

08,03

Ян-теллеровские центры Cr^{2+} в кристалле CdSe

© Г.С. Шакуров¹, В.В. Гудков², И.В. Жевстовских^{2,3}, М.Н. Сарычев², Ю.В. Коростелин⁴

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

² Институт физики и технологии Уральского федерального университета, Екатеринбург, Россия

³ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁴ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

E-mail: shakurov@kfti.knc.ru

Поступила в Редакцию 17 марта 2020 г.

В окончательной редакции 17 марта 2020 г.

Принята к публикации 17 марта 2020 г.

В кристалле CdSe методом перестраиваемой ЭПР-спектроскопии в диапазоне частот 70–320 GHz изучены примесные ионы Cr^{2+} . Обнаруженные ян-теллеровские тетрагональные искажения ближайшего окружения иона хрома подтверждают результаты недавних ультразвуковых исследований. Определен набор спектроскопических параметров, позволяющий получить согласие расчетных и экспериментальных угловых и частотно-полевых зависимостей спектров ЭПР.

Ключевые слова: высокочастотная ЭПР-спектроскопия, эффект Яна–Теллера, полупроводниковые кристаллы, двухвалентный хром.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50063.058

1. Введение

Кристалл $\text{CdSe} : \text{Cr}^{2+}$ используется как активная среда для лазеров среднего ИК-диапазона [1]. Он относится к семейству полупроводниковых кристаллов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Эти соединения с примесью двухвалентного хрома подробно изучались ранее, в том числе и методом ЭПР [2–4]. Было установлено, что при легировании кристаллов хромом симметрия ближайшего окружения понижается за счет статического эффекта Яна–Теллера. Во всех изученных кристаллах зарегистрированы тетрагональные искажения. Для кристаллов со структурой сфалерита, состоящих из правильных тетраэдров, спектры ЭПР Cr^{2+} описываются спиновым гамильтонианом тетрагональной симметрии. Для соединений с решеткой вюрцита (рис. 1), где тетраэдры слегка искажены вдоль оси шестого порядка, в гамильтониан приходится дополнительно вводить параметр ромбичности. Разная симметрия кристаллической матрицы приводит к разному количеству магнитно-неэквивалентных центров иона Cr^{2+} : три для сфалерита и шесть для вюрцита. Хотя практически все кристаллы этого ряда изучены и для них получены спектральные параметры, соединение $\text{CdSe} : \text{Cr}^{2+}$ осталось неисследованным. Причина этого, на наш взгляд, связана с проблемами получения монокристаллических образцов. Выращенные кристаллы состоят из блоков, протяженных вдоль направления роста (0001) и разориентированных друг относительно друга на углы порядка 10 угловых минут [5]. Учитывая, что $\text{CdSe} : \text{Cr}^{2+}$ кристалл гексагональной симметрии,

т.е. в монокристалле должно присутствовать шесть магнитно-сопряженных позиций, наличие мозаичности приводит к резкому увеличению числа наблюдаемых линий и сильному усложнению спектров ЭПР.

Недавние исследования распространения ультразвука в кристалле $\text{CdSe} : \text{Cr}^{2+}$, выявили тетрагональные искажения кристаллической решетки [6]. Чтобы проверить полученные выводы независимым методом мы предприняли изучение кристалла $\text{CdSe} : \text{Cr}^{2+}$ с помощью высокочастотной ЭПР-спектроскопии.

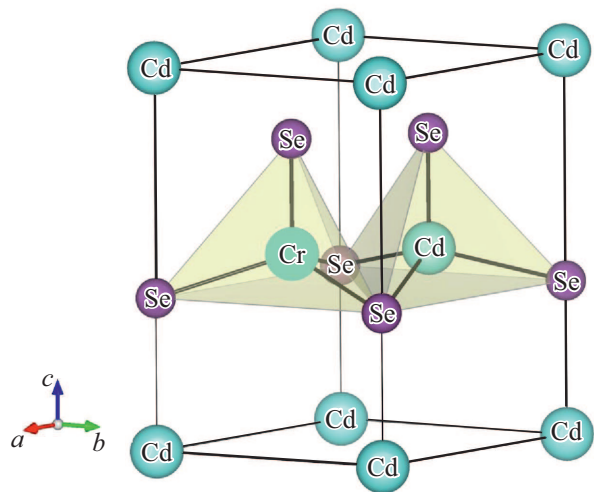


Рис. 1. Тетраэдрический ян-теллеровский центр Cr^{2+} в гексагональном кристалле CdSe со структурой вюрцита.

В кристаллическом поле правильного тетраэдра ион Cr^{2+} (d^4 , 5D , $S = 2$) расщепляется на возбужденный дублет и основной триплет. При наличии тетрагональных искажений, вызванных эффектом Яна–Теллера, нижним уровнем оказывается орбитальный синглет. Учет второго порядка спин-орбитального взаимодействия приводит к расщеплению орбитального синглета на пять спиновых подуровней в пределах $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ (синглет $|0\rangle$ и два дублета $|\pm 1\rangle$ и $|\pm 2\rangle$). Если позиции двухвалентного хрома имеют более низкую симметрию, то некрамерсовы дублеты расщеплены на синглетные состояния. Для уверенной идентификации спектров ЭПР иона Cr^{2+} необходима регистрация резонансных переходов между различными спиновыми подуровнями. Высокочастотная перестраиваемая ЭПР-спектроскопия предоставляет такую возможность.

2. Эксперимент

Кристалл CdSe:Cr выращен в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН из паровой фазы на монокристаллическую заправку [5]. Он имел структуру α -CdSe (гексагональная, класс $6mm$, $P6_3mc$, C_{6v}^4). Концентрация хрома составила $n_{Cr} = 1.4 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$. Измерения выполнены при температуре жидкого гелия на высокочастотном перестраиваемом ЭПР спектрометре, созданном в Казанском физико-техническом институте. Подробное описание спектрометра сделано ранее [7].

Линии ЭПР, вызванные резонансными переходами между синглетными подуровнями иона Cr^{2+} , наблюдались в диапазоне частот 70–320 GHz. Хотя в условиях низкой симметрии волновые функции каждого из спиновых подуровней являются комбинацией разных спиновых проекций, условно обозначим их $|0\rangle$, $|-1\rangle$, $|1\rangle$, $|-2\rangle$ и $|2\rangle$. Далее в тексте энергетические уровни будем нумеровать цифрами от 1 до 5 в порядке возрастания энергий. На рис. 2 представлен вид спектров, полученных на частоте 239.5 GHz, а схема энергетических уровней иона Cr^{2+} показана на вставке на рис. 3. Как упоминалось выше, особенностью данного соединения является трудность выращивания монокристаллических образцов. В нашем случае проверка плоскости $(10\bar{1}0)$ на рентгеновском дифрактометре выявила три блока развернутых между собой в пределах 0.8 – 2.6° . Это обстоятельство повлияло как на способы изучения, так и на точность найденных спектральных параметров. Для устранения влияния мозаичности мы проводили измерения в малых магнитных полях, на частотах вблизи значений расщеплений в нулевом магнитном поле (РНП). Линии ЭПР от разных блоков при этом не разрешались, и удалось получить набор угловых и частотно-полевых зависимостей спектров ЭПР, в которых влияние мозаичности было минимизировано. В частности, линия ЭПР перехода $2 \leftrightarrow 5$ не проявляет структуры, а линия перехода $3 \leftrightarrow 5$ в той же ориентации, но регистрируемая в больших магнитных полях, рас-

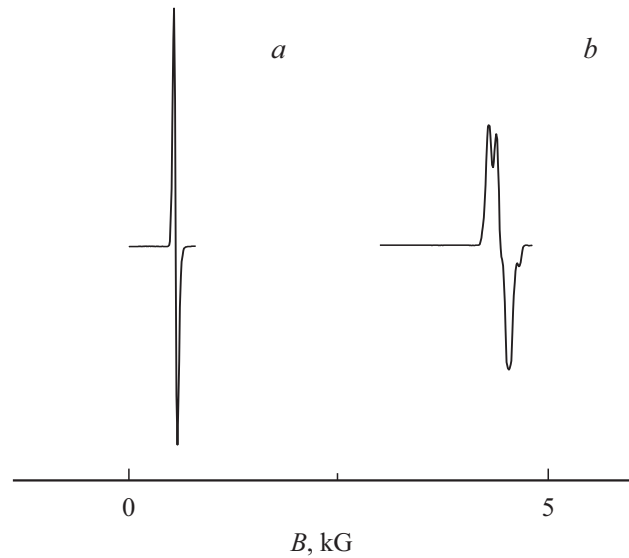


Рис. 2. Вид спектров ЭПР иона Cr^{2+} в кристалле CdSe. Частота 239.5 GHz, ориентация $B \parallel c$. a — переход $2 \leftrightarrow 5$, b — переход $3 \leftrightarrow 5$.

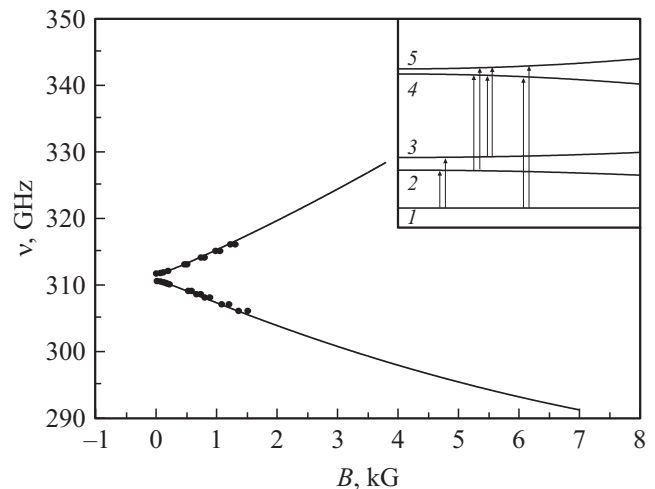


Рис. 3. Частотно-полевая зависимость резонансных переходов $1 \leftrightarrow 4$ и $1 \leftrightarrow 5$ иона Cr^{2+} в кристалле CdSe. Ориентация $B \perp c$. Точки — эксперимент, линии — расчет. На вставке изображена схема уровней Cr^{2+} в кристалле. Стрелками показаны наблюдаемые переходы.

щеплена. Частотно-полевые зависимости спектров ЭПР для разных ориентаций кристалла в магнитном поле представлены на рис. 3–5. Цифрами указаны типы наблюдаемых переходов. Значения РНП были измерены прямым методом в нулевом магнитном поле. Мы получили следующие значения: 73.6, 81.6 GHz (резонансные переходы $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$); 228.8, 230, 236.8, 238 GHz (резонансные переходы $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$) и 310.4, 311.6 GHz (резонансные переходы $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$). Хотя абсолютная точность измерения частоты составляла $\pm 0.50.5$ GHz, относительная ошибка ее задания во время измерений

была меньше чем 50 MHz. Как видно из рис. 3 и 4, при увеличении магнитного поля за счет повышения разрешающей способности начинает увеличиваться количество линий ЭПР. При этом вклад в увеличение числа линий может вносить как наличие блоков, так и неточная ориентация отдельно выбранного монокристаллита. Разделить эти вклады не представлялось возможным. Однако, определив на рентгеновском дифрактометре направление осей одного из крупных блоков, нам удалось получить угловую зависимость спектров ЭПР резонансного перехода $2 \leftrightarrow 5$, которая соответствовала ожидаемой зависимости для тетрагонально искаженных центров в гексагональном кристалле [3]. Эта зависимость при вращении в плоскости $(10\bar{1}0)$, измеренная на частоте 241.5 GHz, представлена на рис. 6. В данном

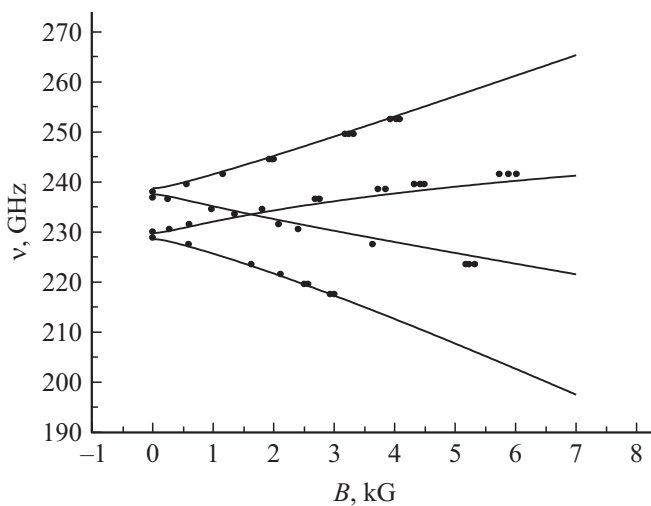


Рис. 4. Частотно-полевая зависимость резонансных переходов $2 \leftrightarrow 4$, $2 \leftrightarrow 5$, $3 \leftrightarrow 4$, $3 \leftrightarrow 5$ иона Cr^{2+} в кристалле CdSe. Точки — эксперимент, линии — расчет. Ориентация $B \parallel c$.

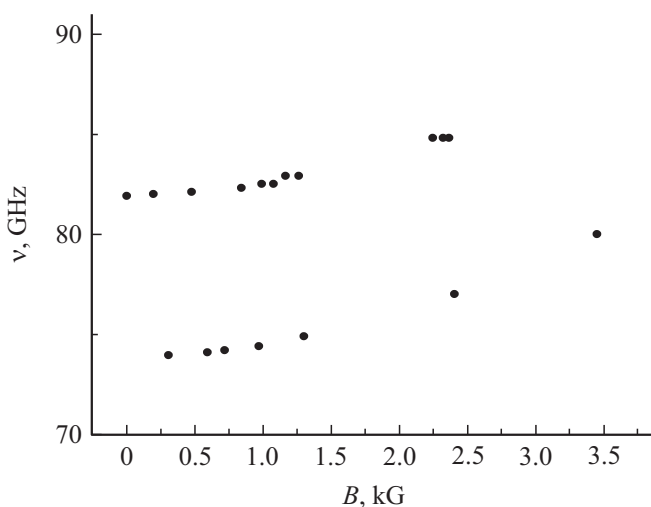


Рис. 5. Частотно-полевая зависимость резонансных переходов $1 \leftrightarrow 2$, $1 \leftrightarrow 3$ иона Cr^{2+} в кристалле CdSe. Произвольная ориентация.

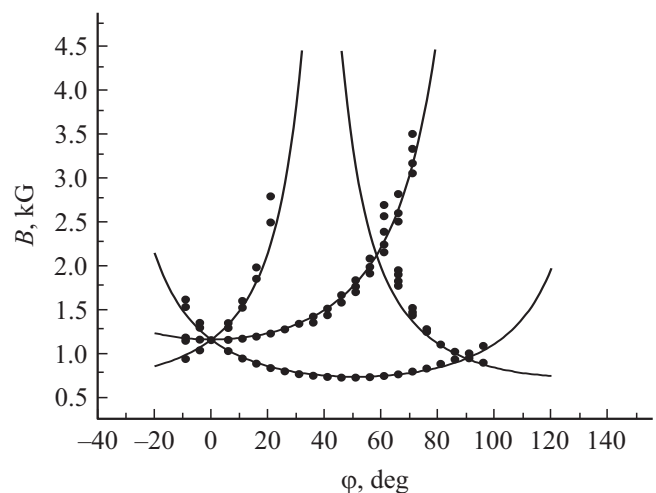


Рис. 6. Угловая зависимость спектров ЭПР иона Cr^{2+} в кристалле CdSe. Резонансный переход $2 \leftrightarrow 5$. Частота 241.5 GHz. Вращение в плоскости $(10\bar{1}0)$. Отсчет углов от направления $B \parallel c$.

случае в больших магнитных полях также появляются дополнительные линии.

Хотя из вставки на рис. 3 следует, что основное состояние имеет проекцию спина $|0\rangle$, энергетическая схема уровней может быть перевернутой, т. е. основное состояние может дублетом $|\pm 2\rangle$. Для прояснения этого вопроса необходимо было изучение изменения интенсивности какого-либо перехода ($|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ или $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$) от температуры. В спектрометре имелась возможность проводить температурные измерения, однако в ограниченном интервале температур (4.2–15 K). Мы предприняли такие измерения перехода $2 \leftrightarrow 5$ и не обнаружили заметных изменений в интенсивности сигнала, поэтому этот вопрос остается открытым. При этом зарегистрирован сдвиг положения линии ЭПР в сторону сильных магнитных полей при увеличении температуры.

3. Теория и обсуждение

В кристалле CdSe ион Cd^{2+} имеет тетраэдрическую координацию и занимает две магнитно-неэквивалентные позиции. Тетраэдры слегка искажены по оси третьего порядка. Магнитно-неэквивалентные позиции связаны между собой поворотом на 180° вокруг этой оси, которая является для кристалла осью шестого порядка (рис. 1). Полагая, что ион двухвалентного хрома изовалентно замещает ион кадмия, принимаем в расчет, что обнаруженные ранее ян-теллеровские искажения имеют место вдоль „кубических“ осей тетраэдров, как это сделано в работе [2]. Таким образом, ожидается наличие шести магнитно-неэквивалентных центров ЭПР в кристалле CdSe : Cr^{2+} . При этом центры не являются чисто

тетрагональными, а имеют небольшую ромбичность из-за небольшого искажения тетраэдров.

Расчет спектроскопических параметров производился с использованием спинового гамильтониана следующего вида

$$H = \beta \mathbf{B}g\mathbf{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_2^2 O_2^2 + B_4^2 O_4^2,$$

где g — g -фактор, β — магнетон Бора, \mathbf{S} — оператор электронного спина. При наличии блоков, развернутых на несколько градусов, невозможно было определить небольшие отклонения главных осей комплекса от „кубических“. Действительно, для ранее исследованного гексагонального кристалла CdS:Cr²⁺ угол отклонения оси z от „кубической“ оси определен как $\theta = 2.85^\circ$ [2], что является величиной, сравнимой с разориентацией блоков. Поэтому за оси x , y и z каждого из шести магнитно-неэквивалентных центров принимались направления „кубических“ осей. Расчет производился в предположении изотропного g -фактора, который полагался $g = 1.98$. Такая величина наиболее часто встречалась для ионов двухвалентного хрома в соединениях A^{IV}B^{VI} [2]. Причиной такого приближения также является несовершенство кристалла. В больших магнитных полях линии начинали расщепляться на компоненты, и полученные значения резонансных полей делали неоднозначной оптимизацию спектроскопических параметров. Поэтому для численного расчета использовались лишь те значения угловой и частотно-полевых зависимостей, где линии не были расщеплены, т.е. значения в слабых магнитных полях. Параметры спинового гамильтониана были найдены численным методом с помощью алгоритмического языка MATLAB. Мы получили следующие значения спектроскопических параметров: $|B_2^0| = 25.92$ GHz, $B_4^0 = 0.0026$ GHz, $B_4^4 = 0.049$ GHz. Параметры B_2^2 и B_4^2 по отдельности определить не удалось. Неизменной при оптимизации была величина $B_2^2 - 4B_4^2$, связанная с величиной расщепления между подуровнями $| -1 \rangle$ и $| 1 \rangle$, а именно $6(B_2^2 - 4B_4^2) = 8$ GHz. Такая ситуация встречалась нам ранее и подробно описана в работе [8]. Используя полученные параметры, мы построили расчетные угловые и частотно-полевые зависимости спектров ЭПР, которые на рис. 3, 4 и 6 представлены сплошными линиями. Учитывая разориентацию между отдельными блоками в образце, согласие теории и эксперимента вполне удовлетворительное. Для переходов $1 \leftrightarrow 2$ и $1 \leftrightarrow 3$ ориентация в магнитном поле выставлялась по максимальному отношению сигнал/шум, поскольку при уменьшении частоты чувствительность спектрометра ухудшалась. При этом положение кристаллографических осей относительно магнитного поля не контролировалось, и расчет частотно-полевой зависимости не производился.

Поскольку все величины четвертого ранга имели малые значения, расчет спектров приближенно можно осуществить с помощью лишь величин тензора второго ранга. В этом случае $3|B_2^0| = |D| \approx 77.6$ GHz, $B_2^2 = E \approx 1.33$ GHz.

4. Заключение

Измерения высокочастотных спектров ЭПР и последующий расчет показали, что в кристалле CdSe ионы Cr²⁺ находятся в тетрагонально искаженных позициях. Это согласуется с недавними ультразвуковыми исследованиями. Прямым методом измерены энергетические интервалы между спиновыми подуровнями. Получены спектральные параметры, описывающие тонкую структуру спектров ЭПР.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.А. Шустову за ориентацию образца на рентгеновском дифрактометре.

Финансирование работы

Исследование в Казанском физико-техническом институте ФИЦ КазНЦ РАН выполнено в рамках госзадания АААА-А18-118030690040-8, в ИФМ — в рамках госзадания № АААА-А18-118020190098-5, в УрФУ — в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации No FEUZ-2020-0060.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] O.L. Antipov, I.D. Eranov, M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, Y.K. Skasyrsky. Opt. Lett. **44**, 1285 (2019).
- [2] J.T. Vallin, G.D. Watkins. Phys. Rev. B **9**, 2051 (1974).
- [3] K. Morigaki. J. Phys. Soc. Jpn. **19**, 187 (1964).
- [4] M.E.J. Boonman, W. Mac, A. Twardowski, A. Wittlin, P.J.M. Bentum, J.C. Maan. M. Demianuk. Phys. Rev. B **61**, 5358 (2000).
- [5] V.I. Kozlovsky, V.A. Akimov, M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, A.I. Landman, V.P. Martovitsky, V.V. Mislavskii, Yu.P. Podmar'kov, Ya.K. Skasyrsky, A.A. Voronov. Phys. Status Solidi B **247**, 1553 (2010).
- [6] Н.С. Аверкиев, И.Б. Берсукер, В.В. Гудков, И.В. Жевстовских, М.Н. Сарычев, С. Жерлицын, С. Ясин, Ю.В. Коростелин, В.Т. Суриков. ЖЭТФ **156**, 87 (2019).
- [7] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. Appl. Magn. Res. **2**, 571 (1991).
- [8] М.М. Зарипов, В.Ф. Тарасов, В.А. Уланов, Г.С. Шакуров, М.Л. Попов. ФТТ **37**, 806 (1995).

Редактор Е.Ю. Флегонтова