

Донорный экситон кобальта и его взаимодействие с колебаниями решетки в полупроводниковом кристалле ZnO:Co

Н.Б. Груздев, В.И. Соколов

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия
E-mail: visokolov@imp.uran.ru*

Г.А. Емельченко

*Институт физики твердого тела Российской академии наук
г. Черноголовка, 142432, Московская область, Россия*

Статья поступила в редакцию 24 июля 2008 г.

Чувствительным методом полевой экситонно-колебательной спектроскопии выявлены колебательные состояния соединения ZnO:Co, взаимодействующие с донорным экситоном. На основе имеющихся данных о симметризованной локальной плотности состояний соединений ZnO и ZnO:Ni³⁺ произведена интерпретация колебательных мод спектра электропоглощения соединения ZnO:Co в области донорного экситона. Полученные результаты сравниваются с известными ранее данными для соединений II–VI:Ni в случае акцепторного экситона. Определено расположение донорного уровня иона Co²⁺ в данном соединении относительно дна зоны проводимости, что хорошо укладывается в универсальную тенденцию изменения донорных уровней 3d-ионов в соединениях II–VI.

Чутливим методом польової екситонно-коливальної спектроскопії виявлено коливальні стани сполуки ZnO:Co, які взаємодіють з донорним екситоном. На основі існуючих даних про симетризовану локальну щільність станів сполук ZnO і ZnO:Ni³⁺ зроблено інтерпретацію коливальних мод спектра електропоглинання сполуки ZnO:Co в області донорного екситону. Отримані результати порівнюються з даними, які були відомі раніше для сполук II–VI:Ni у випадку акцепторного екситону. Визначено розташування донорного рівня іона Co²⁺ у даній сполуці щодо дна зони провідності, що добре укладається в універсальну тенденцію зміни донорних рівнів 3d-іонів у сполуках II–VI.

PACS: 71.20.Be Переходные металлы и сплавы,
71.20.Nr Полупроводниковые соединения.

Ключевые слова: электропоглощение, донорный уровень, колебания решетки, экситоны.

Введение

Одним из перспективных полупроводников, имеющих ферромагнитное упорядочение с температурой Кюри выше комнатной, является ZnO:Co [1–4]. Положение донорных (0/+) или акцепторных (0/–) уровней 3d-примесей относительно краев разрешенных зон предопределяет существование ферромагнетизма в кристаллах ZnO:3d. Известно, что примеси переходных 3d-металлов создают в полупроводниках A^{III}B^V и A^{II}B^{VI} глубокие уровни в запрещенной зоне. В ряде

случаев (в основном для примесей с заполненными или полузаполненными оболочками) собственные d-уровни располагаются глубоко в валентной зоне, а в запрещенную отщепляются их антисвязывающие партнеры, как это имеет место, например, для марганца в полупроводниках II–VI и GaAs [5]. Но чаще всего в запрещенную зону в соединениях A^{II}B^{VI} попадают сами d-уровни примеси [5–7]. В спектрах поглощения наряду с узкими пиками, отвечающими внутрицентровым переходам, обнаружены примесные полосы, связанные с процессами фотоионизации 3d-ионов.

Положение уровней $3d$ -примесей, в принципе, может быть выявлено из спектров поглощения света или фотолюминесценции, но точное определение уровня осложнено из-за наложения поглощения за счет фотоионизации и внутрицентровых переходов. Более точно положение уровней $3d$ -примесей можно выявить методом полевой экситонно-колебательной спектроскопии (электропоглощения) по наблюдению связанных с $3d$ -примесями донорных или акцепторных экситонов [8]. Эти возбужденные образования возникают за счет того, что после перехода электрона с примесного уровня в зону проводимости или из валентной зоны на примесный уровень примесный центр заряжается относительно решетки (в первом случае положительно, а во втором — отрицательно), а электрон или дырка, соответственно, переходят на водородоподобную орбиту. Эти процессы характеризуются следующими реакциями:

$$d^n + \hbar\omega_d \rightarrow [d^{n-1}e] \quad (1)$$

или

$$d^n + \hbar\omega_a \rightarrow [d^{n+1}h]. \quad (2)$$

В первом случае мы имеем дело с донорным, а во втором — с акцепторным экситоном примеси. В методе электропоглощения к образцу, через который пропускается свет, перпендикулярно направлению его распространения прикладывается электрическое поле, изменяющее коэффициент поглощения. Электрическое поле разрушает водородоподобное состояние, уменьшая время его жизни, что ведет к уширению бесфононной (ZPL; Zero phonon line) линии поглощения. Если же поле слабо для ионизации донорного или акцепторного экситона, то наблюдается сдвиг линии поглощения в сторону меньших энергий. В первом случае в спектре электропоглощения наблюдаются два положительных пика, а между ними глубокий отрицательный, а во втором — примерно равные по величине положительный и отрицательный пики. Преимущество этого метода по сравнению с другими, перечисленными выше в том, что электрические поля от 10 до 40 кВ/см на линии внутрицентрового поглощения $3d$ -примесей влияют значительно слабее, чем на экситонные линии этих же примесей, т.е. этот метод обладает избирательным действием. Положение головной линии позволяет выявить положение донорных уровней $(0/+)$ относительно дна зоны проводимости или акцепторных $(0/-)$ относительно вершины валентной зоны. Для этого нужно знать энергии водородоподобных возбуждений ϵ_e или ϵ_h .

Метод электропоглощения оказался плодотворным при исследовании связанных экситонов и их взаимодействия с колебаниями решетки. Он позволяет

наблюдать слабые линии поглощения на фоне сплошного спектра [8].

Обратимся теперь конкретно к соединению ZnO:Co. В работе [9] изучались спектры оптического поглощения соединения ZnO:Co при температурах 4,2, 77,3 и 298 К. В спектрах, полученных в этой работе, видны максимумы поглощения в области 1,9–2,25 эВ, соответствующие внутрицентровым переходам из состояния ${}^4A_2(F)$ в ${}^4T_1(F)$ и ${}^4T_1(P)$ и широкую бесструктурную полосу, возникающую за счет перехода носителей заряда с примесного уровня в разрешенную зону, называемую полосой переноса заряда. Но на этих спектрах невозможно выделить пороговую энергию, при которой начинается фотоионизация примесного центра. В той же работе показана диаграмма расположения энергетических многоэлектронных состояний иона Co^{2+} (d^7 -конфигурация) в соединении ZnO:Co. На рис. 1 представлена эта диаграмма относительно краев разрешенных зон. Ее привязка ко дну зоны проводимости осуществлена по результатам настоящей работы, о чем будет написано далее. На этом рисунке показаны переходы из основного состояния d^7 -конфигурации ${}^4A_2(F)$ в одно из возбужденных внутрицентровых состояний ${}^4T_1(P)$ и в водородоподобное состояние ϵ_d , а также фотоионизационные переходы. Об исследовании материала ZnO:Co различными методами сообщалось еще в нескольких работах, где использовали данные работы [9]. Так в

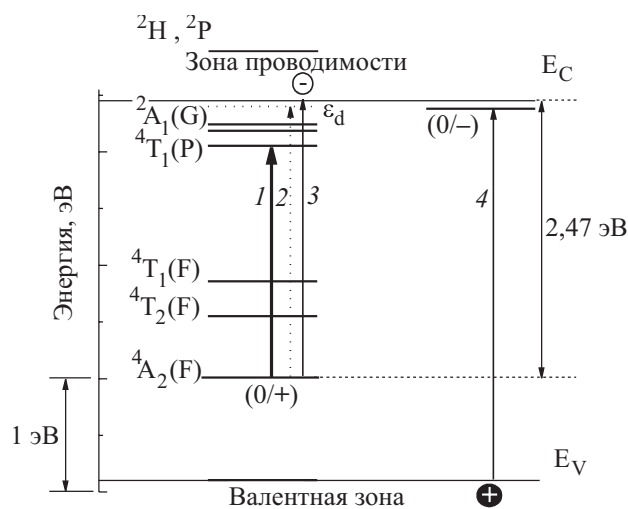


Рис. 1. Диаграмма расположения энергетических многоэлектронных состояний иона Co^{2+} (d^7 -конфигурация) в соединении ZnO:Co. Расстояние между уровнями показано по данным [9]. Стрелками указаны переходы из основного состояния d^7 -конфигурации ${}^4A_2(F)$ в возбужденное внутрицентровое состояние ${}^4T_1(P)$ (1) и в водородоподобное состояние ϵ_d (2), а также переходы с изменением зарядового состояния с донорного уровня $(0/+)$ в зону проводимости (3) и из валентной зоны на акцепторный уровень $(0/-)$ (4).

работе [10] были приведены спектры фотолюминесценции кристаллов ZnO:Co при температуре 4,2 К. Пики, обнаруженные в этих спектрах при различных длинах волн, соответствовали внутрицентровым переходам иона Co^{2+} из возбужденных состояний в основное ${}^4A_2(F)$. Но не было обнаружено пиков, соответствующих переходам с изменением зарядового состояния. А в работе [11] сообщалось об изучении спектров поглощения света и возбуждения фототока монокристаллов ZnO:Co. Была обнаружена сильная полоса поглощения в области 5500–6600 Å, которая приписывалась переходам электронов $3d^7$ -конфигурации кобальта из основного состояния 4A_2 на более высокие. Наличие в данной области длин волн полосы возбуждения фототока предполагало [12], что возбужденные состояния находятся вблизи дна зоны проводимости. В работе [4] сообщалось об исследовании нанокристаллов ZnO:Co $^{2+}$ и ZnO:Mn $^{2+}$ методами диффузного отражения света, фототока и магнитоциркулярного дихроизма (MCD). При энергии $(16-19) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ наблюдали максимум поглощения, соответствующий внутрицентровым переходам из основного состояния иона кобальта в возбужденные. При энергии $24 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ имело место интенсивное поглощение света, соответствующее краю полосы фотоионизации. Далее с ростом энергии облучающего света (до $28 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) наблюдались еще более резкий рост поглощения и особенности MCD спектра, которые были приписаны свободным экситонам вблизи края основного поглощения. Но и в этом методе пики поглощения за счет внутрицентровых переходов накладывались на пик, возникающий за счет ионизации примесного центра, энергетическое положение которого несет информацию о положении примесного уровня относительно краев разрешенных зон.

В спектрах электропоглощения при определенной энергии облучающего светового кванта наблюдается бесфонная линия, соответствующая переходу в описанное выше состояние донорного или акцепторного экситона примеси. Если добавить к ней энергию водородоподобного донора или акцептора, то можно получить расстояние по энергии, на которое примесный уровень отстоит от дна зоны проводимости или от вершины валентной зоны. В настоящей работе именно таким образом определен донорный уровень иона кобальта в соединении ZnO:Co.

Донорные и акцепторные экситоны примесей $3d$ -элементов интенсивно взаимодействуют с колебаниями решетки. Характерные колебательные повторения головной линии были обнаружены в спектрах поглощения и возбуждения люминесценции, например, для примеси никеля [8]. Наиболее четко такие колебательные повторения могут наблюдаться методом электропоглощения. Спектр электропоглощения со-

держит бесфонную линию и набор ее колебательных повторений с частотами акустических и оптических колебаний. Далее пики повторяются с энергиями LO фононов до некоторого значения номера повторения, а затем начинают ослабевать и еще с некоторого номера перестают наблюдаться совсем. Это происходит при энергии световых квантов, равной ширине запрещенной зоны, так как далее резко увеличивается собственное поглощение образца. Взаимодействие примесных экситонов донорного и акцепторного типа с колебаниями решетки определяется градиентом волновой функции электронной системы, и наибольший вклад в градиент вносит волновая функция d -оболочки после захвата или отдачи одного электрона. При изменении числа электронов в d -оболочке примесный центр заряжается относительно решетки, что приводит к ее локальным структурным искажениям. А это, в свою очередь, ведет к изменению структуры колебаний решетки вблизи примесного центра. Это позволяет считать, что примесные экситоны донорного и акцепторного типа взаимодействуют с локальными колебаниями. В работе [13] из теоретико-групповых соображений получены типы локальных мод, с которыми могут взаимодействовать примесные экситоны. Так, для кобальта донорный экситон в кристаллах II–VI со структурой цинковой обманки и вюрцита может взаимодействовать с модами A_1 и E .

Эксперимент

Используемый образец ZnO:Co (концентрация примеси 0,05 вес.%) был получен гидротермальным методом, подробно описанным в работе [14]. Спектр зарегистрирован при температуре жидкого гелия (4,2 К) и амплитуде переменного электрического поля 23 кВ/см. При этом свет направляли вдоль оптической оси кристалла, а электрическое поле прикладывали перпендикулярно этой оси. Спектры второй гармоники электропоглощения регистрировали на установке с монохроматором МДР-3. В качестве источника использовали галогенную лампу КГМ-12, а в качестве приемника — фотоэлектронный умножитель.

Результаты и их обсуждение

Спектр электропоглощения соединения ZnO:Co в области донорного экситона показан на рис. 2. Четко наблюдается бесфонная линия, соответствующая переходу в водородоподобное состояние с квантовым числом $n = 1$, и набор колебательных повторений ZPL. Тот факт, что мы имеем дело именно с донорным экситоном, следует из энергетического положения головной линии — 2,41 эВ, поскольку, согласно универсальной тенденции расположения глубоких уровней в

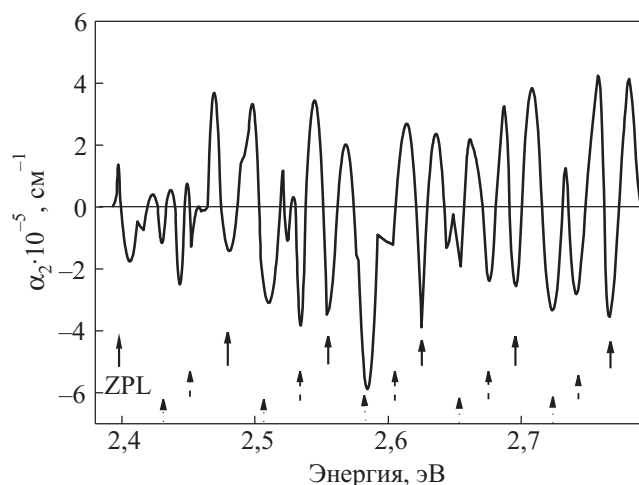


Рис. 2. Спектр электропоглощения соединения ZnO:Co в области донорного экситона. Стрелка ZPL показывает положение головной линии, соответствующей переходу в состояние донорного экситона. Остальными стрелками показаны положения колебательных повторений головной линии. Каждой колебательной моде соответствует свой тип стрелок.

полупроводниках II–VI [6,8], расстояние от акцепторного уровня до вершины зоны проводимости должно быть порядка 3 эВ, а значит, и головная линия в области акцепторного экситона должна иметь примерно такое положение. Похожие наборы колебательных повторений ранее наблюдали в кристаллах II–VI:Ni в области акцепторного экситона никеля [14–16]. В большинстве данных соединений, однако, невозможно наблюдение структуры колебательных повторений в области донорного экситона, так как донорный уровень никеля находится или очень близко, или даже на самом краю валентной зоны, как это имеет место для соединения ZnS:Ni. В связи с этим энергетическое положение головной линии оказывается вблизи края основного поглощения, из-за чего ее практически невозможно увидеть, не говоря уже об ее повторениях. Для кобальта же, согласно универсальной тенденции расположения глубоких уровней [6,8], его донорный уровень расположен выше, в связи с чем для образования донорного экситона требуется меньшая энергия. Видно, что в нашем случае (область донорного экситона ZnO:Co), как и в области акцепторного экситона других соединений [13–16], имеет место разбиение колебательных повторений головной линии на ряд мод: доминантную (первый пик которой имеет наибольшую интенсивность) и две партнерские. Каждой моде соответствует свой тип стрелок: сплошными стрелками обозначена доминантная мода вида $n\Omega$ ($n = 1, 2, 3, \dots$); пунктирными и штрих-пунктирными — партнерские моды вида $n\Omega + \omega_i$ ($i = 1, 2$). Как и в области акцепторного экситона никеля других соединений II–VI, все

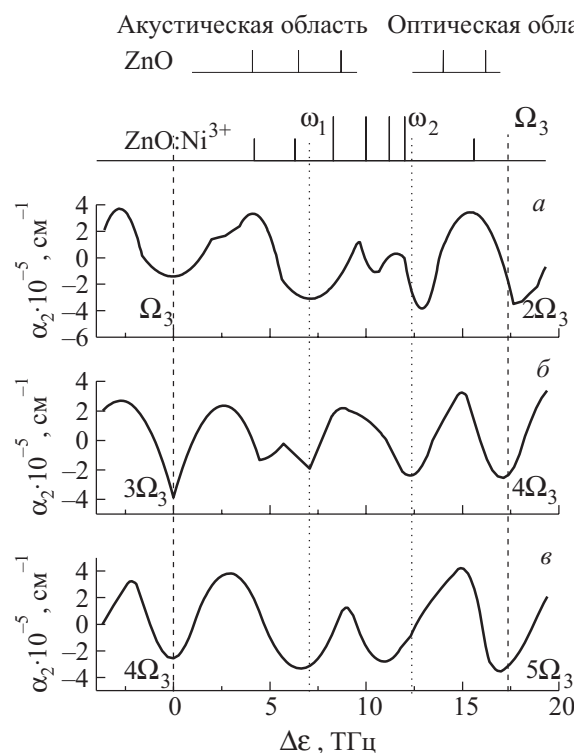


Рис. 3. Спектр электропоглощения соединения ZnO:Co в области донорного экситона в диапазонах от первого повторения доминантной моды до второго (а), от третьего до четвертого (б) и от четвертого до пятого (в). За нуль принято положение пиков первого, третьего и четвертого повторений соответственно. В верхней части рисунка показаны положения пиков симметризованной локальной плотности состояний для соединений ZnO и ZnO:Ni³⁺, вычисленной в работе [17]. Наиболее интенсивные пики показаны более длинными линиями.

пики первого порядка ($n = 1$) повторяются в области более высоких порядков с частотой доминантной моды Ω . Данные моды соответствуют разным типам колебаний решетки соединения ZnO:Co (A_1 и E), с которыми может взаимодействовать донорный экситон кобальта, давая тем самым информацию о колебательном спектре решетки данного соединения. На рис. 3 показан тот же спектр электропоглощения для разных диапазонов энергии: сверху — от первого колебательного повторения головной линии (доминантная мода) до второго, в середине — от третьего повторения до четвертого, и внизу — от четвертого до пятого. Эти диапазоны выбраны потому, что именно в них структура колебательных повторений была записана наилучшим образом: к примеру, в области процессов первого порядка (от головной линии до первого повторения доминантной моды) было много шумов. При этом на рис. 3,а,б,в за нуль принято положение соответственно первого, третьего и четвертого повторений, чтобы легче было судить о частоте колебаний, со-

ответствующих доминантной и партнерской модам. А для того, чтобы легче было судить о частотах колебаний, соответствующих тем или иным колебательным модам, энергия по осям абсцисс отложена в терагерцах ($1 \text{ ТГц} = 4,137 \text{ мэВ}$). При этом вертикальными пунктирными линиями указаны положения всех трех наблюдаемых колебательных мод. Их частоты, как видно на рисунке, такие:

$$\Omega_3 = 17,48 \text{ ТГц}; \omega_1 = 7,19 \text{ ТГц}; \omega_2 = 12,42 \text{ ТГц}. \quad (3)$$

Сравним полученный спектр электропоглощения оксида цинка, легированного кобальтом, со спектрами других систем, для которых также характерны интенсивные колебательные повторения. Как уже отмечалось, распад структуры колебательных повторений головной линии наблюдали ранее в [14–16] в области акцепторного экситона никеля соединений ZnS:Ni; ZnO:Ni; ZnSe:Ni и CdS:Ni. Особый интерес для нас представляет соединение ZnO:Ni, чтобы иметь возможность сравнить, с какими колебательными модами могут взаимодействовать донорный и акцепторный экситоны кобальта и никеля в матрице одного и того же полупроводника. В работах [16,17] проведен расчет динамики матрицы кристалла ZnO:Ni с учетом искажения решетки, возникающего при изменении зарядового состояния примеси никеля. Необходимо, однако, отметить, что в этих работах для анализа колебательной структуры оптических спектров модель системы была упрощена: вместо акцепторного и донорного экситонов рассматривали примесь Ni^+ и Ni^{3+} соответственно. В кристаллах ZnO ион примеси занимает положение с группой симметрии C_{3v} . Если учитывать ионы только первой координационной сферы, то, произведя классификацию нормальных колебаний, можно показать, что в такой системе имеются три простые частоты, соответствующие колебаниям типа A_1 и три двукратные частоты, соответствующие нормальным координатам, преобразующимся по представлению E . В качестве исходных векторов были выбраны симметризованные смещения, являющиеся нормальными координатами области около иона Zn^{2+} или замещающей его примеси Ni^+ , ограниченной первой координационной сферой. Для нормальных координат этой области A_1 и E была вычислена симметризованная локальная плотность состояний (СЛПС) фононов для кристаллов ZnO и ZnO:Ni. На основании расчета получены следующие данные. Полученные СЛПС для ZnO:Ni^{3+} , спроектированные на смещение симметрии типа A_1 иона Zn^{2+} в кристалле ZnO и Ni^{3+} в ZnO:Ni^{3+} , показывают [17], что примесь никеля, положительно заряженная относительно решетки, индуцирует резонансное колебание с частотой 8,2 ТГц и щелевое с частотой 11,2 ТГц; проявляются при такой примеси и колебания, характерные для чистого ZnO, с

частотами 4,1 и 6,3 ТГц со сдвигом на 0,1 и $-0,2$ ТГц соответственно. В СЛПС фононов симметрии E обращает на себя внимание сильный пик, расположенный в запрещенной зоне, положение которого определяет частоту щелевого колебания ионов кислорода — 10 ТГц, имеются также пики с частотами 12 ТГц (еще более интенсивный пик вблизи границы запрещенной щели и области оптических фононов), 4,2; 6,5; 8,3 ТГц (в акустической области) и 15,6 ТГц. А в работе [16] аналогичным образом получены СЛПС для случая ZnO:Ni^+ . На основе рассчитанных СЛПС для кристалла ZnO с примесями Ni^{2+} и Ni^+ была проведена интерпретация колебательного фона спектра электропоглощения соединения ZnO:Ni в области акцепторного экситона [16].

В табл. 1 приведены данные по значению частот пиков СЛПС в кристаллах ZnO, ZnO:Ni^{3+} и ZnO:Ni^+ (расчетные данные по результатам работ [16,17]), а также пиков электропоглощения ZnO:Co в области донорного экситона (по результатам настоящей работы) и ZnO:Ni в области акцепторного экситона (по результатам работы [16]) в ТГц.

Таблица 1. Частоты пиков СЛПС в соединениях ZnO, ZnO:Ni^{3+} и ZnO:Ni^+ , а также пиков электропоглощения ZnO:Co в области донорного экситона и ZnO:Ni в области экситона акцепторного в ТГц. Подчеркнуты значения наиболее интенсивных пиков.

Расчет		Эксперимент	ZnO:Ni^+		
$G_{\Gamma}^0(\nu)$ (ZnO)	$G_{\Gamma}(\nu)$ (ZnO:Ni^{3+})	ZnO:Co^{3+}	Расчет $G_{\Gamma}(\nu)$ (ZnO:Ni^+)	Эксперимент	
			2,26 (E)		
			2,4 (A_1)		
4,1 (A_1 и E)	4,2 (A_1 и E)	7,19	5,4 (A_1 и E)	9	
6,5 (A_1 и E)	6,3 (A_1 и E)				
<u>8,7 (A_1 и E)</u>	<u>8,3 (A_1 и E)</u>		8,1 (A_1 и E)		
	<u>10 (E)</u>		<u>10,2 (A_1)</u>		
	<u>11,2 (A_1)</u>				
	<u>12 (E)</u>	12,42	<u>12,3 (A_1)</u>		
14 (A_1 и E)					
16,2 (A_1 и E)	15,6 (A_1 и E)	17,48	<u>17,2 (E)</u>		17,8

В верхней части рис. 3 также приведены положения пиков вычисленных СЛПС соединений ZnO и ZnO:Ni^{3+} . Видно, что примесь кобальта, как и примесь никеля, изменяет колебательный спектр кристалла (см. рис. 3 и табл. 1). Наблюдаемую нами структуру колебательных повторений головной линии спектра электропоглощения соединения ZnO:Co в области донорного экситона можно интерпретировать следующим образом. Колебание с частотой доминантной

моды $\Omega_3 = 17,48$ ТГц попадает в район верхней границы области ЛО фононов. Что касается партнерских мод, то частота одной из них $\omega_1 = 7,19$ ТГц попадает в область акустических фононов, а другая, $\omega_2 = 12,42$ ТГц, в область границы между щелью и оптической зоной однофононных состояний кристалла ZnO. По своему положению вторая из этих частот хорошо коррелирует с интенсивным пиком частоты 12 ТГц в рассчитанном спектре СЛПС фононов типа E для кристалла ZnO:Ni^{3+} . Для чистого оксида цинка в этом районе пиков нет, таким образом, данное колебание индуцируется примесью. Первая же сравнительно близка к пику 6,3 ТГц в спектре СЛПС фононов A_1 и E для кристалла ZnO:Ni^{3+} , но пик с близкой частотой (6,5 ТГц) имеется и в рассчитанной СЛПС чистого кристалла ZnO, так что эта частота, видимо, соответствует собственным колебаниям исходной решетки оксида цинка.

Для рассмотрения взаимодействий донорного экситона с колебаниями решетки, согласно [13], нужно брать основное состояние d^{n-1} (в нашем случае d^6), а в случае акцепторного экситона — d^{n+1} . Локализованный носитель взаимодействует с теми колебательными модами, которые содержатся в симметризованном произведении $[\Gamma_\alpha^2]$, где Γ_α — неприводимое представление, которым описывается симметрия волновой функции локализованного носителя. В решетке C_{3v} -симметрии основное состояние d^6 -конфигурации — 5E , и донорный экситон может взаимодействовать с колебаниями A_1 и E (без учета спина). Вклад в моду A_1 дают фононы, преобразующиеся по единичным представлениям группы волнового вектора. Резонансное колебание $\omega_1 = 7,19$ ТГц, видимо, обусловлено вкладом акустических фононов в моду A_1 , в нем участвуют более тяжелые атомы — как цинка, так и самой примеси кобальта, учитывая то, что их массы близки друг другу. Доминантная мода $\Omega_3 = 17,48$ ТГц, очевидно, обусловлена движением более легких атомов кислорода, в нее могут давать вклад колебания как A_1 -, так и E -симметрии. В рассчитанной в работе [17] СЛПС фононов, спроектированной на смещения ионов симметрии A_1 и E , для кристалла ZnO:Ni^{3+} максимумы в длинноволновой области для обоих видов симметрии наблюдаются приблизительно при одной частоте 15,6 ТГц. Для кристалла ZnO:Co^{3+} , с учетом того, что массы атомов кобальта и никеля очень близки друг другу, а заряд примеси относительно решетки после ионизации одинаков, смещения ионов решетки должны быть примерно одинаковыми, а значит, и СЛПС должна иметь похожий вид. В нашем случае наблюдается разница в положении Ω_3 для ZnO:Co и пиков СЛПС в ZnO:Ni^{3+} , но СЛПС в работе [17] была рассчитана приближенно. Так что вполне возможно, что доминантная мода Ω_3 обусловлена вкладом в моды A_1

и E фононов оптической части спектра. Пик партнерской моды с частотой $\omega_2 = 12,42$ ТГц, как отмечалось, по своему положению близок к очень интенсивному пику в СЛПС фононов [17], спроектированной на смещение ионов симметрии E , ограниченной первой координационной сферой (ионы O^{2-}). Следовательно, колебательная мода ω_2 обусловлена движением ионов кислорода и имеет симметрию E . Это колебание индуцировано заряженной примесью кобальта, его положение на границе оптической ветви заставляет считать, что это квазилокальное или щелевое колебание, отщепленное от этой ветви.

На основании полученных нами результатов и данных работы [17] видно, что донорные и акцепторные экситоны по-разному взаимодействуют с колебаниями решетки. В спектре электропоглощения ZnO:Ni в области акцепторного экситона, представленном в [17], проявляются не три, а только две колебательные моды. Акцепторный экситон никеля в кристаллах C_{3v} -симметрии также может взаимодействовать с колебаниями типов A_1 и E . Но так как в случае акцепторного экситона заряд примеси относительно решетки противоположный, смещения ионов относительно примесного центра при фотоионизации происходят в противоположные стороны (относительно случая донорного экситона), из-за чего меняется характер деформации решетки и возникает иное распределение пиков плотности фононных состояний.

Для нас интерес представляет также положение головной линии — 2,41 эВ. Энергия же водородоподобного донора предполагается равной энергии свободного экситона и для соединения ZnO примерно равняется 0,06 эВ. Складывая эти две величины, находим, что донорный уровень иона Co^{2+} отстоит от дна зоны проводимости на величину, равную 2,47 эВ. Именно эта величина использована нами для привязывания основного состояния иона Co^{2+} ко дну зоны проводимости на рис. 1. Для соединения ZnO, согласно работам [6,8], дно зоны проводимости E_c имеет энергию примерно 4,5 эВ при отсчете от уровня вакуума, и, следовательно, найденный нами донорный уровень кобальта занимает положение около 7 эВ, что хорошо соответствует тенденции расположения глубоких уровней $3d$ -примесей в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ [5–8]. Донорные уровни кобальта ранее были известны в соединениях ZnSe, ZnS и CdSe, где занимают по энергии примерно такое же положение [6]. Мы определили положение донорного уровня иона Co^{2+} , но в соединении ZnO:Co возможно и существование акцепторного уровня, который, согласно универсальной тенденции расположения уровней [5–8], должен лежать вблизи дна зоны проводимости. Ферромагнитное упорядочение в ZnO:Co свидетельствует о существовании такого уровня ($0/-$). Его положение так-

же показано на рис. 1. Для выявления точного положения акцепторного уровня необходимы дальнейшие исследования материала ZnO:Co методом электропоглощения уже вблизи края основного поглощения для выявления акцепторного экситона, головная линия которого по энергии должна располагаться именно там.

Заключение

Следует отметить, что полученные результаты могут иметь важное практическое значение, поскольку соединение ZnO:Co считается одним из перспективных материалов для приборов со спиновой поляризацией тока (спинтроника) за счет ферромагнитного упорядочения с температурой Кюри выше комнатной. Были обнаружены и идентифицированы локальные колебательные состояния соединения ZnO:Co, индуцированные положительно заряженной относительно решетки примесью кобальта с частотами 17,48 ТГц и 12,42 ТГц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 07-02-00910-а и № 08-02-99080-р_офи).

1. M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.C. Lunney, and J.M.D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177206 (2004).
2. J.M.D. Coey, M. Venkatesan, and C.B. Fitzgerald, *Nature Mater.* **4**, 173 (2005).
3. K.R. Kittilstved, N.S. Norberg, and D.R. Gamelin, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 147209 (2005).
4. K.R. Kittilstved, W.K. Liu, and D.R. Gamelin. *Nature Mater.* **5**, 291 (2006).
5. A. Zunger, *Solid State Phys.*, H. Ehrreich and D. Turnbull (eds.), Orland, Academic Press (1986), v. 39, p. 275.
6. K.A. Kikoin and V.N. Fleurov, *Transition Metal Impurities in Semiconductors. Electronic Structure and Physical Properties*, World Scientific, Singapore (1994).
7. T. Dietl, *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, 1969 (2004).
8. В.И. Соколов, *ФТП* **28**, 545 (1994).
9. H.A. Weakliem, *J. Chem. Phys.* **36**, 2117 (1962).
10. H.J. Schulz and M. Thiede, *Phys. Rev.* **B35**, 18 (1987).

11. Т.Д. Левицкая, П.Г. Пасько, Б.И. Кидяров, *Известия АН СССР, Неорганические материалы* **10**, 1472 (1974).
12. И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко, *Окись цинка. Получение и оптические свойства*, Наука, Москва (1984).
13. В.И. Соколов, Т.П. Суркова, *ФТТ* **29**, 2938 (1987).
14. В.И. Соколов, А.Н. Мамедов, А.Н. Резницкий, Г.А. Емельченко, Л.Г. Колинова, *ФТТ* **27**, 11 (1985).
15. В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, Е.А. Широков, А.Н. Кислов, *ФТТ* **44**, 33 (2002).
16. А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко, В.И. Соколов, А.Н. Вараксин, *ФТТ* **41**, 986 (1999).
17. А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко, А.Н. Вараксин, *ФТТ* **41**, 618 (1999).

Donor exciton of cobalt and its interaction with lattice vibrations in ZnO:Co semiconductor crystals

N.B. Gruzdev, V.I. Sokolov, and G.A. Yemelchenko

The vibrational states of the ZnO:Co compound interacting with the donor exciton were revealed by the sensitive method of field exciton-vibrational spectroscopy. Using the available data on symmetrized local density of the ZnO and ZnO:Ni³⁺ states, the vibrational modes of the electron absorption spectrum of ZnO:Co in the field of donor exciton were interpreted. The results were compared with those obtained earlier for II–VI:Ni compounds in the case of acceptor exciton. The position of the Co²⁺ donor level was determined with respect to the conduction band bottom. This position is in good agreement with the universal trend of changing the 3d-ions donor levels in II–VI-compounds.

PACS: 71.20.Be Transition metals and alloys,
71.20.Nr Semiconductor compounds.

Keywords: electroabsorption, donor level, lattice vibrations, excitons.