

СТАБИЛЬНЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИЗ ИОНА ГАДОЛИНИЯ И ДЫРКИ В СЛОИСТОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ GaSe

В. Г. Грачев, С. С. Ищенко, А. А. Климов, Э. Д. Ковалюк,
С. М. Окулов, В. В. Тесленко

В слоистом полупроводнике GaSe обнаружены и изучены методами ЭПР и ДЭЯР необычные парамагнитные центры, состоящие из иона Gd^{3+} ($S_1=7/2$) и локализованной вблизи него дырки ($S_2=1/2$), связанных обменным взаимодействием с $I \approx 2$ см⁻¹. Спектр ЭПР центра состоял из двух групп линий, соответствующих состояниям суммарного спина $S=S_1+S_2$. Установлено, что гадолиний замещает в решетке кристалла ковалентно-связанную пару Ga_2^{3+} , а дырка имеет радиус состояния ~ 9 Å. Определены параметры спин-гамильтониана, которые оказались близкими к параметрам не взаимодействующих Gd^{3+} и дырки. Наблюдались два типа центров, наличие которых объясняется неэквивалентностью пар Ga_2^{3+} в ϵ -GaSe. Исследовано преобразование центров при изменении температуры и оптической подсветке. Обсуждаются общие закономерности образования обнаруженных центров в кристаллах.

В последнее время в литературе появились сообщения о метастабильных связанных состояниях носителей заряда в полупроводниковых кристаллах, когда носитель локализуется вблизи примесного иона на орбите большого радиуса. Так в [1] для объяснения ЭПР в кремнии предложена модель с образованием мелких водородоподобных состояний $(Cr^+)^-$. В [2] методом ОДМР зарегистрированы спектры связанных дырок в кристалле GaSe. Однако сведения о детальной структуре таких центров практически отсутствуют. В то же время они вызывают большой интерес в связи с обсуждаемой возможностью каскадного механизма захвата и рекомбинации носителей на примесных центрах [3].

В [4] при изучении кристаллов GaSe : Gd, содержащих неконтролируемо вошедшие при выращивании ионы Li^+ и Na^+ , было установлено, что Gd^{3+} замещает пару ионов Ga_2^{3+} . Для части ионов компенсирующие избыточный заряд дефекты располагались вблизи Gd^{3+} . При этом образовывались центры типа $Li_v^+Gd^{3+v}$, $Li_w^+Gd^{3+w}$, $Na_w^+Gd^{3+w}$. (Индексы введены для отличия неэквивалентных центров и обозначают тетраэдрические v и октаэдрические w межузлия, ближайšie к Gd^{3+}). Другая часть ионов Gd^{3+} не содержала никаких нарушений в ближайшем окружении и давала центры vGd^{3+v} и wGd^{3+w} .

В настоящей работе сообщается об обнаружении и результатах исследования методами радиоспектроскопии в GaSe Gd : Na и GaSe Gd : K новых парамагнитных центров, представляющих собой стабильные комплексы Gd^{3+} -дырка. Изучено оптическое и температурное преобразование центров. Для установления их моделей и структуры ближайшего окружения наряду с ЭПР использован метод двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР).

1. Эксперимент и его интерпретация

Исследования проводились на монокристаллах ϵ -GaSe, выращенных методом Бриджмена и легированных гадолинием. Концентрация этой примеси в шихте — 0.5 вес%. Кроме гадолиния в шихту добавлялся ще-

лочной металл в количестве 0.1 вес%. ЭПР регистрировался в трехсантиметровом и восьмимиллиметровом диапазонах длин волн в интервале температур 1.6–90 К, ДЭЯР — в трехсантиметровом диапазоне при 1.6–4.2 К. Оптическая подсветка образцов осуществлялась белым светом от лампы накаливания мощностью 300 Вт с использованием световода.

При изучении кристаллов GaSe Gd Na нами был обнаружен спектр ЭПР (рис. 1), состоящий из 28 узких (шириной ~3 Гс) линий. Отличительные особенности спектра заключались в возможности выделения в нем октетов и секстетов линий, в четности числа линий в указанных мультиплетах и в отсутствии линий с g -фактором, близким к 2. Детальные исследования многих образцов при различных температурах и в разных диапазонах СВЧ позволили установить, что спектр на рис. 1 принадлежит двум сходным парамагнитным центрам. Октеты линий относятся к ни-

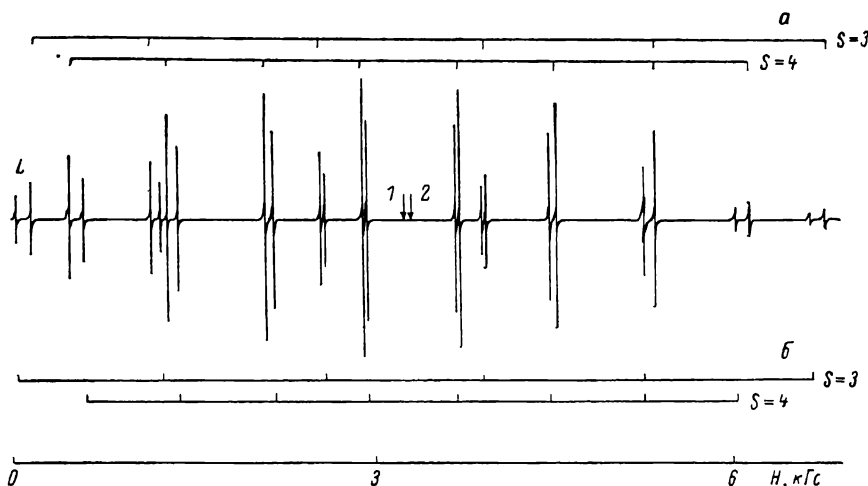


Рис. 1. Спектр ЭПР кристалла GaSe Gd : Na.

$T=22$ К, $\nu_{\text{СВЧ}}=9291$ МГц, a — центр $h\nu\text{Gd}^{3+}v$, b — $h\nu\text{Gd}^{3+}w$. Стрелками 1 ($g=2.007$) и 2 ($g=1.968$) указаны точки симметрии секстетов и октетов; S_z растет слева направо; линии L принадлежат переходу $+3 \leftrightarrow +2$ вблизи $H=0$.

жайшим состояниям с полным угловым моментом $S=4$, а секстеты — более высоким состояниям с $S=3$. Так как при $T < 12$ К секстеты быстро ослаблялись и исчезали, энергетические интервалы между состояниями близки к 8 см^{-1} . Из равенства $S=7/2 \pm 1/2$ следует, что обнаруженные центры представляют собой комплексы, включающие Gd^{3+} ($S_1=7/2$) и некоторый парамагнитный дефект h со спином $S_2=1/2$. Описанные неэквивалентные парамагниты обозначим, пока условно, как $\text{Gd}^{3+}-h$, а в тех случаях, когда их нужно различать, как $h\nu\text{Gd}^{3+}v$ и $h\nu\text{Gd}^{3+}w$.

Угловые зависимости спектров ЭПР хорошо описались спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии вида [5]

$$\mathcal{H} = \beta H (g_1 S_1 + g_2 S_2) + \sum_n b_n^0 O_n^0(S_1) + J(S_1 S_2) + J_2(3S_1^2 S_2^2 - S_1 S_2), \quad (1)$$

$z \parallel c, n=2, 4, 6.$

Параметр изотропного обменного взаимодействия J был определен из температурной зависимости отношения интенсивности линий, принадлежащих разным S . Остальные параметры (см. табл.) определялись с помощью разработанного в ИП АН УССР пакета программ «Радиоспектроскопия-2», использующего точную диагонализацию (1). Применение (1) позволило непосредственно определить характеристики h и Gd^{3+} .

Спектр ДЭЯР комплексов $\text{Gd}^{3+}-h$ оказался качественно подобным спектру $\nu\text{Gd}^{3+}v$, изученному в [4]. Существенно, что линии ДЭЯР галлия, окружающих ион гадолиния, не расщеплялись при $H \parallel c$ и что отсутство-

Параметр	Парамагнитный центр				свободная дырка [2]
	$h\nu\text{Gd}^{3+v}$	$hw\text{Gd}^{3+w}$	νGd^{3+v}	$w\text{Gd}^{3+w}$	
$g_{1\parallel} = g_{1\perp}$	1.988 ± 0.002	1.988 ± 0.001	1.989 ± 0.001	1.989 ± 0.001	—
b_2^0	-518 ± 1	-498 ± 1	-481 ± 1	-460 ± 1	—
b_4^0	-0.5 ± 0.6	-0.7 ± 0.2	-0.1 ± 0.1	-0.3 ± 0.1	—
b_6^0	0.8 ± 0.5	0.8 ± 0.3	0.7 ± 0.3	0.7 ± 0.3	—
$g_{2\parallel}$	1.82 ± 0.01	1.82 ± 0.01	—	—	1.86
$g_{2\perp}$	1.43 ± 0.01	1.43 ± 0.01	—	—	1.60
J_2^0	122 ± 4	126 ± 4	—	—	—
J	-2 ± 1	-2 ± 1	—	—	—

вали резонансные линии от чужеродных ядер. Вместе с тем было обнаружено отличие, заключающееся в усилении амплитуды линий ДЭЯР от ядер Se^{77} и увеличении в несколько раз параметров сверхтонкого взаимодействия с этими ядрами.

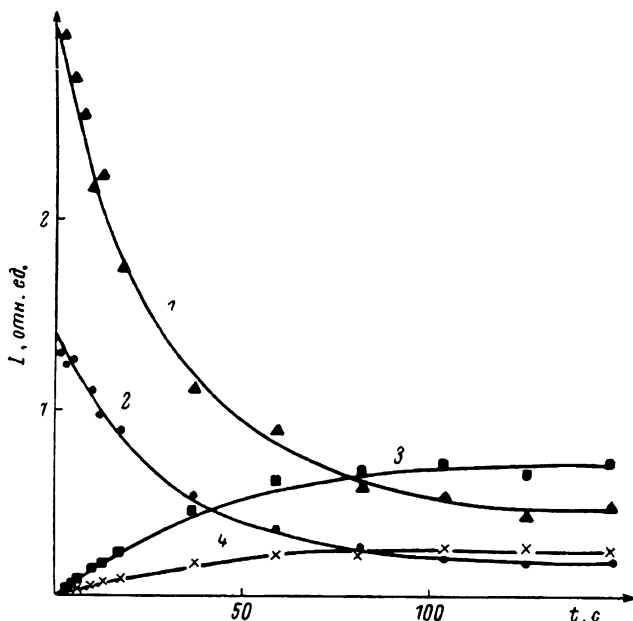


Рис. 2. Зависимости интенсивностей линий ЭПР в GaSe : Gd : K от времени оптической подсветки.

1 и 2 — для переходов $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ центров νGd^{3+v} и $w\text{Gd}^{3+w}$; 3 и 4 — для переходов $-2 \leftrightarrow -3$ центров $h\nu\text{Gd}^{3+v}$ и $hw\text{Gd}^{3+w}$. $T=1.6$ К.

У образцов GaSe : Gd : K обсуждаемый спектр ЭПР появлялся только после оптической подсветки при $T \leq 4.2$ К. На рис. 2 приведены зависимости интенсивности линий от времени оптической подсветки (экспозиции). Спектр ЭПР записывался после выключения света, что оказалось возможным благодаря большой длительности (более 10 час при $T \leq 4.2$ К) восстановления в темноте исходной интенсивности линий. После кратковременного нагрева образца GaSe : Gd : K до $T \approx 50$ К и возвращения к $T \leq 4.2$ К спектр (рис. 1) исчезал, а линии от νGd^{3+v} и $w\text{Gd}^{3+w}$ возрастали до первоначальной величины. После этого перезарядку можно было повторить. Ширина линий не зависела от времени экспозиции.

Из рис. 2 видно, что рост интенсивности линий комплексов $h\nu\text{Gd}^{3+v}$ и $hw\text{Gd}^{3+w}$ сопровождался ослаблением линий, принадлежащих центрам

vGd^{3+v} и wGd^{3+w} . При этом при любом t интенсивности удовлетворяли эмпирическим соотношениям

$$I_1/I_2 \approx I_3/I_4 \equiv k_0, \quad (2)$$

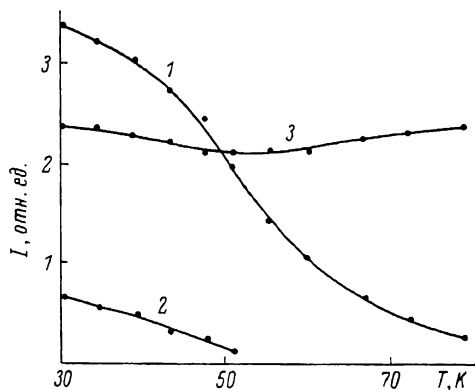
$$I_1 + k_1 I_3 \approx \text{const}, \quad I_2 + k_1 I_4 \approx \text{const}. \quad (3)$$

Оказалось, что во всех образцах $k_1 \approx 4$, а величина k_0 изменялась от образца к образцу в пределах 1.4—3.5.

Эти закономерности получают естественное объяснение, если предположить, что под действием света происходит превращение центров $vGd^{3+v} \rightarrow hvGd^{3+v}$, $wGd^{3+w} \rightarrow hwGd^{3+w}$. Тогда k_0 в (2) — это по сути отношение исходных концентраций ионов Gd^{3+} в неэквивалентных узлах решетки. Соотношения (3) отражают сохранение суммарной концентрации центров. k_1 выполняет роль пересчетного коэффициента, учитывающего различия в числе резонансных переходов, в их вероятности и ширине линий у центров с разными спинами.

Рис. 3. Температурная зависимость интенсивностей линий ЭПР в GaSe : Gd Na.

1, 2 и 3 — центры vGd^{3+v} , $hwGd^{3+w}$ и $Na_{\frac{1}{2}}^+Gd^{3+w}$ соответственно.



На рис. 3 приведена температурная зависимость интенсивности линий ЭПР в GaSe : Gd : Na. Ширины линий не менялись во всем интервале температур. По изменению добротности СВЧ резонатора было установлено, что в области 65—90 К СВЧ проводимость образцов увеличивалась примерно в три раза.

2. Обсуждение результатов

Возможность создания комплексов $Gd^{3+}-h$ освещением кристалла, близость значений $g_{2\parallel}$ и $g_{2\perp}$ к параметрам свободной дырки в GaSe (см. таблицу) позволяют предположить, что дефект со спином 1/2, обозначенный буквой h , представляет собой положительно заряженную дырку, захваченную потенциальной ямой эффективного отрицательного заряда, образовавшегося при замещении ионом Gd^{3+} пары $Ga_{\frac{1}{2}}^+$. Радиус орбиты дырки можно оценить, полагая, что анизотропное обменное взаимодействие спинов S_1 и S_2 носит диполь-дипольный характер и

$$J_{\frac{1}{2}}^0 \approx g_{1\parallel} g_{2\parallel} \beta^2 \frac{3z^2 - R^2}{2R^5}$$

где R — расстояние между центрами электронной плотности Gd^{3+} и h . Воспользовавшись значениями параметров из таблицы, мы получили $R \approx 9 \text{ \AA}$. При столь большом радиусе состояния дырка взаимодействует не только с Gd^{3+} , но и с несколькими десятками ионов решетки. Это объясняет малость изотропного обменного взаимодействия с Gd^{3+} .

Данные ДЭЯР подтверждают, что изучаемые центры содержат дырку, а не какой-либо ион с $S_2=1/2$. Во-первых, линии ДЭЯР чужеродных ядер нами не обнаружены, а, во-вторых, наличие дефектного иона вблизи Gd^{3+} привело бы к изменению градиента электрического поля у 6 из 12 ядер Ga, ближайших к Gd^{3+} и, следовательно, к раздвоению линий. Такое расщепление зарегистрировано для центров $Gd^{3+}-Li^+$ и $Gd^{3+}-Na^+$ [4], но не наблюдалось у изучаемых комплексов $Gd^{3+}-h$. Только локализованная

дырка благодаря симметричности своей волновой функции относительно иона Gd^{3+} и оси с не будет создавать электрическую неэквивалентность ядер, окружающих гадолиний.

Хотя щелочные металлы и не входят в состав обнаруженных центров, они тем не менее влияют на их образование, воздействуя на положение уровня Ферми. Поэтому при охлаждении до 4.2 К в темноте уровень, образуемый Gd^{3+} , в $GaSe : Gd : Na$ заполняется, а в $GaSe : Gd : K$ не заполняется дырками. При освещении же охлажденного образца $GaSe : Gd : K$ происходит увеличение концентрации свободных дырок и соответственно вероятности их захвата электроотрицательными по отношению к решетке ионами Gd^{3+} . Затем в темноте идет медленный распад возникших центров до равновесной концентрации.

Время жизни комплексов определяется температурой. При нагреве до $T \geq 60$ К они становятся короткоживущими и ЭПР от них не наблюдается (рис. 3). Но одновременно с температурой растет и вероятность образования $Gd^{3+}-h$ за счет увеличения концентрации свободных дырок. Поэтому возникает своеобразная ситуация ускорения взаимных превращений центров $Gd^{3+}-h \leftrightarrow Gd^{3+}$, что является, по-видимому, причиной падения интенсивности линий ЭПР $\nu Gd^{3+}\nu$ (рис. 3). Так как падение не сопровождается уширением линий, то, вероятно, имеет место уменьшение объема кристалла, от которого регистрируется ЭПР. Последнее может происходить из-за неоднородности концентрации носителей в образцах, влияющей на скорость превращений $Gd^{3+}-h \leftrightarrow Gd^{3+}$. Линии тех ионов Gd^{3+} , которые часто взаимодействуют с дырками, быстро уширяются в узком интервале температур ($\Delta T \ll 60$ К) и поэтому дают очень широкий, практически не регистрируемый, пьедестал для узкой линии остальных центров. Следовательно, при определенной температуре пиковая интенсивность линий определяется теми областями кристалла, в которых концентрация дырок и соответственно взаимодействие с ними малы. С ростом T суммарный объем таких областей уменьшается, что и определяет падение интенсивностей линий $\nu Gd^{3+}\nu$.

Компенсированные электронейтральные центры $Gd^{3+}-Na^+$ не взаимодействуют с носителями тока, и поэтому интенсивность их линий ЭПР практически не зависит от температуры (рис. 3).

Таким образом, предложенная нами модель с захватом дырки на удаленную орбиту Gd^{3+} способна с единых позиций объяснить всю совокупность имеющихся экспериментальных данных. Необычность обнаруженных комплексов заключается в том, что захватившим дырку дефектом является переходной ион с недостроенной электронной оболочкой. Стабильность комплексов обусловлена, по нашему мнению, большой энергией дальнейшей ионизации Gd^{3+} (S -состояние отделено от первого возбужденного на $\sim 30\,000$ см $^{-1}$), а также спецификой структуры слоистого полупроводника $GaSe$: 1) несовпадением минимумов потенциала, создаваемого всеми ионами решетки с местоположением иона Gd^{3+} из-за того, что Gd^{3+} замещает сразу два иона галлия; 2) «лепестковым» распределением электронной плотности для дырки; 3) преимущественным сосредоточением этой плотности на анионах [6].

Теоретическая проработка подобных комплексов представляет несомненный интерес для физики твердого тела и, в частности, для физики слоистых кристаллов.

Авторы признательны А. А. Кюнчицу за полезное обсуждение работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Кюнцц А. А., Зарицкий И. М., Семенов Ю. Г., Шанина Б. Д., Визгин В. С., Круликовский Б. Н. Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 31, № 1, с. 56—59.
- [2] Баранов П. Г., Вещунов Ю. П., Романов Н. Г. ФГТ, 1983, т. 25, № 11, с. 3299—3303.
- [3] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М.: Мир, 1977. 562 с.

- [4] Климов А. А., Грачев В. Г., Ищенко С. С., Ковалюк З. Д., Окулов С. М., Тесленко В. В. ФТТ, 1987, т. 29, № 1, с. 28—32.
- [5] Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
- [6] Schlüter M., Camassel I., Kohn S., Voitchevsky I. P., Shen Y. R., Cohen M. L. Phys. Rev. B, 1976, vol. 13, N 8, p. 3534—3547.

Институт полупроводников
АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
7 июля 1987 г.

