров ОДМР соответствуют параметрам, полученным в этой работе.

Расчетные угловые зависимости характерны для парамагнитных центров аксиальной симметрии со спином  $S = 5/2$ . Небольшое раздвоение линий тонкой структуры обусловлено наличием двух магнитно-неэквивалентных положений в кристаллической решетке  $\text{ZnO}$  для иона  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции  $\text{Zn}$  со слабо отличающимися взаимодействиями с кристаллическим полем в определенных ориентациях. Хорошее соответствие экспериментальных данных и результатов расчета доказывает, что мы действительно регистрируем ЭПР изолированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в основном состоянии по интенсивности внутрицентральной люминесценции железа. На Рис. 29 (а) показаны спектральные зависимости сигналов ОДМР мелких доноров и глубоких акцепторов лития, измеренные по спектрам ОДМР, которые регистрировались по интенсивности люминесценции при постоянной СВЧ-мощности. В этом случае спектральная зависимость сигналов ОДМР совпадает со спектром люминесценции, зарегистрированным с тем же спектральным разрешением. Зависимость амплитуды сигнала ОДМР мелких доноров от длины волны регистрации, измеренная с повышенным спектральным разрешением в области люминесценции ионов железа, представлена на Рис. 29(b).



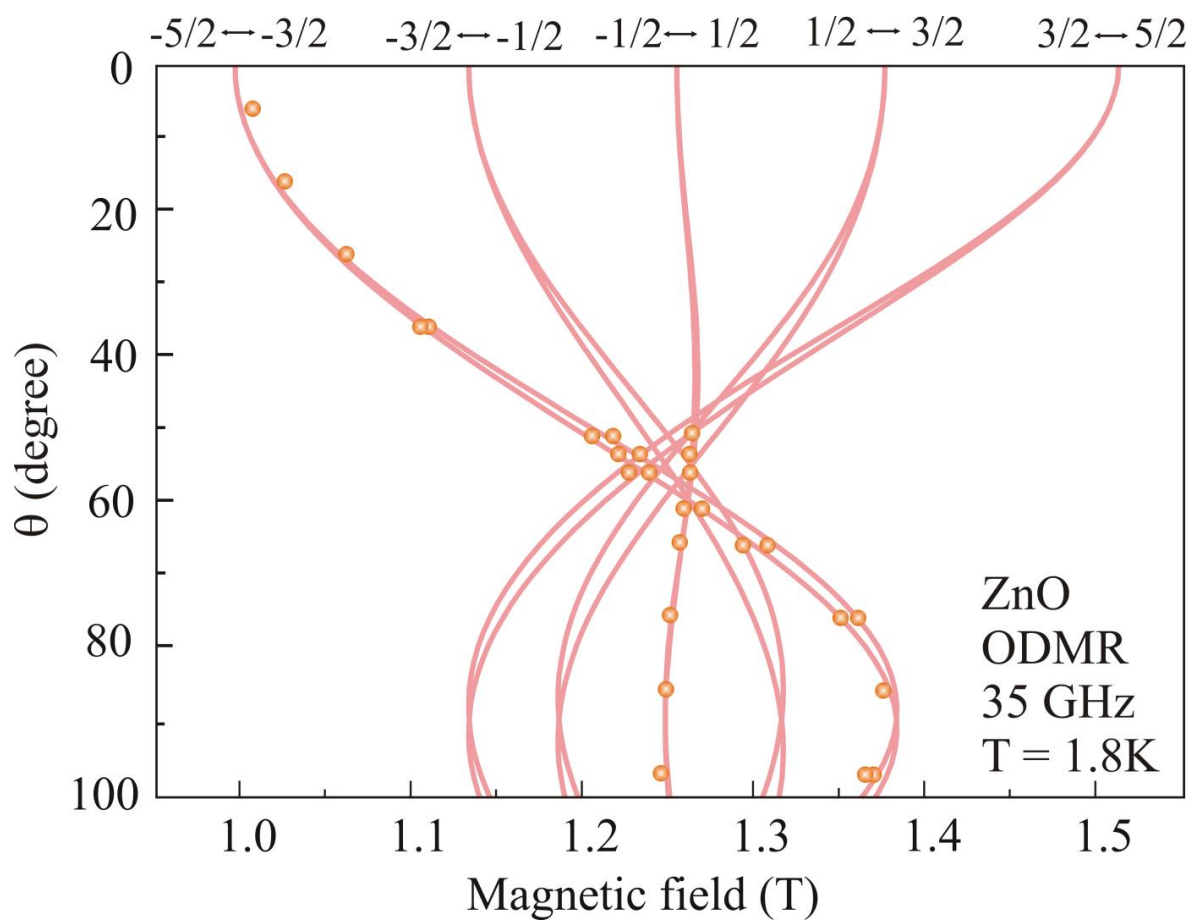


Рис. 28 Расчетная угловая зависимость для аксиальных центров  $\text{Fe}^{3+}$  в кристалле ZnO (сплошные кривые) и положения сигналов ОДМР (точки)

Видно, что амплитуда сигнала ОДМР в точности повторяет спектр фотолюминесценции ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , соответствующий переходам  ${}^4\text{T}_1(\text{G}) - {}^6\text{A}_1(\text{S})$ .

Спектральная зависимость сигналов ОДМР и мелких доноров, и акцепторов, полученная с использованием модуляции микроволновой мощности на частоте 230 Гц и синхронного детектора (Рис. 30(a)), отличается от широкой полосы донорно-акцепторной люминесценции: сигналы ОДМР доноров и акцепторов не наблюдаются при такой регистрации в области перекрытия широкой полосы и спектра излучения. Это свидетельствует о том, что энергия донорно-акцепторной рекомбинации передается ионам и в области перекрытия рекомбинационной полосы и излучения  $\text{Fe}^{3+}$ , все излучений происходит из возбужденного состояния  $\text{Fe}^{3+}$ , большое радиационное время жизни которого (20 мс) не позволяет наблюдать влияние на люминесценцию быстро осциллирующего микроволнового поля.

Также следует отметить, что из спектральной зависимости сигнала ОДМР (Рис. 30(b)) следует, что ОДМР  $\text{Fe}^{3+}$  наблюдается только в области излучения  $\text{Fe}^{3+}$  и не регистрируется в области широкой полосы рекомбинационной люминесценции.

Считается, что основным механизмом возбуждения люминесценции  $\text{Fe}^{3+}$  является захват свободных дырок центрами  $\text{Fe}^{2+}$  [72, 74, 75]:  $\text{Fe}^{3+}({}^6\text{A}_1) + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + h \rightarrow \text{Fe}^{3+*}({}^4\text{T}_1)$ .

Наблюдение ОДМР рекомбинирующих мелких доноров и глубоких акцепторов по интенсивности люминесценции  $\text{Fe}^{3+}$  в наших экспериментах свидетельствует о том, что люминесценция железа возбуждается за счет передачи энергии спин-зависимой донорно-акцепторной рекомбинации примесным ионам железа.

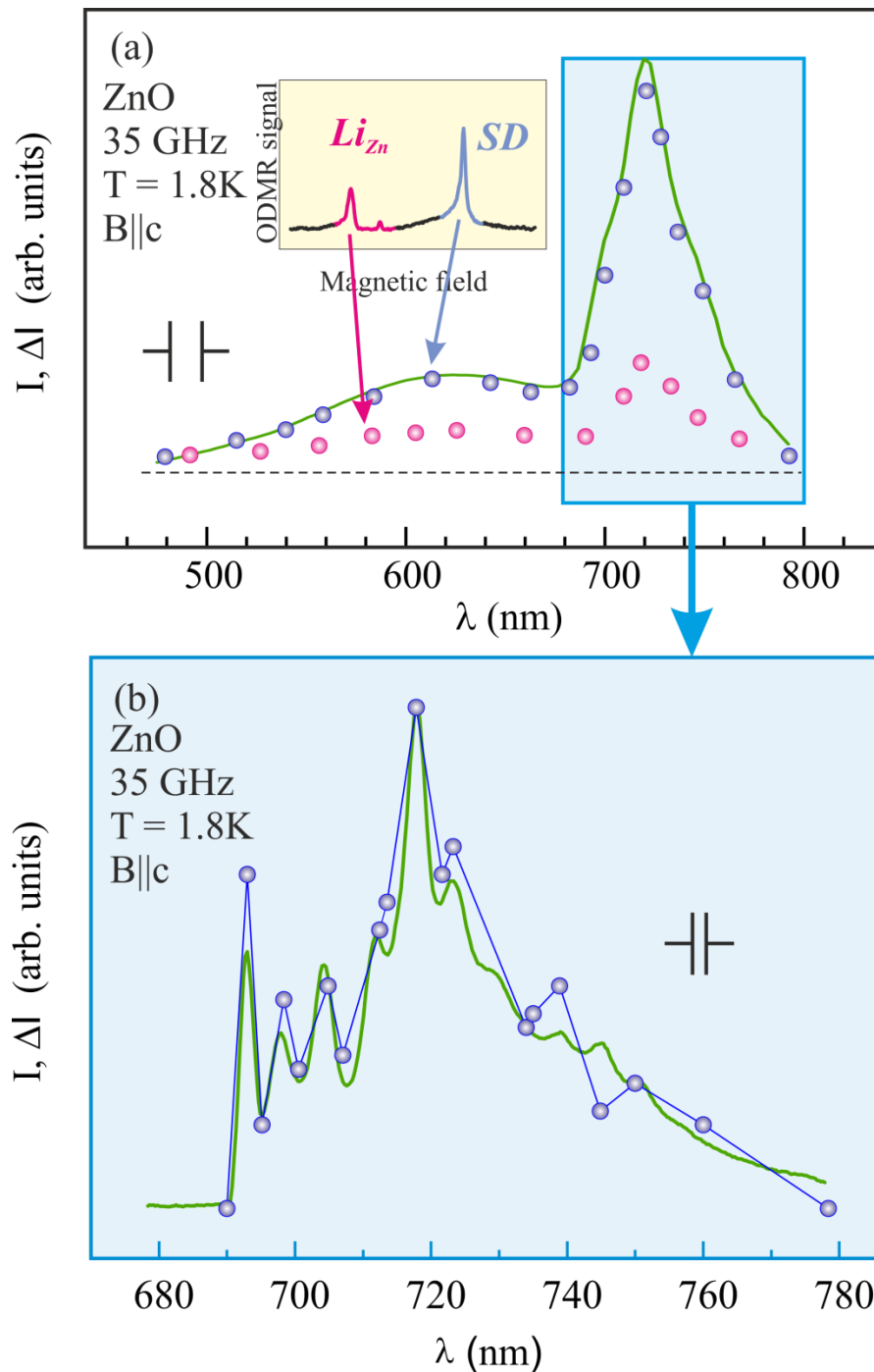


Рис. 29 Спектральные зависимости ОДМР мелких доноров и акцепторов лития (точки), полученные из спектров ОДМР, зарегистрированные в кристалле ZnO (образец I) при постоянном уровне микроволновой мощности в широком диапазоне длин волн (а) и спектральная зависимость ОДМР мелких доноров в области излучения ионов железа, измеренная с улучшенным спектральным разрешением (б). Зеленой линией для сравнения показан спектр фотолюминесценции, зарегистрированный с тем же спектральным разрешением

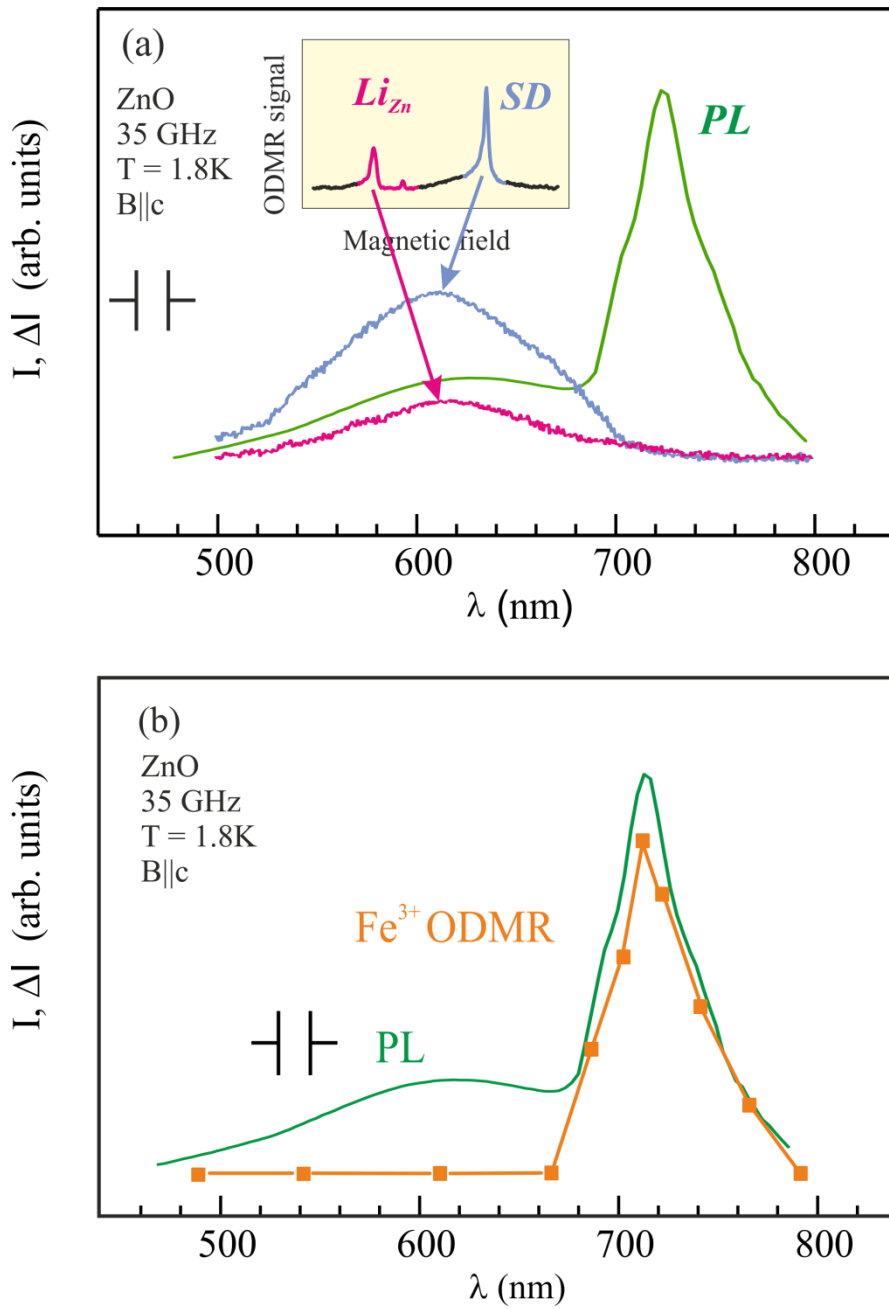


Рис. 30 Спектральные зависимости ОДМР мелких доноров и акцепторов лития, полученные из спектров ОДМР, зарегистрированные в кристалле ZnO (образец I) с модуляцией микроволновой мощности на частоте 230 Гц (а) и спектральная зависимость ОДМР ионов железа (б). Зеленой линией для сравнения показан спектр фотолюминесценции, зарегистрированный с тем же спектральным разрешением

## 5.2 ОДМР по послесвечению кристаллов и нанокристаллов ZnO

В исследованных кристаллах ZnO было обнаружено длительное послесвечение при гелиевой температуре, наблюдаемое после прекращения межзонного облучения УФ светом. В образцах это послесвечение могло быть зарегистрировано в течение времени более часа, а в образцах (II) время затухания послесвечения было значительно короче. На Рис. 31 показаны спектры туннельного послесвечения, зарегистрированные в монокристаллах ZnO с различной концентрацией железа (I и II) при температуре 1.8 К через 20 минут после облучения УФ светом дейтериевой лампы, то есть в области межзонного поглощения ZnO (ширина зоны в объемном кристалле ZnO составляет  $\sim 3.5$  эВ). В спектрах присутствует широкая полоса в оранжевой области диапазона, подобная той, о которой сообщалось в работе [76]. Для сравнения на том же рисунке показаны также спектры фотолюминесценции. В образцах (II) с большей концентрацией железа в спектре послесвечения доминирует люминесценция железа, тогда как в образцах (I) эта люминесценция значительно слабее.

Регистрация внутрицентрового излучения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  по послесвечению, т.е. в отсутствие оптического возбуждения, когда единственным источником энергии является рекомбинация созданных предварительным облучением центров, свидетельствует о переносе энергии рекомбинации примесным ионам железа.

Туннельное послесвечение в ZnO является спин-зависимым процессом, и в сильных магнитных полях при низких температурах наблюдается магнитное тушение послесвечения. Характер тушения соответствует рекомбинации двух центров с электронными  $g$ -факторами  $\sim 2.0$  и спинами  $S = 1/2$  в соответствии с выражением:

$$I = I_0(1 - P_e P_h), \quad (9)$$

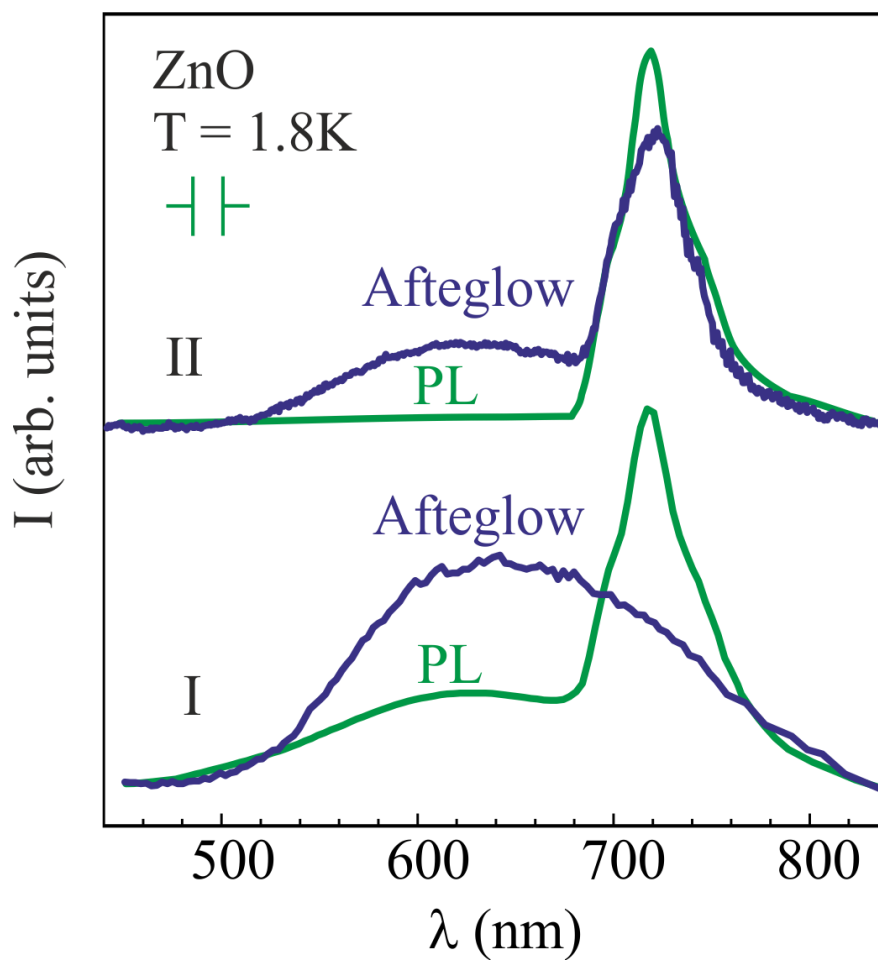


Рис. 31 Спектры послесвечения, зарегистрированные при температуре 1.8 К через 20 минут после прекращения межзонного облучения УФ светом, в кристаллах ZnO (образцы I и II) с меньшей и большей концентрацией примесного железа

где  $I_0$  – интенсивность туннельного послесвечения в нулевом магнитном поле,  $P_e$  и  $P_h$  – электронные спиновые поляризации электронных и дырочных центров в магнитном поле. Вероятность туннельной рекомбинации электронно-дырочных пар, а, следовательно, и интенсивность рекомбинационного послесвечения  $I$ , является быстро уменьшающейся функцией расстояния между центрами, участвующими в донорно-акцепторной рекомбинации, и для больших интервалов времени, прошедших после прекращения возбуждения в объемных материалах выполняется зависимость  $I_0(t) \sim \frac{c}{t}$  [53].

Возможность использования туннельного послесвечения [77] предварительно облученных кристаллов для оптической регистрации ЭПР была впервые продемонстрирована в работе [78], в которой в облученных рентгеновским излучением кристаллах KCl с примесью серебра был зарегистрирован ЭПР рекомбинирующих радиационных электронных и дырочных центров. Поскольку рекомбинация запрещена для центров с параллельно ориентированными спинами, туннельное рекомбинационное послесвечение является спин-зависимым процессом. Ориентация спинов рекомбинирующих центров в магнитном поле при низкой температуре, вызванная больцмановским распределением населенностей магнитных подуровней, приводит к увеличению числа центров со спином, ориентированным в направлении поля и, соответственно, к уменьшению интенсивности рекомбинационного излучения. Переориентация спинов при электронном парамагнитном резонансе вызывает резонансное возрастание интенсивности послесвечения. Метод регистрации магнитного резонанса по послесвечению использовался для идентификации рекомбинирующих центров и исследования процессов передачи энергии в целом ряде ионных кристаллов с примесями [79, 80].

В образцах ZnO (I) наблюдалось магнитное тушение послесвечения, и по его интенсивности были зарегистрированы мощные сигналы ОДМР, принадлежащие мелким донорам с типичным  $g$ -фактором 1.96 [81] и глубоким акцепторам лития [73] (Рис. 32). Тушение послесвечения в магнитном поле и регистрация по

его интенсивности ОДМР рекомбинирующих доноров и акцепторов являются проявлением их спин-зависимой рекомбинации. В акцепторах лития, детально исследованных методом ЭПР, дырка локализована, главным образом, на  $p$  орбите одного из ионов  $O^{2-}$ , расположенного в ближайшем окружении Li, который замещает Zn в решетке ZnO [73].

Зависимость туннельного послесвечения от ориентации спинов электронных и дырочных центров позволяет непосредственно измерять времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  по спаду сигнала магнитного резонанса со временем, прошедшим после выключения микроволновой мощности. Рис. 32. При температуре 1.8 К время  $T_1$  для аксиальных центров  $Li_{Zn}$  составляет 35 секунд, а для неаксиальных центров  $Li_{Zn}$  оно не превышает 3 секунд, то есть наблюдается существенное различие спин-решеточной релаксации аксиальных и неаксиальных центров.

Для мелких доноров время  $T_1$  менее 1 секунды. В магнитном поле около 3.2 Т, соответствующем ЭПР на частоте 94 ГГц, при той же температуре время  $T_1$  для аксиальных акцепторов лития уменьшается на порядок.

При межзонном возбуждении кристаллов ZnO с примесью лития электроны из зоны проводимости захватываются на мелких донорах, а дырки – на акцепторах лития. Причем в процессе облучения дырки могут быть захвачены с примерно одинаковой вероятностью на каждый из четырех ионов кислорода, находящихся в ближайшем окружении иона лития, замещающего  $Zn^{2+}$  в гексагональной вюрцитной решетке ZnO. Однако вследствие полярности структуры аксиальные центры, в которых ионы лития и кислорода расположены вдоль оси  $c$ , более стабильны, чем неаксиальные центры. Они имеют более глубокий уровень, который расположен примерно на 15 meV ниже по энергии, чем уровень неаксиальных акцепторов. В результате дырка, захваченная на неаксиальных центрах, может релаксировать на энергетически более выгодные аксиальные центры.



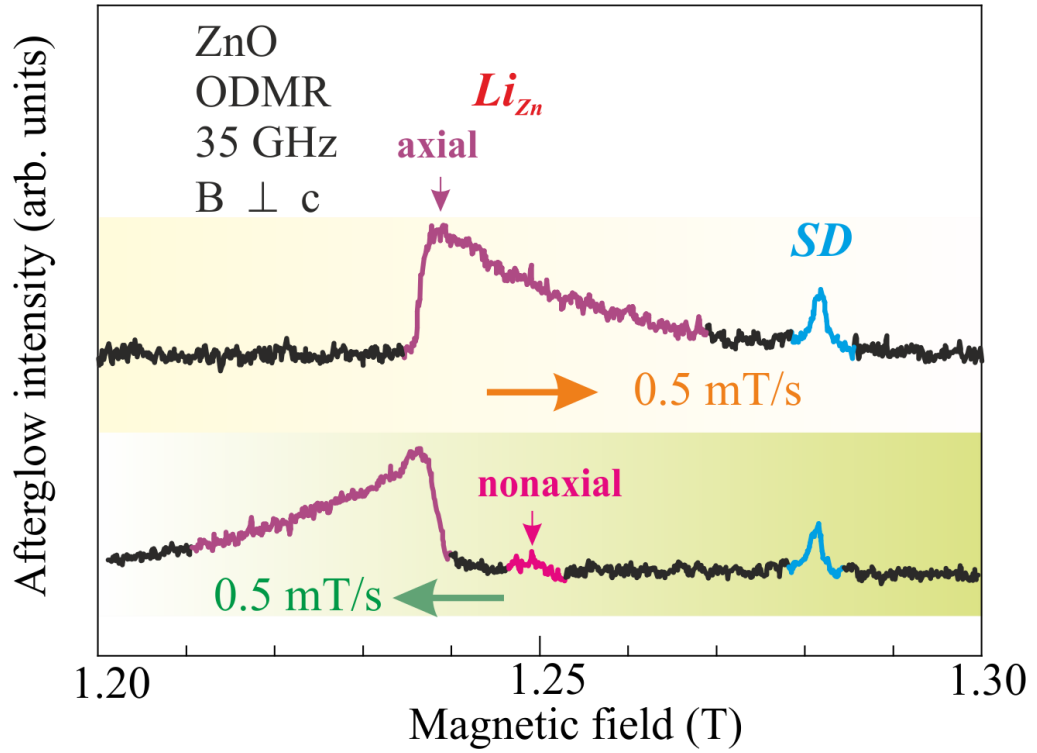


Рис. 32 Спектры ОДМР на частоте 35 GHz, зарегистрированные при T=1.8 К через 10 минут после выключения УФ возбуждения при разных направлениях сканировании магнитного поля со скоростью 0.5 мТл/с

Эти процессы наблюдались при изучении ЭПР и линейной поляризации люминесценции после прекращения УФ облучения, и было показано, что при температуре 40 К для установления равновесия требуется примерно 10 минут [76]. Измерения ОДМР по послесвечению кристаллов ZnO позволили непосредственно наблюдать динамику участвующих в рекомбинации аксиальных и неаксиальных центров лития (см. Рис. 33). Эксперименты проводились при низкой температуре 1.8 – 2 К, время исчезновения сигналов ОДМР участвующих в рекомбинации неаксиальных акцепторов лития составляло примерно 15 минут. Можно предположить, что наряду с релаксацией  $Li_{Zn}$  центров в более выгодное энергетическое состояние, соответствующее аксиальным центрам, имеет место различие в скорости рекомбинации аксиальных и неаксиальных центров с мелкими донорами.

Нанокристаллы ZnO в комбинации с сопряженными полимерами являются перспективным материалом фотовольтаики [13, 82], Образование композитов при смешивании нанокристаллов ZnO и сопряженных полимеров привлекательно для создания гибридных органических-неорганических солнечных элементов, так как эффективная люминесценция ZnO в таких системах сильно подавляется из-за реакций с переносом заряда. Предполагается, что такие смешанные системы позволят создать эффективные устройства фотовольтаики с улучшенными стабильностью и проводимостью благодаря присутствию неорганической составляющей. . Регистрация магнитного резонанса в системе коллоидных нанокристаллов ZnO, диспергированных в полимерах, обычным методом ЭПР невозможна из-за недостаточной чувствительности метода.

Длительное послесвечение было обнаружено и исследовано методом ОДМР в коллоидных нанокристаллах ZnO с размером несколько нанометров, в которых методом ОДМР были идентифицированы участвующие в рекомбинации мелкие доноры и глубокие акцепторы разных типов [56, 83, 84].

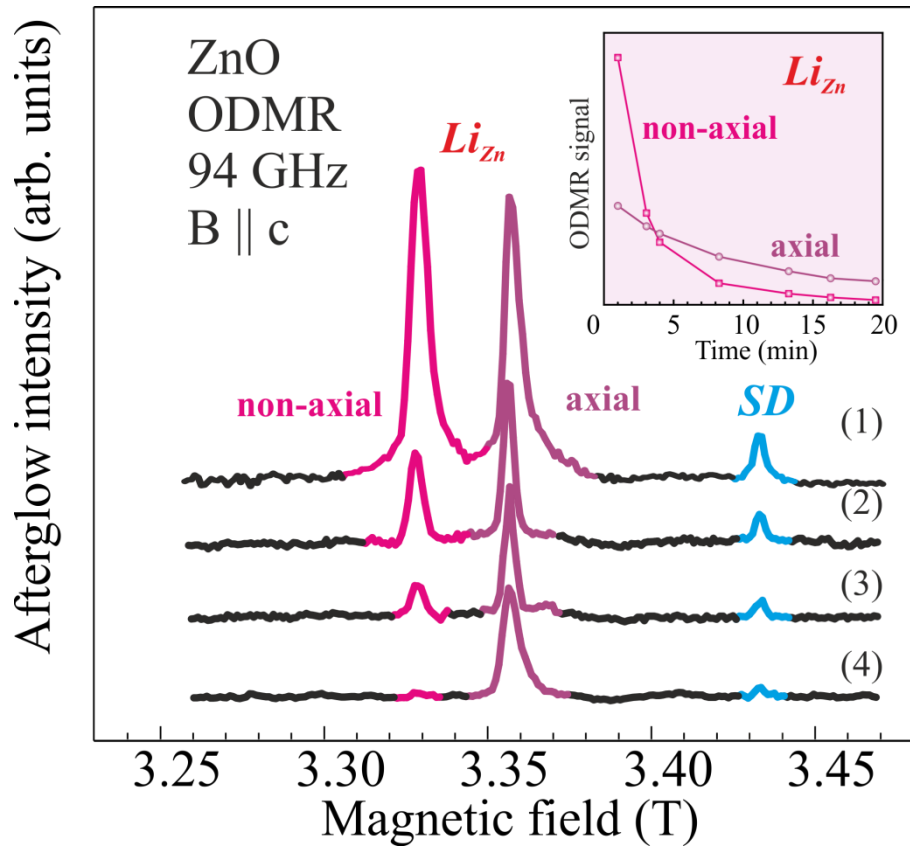


Рис. 33 Спектры ОДМР на частоте 94 GHz, зарегистрированные при температуре 1.8 К по послесвечению кристаллов ZnO типа I в ориентациях  $B \parallel c$  (а) и вблизи  $B \perp c$  (б) в различные интервалы времени после прекращения УФ облучения. Спектры на рисунке (а) записаны через 2 (1), 6 (2), 15 (3) и 27 (4) минут после выключения возбуждающего света

Облучение межзонным светом приводит к образованию донорных и акцепторных парамагнитных центров в нанокристаллах. Их последующая рекомбинация является спин-зависимым процессом, и это позволяет регистрировать магнитный резонанс по интенсивности послесвечения. Таким образом, в данном эксперименте реализуется возможность локального создания рекомбинирующих центров в различных точках образца. В результате проводится идентификация центров донорно-акцепторной рекомбинации в малой области, возбуждаемой светом.

В настоящей работе была проверена эффективность разработанной квази-оптической схемы спектрометра ОДМР для диагностики нанокристаллов ZnO. Спектр ОДМР, зарегистрированный в нанокристаллах ZnO:Al размером через 30 минут после прекращения облучения образца УФ-светом показан на Рис 34.

Анализ таких спектров позволяет определить природу акцепторов и оценить размер нанокристаллов.

Видно, что применение концентратора микроволнового поля, описанного в параграфе 2.3, существенно повышает чувствительность измерений, что особенно важно при диагностике систем для фотовольтаики, использующих нанокристаллы ZnO, диспергированные в жидкости. Из приведенного на

Рис. 34 Рис. 34 спектра ОДМР следует, что послесвечение нанокристаллов обусловлено рекомбинацией мелких доноров алюминия и акцепторов, представляющих собой вакансию цинка. Сдвиг линии ОДМР мелких доноров относительно линии доноров в объемных кристаллах обусловлен эффектами пространственного ограничения и может быть использован для оценки размеров нанокристаллов [56]. При исследовании подобных процессов в объемном кристалле ZnO или тонком кристаллическом слое появляется возможность изучения распределения центров донорно-акцепторной рекомбинации по поверхности образца, что особенно важно в связи с использованием пленок ZnO в солнечной энергетике.

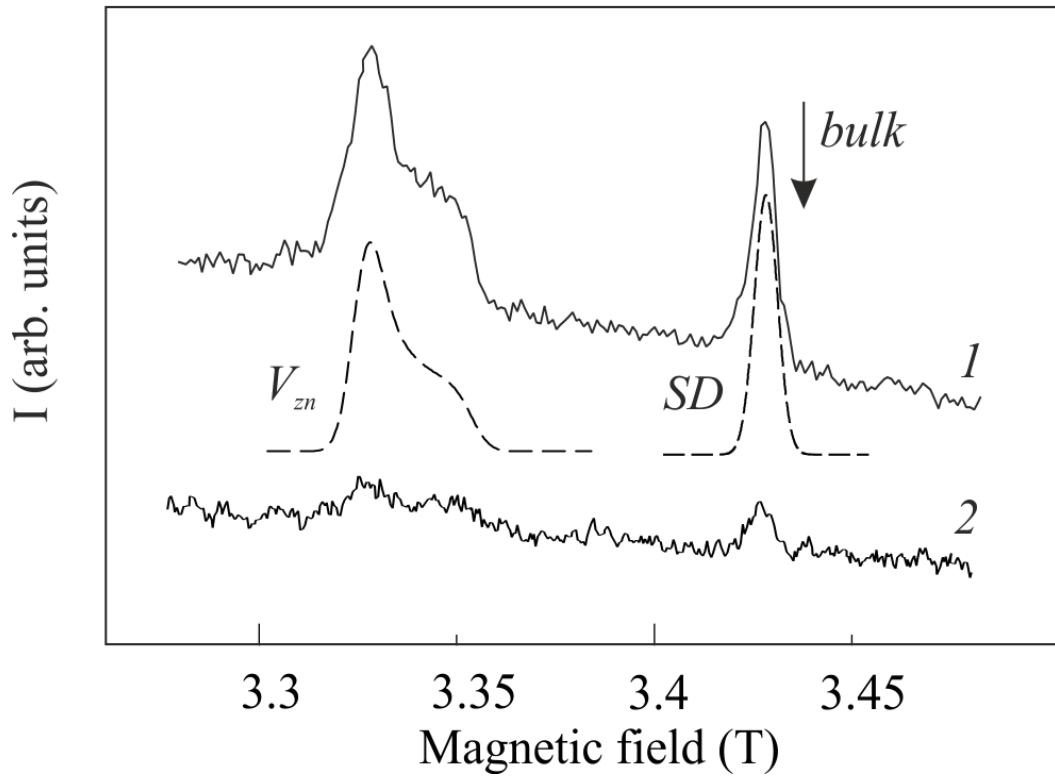


Рис. 34. Спектры ОДМР на частоте 94 ГГц, зарегистрированные при температуре 1.8К по послесвечению коллоидных нанокристаллов ZnO:Al диаметром 5 нм через 30 минут после прекращения УФ-облучения. Спектры 1 зарегистрированы с использованием «концентратора» микроволнового поля, спектры 2 — без его использования. Пунктирными линиями на (a) показаны сигналы ОДМР акцепторов — вакансий цинка ( $V_{Zn}$ ) и мелких доноров ( $SD$ ), симулированные с использованием известных параметров этих центров. Стрелками отмечены поля, соответствующие ОДМР мелких доноров в объемных кристаллах ZnO

## Заключение

Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационного исследования, заключаются в следующем:

1. Разработана схема безрезонаторного спектрометра ОДМР 94 ГГц с квазиоптическим микроволновым трактом, которая обеспечивает повышение чувствительности и значительно расширяет круг исследуемых объектов: снимает ограничения по размерам образцов, а также позволяет проводить диагностику низкоразмерных полупроводниковых структур с пространственным разрешением. Развита методика регистрации спектров ОДМР в магниторазбавленных полупроводниках.
2. В квантовых ямах  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$ , содержащих двумерный дырочный газ, методом ОДМР обнаружено два вида связанных с марганцем парамагнитных центров: 1) изолированные ионы марганца, анизотропия спектров ОДМР которых вызвана расщеплением тонкой структуры ионов  $\text{Mn}^{2+}$  вследствие пониженной размерности системы и 2) обменно-связанные комплексы, образованные ионами марганца и локализованными дырками. Определены параметры спиновых гамильтонианов, описывающих эти центры, и проведены расчеты, позволившие симулировать угловые зависимости спектров ОДМР.
3. В системах  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$  с множественными квантовыми ямами различной ширины обнаружено создание обменно-связанных комплексов, образованных ионами марганца и локализованными дырками, в более узких квантовых ямах. Показано, что в исследуемой системе происходит направленное туннелирование электронов к более широким ямам, в результате чего в узких ямах создается избыточная концентрация дырок.
4. Показано, что в квантовых ямах  $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$ , содержащих двумерный дырочный газ, имеется распределение обменно-связанных комплексов, включающих локализованную дырку и несколько ионов марганца.

5. В монокристаллических подложках ZnO с примесью железа впервые зарегистрирован спектр ОДМР ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . По фотолюминесценции ионов железа наблюдался ОДМР мелких доноров и акцепторов, что позволило установить механизм возбуждения люминесценции  $\text{Fe}^{3+}$  и показать, что эта люминесценция возбуждается вследствие передачи энергии донорно-акцепторной рекомбинации примесным ионам железа.
6. Методом высокочастотного ОДМР исследовано длительное послесвечение при гелиевых температурах монокристаллов ZnO и коллоидных нанокристаллов ZnO. Обнаруженное в спектрах послесвечения ZnO:Fe излучение ионов железа подтверждает предложенный механизм возбуждения люминесценции  $\text{Fe}^{3+}$ . Непосредственно наблюдалось различие в скорости рекомбинации мелких доноров с аксиальными и неаксиальными акцепторами.

## Список публикаций автора по теме диссертации

A1. D.O. Tolmachev, A.S. Gurin, N.G. Romanov, A.G. Badalyan, R.A. Babunts, P.G. Baranov, B.R. Namozov, Yu.G. Kusrayev. ODMR of Mn-related excitations in (Cd,Mn)Te quantum wells // Письма в ЖЭТФ, Vol. 96, No. 4, 2012. pp. 247-251.

A2. Р.А. Бабунц , А.Г. Бадалян , Н.Г. Романов , А.С. Гурин , Д.О. Толмачев, П.Г. Баранов. Безрезонаторная схема оптической регистрации высокочастотного магнитного и циклотронного резонансов в полупроводниках и наноструктурах // Письма в ЖТФ, Т. 38, № 19, 2012. С. 37-43.

A3. A.S. Gurin, N.G. Romanov, D.O. Tolmachev, P.G. Baranov, C. Morhain. ODMR study of ZnO single crystals containing iron impurity ions // Journal of Physics: Conference Series, Vol. 461, No. 012032, 2013. pp. 1-5.

A4. А.С. Гурин, Н.Г. Романов, Д.О. Толмачев, П.Г. Баранов. Проявления спин-зависимой рекомбинации в послесвечении кристаллов оксида цинка // ФТТ, Т. 57, № 2, 2015. С. 267-271.

A5. A. S.Gurin, D.O.Tolmachev, N.G.Romanov, B.R.Namozov, P.G.Baranov, Yu.G.Kusrayev,G.Karczewski. ODMR evidence of electronic cascade in multiple asymmetrical (CdMn)Te quantum wells // Письма в ЖЭТФ, 2015.

. D.O. Tolmachev, A.S. Gurin, N.G. Romanov, P.G. Baranov, B.R. Namozov, Yu.G. Kusrayev. ODMR of Mn-related excitations in (Cd,Mn)Te quantum wells // Spin waves St. Petersburg. 2011.

A7. А.С. Гурин, Д.О. Толмачев, Н.Г. Романов. Конференция для молодых ученых "Физика и астрономия" // Оптическое детектирование магнитного резонанса в квантовых ямах (Cd,Mn)Te с избыточной концентрацией дырок. Санкт-Петербург. 2011.



A8. D.O. Tolmachev, A.S. Gurin, N.G. Romanov, A.G. Badalyan, R.A. Babunts, P.G. Baranov, B.R. Namozov, Yu.G. Kusrayev. 8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium // ODMR of Mn-related excitations in CdMnTe quantum wells. Beijing. 2012.

A9. А.С. Гурин, Д.О. Толмачев, Н.Г. Романов. Конференция для молодых ученых "Физика и астрономия" // ОДМР исследования монокристаллов ZnO, содержащие примесные ионы железа. 2012.

A10. A.S. Gurin, N.G. Romanov, D.O. Tolmachev, P.G. Baranov, B.R. Namozov, Yu.G. Kusrayev, G. Karczewski, Proc 21stInt. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" // Effect of confinement on the ODMR anisotropy in (CdMn)Te/(CdMg)Te quantum wells, Saint Petersburg, 2013, p.p.

A11. А.С. Гурин, Д.О. Толмачев, Н.Г. Романов, П.Г. Баранов. XI Российская конференция «Физика полупроводников» // Оптически детектируемый магнитный резонанс в монокристаллах ZnO с примесью железа. С.-Петербург. 2013.

A12. А.С. Гурин, Д.О. Толмачев, Н.Г. Романов, П.Г. Баранов, Б.Р. Намозов, Ю.Г. Кусраев, G. Karczewski. XI Российская конференция «Физика полупроводников» // ОДМР в наноструктурах CdMnTe/CdMgTe с тремя квантовыми ямами различной ширины.. С.-Петербург. 2013.

A13. D.O. Tolmachev, A.S. Gurin, N.G. Romanov, B.R. Namozov, Yu.G. Kusrayev, P.G. Baranov. Joint Conference of 9th Asia-Pacific EPR/ESR Society Symposium 1st International EPR (ESR) Society Symposium 53rd SEST Annual Meeting // ODMR study of systems with (CdMn)Te/(CdMg)Te quantum wells. Nara. 2014. P. 179.

A14. Baranov P.G., Romanov N.G, Tolmachev D.O, Gurin A.S, Namozov B.R, Kusrayev Yu.G., Karczewski G., Orlinskii S.B., De Mello Donega C., Schmidt J. 17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials // Evidence of Exchange Interaction of Localized Carriers and Transition Metals in Diluted II-VI nanostructures: ODMR Study. Paris. 2015. P. 264.

## Список литературы

1. Furdyna J.K. Diluted magnetic semiconductors // J. Appl. Phys., Vol. 64, 1988. pp. R33-R64.
2. Кусраев Ю.Г. Спиновые явления в полупроводниках: физика и приложения // УФН, Т. 180, 2010. С. 725-738.
3. Ozgür Ü., Alivov Y.I., C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H.J. Morkoc.A. A comprehensive review of ZnO materials and devices // Appl. Phys., Vol. 98, No. 041301, 2005. pp. 1-103.
4. Alivov I., Liu C., Teke, A. M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys, Vol. 98, 2005. P. 41.
5. J. Tribollet, J. Behrends and K. Lips. Ultra long spin coherence time for Fe<sup>3+</sup> in ZnO: A new spin qubit // EPL, Vol. 84, No. 200009, 2008. pp. 1-5.
6. Abragam A., Bleaney B. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Oxford: Oxford University Press, 1970. 900 pp.
7. Абрагам А., Блени Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, Т. 1. Т. 2. Москва: Мир, 1973. 657 с.
8. Geschwind S. Electron paramagnetic resonance. Chap. 5. New York. 1972.
9. Cavenett B.C. Optically detected magnetic resonance (O.D.M.R.) investigations of recombination processes in semiconductorst // Adv. Phys., Vol. 4, 1981. pp. 475-538.
10. Baranov P. G., Romanov N. G. Magnetic Resonance in Micro- and Nanostructures // Appl. Magn. Reson., Vol. 21, 2001. pp. 165-193.
11. Vlasenko L. S. Paramagnetic centers in ZnO in: Zinc Oxide the Future Material for Electronics: A Comprehensive Review on ZnO Physics and Defects (ed. by F. Selim) // Research Signpost, 2009. P. 141.

12. S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, V. Lorrmann, I. Riedel, D. Rauh, V. Dyakonov. Identification of shallow Al donors in Al-doped ZnO nanocrystals: EPR and ENDOR spectroscopy // *Phys. Rev. B*, Vol. 77, 2008. P. 115334.
13. Celso de Mello Donega. *Chemical Society Reviews* // Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals, Vol. 40, 2011. pp. 1512-1546.
14. Godlewski M. Optically detected magnetic resonance investigations of diluted magnetic semiconductors // *Optica Applicata*, Vol. 36, No. 1-2, 2006. pp. 271-283.
15. Bencini A., Gatteschi D. *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems* // Springer-Verlag, 1990. P. 287.
16. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. Москва: Мир, 1975. 584 с.
17. Davies J.J. *Journal Cryst. Growth* 1985. Vol. 72. P. 317.
18. Baranov P.G. and Romanov N.G. ODMR Study of Recombination Processes // *Applied Magnetic Resonance*, Vol. 2, 1991. pp. 361- 378.
19. Brossel J. and Kastler A. // *Compt. Rend. Acad. Sci.*, Vol. 229, 1949. P. 1213.
20. Bitter F. *Magnetic Resonance in Radiating or Absorbing Atoms* // *Appl. Optics*, Vol. 1, No. 1, 1962. P. 1.
21. P. G. Baranov, N. G. Romanov. // *Appl. Magn. Reson.*, Vol. 21, 2001. pp. 165-193.
22. Баранов П.Г. , Романов. Н.Г. Оптическое детектирование магнитного резонанса и антипересечения уровней экситонов в квантовых ямах и сверхрешетках // *Физика Твёрдого Тела*, Т. 41, № 56, 1999. С. 805-807.
23. Orlinskii S. B., Schmidt J., Groenen E.J.J., Baranov P.G., C. de Mello Donega, Meijerink A. Shallow donors in semiconductor nanoparticles: Limit of the effective mass approximation // *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 94, 2005. P. 097602.
24. Баранов П.Г., Романов Н.Г., Машков И.В., Хитрова Г.Б., Гиббс Х.М., Лунгрес. О. Локальная диагностика сверхрешеток GaAs/AlAs с использованием оптического детектирования магнитного резонанса и эффекта

антикроссинга энергетических уровней // Физика Твёрдого Тела, Т. 37, № 10, 1995. С. 2991-3004.

25. Romanov N. G., Badalyan A. G., Tolmachev D. O., Preobrazhenski V. L., Baranov P. G., Nitsch K., Polak K., Rosa J. Recombination processes in systems based on ionic crystals with embedded self-organized nanocrystals // *Int. J. Nanoscience*, Vol. 6, No. 5, 2007. pp. 311-314.
26. S. B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, V. Lorrmann, D. Rauh, I. Riedel, V. Dyakonov. // *Phys. Rev. B*, Vol. 77, 2007. P. 115334.
27. Baranov P. G., Romanov N.G., Tolmachev D.O., Babunts R.A., Namozov B.R., Kusrayev Yu.G., Sedova I.V., Sorokin S.V., Ivanov S.V. Evidence for Mn<sup>2+</sup> fine structure in CdMnSe/ZnSe quantum dots caused by their low dimensionality // *JETP Letters*, Vol. 88, No. 9, 2008. pp. 724-728.
28. Jelezko F. P.I.G.A..T.C..A.W.J. Single spin states in a defect center resolved by optical spectroscopy // *Appl Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 12, 2002. pp. 2160-2162.
29. Bimberg D., Grundmann M., Ledentsov N.N. *Quantum Dot Heterostructures*. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 1998. 338 pp.
30. Zutic I., Fabian J., Sarma S.D. *Spintronics: Fundamentals and applications* // *Reviews of Modern Physics.*, Vol. 76, No. 2, 2004. pp. 323-410.
31. Komarov A. V., Ryabchenko S. M., Terletskii O. V., Zheru I. I., Ivanchuk R. D. // *Sov.Phys. JETP*, Vol. 46, 1977. P. 318.
32. Yakovlev D.R., Merkulov I.A. Spin and Energy Transfer Between Carriers, Magnetic Ions, and Lattice // *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors*, Vol. 144, 2010. pp. 263-303.
33. Sadowski M.L., Byszewski M., Potemski M., Sachrajda A., Karczewski G.. Optical Studies of Mn<sup>2+</sup> Spin Resonance in CdMnTe quantum wells // *Appl Phys. Lett.*, Vol. 82, 2003. P. 3719.
34. Ivanov V.Yu., Godlewski M., Yakovlev D.R., Kneip M.K., Bayer M., Ryabchenko S.M., Waag A. // *Phys.Rev. B*, Vol. 78, 2008. P. 085322.

35. van Gisbergen S. J. C. H. M., Godlewski M., Galazka R. R., Gregorkowicz T., Ammerlaan C. A. J., Khoi N. T. Optically detected magnetic resonance of  $\text{Cd}_{0.905}\text{Mn}_{0.095}\text{Te}$  // *Phys. Rev. B*, Vol. 48, 1993. P. 11767.
36. Tolmachev D.O., Babunts R.A. , Romanov N.G., Baranov P.G., Namozov B.R., Kusrayev Y.G., Lee S., Dobrowolska M., Furdyna J.K. Optically detected magnetic resonance in  $\text{CdMnSe/ZnSe}$  submonolayer quantum wells // *Phys. Status Solidi B*, Vol. 247, 2010. pp. 1511-1513.
37. Boukari H., Kossacki P., Bertolini M., Ferrand D., Cibert J., Tatarenko S., Wasiela A. , Gaj J. A., Dietl T. Light and Electric Field Control of Ferromagnetism in Magnetic Quantum Structures // *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 88, 2002. P. 207204.
38. Tarasenko S., Bertolini M., Maslana W., Boukari H., Gilles B. , Cibert J., Ferrand D., Kossacki P., Gai J.A. // *Opto-Electron. Rev.*, Vol. 11, 2003. P. 133.
39. Wojtovich T., Kutrowski M. , Karczewski G., Kossut J., Teran F.J., Potemski M. g-factor dependence of the evolution of magneto-optical spectra with the density of quasi-two-dimensional electrons in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$  heterostructures // *Phys. Rev. B*, Vol. 59, 1999. P. R10437.
40. Kehl C., G.A. Astakhov, K.V. Kavokin, Yu.G. Kusrayev, W. Ossau, G. Karczewski, T. Wojtovicz, and J. Geurts. Observation of the magnetic soft mode in  $(\text{Cd,Mn})\text{Te}$  quantum wells // *Phys. Rev. B*, Vol. 80, No. 241, 2009. P. 203.
41. Kavokin K.V.. Coherent dynamics of localized spins coupled with a two-dimensional hole gas in diluted-magnetic quantum wells // *Phys. Rev. B*, Vol. 59, 1999. P. 9822.
42. Pearton S. J. , D. P. Norton, Y. W. Heo, L. C. Tien, M. P. Ivill, Y. Li, B. S. Kang, F. Ren, J. Kelly, A. F. Hebard.  $\text{ZnO}$  Spintronics and Nanowire Devices // *Journal of Electronic materials*, Vol. 35, No. 5, 2006. pp. 862-868.
43. Manivannan A., Dutta P., Glaspell G., Seehra M. S. Nature of magnetism in Co- and Mn-doped  $\text{ZnO}$  prepared by sol-gel technique // *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, Vol. 99, 2005. P. 08M110.

44. Klingshirn C.F., Mayer K.M., Waag A., Hoffman A., Geurts J. Zinc Oxide From Fundamental Properties. 2010.
45. Osinsky A., Dong J.W., Kauser M.Z. MgZnO/AlGaN heterostructure light-emitting diodes // *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 19, 2004. P. 4272.
46. Xu W.Z., Ye Z.Z., Zeng Y.J. ZnO-Based Light-Emitting Diodes // *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, No. 506, 2006. P. 173.
47. Wei Z.P., Lu. Y.M. // *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, 2007. pp. 42-113.
48. Кривченко В.А., Лопаев Д.В., Пащенко П.В., Пирогов В.Г., Рахимов А.Т., Суетин Н.В., Трифионов А.С. Детекторы УФ-излучения на основе нанокристаллических пленок ZnO // *ЖТФ*, Vol. 78, No. 8, 2008.
49. Young S.J.. // *J. Electrochem*, Vol. 154, No. 1, 2007. P. 26.
50. Endo H., Sugibuchi M. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, 2007. pp. 121-906.
51. Wang K., Vygranenko Y., Nathan A. // *J. Appl. Phys.* , Vol. 101, 2007. P. 144 508.
52. Tomchenko A.A., Harmer G.P., Marquis B.T. Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases // *Sensor Actuat. B.*, Vol. 93, 2003. P. 126.
53. Du Ahn B. J.H. Kima, H.S. Kanga, C.H. Leea, S.H. Oha, K.W. Kimb, G. Jangb, S.Y. Lee. Thermally stable, highly conductive, and transparent Ga-doped ZnO thin films // *Thin Solid Films.*, Vol. 516, No. 7, 2008. P. 1382.
54. Zhong Lin Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and // *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER*, Vol. 16, 2004. pp. R829-R858.
55. Lautenschlaeger S., Hofmann M., Eisermann S., Haas G., Pinnisch M., Laufer A., Meyer B. K. A model for acceptor doping in ZnO based on nitrogen pair formation // *Phys. Status Solidi B*, Vol. 248, 2011. pp. 1217-1221.
56. Baranov P.G. , Romanov N.G. , C. de Mello Donega, Orlinskii S.B., Schmidt J. Electron paramagnetic resonance based spectroscopic techniques in: *NANOPARTICLES: Workhorses of Nanoscience*, ed. // Springer, Heidelberg-New York-Dordrecht, 2014. pp. 257-272.

57. McCluskey M. D., Jokela S. J. Defects in ZnO // Applied Physics Reviews—  
Focused Review, Vol. 106, 2009. P. 071101.
58. Ankiewicz A.O., Gehlhoff W, Kaidashev E.M., Rahm A., Lorenz M., Grundmann  
M, Carmo M.C., and Sobolev N.A. Electron Paramagnetic Resonance  
Characterization of Mn- and Co-Doped ZnO Nanowires. American Institute of  
Physics, 2007. 63-64 pp.
59. Walsch W.M., Rupp L.W. Paramagnetic Resonance of Trivalent Fe<sup>57</sup> in Zinc Oxide  
// Physical Review, Vol. 126, No. 3, 1962. pp. 952-955.
60. Azamat D.V., Fanciulli M. The structure of charge-compensated Fe<sup>3+</sup> ions in ZnO  
// Physica B, Vol. 401–402 , 2007. pp. 382–385.
61. Kutin Yu., Mamin G.V., Orlinskii S.B. Identification of Fe<sup>3+</sup>-Li<sup>+</sup> complexes in ZnO  
by means of high-frequency EPR/ENDOR spectroscopy // J. Magn. Res., Vol.  
237, 2013. pp. 110-114.
62. Vlasenko L.S., Watkins G.D. Optical detection of electron paramagnetic resonance  
for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at  
4.2 K // PHYSICAL REVIEW B, Vol. 72, 2005. P. 035203.
63. Cox R.T., Block D., He.A., Picard R., Santier C. // Solid State Communs 2, Vol. 25,  
1978. P. 77.
64. Vlasenko L.S., Watkins G.D.. Optical detection of electron paramagnetic resonance  
in room-temperature electron-irradiated ZnO // PHYSICAL REVIEW B, Vol.  
71, 2005. P. 125210.
65. Leiter F., Zhou H., Henecker F., Hofstaetter A., Hofmann D.M., Meyer B.K.  
Magnetic resonance experiments on the green emission in undoped ZnO crystals  
// Physica B, Vol. 308-310, 2001. pp. 908-911.
66. Block B, Hervé , and Cox R.T. Optically detected magnetic resonance and optically  
detected ENDOR of shallow indium donors in ZnO // Phys. Rev. B, Vol. 25, No.  
9, 1982.
67. Vlasenko L.S., Watkins G.D., and Helbig R. Origin of the 6885-cm<sup>-1</sup> luminescence



- lines in ZnO: Vanadium versus copper // *Phys. Rev. B*, Vol. 71, 2005. P. 115205.
68. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *J. Magn. Reson.*, Vol. 178, No. 1, 2006. pp. 42-45.
69. Furdyna J.K., Qazzaz M., Yang G., Montes L., Xin S.H., Luo H. Investigation of strain in II-VI semiconductors superlattices using electron paramagnetic resonance of  $Mn^{++}$  // *Acta Physica Polonica A*, Vol. 88, No. 4, 1995. pp. 607-618.
70. Qazzaz M., Yang G., Kin S.H., Montes L., Luo H. , Furdyna J.K. ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF  $Mn^{2+}$  IN STRAINED-LAYER SEMICONDUCTOR SUPERLATTICES // *Solid State Communications*, Vol. 96, No. 6, 1995. pp. 405-409.
71. McCarty A. D., Hassan A. K., Brunel L.-C., Dziatkowski K., Furdyna J. K. Electron Paramagnetic Resonance Shift in  $II_{1-x}Mn_xVI$  Diluted Magnetic Semiconductors in the Presence of Strong Exchange Coupling // *Physical Review Letters*, Vol. 95, 2005. P. 157201.
72. Heitz R, Hoffmann A and Broser I.  $Fe^{3+}$  center in ZnO // *Phys. Rev. B*, Vol. 45, 1992. pp. 8977-8988.
73. Schirmer O.F. The structure of the paramagnetic lithium center in zinc oxide and beryllium oxide // *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 29, 1968. pp. 1407-1423.
74. Malguth E., Hoffmann A., Phillips M.R.. Fe in III–V and II–VI semiconductors // *Physica Status Solidi*, 2008. pp. 1-26.
75. Malguth E, Hoffmann A, Gehlhoff W, Gelhausen O, Phillips M R, Xu X. // *Phys. Rev. B*, Vol. 74, 2006. pp. 165-202.
76. Schirmer O.F., Zwingel D. The yellow luminescence of zinc oxide // *Solid State Communications*, Vol. 8, 1970. pp. 1553-1563.
77. Delbecq C.J., Toyozawa Y., and Yuster P.H. Tunneling recombination of trapped

- electrons and holes in KCl:AgCl and ксьпс // Phys. Rev. B, Vol. 9, 1974. pp. 4497-4505.
78. Баранов П.Г., Вещенов Ю.П., Романов Н.Г. Регистрация ЭПР электронных и дырочных центров по туннельному рекомбинационному послесвечению облученных кристаллов // ФТТ, Vol. 22, No. 12, 1980. pp. 3728-3736.
79. Tolmachev D.O., Badalyan A.G., Babunts R.A., Khramtsov V.A., Romanov N.G. Recombination processes in systems based on doped ionic crystals with impurity-related nanostructures // J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 22, 2010. P. 295306.
80. Baranov P.G., Romanov N.G. ODMR study of recombination processes in ionic crystals and silicon carbide // Appl. Magn. Res., Vol. 2, 1991. pp. 361-378.
81. Hofmann D. M. , Hofstaetter A. , Leiter F. , Zhou H., Henecker F. , B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov. Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide // PHYSICAL REVIEW LETTERS, Vol. 88, No. 4, JANUARY 2002. P. 045504.
82. Kumar S, Scholes D.G. Microchim Acta // Colloidal nanocrystal solar cells, Vol. 160, 2008. pp. 315-325.
83. Romanov N.G., Tolmachev D.O., Badalyan A.G., Babunts R.A., Baranov P.G., Dyakonov V.V. Spin-dependent recombination of defects in bulk ZnO crystals and ZnO nanocrystals as studied by optically detected magnetic resonance // Physica B, Vol. 404, 2009. pp. 4783-4786.
84. Бабунц Р.А., Романов Н.Г., Толмачев Д.О., Бадалян А.Г., Храмцов В.А., Баранов П.Г. , Rauh D., Dyakonov V.. Идентификация рекомбинирующих центров в широкозонных кристаллах и наноструктурах на их основе по спин-зависимому туннельному послесвечению // ФТТ, Т. 51, № 12, 2009. С. 2296-2303.