

Высокочастотная перестраиваемая ЭПР-спектроскопия некрамерсовых ионов в кристаллах $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$, $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ и $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$

© Г.С. Шакуров, А.Г. Аванесов*, С.А. Аванесов*

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук, Казань, Россия

* Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

E-mail: shakurov@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 15 января 2009 г.)

Методом высокочастотного широкополосного ЭПР в диапазоне 65–530 GHz при $T = 4.2$ К исследованы кристаллы семейства халькопирита: AgGaSe_2 , AgGaS_2 и CdGa_2S_4 , допированные ионами хрома. Обнаружено, что в кристаллах AgGaSe_2 и AgGaS_2 ион Cr^{2+} находится в позициях ромбической и тетрагональной симметрии, тогда как в ранее исследованном CdGa_2S_4 имеются только тетрагональные центры. Для описания наблюдаемых спектров использован формализм спинового гамильтониана. Наряду с центрами двухвалентного хрома во всех исследуемых кристаллах в диапазоне частот 300–450 GHz обнаружены линии ЭПР, принадлежащие некрамерсовым ионам. Обсуждается природа этих линий.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (проект РНП 2.1.1.7348) и грантом ВНШ-6213.2006.2.

PACS: 71.70.Ej, 75.10.Dg, 76.30.Fc

1. Введение

Кристаллы тройных полупроводников AgGaSe_2 и AgGaS_2 привлекают к себе внимание в связи с широким применением в нелинейной оптике. Их используют для удвоения частоты и трехчастотного смешивания. Параметрические генераторы на основе этих кристаллов могут обеспечивать непрерывно перестраиваемое излучение в спектральном диапазоне 1.0–10 μm с соответствующим лазером накачки. При этом наличие в чистых образцах неконтролируемых примесей и собственных дефектов, создающих глубокие уровни в запрещенной зоне, может коренным образом ограничить практическое применение этих кристаллов. Поэтому вопросом спектроскопии примесей посвящено большое количество работ. Методом ЭПР изучался кристалл AgGaS_2 с примесями Fe^{3+} , Ni^+ , Ni^{3+} , Co^{2+} и Cr^+ [1–4] и $\text{AgGaSe}_2:\text{Ni}^+$ [5].

После обнаружения лазерной генерации на ионе Cr^{2+} в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ были предприняты попытки найти новые лазерные матрицы с тетраэдрически координированными ионами двухвалентного хрома. Соединения с решеткой халькопирита представлялись одним из вариантов решения этой проблемы. Однако оказалось, что характерная для соединений $A^{IV}B^{VI}$ люминесценция Cr^{2+} в ближнем ИК-диапазоне в этих кристаллах отсутствовала, что вообще ставило под сомнение вхождение ионов Cr^{2+} в решетку. При этом ЭПР-спектроскопия X - и Q -диапазонов, традиционно применяемая для идентификации парамагнитных примесей, в данном случае оказалось неэффективной, поскольку энергетические интервалы между спиновыми подуровнями иона Cr^{2+}

превышали кванты ЭПР-спектрометров и получаемые спектры не позволяли уверенно идентифицировать двухвалентный хром. Надежным инструментом для изучения спектроскопических свойств ионов двухвалентного хрома является высокочастотная перестраиваемая ЭПР-спектроскопия, успешно зарекомендовавшая себя при исследовании ряда кристаллов [6–10]. В одной из выполненных работ изучено родственное соединение — $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$. Было установлено, что центры Cr^{2+} имеют тетрагональную симметрию. В рамках теории спингамильтониана определен набор спектральных параметров, позволивших получить хорошее согласие между расчетными и экспериментальными результатами [10].

В настоящей работе методом высокочастотного перестраиваемого ЭПР исследованы ионы двухвалентного хрома в кристаллах $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ и $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$. В обоих кристаллах обнаружены центры ромбической и тетрагональной симметрии. Предложены модели центров и определен набор спектральных параметров. Получено хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных. При этом отсутствие люминесценции в ИК-диапазоне пока не нашло объяснения, хотя возможные причины этого можно обозначить уже сейчас. Дело в том, что в кристаллах $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ и $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$, а также в кристалле $\text{CdGa}_2\text{S}_2:\text{Cr}$ нами обнаружены линии поглощения в диапазоне частот 300–450 GHz. В то же время в соединениях $A^{IV}B^{VI}$, в частности в $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$, подобные линии не регистрируются [11]. Анализ различий высокочастотных спектров ЭПР может позволить понять причину неудачи лазерного применения кристаллов с ячейкой халькопирита, активированных ионами Cr^{2+} . Поэтому мы приводим здесь также ре-

зультаты экспериментального исследования кристаллов $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$, $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ и $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ в диапазоне частот 300–450 GHz и обсуждаем природу обнаруженных центров.

Кристаллы AgGaSe_2 и AgGaS_2 тетрагональной симметрии имеют структуру халькопирита, в которой катионы находятся в тетраэдрическом окружении. Пространственная группа — $I42d$, постоянные решетки составляют $a = 5.991 \text{ \AA}$, $c = 10.885 \text{ \AA}$ для AgGaSe_2 и $a = 5.757 \text{ \AA}$, $c = 10.304 \text{ \AA}$ для AgGaS_2 [5,12].

2. Эксперимент

Кристаллы AgGaS_2 и AgGaSe_2 выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера из бинарных компонентов стехиометрического состава. Кристаллы, активированные ионами хрома, были получены из расплавов составов $\text{Ag}_{1.0399}\text{Ga}_{0.9599}\text{Cr}_{0.01}\text{S}(\text{Se})_{1.9698}$ в вакуумированных кварцевых ампулах диаметром 20 mm и длиной 120 mm. Масса шихты в ампуле составляла 100–150 g. Ампулу с шихтой устанавливали в печь для выращивания в зону разогрева. Температуру шихты доводили до плавления, и выдерживали ампулу при этой температуре в течение 3 h, после чего ампулу опускали в зону кристаллизации. Оптимальные параметры ростового процесса следующие: скорость прохода зоны кристаллизации $6 \pm 2 \text{ mm/day}$, температурный градиент в зоне кристаллизации $10 \pm 2^\circ\text{C/cm}$. Характерная длительность ростового процесса составляла 20 суток.

Для исследований были выбраны образцы в форме прямоугольных параллелепипедов. Кристалл $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ имел размер $10 \times 14 \times 15 \text{ mm}$, а $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ — $10 \times 15 \times 15 \text{ mm}$. Описание образцов $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ сделано ранее [10]. Измерения проводились

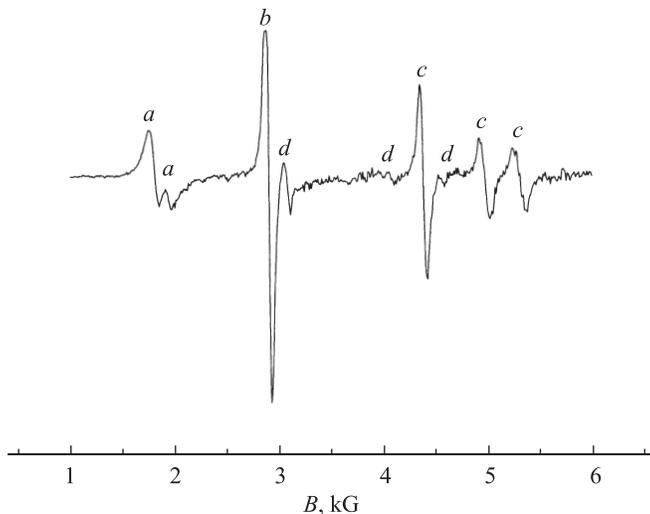


Рис. 1. Спектр ЭПР кристалла $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$. *a* — ромбический центр, переход $|+1\rangle \leftrightarrow |+2\rangle$; *b* — тетрагональный центр, переход $|-1\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$; *c* — ромбический центр, переход $|-1\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$; *d* — спутательные линии. Частота 193 GHz. Ось c отклонена от магнитного поля на 35° .

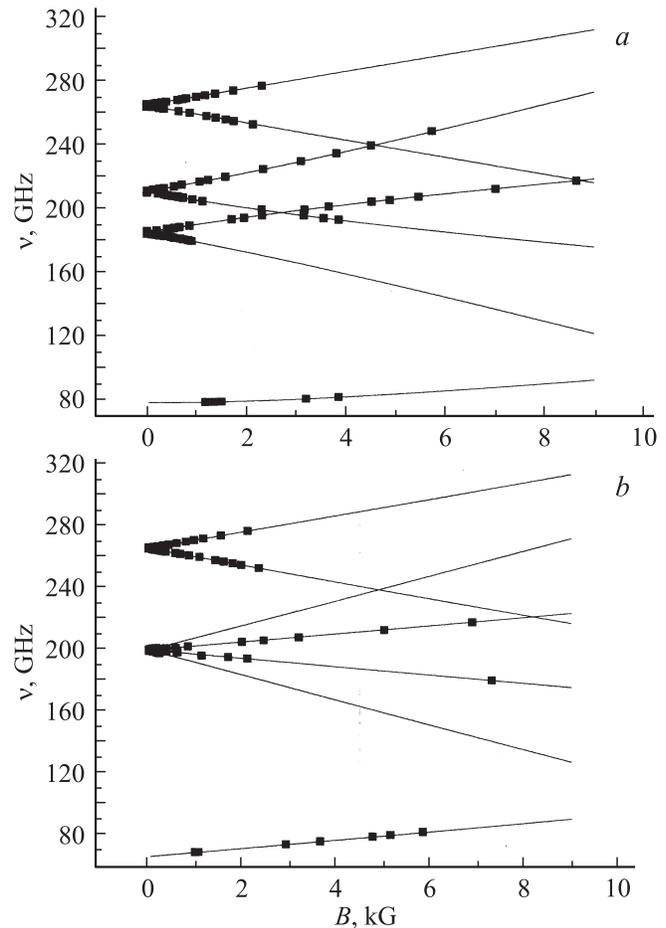


Рис. 2. Зависимости частот резонансных переходов от магнитного поля для кристалла $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$. $\mathbf{B} \parallel c$. *a* — ромбический центр, *b* — тетрагональный центр. Точки — эксперимент, линии — расчет.

на широкополосном (65–530 GHz) квазиоптическом ЭПР-спектрометре, использующем в качестве генераторов излучения лампы обратной волны при температуре жидкого гелия в магнитных полях до 0.9 T [13].

Если условно обозначить спиновые состояния иона Cr^{2+} в порядке возрастания энергии как $|0\rangle$, $|-1\rangle$, $|+1\rangle$, $|-2\rangle$ и $|+2\rangle$, то в ромбическом кристаллическом поле имеется пять синглетных уровней. В кристалле $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ были зарегистрированы резонансные переходы $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ и $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$. На рис. 1 представлен вид спектра ЭПР, а на рис. 2, *a* показаны зависимости частот резонансных переходов от магнитного поля для ромбического центра в ориентации кристалла $\mathbf{B} \parallel c$. Расщепления в нулевом поле (Zero-Field-Splitting — ZFS) были измерены прямым методом и имели следующие величины: 185, 186.5, 210.1, 211.6, 263.8 и 265.3 GHz ($\pm 0.5 \text{ GHz}$). Угловые зависимости спектров ЭПР одного из переходов измерены на двух разных частотах (рис. 3). Характер угловых зависимостей свидетельствует о наличии магнитно-неэквивалентных центров. В плоскости (110) наблюдалось четыре магнитно-

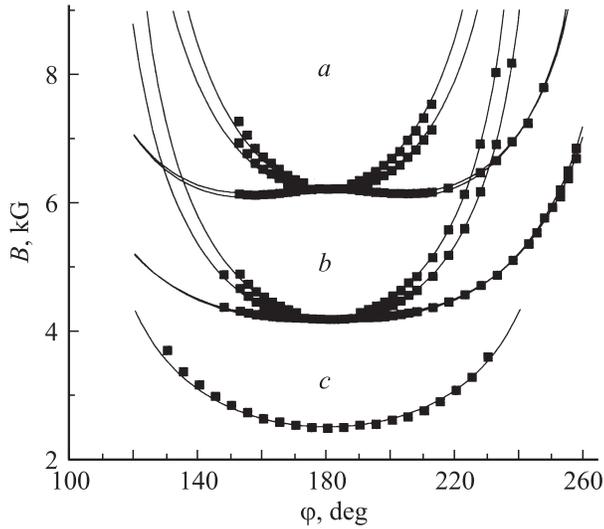


Рис. 3. Угловые зависимости спектров ЭПР при вращении кристалла вокруг оси $[110]$. $\varphi = 180^\circ$ соответствует $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. *a* — ромбический центр, частота 186 GHz; *b* — ромбический центр, частота 193 GHz; *c* — тетрагональный центр, частота 193 GHz. Точки — эксперимент, линии — расчет.

неэквивалентных центра. В произвольной ориентации кристалла магнитная кратность K_α^M равнялась восьми.

Для центров тетрагональной симметрии спиновые состояния Cr^{2+} образуют синглет $|0\rangle$, дублет $|\pm 1\rangle$ и дублет $|\pm 2\rangle$. Регистрировались резонансные переходы типа $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ и $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$. Измеренные расщепления в нулевом поле (ZFS) имели следующие величины: 199.3, 200, 265.3 и 266 GHz (± 0.5 GHz). На рис. 2, *b* представлены зависимости частот резонансных переходов от магнитного поля для тетрагонального центра в ориентации кристалла $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Исследование угловых зависимостей спектров ЭПР при вращении в плоскости (110) не выявило магнитно-неэквивалентных центров, а сама зависимость имела типичный для некрамерсовых ионов вид $\sim 1/\cos \alpha$ (рис. 3). В данном случае магнитная ось \mathbf{z} комплекса совпадала с кристаллографической осью \mathbf{c} кристалла. Это дало возможность измерить параллельный g -фактор ($g_{\parallel} = 1.92 \pm 0.02$).

Ширины линий ЭПР в ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ составляли ~ 60 и ~ 65 G для тетрагонального и ромбического центров соответственно. В спектрах ЭПР присутствовали также многочисленные слабые сателлитные линии, подробное исследование которых не представлялось возможным из-за малой величины отношения сигнал/шум. Однако зависимость частот резонансных переходов от магнитного поля для ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ позволяет сделать вывод, что природа этих линий также связана с двухвалентным хромом.

В кристалле $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ для ромбического центра удалось зарегистрировать резонансные переходы между состояниями $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ (166–249 GHz) и состояниями $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ (273–282 GHz). Переходы $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$ обнаружить не удалось. Причину этого мы связываем

с сильной ромбической составляющей. (Расщепление между состояниями $|\pm 1\rangle$ составляет 49 GHz.) Электронные уровни в слабых магнитных полях идут практически параллельно друг другу, и метод регистрации на частоте магнитной модуляции не позволяет зарегистрировать сигнал ЭПР. На рис. 4 представлены зависимости всех наблюдаемых частот резонансных переходов от величины магнитного поля. Измеренные величины ZFS составили 180, 184, 229, 233, 275.5 и 279.5 GHz (± 0.5 GHz). Ширины линий ЭПР в ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ были около 40 G. Вид спектров ЭПР одного из резонансных переходов при изменении \mathbf{B} в плоскости (110) представлен на рис. 5. Из рисунка видно, что в кристалле

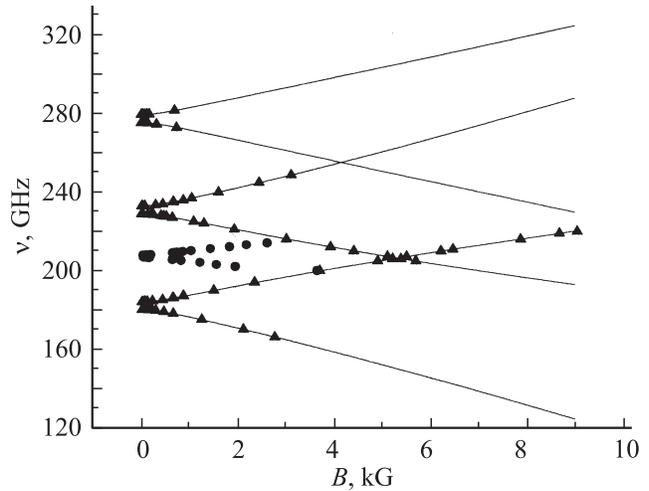


Рис. 4. Зависимости частот резонансных переходов от магнитного поля для кристалла $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$. $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Треугольники — ромбический центр, кружки — тетрагональный центр, линии — расчет.

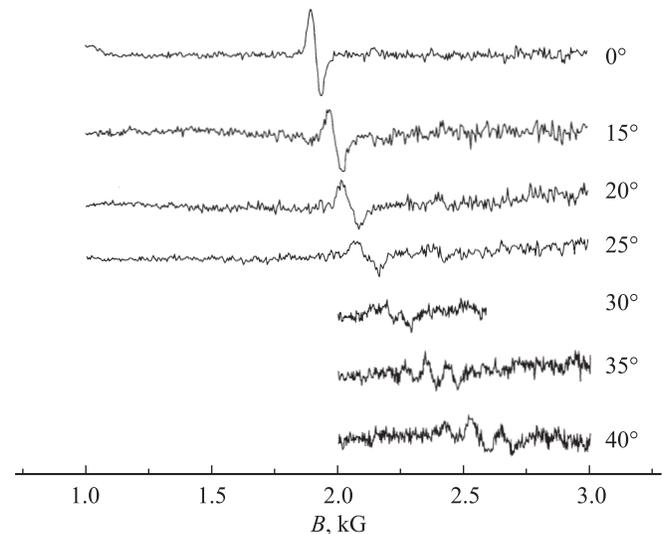


Рис. 5. Вид спектров ЭПР при вращении кристалла $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ вокруг оси $[110]$. Частота 192 GHz. Угол 0° соответствует $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$.

имеются магнитно-неэквивалентные центры, оси z которых развернуты на небольшие углы друг относительно друга. При отклонении оси c от направления магнитного поля линии ЭПР быстро уширялись, и отношение сигнал/шум становилось слишком малым. Это ограничило диапазон углов, при котором наблюдались спектры ЭПР, а также не позволило экспериментально определить общее количество магнитно-неэквивалентных центров. Зарегистрированы по крайней мере три линии разной интенсивности, что свидетельствует о неполном разрешении спектра ЭПР.

Интенсивность сигналов ЭПР для тетрагонального центра была существенно меньше, чем для ромбического, причем линии ЭПР наблюдались только в слабых магнитных полях в ориентации $\mathbf{B} \parallel c$. Величины ZFS составили 206.8 и 207.6 GHz (± 0.5 GHz). График зависимости частот резонансных переходов от магнитного поля для тетрагонального центра располагается симметрично посередине между соответствующими зависимостями для переходов $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ ромбического центра (рис. 4). Необходимо отметить, что, хотя в основном удалось зарегистрировать только два типа резонансных переходов $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ и $|-1\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$, мы с большой уверенностью приписываем эти линии ЭПР тетрагональному центру двухвалентного хрома. Основным доводом в пользу этого служит наличие сходной симметричной картины ZFS в кристалле $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$. Кроме того, при измерении величины ZFS в очень слабых полях в кристалле $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ был зарегистрирован спектр ЭПР, обязанный запрещенному резонансному переходу с $\Delta m_s = 3$, что указывает на то, что переходы происходят между состояниями $|\pm 1\rangle$ и $|\pm 2\rangle$ (рис. 6). Аналогичные переходы наблюдались и в $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$. Величина g -фактора оказалась равной $g_{\parallel} = 1.96 (\pm 0.02)$.

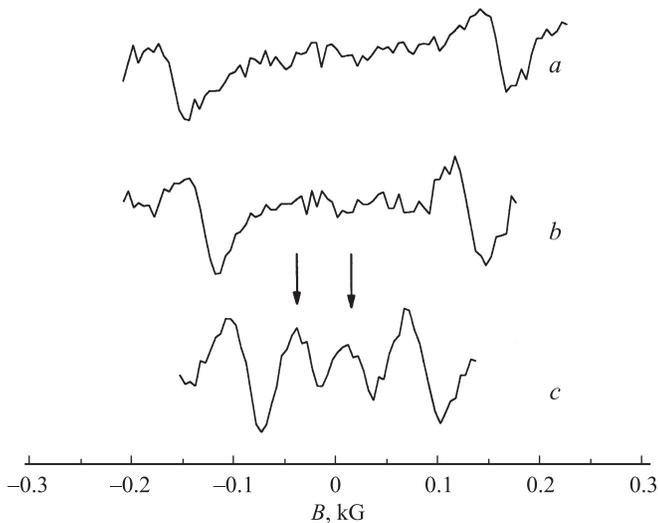


Рис. 6. Вид спектров ЭПР кристалла $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ в слабых магнитных полях. $\mathbf{B} \parallel c$. *a* — 207.75 GHz, *b* — 207.7 GHz, *c* — 207.65 GHz. Стрелками показаны запрещенные резонансные переходы.

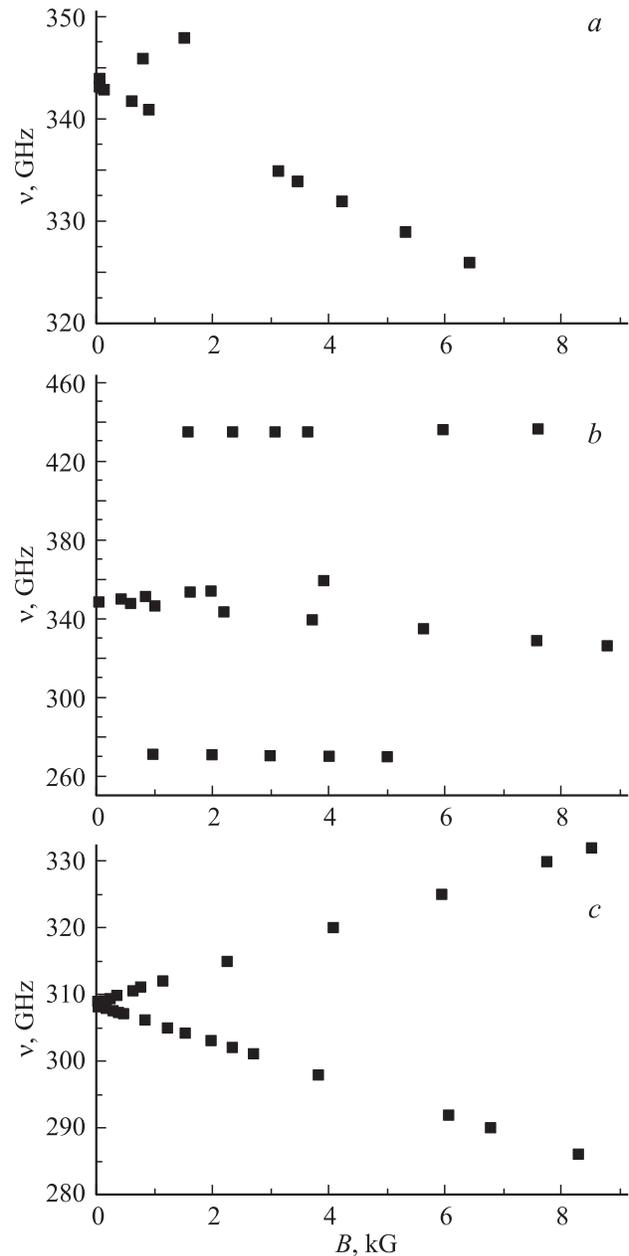


Рис. 7. Зависимости частот резонансных переходов от магнитного поля. $\mathbf{B} \parallel c$. *a* — тетрагональный центр в $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$; *b* — тетрагональный (ZFS = 349.7 GHz) и низкосимметричный (ZFS = 270 и 435 GHz) центры в кристалле $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$, *c* — тетрагональный центр в кристалле $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$.

Кроме центров двухвалентного хрома в кристаллах $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$, $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$, а также в исследованном ранее $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ обнаружены линии ЭПР с ZFS более 300 GHz. На рис. 7, *a-c* представлены зависимости частот резонансных переходов от магнитного поля для этих систем. В кристалле $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ линии ЭПР, имеющие ZFS = 343.5 (± 0.5) GHz, принадлежат предположительно тетрагональному центру (рис. 7, *a*). Об этом свидетельствует линейный характер зависимости от магнитного поля. Угловая зависимость линий

Константы спинового гамильтониана иона Cr^{2+} (величины B_n^m приведены в GHz)

Парамагнитный центр	$ B_2^0 $	B_2^2	B_4^0	B_4^2	B_4^4	Углы Эйлера	Компоненты g -тензора
AgGaSe ₂ , ромбический центр	21.87	4.77	0.0025	0.0789	0.0226	$\alpha = 298.8$ $\beta = 2.6$ $\gamma = 211.7$	$g_{xx} = 1.91$ $g_{yy} = 1.98$ $g_{zz} = 1.98$
AgGaSe ₂ , тетрагональный центр	22.16		0.0039		0.292		$g_{\parallel} = 1.92$ $g_{\perp} = 1.98$
AgGaS ₂ , ромбический центр	23.05	3.24	-0.0167	1.2248	0.1719		$g_{zz} = 1.90$
AgGaS ₂ , тетрагональный центр					0.0333		$g_{\parallel} = 1.96$

ЭПР от магнитного поля, имеющая вид пропорциональной функции $1/\cos\alpha$, не выявила магнитно-неэквивалентных центров. По линейной зависимости энергии резонансных переходов от магнитного поля был определен g -фактор: $g_{\parallel} = 1.94 (\pm 0.02)$. Сходные результаты получены для кристалла $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ (рис. 7, *c*). Результаты измерений дали следующие величины: $\text{ZFS} = 308.5 \text{ GHz}$, $g_{\parallel} = 1.95 (\pm 0.02)$.

В кристалле $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ (рис. 7, *b*) наряду с тетрагональным ($\text{ZFS} = 349.7 \text{ GHz}$, $g_{\parallel} = 1.97 \pm 0.02$) обнаружен также и низкосимметричный центр. Две ветви графика с ZFS , равными 270 и 435 GHz, располагаются симметрично относительно соответствующих зависимостей, полученных для тетрагонального центра. Измерение угловой зависимости низкосимметричного центра не выявило магнитно-неэквивалентных спектров ЭПР. Мы полагаем, что в данном случае они не разрешаются и находятся в пределах ширины линий.

Ширины линий тетрагональных центров оказались существенно различными для разных кристаллов. Для ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ были получены значения 25, 120 и 200 G для кристаллов $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$, $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ и $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ соответственно.

3. Теория и обсуждение

Для теоретического описания наблюдаемых спектров ромбической симметрии мы использовали спиновый гамильтониан вида

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

для представления которого применялись волновые функции

$$\begin{aligned} & (|+1\rangle + |-1\rangle)/\sqrt{2}, \quad (|+1\rangle - |-1\rangle)/\sqrt{2}, \\ & (|+2\rangle + |-2\rangle)/\sqrt{2}, \quad (|+2\rangle - |-2\rangle)/\sqrt{2} \text{ и } |0\rangle, \end{aligned}$$

где за ось \mathbf{z} выбрано направление $[001]$ кристалла.

В кристалле AgGaSe_2 при определении величин B_n^m в первом приближении учитывались только диагональные матричные элементы (при $\mathbf{B} = 0$) и измеренные величины ZFS . Для дальнейшей оптимизации расчетных данных

использовался численный метод нахождения собственных значений гамильтониана и набор экспериментальных зависимостей частот резонансных переходов от магнитного поля (точки на рис. 2). При этом в гамильтониане учитывалась только z -компонента зеемановской энергии, поскольку углы отклонения магнитных z -осей от оси \mathbf{c} кристалла невелики (менее 3°), и такое приближение вполне оправдано. Окончательная подгонка параметров осуществлялась численным методом с использованием угловых зависимостей спектра ЭПР. При этом варьировались только значения и направляющие косинусы компонент тензора второго ранга. Значения компонент тензора четвертого ранга, определенные на втором этапе, фиксировались, а компоненты g_x и g_y полагались равными $g_x = g_y = 1.98$. Расчетные зависимости, построенные на основе полученных значений, представлены на рис. 2 и 3 сплошными линиями. Для ромбического центра Cr^{2+} в кристалле AgGaS_2 мы вынуждены были ограничиться подгонкой зависимости частот резонансных переходов от магнитного поля, поскольку угловая зависимость спектров ЭПР была измерена в слишком малом диапазоне углов.

Тetraгональный центр в кристалле AgGaSe_2 рассчитывался с использованием спин-гамильтониана вида

$$H = \beta \mathbf{B} g_{\parallel} \mathbf{S} + \beta \mathbf{B} g_{\perp} \mathbf{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4.$$

Спектральные параметры также определялись в несколько этапов с помощью измеренных величин ZFS , полевых и угловых зависимостей спектров ЭПР. На рис. 2, *b* и 3, *c* расчет представлен сплошной линией. Константы спин-гамильтониана тетрагонального центра в AgGaS_2 были определены частично из-за недостатка экспериментальных значений. Все полученные параметры сведены в таблицу.

Анализируя полученные величины, можно сделать следующие замечания. Наши попытки использовать угловые зависимости спектров ЭПР для оптимизации значений g -тензора и тензоров четвертого ранга не приводили к лучшему согласию с экспериментом, но часто давали величины, лишённые физического смысла. Поэтому при окончательной подгонке параметров тензоры четвертого ранга не варьировались, а значения g -фактора устанавливались в соответствии с известными

из литературы данными. Это связано с тем, что в нашем случае тензоры второго ранга существенно превосходят по величине зеемановскую энергию и вклад тензоров четвертого ранга. Именно они определяют расчетные угловые и полевые зависимости. Кроме того, при учете небольших поправок, вызванных анизотропией g -фактора, необходимо принять во внимание, что частота определялась с точностью ± 0.5 GHz. Зеемановская энергия в угловых зависимостях не превышала 15 GHz. Таким образом, абсолютная ошибка в определении g -фактора из угловых зависимостей составляла 3%. При наличии линейной зависимости частот резонансных переходов от магнитного поля, когда параллельный g -фактор определялся по относительным изменениям частоты и поля, погрешность составляла 1%.

В целом получено хорошее согласие экспериментальных и расчетов зависимостей, которое является подтверждением того, что наблюдаемые спектры ЭПР принадлежат двухвалентному хрому. Замечательной особенностью полученных результатов является их взаимосвязанность. Симметричное расположение ветвей переходов $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ тетрагонального центра относительно ромбического (рис. 2) в $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ позволило осуществить целенаправленный поиск линий ЭПР в нужном интервале частот в $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$. Аналогичный поиск в интервале 300–450 GHz в кристалле $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$, обнаруживший слабые линии некрамерсового тетрагонального центра, был вызван наличием интенсивных линий в этом частотном диапазоне в кристаллах $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ и $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$.

При рассмотрении вопроса о типе замещения ионов Cr^{2+} в первую очередь учитываем наличие центров тетрагональной симметрии. Для кристаллов $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ и $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ это означает, что двухвалентный хром занимает одну из катионных позиций, локальная симметрия которых S_4 . Каждая из катионных позиций имеет кратность, равную двум, но в случае тетрагональной симметрии спектры ЭПР неразличимы. Из симметричного расположения ветвей ромбических центров относительно тетрагональных (рис. 2, 4) следует, что центры хрома ромбической симметрии находятся в том же кристаллическом окружении, подвергаясь при этом дополнительному ромбическому искажению. Искажение может вызываться наличием компенсатора заряда, поскольку замещение Ag^+ или Ga^{3+} на Cr^{2+} неизовалентно. Магнитная кратность ромбического спектра в $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ ($K_a^M = 8$) может быть объяснена существованием центров Cr^{2+} с четырьмя равноудаленными компенсаторами в двух неэквивалентных позициях. Таким центром может быть хром в позиции Ag^+ , где компенсаторами являются ближайшие вакансии серебра. Косвенным подтверждением такой модели являются данные работы по ЭПР-спектроскопии Cr^+ в AgGaS_2 [4]. В ней авторы пришли к выводу, что Cr^+ локализован в позиции Ag^+ . Таким образом, мы полагаем, что тетрагональные и ромбические центры двухвалентного хрома в кристаллах AgGaS_2 и AgGaSe_2 связаны с замещением

позиции серебра, причем в случае тетрагональной симметрии компенсатор удален от парамагнитного иона, а в случае ромбического центра компенсатором является ближайшая вакансия иона Ag^+ .

Природа центров, обнаруженных в частотном интервале 300–450 GHz ($10\text{--}15\text{ cm}^{-1}$), связана с некрамерсовыми ионами. На это указывают как характерные угловые зависимости, так и наличие синглет-синглетных переходов в низкосимметричном центре в кристалле $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$. Хотя на таких высоких частотах нулевые расщепления имеют ионы двухвалентного железа, g -факторы для тетрагональных центров в кристаллах $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$, $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ и $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ оказались меньше 2, что не согласуется с величинами, характерными для Fe^{2+} . По этой же причине необходимо исключить из рассмотрения ионы двухвалентного никеля. Присутствие в кристалле Cr^{4+} маловероятно. Во-первых, такое валентное состояние реализуется обычно при изовалентном замещении; во-вторых, попытка описать угловые зависимости спином $S = 1$ выявила грубые расхождения расчета и эксперимента. Кроме того, в литературе не встречаются сведения о таких больших нулевых расщеплениях для иона Cr^{4+} . Ион Fe^{4+} ($S = 2$) может иметь большие расщепления и $g < 2$, но он образуется, как правило, после облучения при условии, что в кристалле имеются ионы Fe^{3+} . Поскольку в кристалле две катионные позиции, можно допустить, что центры с ZFS $\sim 300\text{--}450$ GHz связаны с ионами двухвалентного хрома в позиции галлия. При этом наблюдаемые переходы могут быть идентифицированы только как переходы типа $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$, так как никаких других резонансных переходов с меньшими частотами мы не обнаружили и, кроме того, вид полевой зависимости (рис. 7, b), где присутствуют тетрагональный и низкосимметричный центры, указывает на наличие только двух резонансных переходов. Используя те же рассуждения о симметричности расположения ветвей, что и в случае иона Cr^{2+} в $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ и $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$, приходим к выводу, что парамагнитный центр локализован в тетраэдре. В литературе, посвященной ЭПР-спектроскопии Cr^{2+} , обычно приводятся значения ZFS, соответствующие $D \sim 1.8\text{--}2.5\text{ cm}^{-1}$. Однако это может быть связано с малой распространенностью высокочастотной техники ЭПР, необходимой для регистрации таких центров. Более существенным возражением могут служить выводы теоретической работы [14], посвященной проблемам локализации ионов Cr^{2+} в кристалле титгаллата кадмия $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$. В ней авторы, используя полученные нами экспериментальные данные, сделали расчет для констант тонкой структуры в позициях кадмия и галлия. Согласно их вычислениям, двухвалентный хром замещает кадмий, тогда как в галлиевой позиции величина D для иона Cr^{2+} должна быть меньше. Таким образом, пока нет ясности с природой обнаруженных центров. Выяснение этого вопроса требует дальнейших исследований.

4. Заключение

В кристаллах $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ и $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ идентифицированы центры Cr^{2+} тетрагональной и ромбической симметрии. Определен набор спектральных параметров, позволяющих получить хорошее согласие теории и эксперимента. Предложены модели центров, в которых ион Cr^{2+} занимает катионную позицию серебра, причем в случае тетрагональных центров компенсатор заряда удален от иона хрома, а в случае ромбической симметрии компенсатором заряда является ближайшая вакансия серебра. В кристаллах $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$, $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ и $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ обнаружены центры, принадлежащие некрамеровскому ионам, локализованным в катионных позициях. Измерены их ZFS и g -факторы.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В.А. Шустову за проведение рентгеноструктурного анализа, М.М. Зарипову и А.А. Галееву за полезные дискуссии и помощь при проведении расчетов.

Список литературы

- [1] G. Brandt, A. Rauber, J. Schneider. *Solid State Commun.* **12**, 481 (1973).
- [2] H.J. von Bardeleben, A. Goltzene, C. Schwab. *Appl. Phys. Lett.* **32**, 741 (1978).
- [3] H.J. von Bardeleben, C. Schwab, R.S. Feigelson, R.K. Route. *J. Phys. C* **17**, 4201 (1984).
- [4] H.J. von Bardeleben, C. Schwab, R.S. Feigelson. *J. Phys. C* **15**, 5269 (1982).
- [5] K.T. Stevens, N.Y. Garces, Lihua Bai, N.C. Jiles, L.E. Halliburton, S.D. Setzler, P.G. Schunemann, R.K. Route, R.S. Feigelson. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 2593 (2004).
- [6] В.Ф. Тарасов, Г.С. Шакуров, А.Н. Гавриленко. *ФТТ* **37**, 499 (1995).
- [7] М.М. Зарипов, В.Ф. Тарасов, В.А. Уланов, Г.С. Шакуров, М.Л. Попов. *ФТТ* **37**, 806 (1995).
- [8] М.М. Зарипов, В.Ф. Тарасов, В.А. Уланов, Г.С. Шакуров. *ФТТ* **38**, 452 (1996).
- [9] М.М. Зарипов, В.А. Уланов, В.Ф. Тарасов, Г.С. Шакуров. *ФТТ* **44**, 1958 (2002).
- [10] А.Г. Аванесов, В.В. Бадиков, Г.С. Шакуров. *ФТТ* **45**, 1382 (2003).
- [11] А.Т. Лончаков, С.М. Подгорных, В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, Г.С. Шакуров. *ФТТ* **48**, 1610 (2006).
- [12] A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.A. Dubeiko, I.Ya. Nikiforov, J.J. Rehr. *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 227 (2002).
- [13] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. *Appl. Magn. Res.* **2**, 571 (1991).
- [14] Kuang Xiao-Yu, Tan Xiao-Ming, Zhou Kang-Wei. *Chem. Phys. Lett.* **432**, 218 (2006).