

Особенности температурных зависимостей ЭПР спектра в слоистом кристалле GaSe : Gd

© С.С. Ищенко, А.А. Климов

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 2 июня 1997 г.)

Исследованы температурные зависимости аксиальных констант b_2^0 , характеризующих тонкую структуру ЭПР спектров Gd^{3+} в слоистом кристалле GaSe. В GaSe : Gd имеют место три типа центров, в которых Gd^{3+} ассоциирован с ионами Li^+ или Na^+ , расположенными в межслоевом пространстве. Изучено влияние этих ионов на фоновый спектр кристалла. Показано, что литий из-за малых размеров не оказывает заметного влияния на низкочастотные оптические колебания (мода E''), которые определяют ход температурной кривой. При этом $b_2^0(T)$ сохраняет линейность в области температур значительно ниже температуры Дебая Θ_D , что является характерной особенностью слоистых структур. Натрий же полностью гасит моду E'' , и поэтому $b_2^0(T)$ для центров, ассоциированных с ним, имеет вид температурной зависимости для обычных (неслоистых) кристаллов, где линейность наблюдается лишь при $T > \Theta_D$.

В слоистых кристаллах атомы внутри слоя связаны сильными ионно-ковалентными связями, в то время как между слоями действуют слабые связи ван-дер-ваальсовского типа. Наличие слабых связей приводит к появлению в фоновом спектре слоистого кристалла низкочастотных ($\omega = 10-100 \text{ cm}^{-1}$) оптических ветвей с малой дисперсией [1–3], которые являются причиной аномалий в различного рода температурных зависимостях [4–6].

В работе [6], где исследовался ЭПР слоистого GaSe : Mn^{2+} , именно низкочастотными оптическими колебаниями удалось объяснить необычный ход температурной зависимости константы b_2^0 , характеризующей взаимодействие электронного спина парамагнитного центра с аксиальным кристаллическим полем. Обнаруженная в [6] аномалия состояла в затягивании линейного участка кривой $b_2^0(T)$ в область температур значительно ниже температуры Дебая Θ_D (для GaSe $\Theta_D \simeq 300 \text{ K}$).

В [7] изучен спектр ЭПР GaSe : Gd^{3+} . Установлено, что Gd^{3+} замещает ковалентно-связанную пару атомов галлия Ga_2^{4+} и расположен в центре слоя. С помощью измерений двойного электронно-ядерного резонанса было обнаружено, что вблизи парамагнитных центров между слоями находятся ионы щелочных металлов (Li^+ или Na^+), которые служат компенсаторами заряда. Эти ионы присутствовали в кристалле в качестве неконтролируемой примеси.

Поскольку при таком расположении Li^+ и Na^+ шунтируют межслоевое взаимодействие, оказывая тем самым существенное влияние на формирование низкочастотных оптических колебаний, представляет интерес изучить изменения в температурных зависимостях ЭПР спектров, вызванные наличием примеси в межслоевом пространстве. Ниже представлены результаты такого исследования.

Измерения выполнены на спектрометре ЭПР трехсантиметрового диапазона Varian E-12. Образец помещался в двойную кварцевую трубку, через которую продувался

газообразный гелий. Температура образца изменялась посредством регулирования температуры продуваемого газа и измерялась специальным датчиком, находящимся в непосредственном контакте с образцом. Погрешности измеряемых величин не превышали следующих значений: $\Delta T \leq 2 \text{ K}$, $\Delta b_2^0 \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

В решетке кристалла GaSe ε -политипа, который изучался в данной работе, имеется два типа межслоевых полостей v и w , причем объем $w \gg$ объема v [7,8]. Размеры иона Na^+ значительно превышают v и сравнимы с w . По этой причине натрий помещается лишь в полости w (введем для него обозначение Na_w^+). Li^+ по своим размерам может находиться в обеих полостях, образуя как Li_w^+ , так и Li_v^+ . Поэтому для кристалла ε -GaSe : Gd характерны три типа парамагнитных центров: $Li_w^+ Gd^{3+w}$, $Li_v^+ Gd^{3+v}$ и $Na_w^+ Gd^{3+w}$ (слева и справа от Gd^{3+} указаны ближайшие межслоевые полости или ионы, находящиеся в них). Полный набор параметров вышеуказанных центров и детальное описание их ЭПР спектров приведены в [7]. Мы изучили для этих центров температурные зависимости $b_2^0(T)$. Соответствующие кривые представлены на рис. 1. Там же для сравнения приведена температурная зависимость для центров Mn^{2+} , взятая из работы [6].

Как видно из рис. 1, кривые 2 и 3, принадлежащие литиевым центрам, подобны кривой 1 [6], поэтому для их описания было использовано выражение [5,6]

$$b_2^0(T) = b_{2(0)}^0 + b_{2(1)}^0 \cdot \omega^{-1} \cdot \text{cth}(\omega/2kT), \quad (1)$$

где ω — частота низкочастотного оптического колебания, наиболее сильно влияющего на константу b_2^0 и обуславливающего затягивание линейного хода температурной зависимости в низкотемпературную область; $b_{2(0)}^0$ и $b_{2(1)}^0$ — параметры, зависящие от природы центра и его взаимодействия с кристаллическим полем и фононами. Выражение (1) получается путем разложения b_2^0 по относительным смещениям атомов, усреднения и учета в квадратичных членах разложения лишь низкочастотных

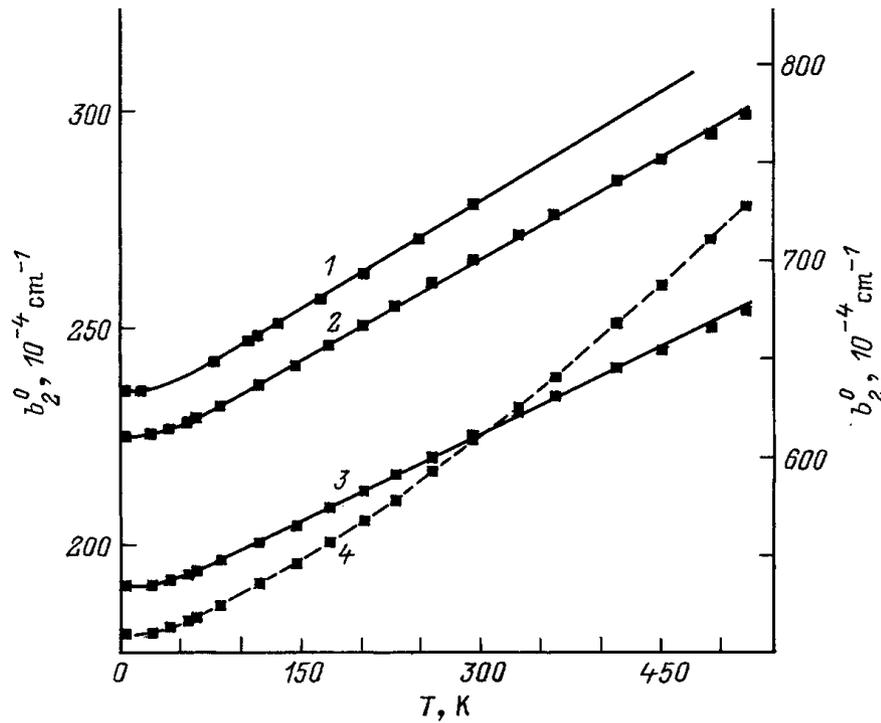


Рис. 1. Температурные зависимости константы b_2^0 , характеризующей ЭПР-спектры парамагнитных центров в слоистом кристалле GaSe. 1 — Mn^{2+} , 2 — $\text{Li}_w^+\text{Gd}^{3+w}$, 3 — $\text{Li}_v^+\text{Gd}^{3+v}$, 4 — $\text{Na}_w^+\text{Gd}^{3+w}$. Сплошными линиями для центров 1–3 показаны теоретические кривые, полученные согласно (1). Точки — экспериментальные данные. Штриховая кривая для центра 4 представляет собой аппроксимацию экспериментальных данных. На оси ординат нанесены абсолютные значения b_2^0 . Шкала справа соответствует центру 1, шкала слева — центрам 2–4.

оптических фононов. При этом не учитывались акустические колебания, в частности изгибные [9], и расширение (сжатие) кристалла. Как показано в [6,10], для слоистых кристаллов типа GaSe такое приближение дает достаточно хорошее согласие теории и эксперимента.

Кривые 2 и 3 (рис. 1) удовлетворительно описываются выражением (1) при следующих значениях параметров: центр $\text{Li}_w^+\text{Gd}^{3+w}$: $b_{2(0)}^0 = 218 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $b_{2(1)}^0 = 406 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$, $\omega = 58 \text{ cm}^{-1}$, центр $\text{Li}_v^+\text{Gd}^{3+v}$: $b_{2(0)}^0 = 184 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $b_{2(1)}^0 = 349 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$, $\omega = 60 \text{ cm}^{-1}$,

Кривая же 4 на рис. 1, принадлежащая центру $\text{Na}_w^+\text{Gd}^{3+w}$, существенно отличается от кривых 1–3. Она не может быть описана выражением (1) и подобна скорее температурным зависимостям $b_2^0(T)$ для обычных (неслоистых) кристаллов. Отсутствие линейности в области $T < \Theta_D$ говорит о подавлении в этом случае низкочастотных оптических колебаний.

Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. Согласно [1], в слоистом GaSe имеют место низкочастотные оптические колебания с $\omega \approx 56 \text{ cm}^{-1}$ (мода E''), в которых атомы движутся перпендикулярно нормали к слою. При этом сильные связи слегка разворачиваются, а атомы соседних слоев скользят относительно друг друга. В таких деформациях в качестве упругой силы выступают в основном слабые межслоевые связи,

поэтому частота колебаний получается ниже обычной. Колебания типа E'' существенно деформируют ближайшее окружение парамагнитного центра и поэтому сильно модулируют b_2^0 . В результате они могут полностью определять температурный ход b_2^0 , что и было обнаружено в [6] для Mn^{2+} и для центров $\text{Li}_v^+\text{Gd}^{3+v}$ и $\text{Li}_w^+\text{Gd}^{3+w}$ в наших опытах.

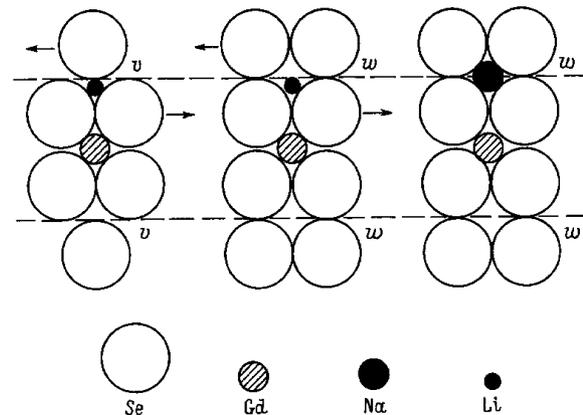


Рис. 2. Модели центров Gd^{3+} в GaSe. Горизонтальными штриховыми линиями показаны границы слоя. Стрелки указывают направление движения атомов селена соседних слоев в моде E'' .

Влияние ионов, находящихся в межслоевом пространстве, на моду E'' зависит от положения иона и его размеров (рис. 2). Структура полости v такова, что находящийся в ней ион даже при плотной упаковке (когда ионный радиус R_u сравним с эффективным радиусом полости R_v) практически не препятствует колебаниям типа E'' . В случае же межслоевой полости w колебания E'' могут существовать лишь при $R_u \ll R_w$. При $R_u \simeq R_w$ они становятся невозможными, так как атомы соседних слоев теряют возможность скользить относительно друг друга (рис. 2). Из-за малых размеров ионов лития колебания E'' сохраняются как для Li_v^+ так и для Li_w^+ . В то время как для иона Na_w^+ эти колебания полностью подавляются.

Слоистый кристалл GaSe по своим физическим свойствам является квазидвумерной структурой. Наличие иона натрия в межслоевом пространстве приводит к локальной трехмеризации кристалла. Это и явилось причиной подобия зависимости $b_2^0(T)$ центра $\text{Na}_w^+ \text{Gd}^{3+}$ температурным зависимостям неслоистых структур, ход которых обычно линеен лишь в области температур $T > \Theta_D$.

Список литературы

- [1] A.Polian, K. Kunc, A. Kuhn. Solid State Commun. **19**, 11, 1079 (1976).
- [2] Г.Л. Беленький, В.Б. Стопачинский. УФН **140**, 2, 233 (1982).
- [3] В.В. Артамонов, Л.И. Бережинский, М.П. Лисица и др. ФТТ **17**, 12, 3621 (1975).
- [4] Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев. ФНТ **8**, 7, 760 (1982).
- [5] М.Ф. Дейген, С.С. Ищенко, В.И. Коновалов, С.М. Окулов. ФТТ **20**, 2, 476 (1978).
- [6] С.С. Ищенко, В.И. Коновалов, С.М. Окулов. ФТТ **21**, 1, 287 (1979).
- [7] А.А. Климов, В.Г. Грачев, С.С. Ищенко и др. ФТТ **29**, 1, 28 (1987).
- [8] A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevalier. Phys. Stat. Sol. **31**, 2, 469 (1975).
- [9] М.Д. Глинчук, В.Е. Гончарук, Д.Л. Лыфарь и др. ФТТ **18**, 1, 15 (1976).
- [10] С.С. Ищенко. Радиоспектроскопия. Изд-во Перм. ун-та, Пермь (1985). С. 209.