

## АНОМАЛЬНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ В СПЕКТРЕ ЭПР ИОНА $Fe^{3+}$ В GaAs

© А.А.Ежеский\*, С.И.К.Х.М.ван Гизберген†, К.А.И.Аммерлаан†

\* Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского,  
603600 Нижний Новгород, Россия

† Van der Waals — Zeeman Institute, University of Amsterdam,  
Valchenierstraat 65, NL-1018 XE Amsterdam, the Netherlands  
(Получена 21 мая 1995 г. Принята к печати 2 октября 1995 г.)

Сообщается о наблюдении аномальных интенсивностей линий в спектре электронного парамагнитного резонанса центра  $Fe^{3+}$  в GaAs. Две линии в спектре спиновой системы  $S = 5/2$ , принадлежащие переходам  $M_S = -5/2 \leftrightarrow -3/2$  и  $M_S = -3/2 \leftrightarrow -1/2$ , имеют аномально высокие интенсивности. Показано, что этот эффект вызван электрическим квадрупольным возбуждением, действующим дополнительно к магнитодипольному механизму. Обсужден вклад орбитального момента от возбужденных состояний, который делает этот механизм возможным для ионов в синглетном орбитальном основном состоянии.

### Введение

Хорошо известный спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) иона  $Fe^{3+}$  в арсениде галлия вновь привлек наше внимание в связи с аномальным поведением сигнала ЭПР в ряде образцов GaAs при низких температурах, содержащих малые концентрации примеси железа ( $N_{Fe} \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). Спектр состоял из пяти линий, соответствующих переходам  $\Delta M_S = \pm 1$ , однако с аномальными интенсивностями для двух переходов, обозначенных как  $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ ,  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ . Симметрия центра была кубической и спектр удовлетворительно описывался спин-гамильтонианом для случая центра в  ${}^6S_{5/2}$ -состоянии:

$$H = g\mu_B \mathbf{V} \cdot \mathbf{S} + H_c, \quad (1)$$

где  $H_c = (a/6)((S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) - (1/5)S(S+1)(3S^2 + 3S - 1))$ ,  $a = 340 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  и  $g = 2.046$ . Поскольку аномальное поведение спектра нельзя было объяснить магнитно-дипольными переходами, нами было сделано предположение о возбуждении спектра электрической компонентой СВЧ поля в резонаторе. Важным аргументом в пользу этого

предположения являлось то, что наблюдаемый эффект только слабо зависел от положения образца в резонаторе, а именно — находился ли образец в центре или на половине радиуса цилиндрического резонатора, где электрическое поле волны имело приблизительно максимальное значение. Интенсивность сигнала уменьшалась лишь в 2 раза при смещении образца из центра. Электрическое поле волны в случае, когда образец расположен в центре резонатора, имеет преимущественно тангенциальную составляющую, а для образца, смещенного из центра, — нормальную составляющую. Последняя при переходе через границу внутрь образца уменьшается в  $\epsilon_r$  раз по сравнению с тангенциальной составляющей. Поэтому такое поведение связано с различными граничными условиями для компоненты электрического поля в этих положениях и большим значением диэлектрической постоянной для GaAs ( $\epsilon_r = 10.9$ ). Следовательно, при наличии у парамагнитного центра электрического дипольного или мультипольных моментов переходы, вызванные электрической компонентой волны, должны наблюдаться и тогда, когда образец находится в центре резонатора.

Для примесей в  $^6S$ -состоянии электрические эффекты должны лишь слабо проявляться, так как, если пользоваться приближением кристаллического поля, вклад орбитального момента в основном состоянии, который определяется высоко лежащими возбужденными состояниями, должен быть малым. С этой точки зрения, наблюдаемый нами эффект требует существенно большего вклада орбитально возбужденных состояний в основное. Экспериментально вклад орбитального момента в основное состояние оценивается по параметру тонкой структуры  $a$  и отклонению  $g$ -фактора от его значения для свободного электрона. Согласно расчетам, сделанным в приближении кристаллического поля с учетом состояний  $^4G$ ,  $^4F$ ,  $^4D$ ,  $^4P$  [1,2] над основным, а также спин-орбитального и электростатического взаимодействий,  $a = 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Fe}^{3+}$ , что существенно ниже значения, полученного экспериментально. Расчеты  $g$ -факторов [3,4] в рамках этой модели дают также меньшие отклонения от  $g = 2.0023$  по сравнению с  $g = 2.046$  для  $\text{Fe}^{3+}$  в GaAs. Таким образом, значения параметров расщепления в нулевом поле и в статическом магнитном поле, а также возможность переходов с высокой вероятностью под действием  $E$ -волны не могут быть интерпретированы в приближении кристаллического поля. Вероятно, более существенная доля орбитального момента в основном состоянии необходима для объяснения такого поведения спектра. В настоящей работе приводятся основные экспериментальные результаты, в которых проявляется аномальное возбуждение спектра ЭПР, а также дается возможная их интерпретация.

### Экспериментальные результаты

ЭПР спектры изучались на спектрометрах  $X$ - и  $K$ -диапазонов, настроенных на сигнал дисперсии. Оба спектрометра имели цилиндрические  $TE_{011}$  — резонаторы с радиусами  $a = 22$  и  $9$  мм и высотами  $d = 44$  и  $12$  мм соответственно. Исследования проводились на шести образцах полуизолирующего ( $LEC$ ) арсенида галлия, приготовленных при различных условиях. В образцы 1, 4, 5, 6 железо вводилось методом термической диффузии: 1 —  $650^\circ\text{C}$ , 24 ч, 4 —  $750^\circ\text{C}$ , 24 ч, 5 —  $860^\circ\text{C}$ , 18 ч, 6 —  $1100^\circ\text{C}$ , 42 ч. Образец 2 не легировался железом. Образец 3

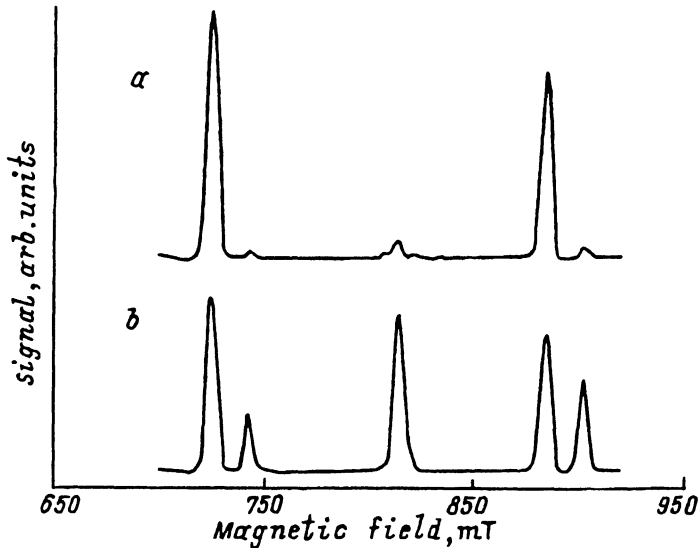


Рис. 1. Спектры ЭПР для образца 5 (а) и 6 (б). Запись сигнала дисперсии произведена на спектрометре  $K$ -диапазона ( $\nu = 23.285$  ГГц) при ослаблении мощности 20 дБ,  $T = 4.2$  К,  $B \parallel [100]$ . Интенсивность для образца 5 увеличена в 5 раз.

был также не легирован железом, но подвергался термической обработке при  $1180^\circ\text{C}$ , 2 ч. Концентрация железа возрастала от образца 1 к образцу 6:  $N_{\text{Fe}} \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  для образца 6,  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$  для образца 5 и меньше чем  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  для образцов 1-4.

Спектр ЭПР, состоящий только из двух линий, наблюдался для образцов 2 и 3. В образце 1, по-видимому, из-за малой концентрации центров спектр не был обнаружен. Для образцов 4 и 5 спектр состоял из пяти линий, но интенсивность двух из них была значительно выше остальных (рис. 1). Аномальный эффект не наблюдался для образца 6. Для идентификации наблюдаемого центра исследовалась угловая зависимость положения линий в спектре ЭПР, показанная на рис. 2. Видно, что линии в спектре следуют хорошо известной зависимости для  $\text{Fe}^{3+}$  в GaAs, с  $S = 5/2$ ; линии с аномальными интенсивностями соответствуют переходом  $-5/2 \leftrightarrow -3/2$  и  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$  в спектре иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Была исследована зависимость интенсивности линий в спектре от мощности СВЧ поля в резонаторе. Зависимость для образца 5 показана на рис. 3. Как видно, для переходов  $-5/2 \leftrightarrow -3/2$  и  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$  она линейна при низкой мощности, т.е. ниже насыщения, а для остальных переходов интенсивность пропорциональна квадратному корню из мощности. Для образцов 2 и 3 интенсивность линий наблюдаемых двух переходов также зависит линейно от микроволновой мощности. Угловая зависимость интенсивности линий для переходов с аномальным поведением спектра ЭПР существенно отличалась от зависимости для случая мигнитно-дипольных переходов [5]. Запись спектров при различных температурах показала, что линии, отвечающие возбуждению  $E$ -волной, уменьшаются по интенсивности быстрее, чем линии, отвечающие обычным переходам, в интервале температур 4.2-10 К.

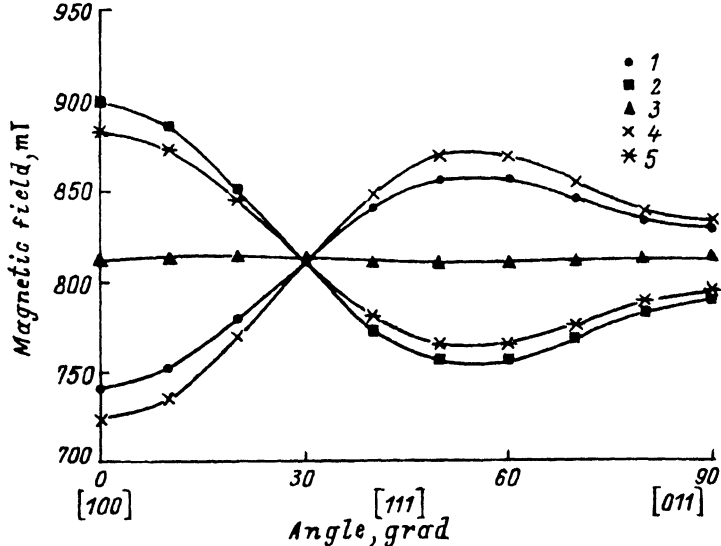


Рис. 2. Угловая зависимость положения линий спектра ЭПР для образцов 2 ÷ 6, 1 —  $3/2 \leftrightarrow 5/2$ , 2 —  $1/2 \leftrightarrow 3/2$ , 3 —  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ , 4 —  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ , 5 —  $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ .

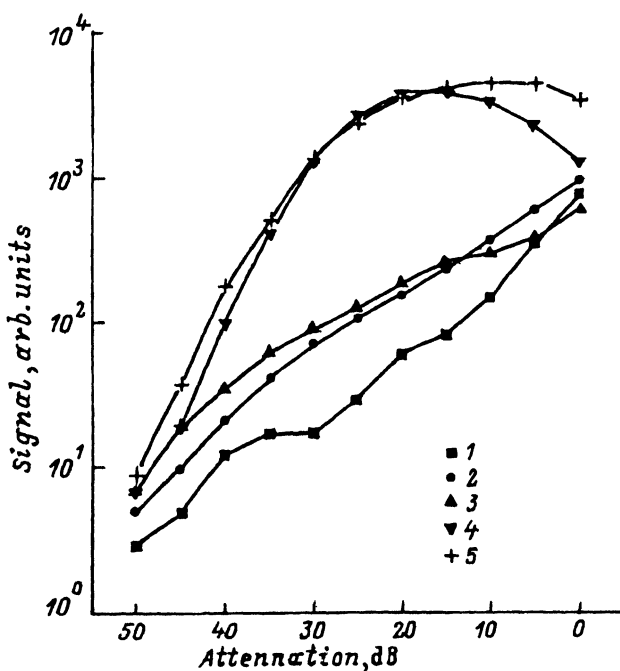


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала дисперсии для образца 5 от микроволновой мощности.  $T = 4.2$  К,  $B \parallel [100]$ , частота модуляции магнитного поля  $f_m = 183.3$  Гц. Образец расположен в центре резонатора. 1 —  $3/2 \leftrightarrow 5/2$ , 2 —  $1/2 \leftrightarrow 3/2$ , 3 —  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ , 4 —  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ , 5 —  $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ .

Возбуждение спектра электрической компонентой волны в ЭПР эксперименте известно для центров  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Mn}^0$  и  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Fe}^0$  в Si [6] и  $(\text{Mn}^{2+} + h)$  в GaAs [7]. Для всех приведенных центров рассматривались только электродипольные переходы, для которых гамильтониан возмущения в случае, когда вектор электрической компоненты поля волны  $E_1$  был параллелен оси  $Y$ , записывался как

$$H_p = E_1 \left[ b\beta(J_x H_z + J_z H_x) + c(J_x J_z + J_z J_x) \right], \quad (2)$$

где  $x, y, z$  — кубические оси. Коэффициенты  $b$  и  $c$  в (2) зависят от примеси орбитального момента в основном состоянии и существенно больше для центров, у которых основное состояние орбитально вырождено [6]. Наблюдаемая в нашем случае линейная зависимость сигнала от мощности не может быть удовлетворительно описана магнитно-дипольными или электрическими дипольными переходами и требует членов квадратичных по полю в спиновом гамильтониане возмущения. Таким образом, можно предположить, что электрические квадрупольные возмущения спиновой системы являются причиной наблюдаемых переходов в спектре иона  $\text{Fe}^{3+}$  в GaAs при низких концентрациях железа. Гамильтониан возмущения в этом случае можно записать в следующем виде:

$$H_p = E_1^2 \left[ b'\beta(J_x H_z + J_z H_x) + c'(J_x J_z + J_z J_x) \right], \quad (3)$$

где, так же как и в (2),  $b'$  и  $c'$  различны для разных парамагнитных центров. Для случая синглетного орбитального основного состояния они требуют вклада орбитального момента от возбужденных состояний, так как гамильтониан (3), так же как и (2), оставляет без изменения чисто спиновые состояния.

Как уже отмечалось выше, ближайшее к основному  $^4P$ -состояние, связанное с ним спин-орбитальным взаимодействием и отстоящее на  $\sim 1$  эВ от основного, может дать лишь незначительный вклад в параметры  $b$ ,  $c$  и  $b'$ ,  $c'$ . Примесь орбитального момента от лигандов в случае, когда центральный атом находится в синглетном орбитальном основном состоянии, также не велика [8]. Если использовать экспериментально найденные параметры  $a$  и  $g$  для  $\text{Fe}^{3+}$  в GaAs и попытаться оценить значение энергии возбужденного состояния относительно основного, пользуясь схемой расчета [1,2], которое бы удовлетворяло экспериментальным параметрам  $a$  и  $g$ , то энергия редуцировалась бы к значению  $\sim 0.1$  эВ, что существенно ниже энергии  $^4P$ -состояния над основным  $^6S$ -состоянием.

Таким образом, можно предположить, что примесь орбитального момента в основном  $^6S$ -состоянии иона  $\text{Fe}^{3+}$  в GaAs, недостаточная от  $^4P$ -состояния, должна происходить от возбужденных состояний, которые находятся на более близком энергетическом расстоянии от основного и связаны с ним спин-орбитальным взаимодействием. По-видимому, такие экспериментально наблюдаемые возбужденные состояния обсуждались в работах [9-11]. Возможно, они связаны с

переходом дырки  $3d$ -уровня на уровни, находящиеся над валентной зоной, соответствующие состояниям слабо связанной на переходном металле дырки ( $Fe^{2+} + h$ ) по аналогии с центром ( $Mn^{2+} + h$ ) [12]. Тогда возбужденному и основному состояниям будут отвечать конфигурации ( $3d^4 + h$ ) и  $3d^5$ , если рассматривать дырочное заполнение  $3d$ -состояний, или ( $3d^6 + h$ ) и  $3d^5$  — в электронном заполнении, и наборы квантовых чисел  $J = 5/2$ ,  $S = 3/2$ ,  $L = 1$  и  $J = 5/2$ ,  $S = 5/2$ ,  $L = 0$  соответственно. Оператор спин-орбитального взаимодействия будет иметь отличные от нуля матричные элементы между этими состояниями, по этому вклад орбитального момента от них будет значительно больше, чем от  $^4P$ -состояния. Волновые функции основного состояния с учетом примеси возбужденных можно представить в этом случае как

$$|J, M_J\rangle = |G, M_S\rangle + C^0|0, M_S\rangle + C^1|1, M_S - 1\rangle + C^{-1}|-1, M_S + 1\rangle, \quad (4)$$

где  $J = 5/2$  и  $M_J = M + M_S = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ ,  $|G, M_S\rangle$  — орбитально невырожденное основное состояние без учета возбужденных состояний;  $M$  — проекции углового момента  $L = 1$  возбужденного состояния, пробегающего значения 1, 0, -1; коэффициенты  $C^0$ ,  $C^1$  и  $C^{-1}$  имеют следующие значения:

$$C^0 = 0, \quad (5)$$

$$C^1 = (\sqrt{2}/2)\lambda [S(S+1) - M_S(M_S - 1)]^{1/2} / [W(0, M_S) - W(1, M_S - 1)], \quad (6)$$

$$C^{-1} = (\sqrt{2}/2)\lambda [S(S+1) - M_S(M_S + 1)]^{1/2} / [W(0, M_S) - W(-1, M_S + 1)]. \quad (7)$$

Из этих выражений в частности следует, что вероятность переходов с  $\Delta M = 1$  пропорциональна  $\lambda^2/(\Delta W)^2$ . Она выше вероятности переходов с  $\Delta M = 2$ , пропорциональной  $\lambda^4/(\Delta W)^4$ . Это объясняет, почему линии наблюдаемых нами переходов с  $\Delta M = 2$  обладали значительно меньшей интенсивностью по сравнению с переходами с  $\Delta M = 1$ .

Таким образом, аномальное поведение спектра ЭПР иона  $Fe^{3+}$  в GaAs можно связать с электрическим квадрупольным возбуждением спектра, высокая интенсивность линий которого объясняется значительным вкладом орбитального момента в основное состояние от близко лежащих возбужденных состояний. Вместе с тем это дает объяснение величинам  $g$ -фактора и константы расщепления в нулевом поле  $a$ .

### Список литературы

- [1] Н. Watanabe. Progr. Theor. Phys., **18**, 405 (1957).
- [2] T.P.P. Hall, W. Hayes, F.I.B. Williams. Proc. Phys. Soc., **78**, 883 (1961).
- [3] Н. Watanabe. Phys. Rev. Lett., **4**, 410 (1960).
- [4] А.М. Леушин. ФТТ, **5**, 2352 (1963).
- [5] M. De Wit, T.L. Estle. Phys. Rev., **132**, 195 (1963).
- [6] G.W. Ludwig, F.S. Ham. Phys. Rev. Lett., **8**, 210 (1962).
- [7] Н.П. Баран, В.Я. Братус, В.Н. Максименко, А.В. Марков, Ю.Г. Семенов. Письма в ЖЭТФ, **55**, 108 (1992).
- [8] F.S. Ham. Phys. Rev. Lett., **7**, 242 (1961).
- [9] Е.С. Демидов, А.А. Ежевский, В.В. Карзанов. ФТП, **17**, 661 (1983).

- [10] Е.С. Демидов. ФТТ, **34**, 37 (1992).  
[11] В.И. Соколов. ФТП, **28**, 545 (1994).  
[12] J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Baeumler, F. Köhl. Phys. Rev. Lett., **59**, 240 (1987).

Редактор В.В. Чалдышев

## Anomalous excitation in the EPR spectrum of the $\text{Fe}^{3+}$ ion in GaAs

*A.A.Ezhevskii\**, *S.J.H.M. van Gisbergen†*, *C.A.J. Ammerlaan†*

\* Lobachevsky State University, 603600 Nizhny Novgorod, Russia

† Van der Waals — Zeeman Institute, University of Amsterdam, Valckenierstraat 65, NL-1018 XE Amsterdam, the Netherlands

The observation of anomalous intensities in the electron paramagnetic resonance spectrum of the  $\text{Fe}^{3+}$  centre in GaAs is reported. Two lines of this  $S = 5/2$  spin system, belonging to the  $M_S = -5/2 \leftrightarrow -3/2$  and  $M_S = -3/2 \leftrightarrow -1/2$  transitions, respectively, show anomalously large intensities. It is argued that this effect is due to electric-quadrupole excitation, which process is effective in addition to the magnetic-dipole excitation mechanism. The contribution of the orbital momentum from the excited states, which makes this mechanism possible for ions in orbital singlet ground states, is discussed.

Fax: (7)(8312) 65 85 92 (Ezhevskii)

E-mail: Chem@nnucnit.nnov.su (Ezhevskii)

---