

08,04

Парамагнитные комплексы в кристаллах селенида цинка с примесью железа

© В.А. Важенин¹, А.П. Потапов¹, А.В. Фокин¹, М.Ю. Артёмов¹, В.И. Козловский^{2,3}

¹ Уральский федеральный университет (Институт естественных наук и математики), Екатеринбург, Россия

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 10 января 2018 г.)

При 120 К исследован парамагнитный резонанс монокристаллов ZnSe : Fe. Определены параметры спинового гамильтониана моноклинного димерного комплекса $Fe^{3+}-Cu^+$ и обнаруженного второго моноклинного центра Fe^{3+} , возникающего в результате ассоциации иона железа с ионом K^+ в позиции Zn^{2+} или вакансией цинка. Исследовано влияние на спектр парамагнитного резонанса подсветки образцов селенида цинка синим, зеленым и красным светом.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Уральского федерального университета (3.6115.2017/8.9) и при поддержке Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

DOI: 10.21883/FTT.2018.07.46124.005

1. Введение

Кристаллы селенида цинка, содержащие двухзарядные ионы хрома и железа, являются подходящим материалом для создания перестраиваемых лазеров среднего инфракрасного диапазона. Однако легирование этих кристаллов ионами Fe^{2+} и Cr^{2+} сопровождается появлением парамагнитных центров и в других зарядовых состояниях. Для кристаллов ZnSe : Fe с точки зрения лазерных свойств очень важно соотношение концентраций ионов Fe^+ электронный спин ($S = 3/2$), Fe^{2+} ($S = 2$) и Fe^{3+} ($S = 5/2$). Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) изолированных кубических (тетраэдрических) центров Fe^{3+} исследован в работах [1–3]. Кроме того, было установлено, что ионы Fe^{3+} в кристаллах ZnSe, ZnS, ZnTe образуют димерные комплексы с другими примесями (моноклинные с Cu^+ , Ag^+ , или Li^+ , локализованными в положении ближайшего катиона [4,5] и имеющими симметрию Cs, тригональные с As^{3-} , заместившим ближайший анион [6]). Эти комплексы характеризуются сильно анизотропными ЭПР-спектрами, обусловленными большими начальными расщеплениями. Тетраэдрические центры Fe^+ в ZnTe после облучения светом с энергией кванта 2.25 eV наблюдались авторами [2].

Авторы [7] в отличие от работ [4,5] исследовали в ZnSe ориентационное поведение положений как внутридублетных (на частоте 9156 МГц при комнатной температуре), так и междублетных (на частоте 125.7 GHz при температуре жидкого гелия), переходов моноклинных димерных комплексов $Fe^{3+}-Cu^+$. Полученные с учетом этих измерений параметры спинового гамиль-

тониана b_{20} , b_{21} , b_{22} оказались примерно в 1.3 раза больше соответствующих параметров [4,5]. Причиной этого является тот факт, что использование положений только внутридублетных переходов позволяет с хорошей точностью определить соотношение параметров тонкой структуры, но их абсолютные значения дает с большой погрешностью.

Настоящая работа посвящена исследованию ЭПР спектра монокристаллов селенида цинка, легированных железом, при 110–120 К и влияния на него облучения видимым светом.

2. Методика измерений

Кристаллы ZnSe имеют структуру кубического сфалерита (цинковой обманки) с пространственной группой $T_d^2(F\bar{4}3m)$ и параметром элементарной ячейки 0.566 nm. Это гранецентрированная кубическая решетка, в которой заселена половина тетраэдрических пустот.

Исследуемые кристаллы ZnSe были выращены в кварцевой ампуле из паровой фазы методом физического транспорта на затравку ZnSe в атмосфере гелия с концентрацией железа примерно 10^{18} cm^{-3} . Образцы № 2 ($\approx 8 \times 4.5 \times 4 \text{ mm}^3$) и № 3 ($\approx 6 \times 3 \times 2.5 \text{ mm}^3$), ранее использованные в работе [7], были вырезаны из одной були. Для помещения во фторопластовый бочонок (внутренний диаметр $\approx 2.5 \text{ mm}$), обеспечивающий вращение в вертикальной плоскости, образец № 3 пришлось отточить.

Измерения спектров ЭПР при 110–120 К проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus Bruker в полях до 1450 мТ. Угловые зависи-

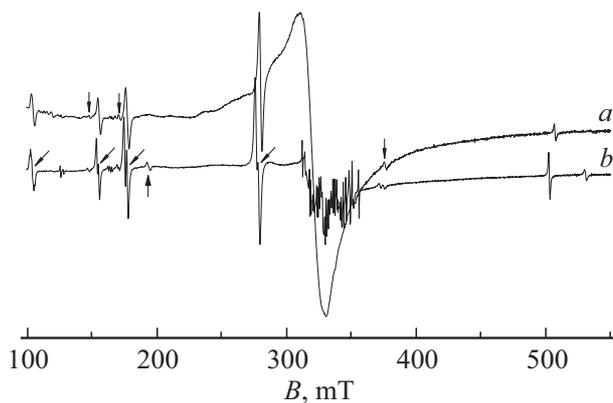


Рис. 1. Спектр ЭПР (производная спектра поглощения) ZnSe : Fe: *a* — образец № 3 при $\mathbf{B} \parallel C_4$ и 120 К на частоте 9447 МГц, *b* — образец № 2 вблизи $\mathbf{B} \parallel C_4$ и 110 К на частоте 9389 МГц. Наклонными стрелками помечены переходы моноклинного центра $\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^+$, верхними вертикальными — сигналы второго моноклинного центра Fe^{3+} , нижняя стрелка указывает на положение перехода тригонального центра с $S = 3/2$. Интенсивный сигнал в центре обусловлен бочонком, в котором находится образец № 3, а множество узких сигналов в окрестности $g \approx 2$ принадлежит переходам кубического центра Mn^{2+} .

мости спектра получены на образце № 2, приклеенном к торцу кварцевой ампулы, закрепленной в штатном одноосном автоматическом гониометре. Образец № 3 помещался во фторопластовый бочонок, расположенный на штанге гониометра, что позволяло с большей точностью реализовать ориентации: $\mathbf{B} \parallel C_2$, $\mathbf{B} \parallel C_3$, $\mathbf{B} \parallel C_4$, (где \mathbf{B} — индукция магнитного поля, C_i — оси симметрии кристалла).

Облучение образцов в резонаторе ER 4119HS спектрометра осуществлялось через штатное оптическое окно, использовались зеленые светодиоды L7113 VGC с пиковой длиной волны 525 nm (2.36 eV), синие — L7113 QBC (2.67 eV) и красные — L7113 SRC-F (1.94 eV), а также ксеноновая лампа мощностью 35 W с цветовой температурой 4200 К.

3. Результаты эксперимента

При снижении температуры до 120 К ширина линий моноклинных центров $\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^+$ [7] уменьшается, в результате чего сильно растет пиковая интенсивность. На фоне моноклинного спектра сигналы тригонального центра с $S = 3/2$, также исследованного

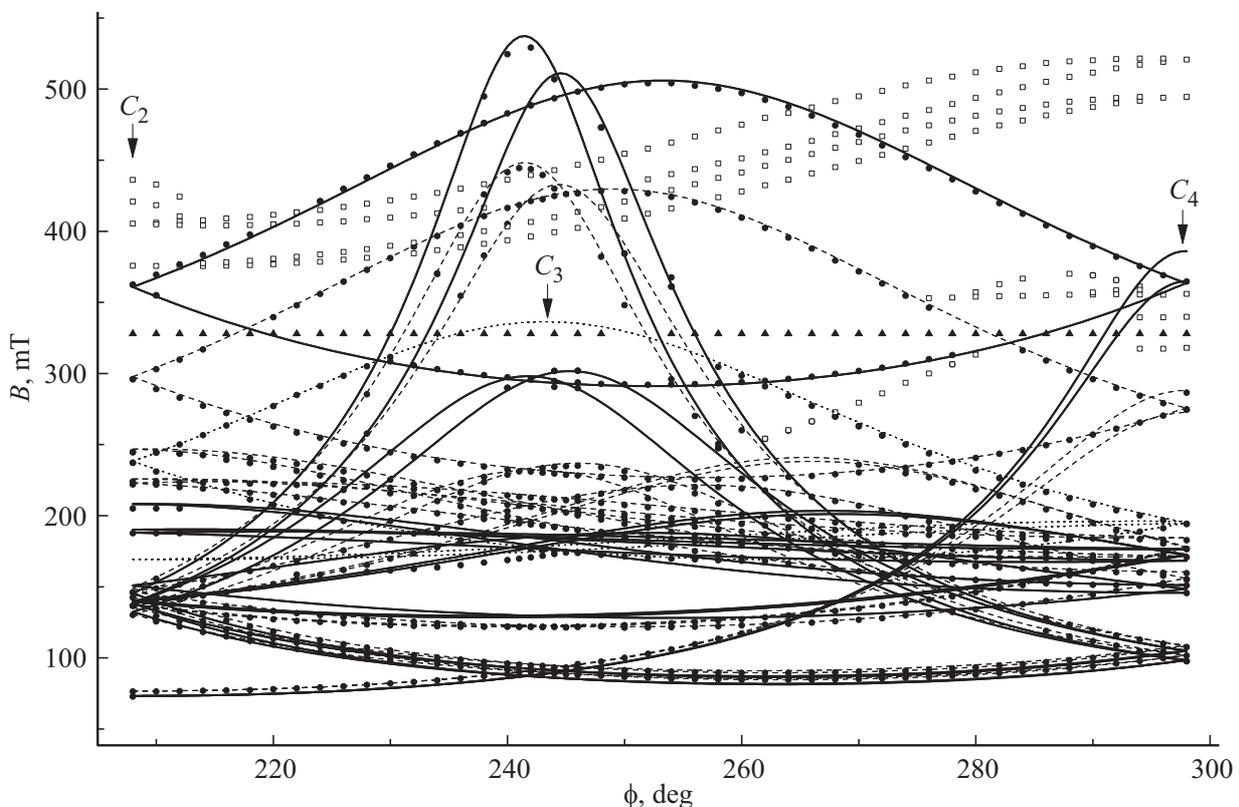


Рис. 2. Ориентационное поведение положений сигналов ЭПР ZnSe : Fe (образец № 2) при 120 К и вращении магнитного поля вблизи плоскости $C_2-C_3-C_4$. Расчетные кривые получены для плоскости, повернутой от $C_2-C_3-C_4$ на 3° вокруг C_2 и на 1.5° вокруг C_4 . Сплошные кривые — расчет для второго моноклинного центра Fe^{3+} , штриховые — для первого, пунктир — для тригонального. Квадраты — положения не идентифицированных сигналов, треугольники — положения кубического центра Fe^{3+} .

Параметры спинового гамильтониана двух моноклинных центров Fe^{3+} в ZnSe при 120 К. (Среднеквадратичное отклонение расчетных частот от экспериментальных $F(N)$ и значения b_{nm} приведены в МГц, N — число используемых в процедуре оптимизации положений переходов)

Параметр	Первый моноклинный центр $Fe^{3+}-Cu^+$	Второй моноклинный центр Fe^{3+}	Второй моноклинный центр Fe^{3+} , $b_{2m}(\text{нач.}) = 0.8 \cdot b_{2m}(\text{оптим.})$	Второй моноклинный центр Fe^{3+} , $b_{2m}(\text{нач.}) = 1.3 \cdot b_{2m}(\text{оптим.})$
g_x	2.045	2.0499	2.0492	2.0495
g_y	2.055	2.0476	2.0502	2.0465
g_z	2.035	2.0323	2.0373	2.0281
b_{20}	51820	47895	37685	66679
b_{21}	30870	48779	39268	66514
b_{22}	23140	30664	24205	42356
b_{40}	-77	-228	-200	-209
b_{41}		-48	31	166
b_{42}		107	51	72
b_{44}		591	407	994
$F(N)$	12(74)	11(60)	26(60)	25(60)

в [7], выглядят очень слабыми (рис. 1). Кроме того, спектр образца № 2, в отличие от № 3, демонстрирует довольно интенсивные сигналы кубического центра Mn^{2+} ($g = 2.0055$, $b_{40} = a/2 = 19.7 \cdot 10^{-4}/2 \text{ см}^{-1}$, $A(^{55}Mn) = -61.7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ при 77К [8]).

Измерение угловой зависимости спектра при вращении магнитного поля примерно в плоскости $C_2-C_3-C_4$ (рис. 2) позволило обнаружить еще один моноклинный центр Fe^{3+} , сигналы которого на рис. 1 помечены вертикальными стрелками. Как видно (рис. 2) этот центр демонстрирует ориентационное поведение качественно аналогичное поведению комплекса $Fe^{3+}-Cu^+$, но имеет значительно меньшую интенсивность. Кроме того, наблюдается большое количество не идентифицированных нами сигналов, угловые зависимости положений которых в больших полях приведены на рис. 2. В низких полях не идентифицированные сигналы перекрыты интенсивными переходами центров $Fe^{3+}-Cu^+$ и на рис. 2 не приводятся.

Как и в работе [7] описание спектра второго моноклинного центра Fe^{3+} проводилось спиновым гамильтонианом в определении [9]

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + 1/3(b_{20}O_{20} + b_{21}O_{21} + b_{22}O_{22}) + 1/60(b_{40}O_{40} + b_{41}O_{41} + b_{42}O_{42} + b_{43}O_{43} + b_{44}O_{44}), \quad (1)$$

где g — g -фактор, β — магнетон Бора, O_{nm} — спиновые операторы Стивенса [9], b_{nm} — параметры тонкой структуры. Использовалась следующая локальная система координат: Z — параллельна оси C_3 кристалла, лежащей в плоскости отражения σ , рассматриваемого комплекса, $Y \perp \sigma$.

Параметры гамильтониана (1), описывающего положения внутридублетных переходов ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$ и $-3/2 \leftrightarrow +3/2$) двенадцати одинаковых, но различно ориентированных вторых центров с симметрией C_s , приведены в таблице. Константы получены в результате

компьютерной оптимизации, учитывающей положения сигналов в ориентациях $\mathbf{B} \parallel C_2$, $\mathbf{B} \parallel C_4$, а также данные рис. 2, где расчетная угловая зависимость получена с помощью пакета Easyspin в среде MATLAB. Согласно этим параметрам расщепления в нулевом магнитном поле составляют 131.1 ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) и 190.5 ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$) GHz. Для сравнения в таблице приведены параметры гамильтониана центров $Fe^{3+}-Cu^+$, полученные при 120 К с учетом результатов измерений междублетных переходов [7], которые мало отличаются от констант при комнатной температуре.

В таблице также приведены результаты оптимизации параметров спинового гамильтониана с начальными значениями b_{nm} второго ранга, отличающимися на 20–30% от оптимальных (колонки 3 и 4). Видно, что полученные при этом наборы параметров дают существенно большее среднеквадратичное отклонение (> 2 раз) расчетных данных от экспериментальных. То есть не только соотношение величин b_{2m} , но и абсолютные значения параметров могут быть оценены из измерений внутридублетных переходов.

Для изменения зарядовых состояний имеющихся в кристалле примесей с целью сделать их наблюдаемыми в используемых температурном и частотном диапазонах были проведены измерения в условиях облучения светом различной длины волны.

Изменений спектра при облучении красным светодиодом и 110–120 К замечено не было. При возбуждении ксеноновой лампой в ориентации $\mathbf{B} \parallel C_4$ появляются два новых слабоинтенсивных спектра (рис. 3), низкополевой — бесструктурный (I) и высокополевой — со сложной структурой (II). Переход к зеленому светодиоду приводит к заметному росту указанных спектров. При облучении синим светом пиковая интенсивность спектра II увеличивается еще в четыре раза.

На рис. 4 приведен результат интегрирования ЭПР спектров, полученных в темноте и при облучении. Хоро-

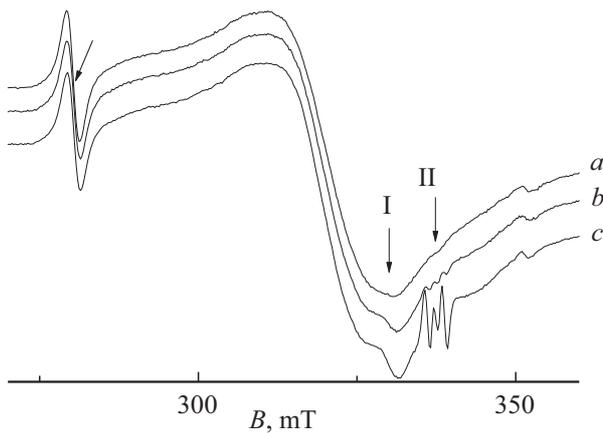


Рис. 3. Центральная часть ЭПР спектра ZnSe : Fe (образец № 3) при 120 К, $\mathbf{B} \parallel C_4$ и магнитной модуляции 0.5 мТ, *a* — в темноте, *b* — при облучении ксеноновой лампой, *c* — зеленым светодиодом. Наклонной стрелкой помечен переход моноклинного центра $\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^+$.

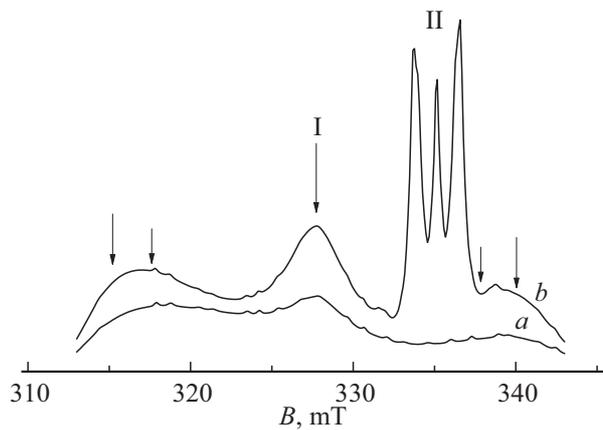


Рис. 4. Интеграл экспериментального ЭПР-спектра (образец № 2, 110 К, $\mathbf{B} \parallel C_4$). *a* — в темноте, *b* — при возбуждении синим светом. Стрелками показаны расчетные положения сигналов тонкой структуры кубического центра Fe^{3+} .

шо видно, что при возбуждении кроме сигнала центра I в поле 328 мТ растет интенсивность его сателлитов, положение которых соответствует резонансным полям переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ и $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ кубического центра Fe^{3+} . В ориентации $\mathbf{B} \parallel C_2$ при возбуждении зеленым и синим светом наблюдаются аналогичные интенсивные спектры I и II центров (рис. 5). Здесь сигналы тонкой структуры I центра располагаются в крыльях центрального перехода поскольку полная протяженность спектра равна ≈ 6 мТ. Таким образом центр I очевидно представляет собой кубический центр Fe^{3+} ($g = 2.0464$, $b_{40} = a/2 = 48.3 \cdot 10^{-4}/2 \text{ см}^{-1}$ при 77К [1]), увеличивший интенсивность в результате возбуждения светом (см. рис. 5).

Высокополевого спектр II, возникающий при облучении и зарегистрированный при малой магнитной модуляции, приведен на рис. 6. Этот спектр,

демонстрирующий тонкую, сверхтонкую и суперсверхтонкую структуры идеально совпадает со спектром кубического (тетраэдрического) центра Cr^+ с $S = 5/2$ ($g = 2.0016$, $b_{40} = a/2 = 5.35 \cdot 10^{-4}/2 \text{ см}^{-1}$, $A(^{53}\text{Cr}) = 13.3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ при 77 К) детально исследованного автором [10]. В работе [10] сообщается о росте концентрации этих центров при облучении светом с энергией кванта, близкой к ширине запрещенной зоны.

После выключения возбуждающего света интенсивность кубических центров Fe^{3+} и Cr^+ уменьшается: при 120 К для центров Cr^+ время релаксации этого процесса порядка получаса, для Fe^{3+} много больше. Облучение красным светом образца с интенсивными кубическими центрами Fe^{3+} и Cr^+ , полученными в результате оптического возбуждения, приводит спектр к виду, характерному для образцов в темноте.

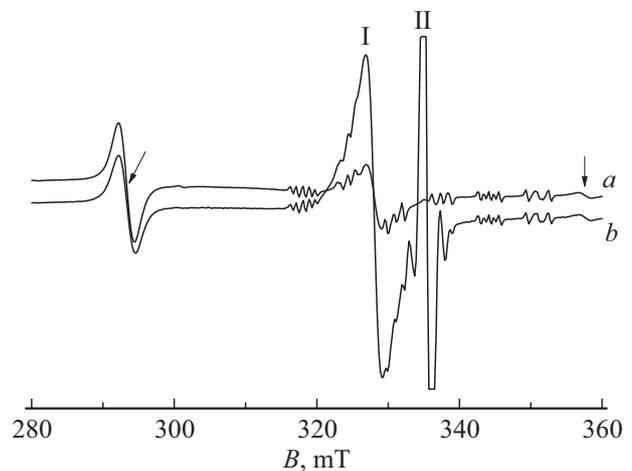


Рис. 5. ЭПР-спектр ZnSe : Fe (образец № 2) при 120 К и $\mathbf{B} \parallel C_2$, *a* — в темноте, *b* — при облучении синим светодиодом. Наклонной стрелкой помечен переход моноклинного центра $\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^+$, вертикальной — второго моноклинного центра Fe^{3+} . Шесть групп слабых сигналов обусловлены кубическим центром Mn^{2+} .

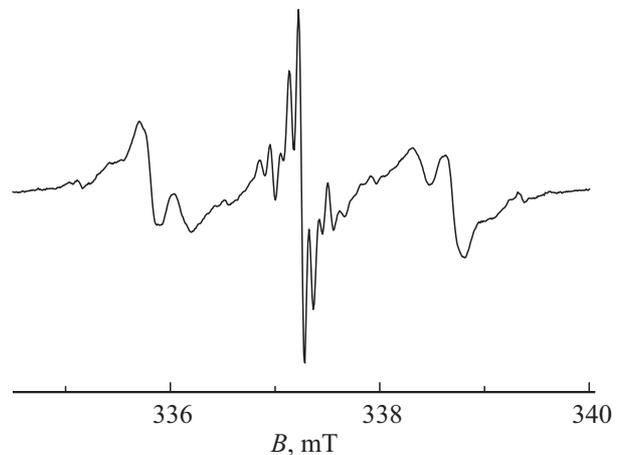


Рис. 6. Спектр кубического центра Cr^+ ($S = 5/2$), записанный при облучении синим светодиодом с магнитной модуляцией 0.05 мТ при 120 К и $\mathbf{B} \parallel C_4$.

Отметим, что влияния облучения кристаллов ZnSe : Fe видимым светом на сигналы двух обсуждаемых в работе моноклинных комплексов Fe^{3+} , тригональный центр с $S = 3/2$, кубический спектр Mn^{2+} , а также на не идентифицированные сигналы (см. рис. 1 и 2) не замечено.

4. Обсуждение результатов

В работах [4,5,7] было обнаружено, что низкополевые ЭПР переходы комплекса $\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^+$ в ZnSe имеют квартетную структуру (рис. 7), обусловленную суперсверхтонким взаимодействием (ССТВ) с ядерными спинами ^{63}Cu ($I = 3/2$ распространенность 69%) и ^{65}Cu ($I = 3/2$, 31%). При этом расщепление наблюдаемого квартета порядка величины магнитного дипольного взаимодействия, оцененного с учетом магнитных моментов ядер меди и расстояния между Fe^{3+} и Cu^+ . Аналогичные переходы второго моноклинного центра Fe^{3+} не демонстрируют суперсверхтонкой структуры (см. рис. 7), в связи с чем можно предположить, что компенсация избыточного заряда Fe^{3+} , а также его низкая симметрия обеспечивается вакансией ближайшего иона Zn.

Однако в работе [7] методом масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой было установлено наличие в кристалле примеси калия с концентрацией всего в три раза меньшей, чем меди. Несмотря на большой ионный радиус (0.137 nm [11]) ион K^+ может локализоваться в данном кристалле только в позиции Zn^{2+} (0.06 nm [11]) и быть (как Cu^+ , Ag^+ , Li^+ [4]) естественным компенсатором Fe^{3+} . Ассоциация ионов Fe^{3+} и K^+ энергетически выгодна, то есть должна реализоваться локальная компенсация избыточного заряда Fe^{3+} . Следовательно, обнаруженный нами второй моноклинный центр Fe^{3+} скорее всего представляет собой трехзарядный ион железа в позиции Zn^{2+} с ионом K^+ , заместившим ближайший ион цинка.

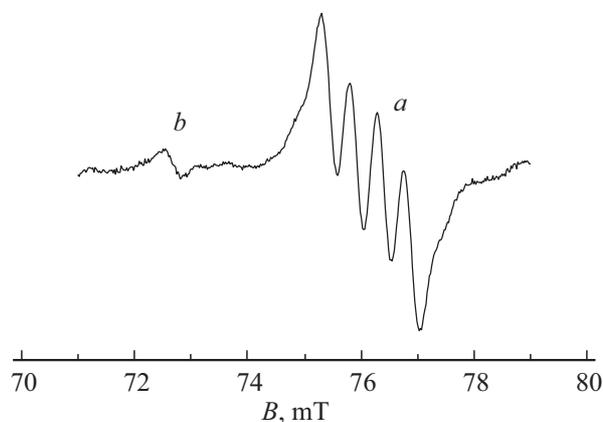


Рис. 7. ЭПР сигналы центра $\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^+$ (a) и второго моноклинного центра Fe^{3+} (b), записанные с модуляцией магнитного поля 0.1 мТл при 110 К и $\mathbf{B} \parallel C_2$.

Ядро изотопа ^{39}K со спином $I = 3/2$ и распространенностью 93% имеет магнитный момент почти в 6 раз меньше, чем ядро иона меди. При доминировании в ССТВ с $^{39}\text{K}^+$ магнитного дипольного взаимодействия (как это реализовалось для комплекса $\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^+$) протяженность квартетной структуры для центра $\text{Fe}^{3+}-\text{K}^+$ должна быть примерно в 6 раз меньше, что неплохо согласуется с экспериментом (см. рис. 7).

Оптические и фотоиндуцированные ЭПР исследования изменения зарядового состояния ионов Fe и Cr в ZnSe при возбуждении видимым светом проведены авторами [12–15]. Было установлено, что уровень энергии Cr^{2+} лежит на 2.1 eV выше края валентной зоны ZnSe, тогда как состояние Fe^{2+} располагается ниже дна зоны проводимости на 2.3 eV [12–13]. Наши наблюдения хорошо согласуются с этими результатами. Обнаруженное нами исчезновение центра Cr^+ при подсветке красным светодиодом также коррелирует со спектральной зависимостью скорости распада центров Cr^+ [13], созданных зеленой засветкой. Сходство результатов на образцах различного происхождения подтверждает то, что неконтролируемые примеси слабо влияют на оптические процессы ионов Cr и Fe.

Авторы благодарны Г.С. Шакурову за помощь в ориентации кристаллов.

Измерения проведены на спектрометре трехсантиметрового диапазона Центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ Уральского федерального университета.

Список литературы

- [1] J. Dieleman. Philips Res. Rept. **20**, 206 (1965).
- [2] T.L. Estle, W.C. Holton. Phys. Rev. **150**, 159 (1966).
- [3] Д.Д. Крамушенко, И.В. Ильин, В.А. Солтамов, П.Г. Баранов, В.П. Калинушкин, М.И. Студеникин, В.П. Данилов, Н.Н. Ильичев, П.В. Шапкин. ФТТ **55**, 234 (2013).
- [4] W.C. Holton, M. de Wit, T.L. Estle, B. Dischler, J. Schneider. Phys. Rev. **169**, 359 (1968).
- [5] N. Sielaff, H. Nelkowsky, H. Pradella, J. Sahm, K. Zink. Phys. Status Solidi B **129**, K177 (1985).
- [6] R.K. Watts. Phys. Rev. B **2**, 1239 (1970).
- [7] В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.С. Шакуров, А.В. Фокин, М.Ю. Артемов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, Д.С. Пыталев. ФТТ **59**, 1970 (2017).
- [8] R.S. Title. Phys. Rev. **131**, 2503 (1963).
- [9] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 121.
- [10] R.S. Title. Phys. Rev. **A133**, 1613 (1964).
- [11] R.D. Shannon. Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976).
- [12] V.V. Fedorov, T. Konak, J. Dashdorj, M.E. Zvanut, S.B. Mirov. Opt. Mater. **37**, 262 (2014).
- [13] M. Godlewski, M. Surma, V.Yu. Ivanov, T.P. Surkova. Low Temp. Phys. **30**, 891 (2004).
- [14] M. Surma, M. Godlewski, T. Surkova. Phys. Rev. B **50**, 8319 (1994).
- [15] M. Godlewski, M. Kaminska. J. Phys. C **13**, 6537 (1980).

Редактор К.В. Емцев