

ЭПР АКСИАЛЬНОГО ЦЕНТРА ИТТЕРБИЯ В  $\text{InP}$ 

Мастеров В. Ф., Штельмах К. Ф., Захаренков Л. Ф.,  
Лихолит И. Л., Терлецкий И. А.

Исследован ЭПР некубических центров  $\text{Yb}^{3+}$  в фосфиде индия. Особенности спектров ЭПР и парамагнитной релаксации локальных центров иттербия связываются с диффузией мелких центров.

Многочисленные исследования электронной структуры и симметрии центров, создаваемых редкоземельными элементами (РЗЭ) в соединениях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , показывают, что большинство из них имеет различную симметрию [1]. При этом симметрия того или иного центра РЗЭ определяется как технологией получения легированных кристаллов, так и последующей «историей» образца, в частности условиями его хранения. В образцах  $\text{InP}$ , полученных растворно-расплавным методом, такие центры как  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ , становились некубическими по истечении 1—7 сут. после выращивания образцов. В то же время центры  $\text{Yb}^{3+}$  остаются кубическими значительно большее время. Так, уширение линии ЭПР в растворно-расплавных образцах  $\text{InP}\langle\text{Yb}\rangle$  было зафиксировано только через год; а в том же фосфиде индия, выращенном по методу Бриджмена, центр оставался практически кубическим и по прошествии 8 лет, в то же время как в растворно-расплавном образце он стал существенно некубическим. Различие в спектрах ЭПР  $\text{Yb}^{3+}$  исходных образцов заключалось в том, что линии ЭПР в «растворно-расплавном» кристалле были шире на  $2\div 3$  Гс ( $\sim 30\%$ ) по сравнению с кристаллом, полученным по методу Бриджмена, который в дальнейшем использовался как контрольный образец.

В настоящей работе приводятся результаты исследования ЭПР некубических центров  $\text{Yb}^{3+}$  в фосфиде индия, полученном растворно-расплавным методом, и контрольного образца по прошествии 8 лет с момента их изготовления.

Измерения ЭПР проводились на спектрометре ER-220D фирмы «Bruker» в интервале температур  $3.8\div 30$  К.

Спектр ЭПР некубического центра  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{InP}$  описывается спин-гамильтонианом:

$$\mathcal{H} = \tilde{g}\beta\mathbf{H}\tilde{\mathbf{S}} + A\tilde{\mathbf{I}}\tilde{\mathbf{S}} + \sum_i A_i\tilde{\mathbf{I}}_i\tilde{\mathbf{S}},$$

где  $\tilde{\mathbf{S}}=1/2$  — эффективный спин основного состояния центра,  $\mathbf{H}$  — магнитное поле,  $\beta$  — магнетон Бора,  $\mathbf{I}$  — ядерный спин соответствующего изотопа иттербия,  $\tilde{g}$  —  $g$ -тензор,  $A$  и  $A_i$  — постоянная сверхтонкого взаимодействия и тензор суперсверхтонкого взаимодействия соответственно,  $\tilde{\mathbf{I}}_i$  — спин ядра лиганда с номером  $i$ .

По сравнению с результатами [2] постоянная  $A$  практически не изменилась и осталась изотропной:  $A^{171}=(910\pm 5)\cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$ ,  $A^{173}=(249\pm 5)\cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$ . Для определения остальных параметров спинового гамильтониана необходимо провести математическое моделирование линии ЭПР, что предполагает наличие модели центра.

Для построения модели центра иттербия с кубическим окружением можно привлечь следующие соображения.

а) Анализ угловой зависимости ширины результирующей линии показывает, что окружение центра иттербия искажено в направлении  $\langle 111 \rangle$ .

б) Представление о сильной локализации волновой функции на центре остается по-прежнему корректным, так как ширина результирующей линии изменилась менее чем в 2 раза по сравнению с исходной [3]. Можно допустить, что суперсверхтонкое взаимодействие по-прежнему определяется ядрами первой координационной сферы.

в) Следует учесть возможность диффузии неконтролируемых примесных атомов в направлении центра иттербия (продолжение действия эффекта очистки кристалла). Подобная диффузия может стимулироваться деформацией решетки кристалла из-за несовпадения ионных радиусов индия и иттербия.

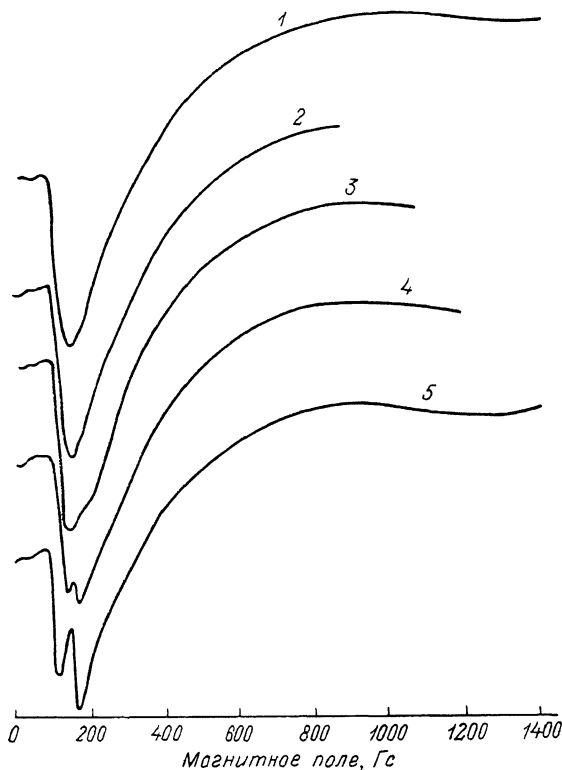


Рис. 1.

1 — зависимость нерезонансного поглощения  $\partial\chi''/\partial H$  от величины магнитного поля  $H$  (медленное изменение поля); 2—5 — зависимость  $\partial\chi''/\partial H(H)$  при значениях намагничивающего поля, Гс: 2 — 800, 3 — 1000, 4 — 1200, 5 — 1400. Скорость нарастания поля при записи 30 Гс/с. Скорость уменьшения поля после намагничивания 400 Гс/с.

В силу сказанного аксиальность полученного спектра ЭПР можно объяснить появлением в первой координационной сфере примесного центра (предположительно мелкого донора), обладающего нулевым ядерным спином. Использование этой модели для анализа полученного спектра ЭПР позволило получить следующие значения параметров спинового гамильтониана:  $g_{\parallel} = 3.09 \pm 0.03$ ;  $g_{\perp} = -3.39 \pm 0.03$ ;  $A_{\parallel}^1 = 0.1$ ;  $A_{\perp}^1 = 12$  Гс ( $A^1$  — постоянная суперсверхтонкого взаимодействия с ядрами 1 координационной сферы). Ширина отдельного суперсверхтонкого перехода составляет  $\Delta H_{\text{ядк}} = 12$  Гс. Неточность определения постоянных и ширины перехода составляет 30 %. Спектр может быть смоделирован в предположении лишь лоренцевского контура отдельного перехода.

Анизотропия спектра ЭПР контрольного образца подобна уже описанной, что позволяет использовать модель аксиально искаженного центра. В данном случае удается смоделировать спектр только в предположении гауссова контура отдельного перехода. Параметры спинового гамильтониана равны:  $A_{\parallel}^1 = 4$ ,

$A_{\perp} = 3$  Гс,  $g_{\perp} = 3.25 \pm 0.03$ ,  $g_{\parallel} = 3.31 \pm 0.05$ ,  $\Delta H_{\text{инд}} = 3$  Гс при стандартной погрешности 30 %.

На образцах с содержанием 0.1 мол % иттербия спектр ЭПР зарегистрирован не был. Наблюдалось нерезонансное поглощение мощности в малых полях (рис. 1, кривая 1). Предварительное намагничивание образца вплоть до напряженности 1200 Гс на зависимости  $\partial\chi''/\partial H$  (H) не сказывается, однако при записи спектра непосредственно после уменьшения  $H$  до нуля со скоростью  $\sim 400$  Гс/с появляется дополнительное поглощение в виде резонансного перехода в поле 160 Гс (рис. 1, кривые 2—5). Условие появления этого дополнительного поглощения и его величина относительно стационарной зависимости  $\partial\chi''/\partial H$  не изменяются вплоть до температуры 30 К. При больших температурах поглощение не наблюдается.

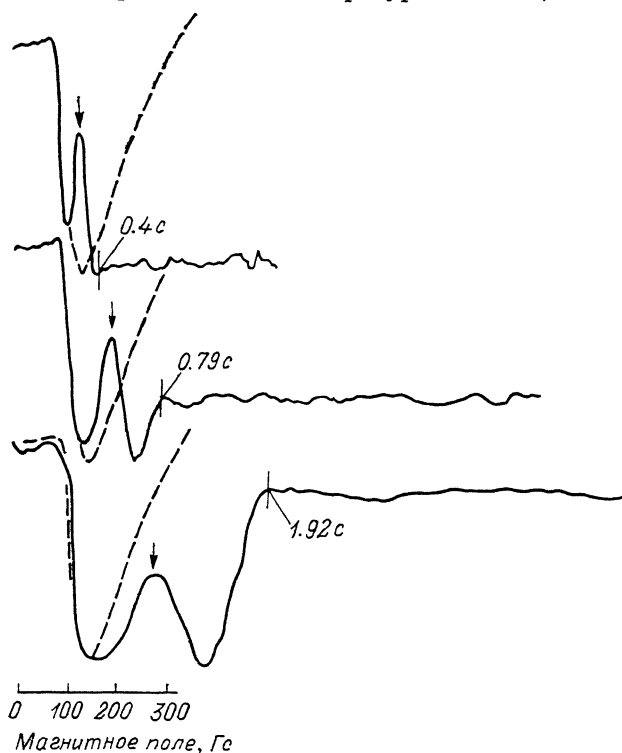


Рис. 2. Релаксация неравновесного поглощения  $\partial\chi''/\partial H$  в зависимости от скорости изменения магнитного поля.

Стрелками обозначен момент остановки магнитного поля; цифрами обозначено время установления равновесного значения  $\partial\chi''/\partial H$ ; штриховая линия — равновесное значение  $\partial\chi''/\partial H$ .

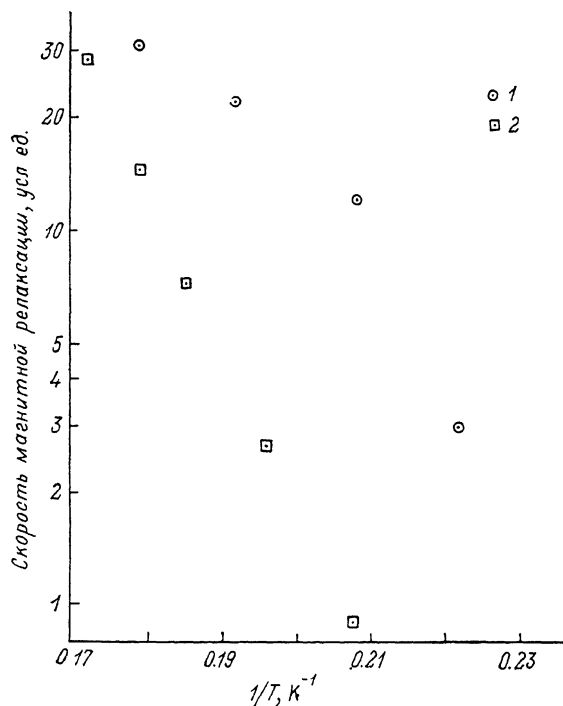
Динамическая природа появления дополнительного поглощения позволяет определить характерное время рассматриваемого процесса. На рис. 2 стрелками обозначен момент остановок развертки магнитного поля, после чего непосредственно наблюдается релаксация. Из рис. 2 видно, что уровень сигнала релаксирует до значения, соответствующего уровню равновесного значения при величине магнитного поля в момент остановки. Различие времен релаксации, полученных при различных скоростях развертки поля, свидетельствует об участии в дополнительном поглощении областей с различными временами релаксации. Порядок величины последних 1 с.

Существование нерезонансного поглощения СВЧ мощности, большое время магнитной релаксации и некоторый их разброс говорят о наличии в кристалле  $\text{InP}\langle\text{Yb}\rangle$  0.1 мол % магнитоупорядоченных областей или областей с состоянием типа спинового стекла.

Приведенные результаты исследования ЭПР иттербия в фосфиде индия можно резюмировать следующим образом. Искажение состояния иттербия в монокристаллическом образце (контрольный образец) определяется действием примеси,

находящейся на расстоянии от центра иттербия. При этом распределение спиновой плотности центра иттербия приближается к изотропному, но некоторая деформация кристалла из-за наличия примеси может примешивать возбужденные состояния к основному и создавать анизотропный сдвиг  $g$ -фактора. Однозначность моделирования спектра ЭПР контрольного образца лишь в гауссовом приближении формы линии свидетельствует о вкладе суперсверхтонкого взаимодействия с атомами второй координационной сферы.

Сравнительно сильная анизотропия параметров, полученная при моделировании спектра ЭПР образца  $\text{InP}\langle\text{Yb}\rangle$  0.5 мол%, подтверждает корректность принятой модели центра. Отсутствие ядерного спина лиганда, расположенного по направлению  $\langle 111 \rangle$ , объясняет практически нулевое значение компоненты  $A_1^1$ , а близость примеси, обладающей эффективным зарядом, отличающимся



от заряда атома матрицы, объясняет аксиальность  $g$ -тензора существенно большую, чем у нейтрального образца.

Таким образом, исследование ЭПР показывает возможность значительного изменения состояния ионов иттербия, начиная от аксиального искажения центра до появления обменного взаимодействия при полном исчезновении спектра ЭПР одиночного центра.

Вопрос о возможности моделирования спектра ЭПР кристаллов  $\text{InP}\langle\text{Yb}\rangle$  0.5 мол% лишь в приближении лоренцевой формы отдельного перехода нуждается в дополнительной

Рис. 3. Температурная зависимость скорости магнитной релаксации.

1 — образец 0.5 мол%  $\text{InP}\langle\text{Yb}\rangle$ , 2 — контрольный образец.

проработке. Можно предположить, что в рассматриваемом случае лоренцева форма является следствием значительного уменьшения времени парамагнитной релаксации по сравнению с кристаллами, содержащими иттербий в кубическом кристаллическом поле.

Измерения температурной зависимости скорости парамагнитной релаксации на контрольном образце методом непрерывного насыщения показали ее полную идентичность в диапазоне  $3.5 < T < 4.5$  К с зависимостью, приведенной в [3], т. е. релаксация определяется орбаховским процессом с показателем  $\Delta E = 36 \text{ см}^{-1}$ . На образце  $\text{InP}\langle\text{Yb}\rangle$  0.5 мол% сигнал ЭПР не насыщается даже при температуре 3.8 К. Однако, учитывая, что основное состояние иона иттербия в фосфиде индия представляет собой дублет  $\Gamma_6$ , можно анализировать температурное изменение приращения ширины линии, которое для дублета однозначно определяется скоростью парамагнитной релаксации  $\tau_1^{-1}$  [4]. На рис. 3 приведена температурная зависимость  $\tau_1^{-1}$  для контрольного образца и образца с содержанием иттербия 0.5 мол%. Температурная зависимость скорости спинрешеточной релаксации (СРР) иттербия в контрольном образце, определенная по изменению ширины линии ЭПР, описывается экспоненциальным законом

$$\tau_1^{-1} \sim \exp(-\Delta E/kT),$$

где  $\Delta E = 57 \text{ см}^{-1}$ . Можно предположить, что эта зависимость появляется из-за взаимодействия с акустическими фононами кристалла (энергия  $TA$ -фононов

кристаллов InP составляет 55 и 68 см<sup>-1</sup>). Существование плато на зависимости может означать насыщение канала оттока энергии от парамагнитного центра, что характерно для механизма кроссрелаксации [5]. Решение кинетических уравнений, описывающих кроссрелаксационный процесс [6], дает значение разности полной скорости релаксации  $\tau^{-1}$  и скорости СРР невзаимодействующего центра  $\tau_1^{-1}$ :

$$\tau^{-1} - \tau_1^{-1} = \frac{\omega N (\tau_2^{-1} - \tau_1^{-1})}{\tau_2^{-1} - \tau_1^{-1} + \omega (n + N)},$$

где  $n$  — число центров, участвующих в ЭПР,  $N$  — число вспомогательных центров, обладающих высокой скоростью СРР  $\tau_2^{-1}$ ,  $\omega$  — вероятность резонансной передачи энергии от основных центров к вспомогательным. Исходно предполагается  $\tau_2^{-1} \gg \tau_1^{-1}$ .

В области высоких температур процесс релаксации лимитируется скоростью резонансной передачи энергии возбуждения вспомогательным центрам [7]:

$$\omega (n + N) \ll \tau_2^{-1} - \tau_1^{-1}; \quad \tau^{-1} - \tau_1^{-1} = \omega N.$$

В низкотемпературном пределе  $\omega (n + N) \gg \tau_2^{-1} - \tau_1^{-1}$  и при  $n \gg N$

$$\tau^{-1} - \tau_1^{-1} = \frac{N}{n} \tau_2^{-1},$$

при обратном соотношении концентраций  $n \ll N$

$$\tau^{-1} = \tau_2^{-1},$$

т. е. при достаточно низких температурах полная скорость релаксации меняется как  $\tau_2^{-1}$ , а после прохождения плато на зависимости  $\tau^{-1}(T)$  — по закону  $\tau_1^{-1}$ . В связи с этим следует отметить тождественность законов изменения  $\tau^{-1}$  и  $\tau_1^{-1}$  для образца InP<Yb> 0.5 мол % и контрольного в области  $3.8 < T < 4.8$  К. Отмеченная тождественность означает одинаковую природу центров, участвующих в ЭПР, и вспомогательных центров. В этом случае быстрая релаксация может определяться областями с высокой концентрацией центров Yb<sup>3+</sup>, приводящей к сильному взаимодействию. Это полностью подтверждает вывод, сделанный выше при исследовании ЭПР и нерезонансного поглощения в образцах InP<Yb>.

Полученные данные позволяют в некоторой степени понять природу образований с высокой концентрацией центров иттербия в исследованных образцах. Во-первых, ширина отдельной компоненты спектра ЭПР аксиального центра в образцах InP<Yb> 0.5 мол % равна ширине линии ЭПР, приведенной в [3]. Это означает, что при выращивании кристаллов растворно-расплавным методом иттербий входит в кристалл неоднородно. Линия при этом концентрационно уширена. Анализ второго момента линии [4] позволяет оценить исходную локальную концентрацию центров в образце InP<Yb> 0.5 мол %. Если принять, что ширина перехода, не искаженная дипольным взаимодействием, равна ширине перехода контрольного образца ( $\Delta H_{\text{ннк}} = 3$  Гс) и сравнить ее с  $\Delta H_{\text{ннк}} = 12$  Гс (образец InP<Yb> 0.5 мол %), локальная концентрация центров в последнем равна  $6 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> [4]. Столь значительная величина позволяет предположить, что диффузия мелких центров к центрам иттербия, расположенных в областях с высокой локальной концентрацией, приводит к появлению обменно-связанных включений. В зависимости от их размеров времена магнитной релаксации могут существенно отличаться. В этой ситуации малые включения должны обладать высокой скоростью релаксации и определяют кроссрелаксационный процесс аксиальных центров иттербия, а большие размеры — целый спектр времен релаксации, объясняющих нерезонансное поглощение СВЧ мощности.

Таким образом, результаты исследования ЭПР и парамагнитной релаксации локальных центров иттербия объясняются диффузией мелких центров в фосфиде индия.

В заключение авторы приносят благодарность В. В. Исаеву-Иванову и К. А. Шабалину за помощь в моделировании спектров ЭПР.

Список литературы

- [1] Мастеров В. Ф., Захаренков Л. Ф. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 4. С. 610—630.
- [2] Касаткин В. А., Мастеров В. Ф., Романов В. В., Саморуков Б. Е., Штельмах К. Ф. // ФТП. 1982. Т. 24. В. 1. С. 173—175.
- [3] Мастеров В. Ф., Романов В. В., Штельмах К. Ф. // ФТП. 1983. Т. 25. В. 5. С. 1435—1438.
- [4] Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., 1972. 672 с.
- [5] Александров И. В. Теория магнитной релаксации. М., 1975. 399 с.
- [6] Rannestad A., Wagner P. E. // Phys. Rev. 1963. V. 131. N 5. P. 1953—1960.
- [7] Ацаркин В. А. // ЖЭТФ. 1965. Т. 49. В. 1. С. 148—158.

Ленинградский  
государственный технический университет

Получена 10.09.1991  
Принята к печати 18.04.1991

