

Высокочастотный ЭПР ионов Cr^{2+} в CdGa_2S_4

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

Кубанский государственный университет,
350040 Краснодар, Россия

* Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

E-mail: shakurov@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 15 декабря 2002 г.)

Методом высокочастотного широкополосного ЭПР в диапазоне 65–240 GHz при $T = 4.2$ K исследованы примесные центры двухвалентного хрома в кристалле CdGa_2S_4 . Обнаружено, что спектры ЭПР имеют тетрагональную симметрию. Для описания наблюдаемых спектров использован спиновой гамильтониан $H = \beta \mathbf{B} \cdot g \cdot \mathbf{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4$, со следующими величинами параметров: $|B_2^0| = 23659 \pm 20$, $B_4^0 = 1.9 \pm 1$, $B_4^4 = 54.2 \pm 2$ MHz, $g_{\parallel} = 1.93 \pm 0.02$, $g_{\perp} = 1.99 \pm 0.02$. Сделан вывод о том, что ионы хрома занимают одну из тетраэдрически координированных катионных позиций.

Соединения $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ ($A = \text{Zn, Cd}$; $B = \text{Ga, In}$; $C = \text{S, Se}$) характеризуются высокими значениями нелинейной восприимчивости и обладают областью прозрачности вплоть до 15–18 μm . Эти свойства находят применение в различных приборах нелинейной оптики — оптических фильтрах, переключающихся устройствах, параметрических генераторах света и т.д., работающих в среднем ИК-диапазоне. Широкая область прозрачности, а также тетраэдрическая координация катионных позиций делают данные соединения привлекательными матрицами для их активации ионами переходных металлов группы железа. Известно, что введение ионов металлов переходных групп, в частности Cr^{2+} в соединения $A^{II}B^{VI}$, позволило расширить их возможности и создать активные среды для высокоэффективных перестраиваемых при комнатной температуре лазеров [1–4]. Работ, посвященных изучению возможности создания лазерных люминофоров на основе активированных кристаллов $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, в настоящее время нет. Практически отсутствуют также спектроскопические исследования примесей переходных металлов в этих соединениях. Между тем даже в номинально чистых образцах наличие неконтролируемых примесей и собственных дефектов, создающих глубокие уровни в запрещенной зоне, может коренным образом ограничить практическое применение этих кристаллов. Поэтому вопросы идентификации примесей, определение типа занимаемой позиции, валентности, локальной симметрии и т.д. представляются весьма актуальными.

В данной работе методом высокочастотного ЭПР исследованы монокристаллы тиогаллата кадмия (CdGa_2S_4), активированные ионами хрома.

Кристаллы CdGa_2S_4 имеют тетрагональную структуру, в которой катионы находятся в тетраэдрическом окружении. (Пространственная группа S_4^2 , число формульных единиц на элементарную ячейку $Z = 2$, постоянные решетки равны $a = 5.536$, $c = 10.16$ Å [5]). В отличие от халькопиритной структуры, на базе которой

строится тиогаллатная структура, часть катионных позиций в ней пустует, причем эти пустоты упорядочены.

ЭПР ионов двухвалентного хрома в тетраэдрической координации наблюдался ранее в соединениях $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$, причем хром замещал как ион кадмия, так и галлия [6,7]. Хотя это кубические кристаллы, наблюдаемые спектры имели тетрагональную симметрию. Наличие искажения объяснялось присутствием статического эффекта Яна–Теллера. Нами также наблюдались ян-теллеровские тетрагональные центры Cr^{2+} , но в кристаллах с восьмикратной координацией: BaF_2 [8]. Исследование ЭПР ионов двухвалентного хрома в кристаллах с тетрагональной симметрией ранее не проводилось.

Основной терм иона двухвалентного хрома (5D) в кубическом поле расщепляется на орбитальный триплет и дублет, причем для тетраэдрической координации триплет является основным. В тетрагональном кристаллическом поле основным является орбитальный синглетный уровень, который расщепляется вторым порядком спин-орбитального взаимодействия на пять ($S = 2$) спиновых подуровней: синглет и два дублета. Наблюдение ЭПР в таких системах затруднено, поскольку состояния, между которыми разрешены резонансные переходы, разделены энергетическим интервалом, обычно превышающим кванты спектрометров X- и Q-диапазонов. Внутридублетные переходы, возможные при условии смешивания волновых функций, наблюдаются для тетрагональных центров только в параллельных (постоянном и переменном) магнитных полях и не позволяют уверенно идентифицировать ионы Cr^{2+} . Поэтому большинство работ по ЭПР-спектроскопии Cr^{2+} выполнено с использованием высоких частот.

1. Эксперимент

Кристаллы CdGa_2S_4 высокого оптического качества выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера из расплава стехиометрического состава в кварцевых ампулах со скоростью 6 mm/day. Концентрация ионов хро-

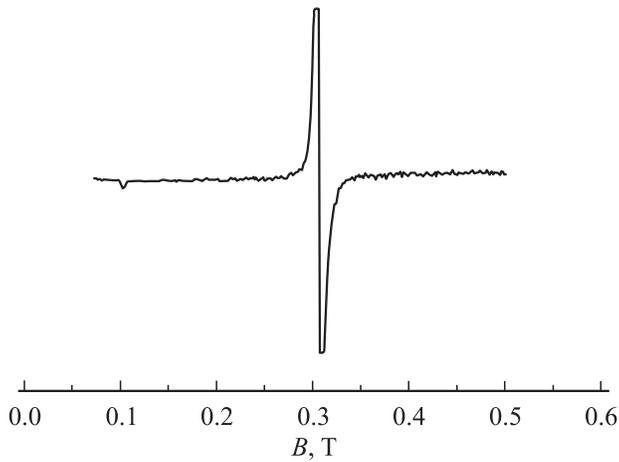


Рис. 1. Вид спектров ЭПР $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}^{2+}$ для ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, частота 205 GHz.

ма в исходном материале составляла 0.13 mol.%. Для исследований был выбран образец в форме призмы высотой 10 mm с основанием в виде ромба со стороной 11 mm. Кристаллографическая ось \mathbf{c} проходила через большую диагональ ромба. Кристалл желтого цвета был оптически прозрачным и имел полированные грани. Измерения проводились на широкополосном (65–500 GHz) квазиоптическом ЭПР спектрометре, использующем в качестве генераторов излучения лампы обратной волны. Большинство измерений были проведены при температуре жидкого гелия в магнитных полях до 0.9 T. Подробное описание аппаратуры сделано ранее в [9].

Обозначим условно спиновые уровни как $|0\rangle$, $|\pm 1\rangle$ и $|\pm 2\rangle$. Спектры ЭПР двухвалентного хрома регистрировались в частотном интервале 65–100 GHz (переходы $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$) и 190–240 GHz (переходы $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$).

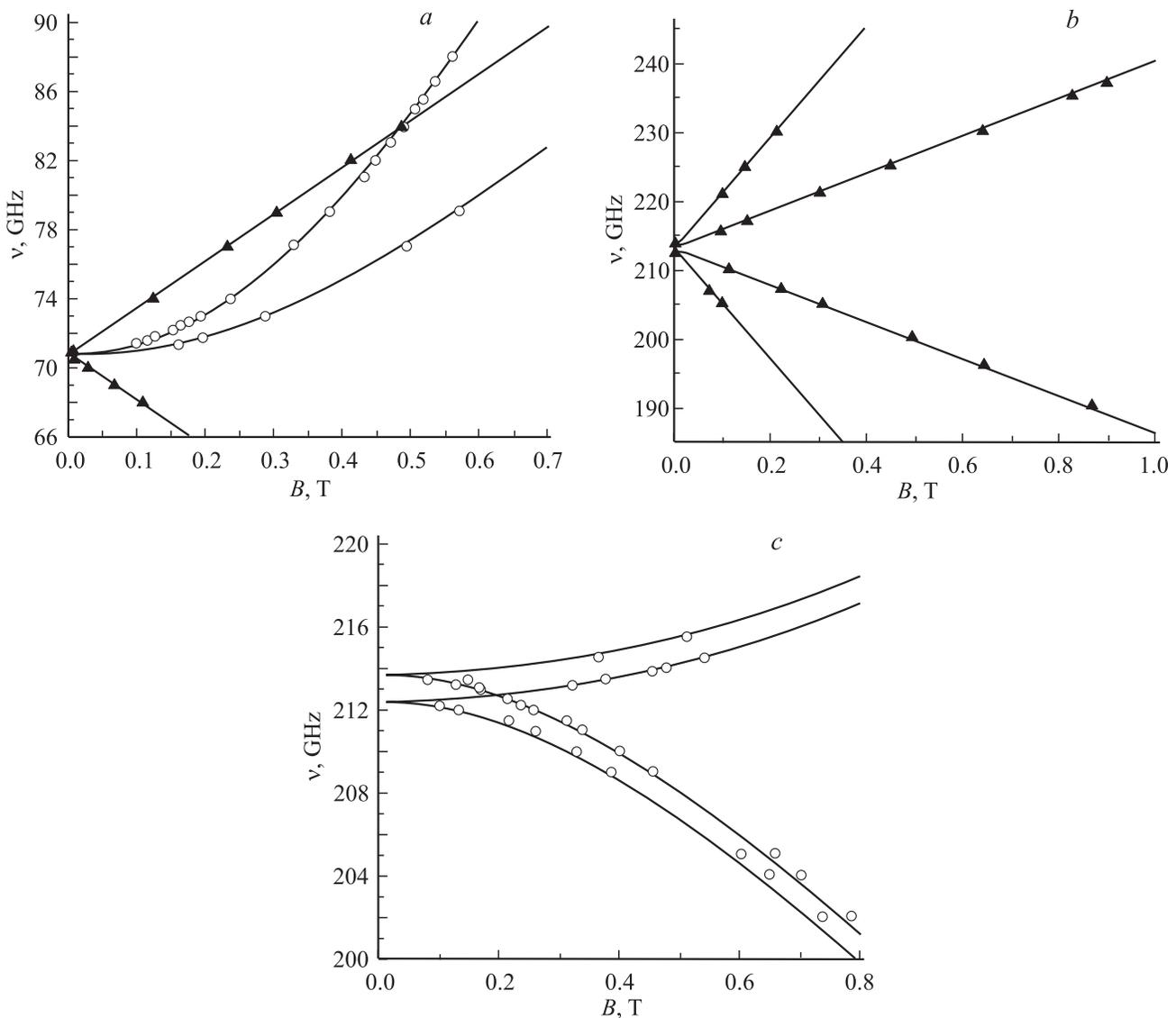


Рис. 2. Графики зависимостей частот резонансных переходов от величины внешнего магнитного поля \mathbf{B} . Треугольники $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, кружки $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$, линия — теория, a — переход $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$, b и c — переход $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$.

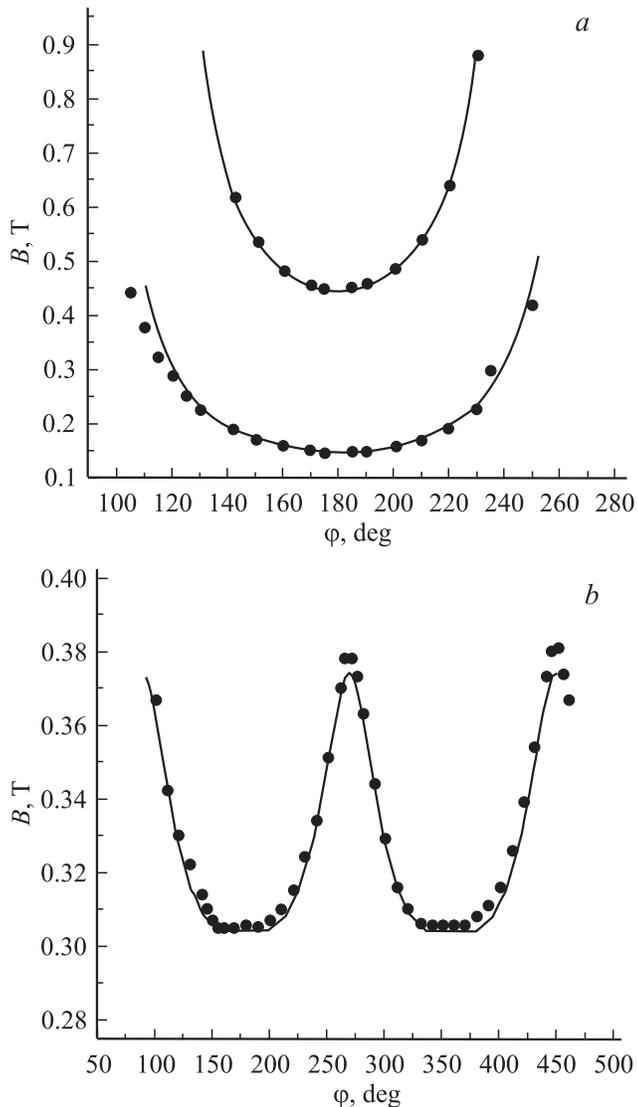


Рис. 3. Угловые зависимости резонансных значений внешнего магнитного поля, полученные при вращении кристалла в плоскости (100), линия — теория, точки — эксперимент. 180 deg соответствует $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$; *a* — переходы $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$, частота 225 GHz, *b* — переход $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$, частота 79 GHz.

Никаких других линий ЭПР в этих диапазонах обнаружено не было. Вид спектров ЭПР для ориентации $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ представлен на рис. 1. При этом интенсивная линия принадлежит разрешенному переходу с изменением проекции спина на единицу, а слабая — с изменением проекции на три, хотя на самом деле в слабых магнитных полях состояния $|\pm 2\rangle$ перемешаны и „запрещенный“ переход обязан присутствию в волновой функции сопряженной проекции. С увеличением магнитного поля волновая функция становится более „чистой“, слабая линия уменьшается по интенсивности и перестает регистрироваться. На рис. 2 представлены зависимости частоты всех наблюдаемых резонансных переходов от величины магнитного поля для ориента-

ций кристалла $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$. Как видно из графика на рис. 2, *a*, для переходов $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ между уровнями $|\pm 2\rangle$ имеется энергетический зазор величиной 1.3 GHz, поэтому называть их дублетом можно только условно. Все расщепления в нулевом поле измерены прямым методом и составили следующие величины: 70.75, 212.4 и 213.7 GHz. При этом абсолютная точность измерений частоты составила ± 0.5 GHz, однако относительное изменение частоты устанавливалось с точностью 0,05 GHz. Ориентационная зависимость ряда резонансных переходов при вращении в плоскости (100) представлена на рис. 3. Для пространственной группы S_4^2 существование дефекта с кратностью единица возможно только для локальной позиции с симметрией S_4 , поэтому угловые зависимости указывают на принадлежность спектров тетрагональному центру. Ширина линии в ориентации $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ составляла около 8 мТ, при этом она имела несколько затянутые крылья. Это не позволило зарегистрировать сверхтонкую структуру спектров ЭПР.

Для выявления порядка расположения спиновых состояний (определение знака величины B_2^0) были предприняты температурные измерения перехода $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ в интервале 4.2–12 К. Однако однозначный ответ на этот вопрос не получен, поскольку при увеличении температуры линия изменяла форму и становилась асимметричной. Природа этого пока не ясна.

2. Теория и обсуждение

Для теоретического описания наблюдаемых спектров использовали спиновый гамильтониан вида

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

который представлялся на волновых функциях: $(|+1\rangle + |-1\rangle)/\sqrt{2}$, $(|+1\rangle - |-1\rangle)/\sqrt{2}$, $(|+2\rangle + |-2\rangle)/\sqrt{2}$, $(|+2\rangle - |-2\rangle)/\sqrt{2}$ и $|0\rangle$, где за ось z выбрано направление $\langle 001 \rangle$ кристалла.

В нулевом магнитном поле матрица энергии диагональна, и значения величин B_n^m определены с использованием измеренных значений расщеплений в нулевом поле: $|B_2^0| = 23659 \pm 20$, $B_4^0 = 1.9 \pm 1$, $B_4^4 = 54.2 \pm 2$ МГц. Для ориентации $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ зависимость уровней энергии от магнитного поля записывается в аналитическом виде. Это дало возможность определить g_{\parallel} по полевой зависимости спектров ЭПР методом наименьших квадратов. Для перпендикулярной ориентации образца гамильтониан решался численным методом с точностью до поправок первого порядка по теории возмущений. При этом g -фактор определялся также минимизацией отклонения теоретической кривой от экспериментальных точек по полевой зависимости спектров ЭПР для ориентации $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$. Значения g -факторов составили $g_{\parallel} = 1.93 \pm 0.02$, $g_{\perp} = 1.99 \pm 0.02$. Полученные величины констант использовались для построения ориентационных зависимостей. Как видно из рис.3, получено хорошее согласие теории и эксперимента. Хотя

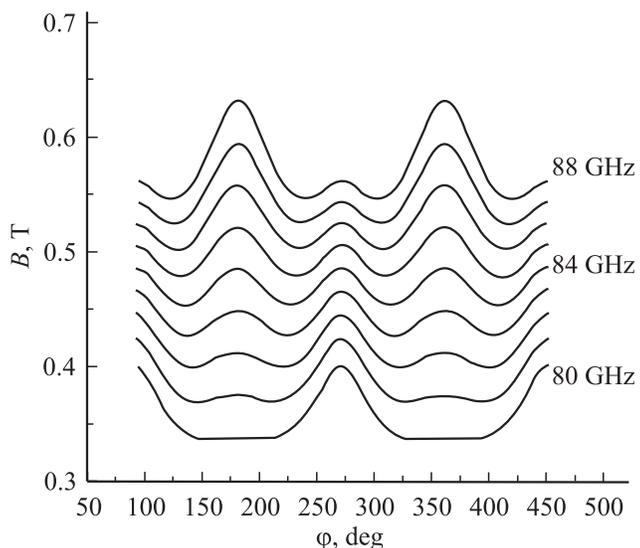


Рис. 4. Семейство расчетных угловых зависимостей резонансных значений внешнего магнитного поля при вращении кристалла в плоскости (100). Нижний график соответствует частоте 80 GHz, верхний — 88 GHz, шаг — 1 GHz.

вид приведенных ориентационных зависимостей характерен для некрамерсовых ионов и напоминает функцию $1/\cos\alpha$, мы столкнулись с нетипичным случаем, представляющем некоторый методический интерес. Речь идет о переходе $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ вблизи частоты 84 GHz. Как видно из полевой зависимости (рис. 2, а), для параллельной и перпендикулярной ориентации образца в этом месте две полевые зависимости пересекаются. Для частот меньше 84 GHz угловая зависимость линии ЭПР имеет низкополевую „крайность“ в ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, для частот больших 84 GHz — высокополевую. На рис. 4 представлено семейство расчетных ориентационных зависимостей для этой области. Как видно из рисунка, вблизи 84 GHz угловая зависимость принадлежит, скорее, кубическому, чем тетрагональному центру. Для спектрометра, работающего на фиксированной частоте, на основании анализа такой зависимости можно сделать неверные выводы о симметрии центра.

В то же время не удалось решить вопрос о типе замещения. Хотя представляется наиболее вероятным, что хром изовалентно замещает ион двухвалентного кадмия, в то время есть ряд обстоятельств, которые вынуждают допустить замещение $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$. Во-первых, замещение $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$ без участия локального компенсатора заряда известно в соединении GaAs. Если такое же замещение имеет место в нашем случае, то спектры ЭПР будут также иметь тетрагональную симметрию. Во-вторых, нами обнаружены спектры ЭПР Cr^{2+} в родственных галлийсодержащих полупроводниковых соединениях $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$, структура которых также строится на халькопиритной основе, но без катионных пустот. В этих соединениях вообще отсутствует двухвалентный катион. Определенную помощь в установлении типа

замещения могли бы дать данные оптических спектров Cr^{2+} , но мы не нашли этих сведений в литературе.

Таким образом, можно сформулировать основные выводы работы. Обнаружен и идентифицирован центр тетраэдрически координатного двухвалентного хрома в кристалле CdGa_2S_4 . Сделан вывод о тетрагональной симметрии центра, определены константы тонкой структуры и g -факторы.

В заключение выражаем глубокую благодарность В.А. Шустову, за проведение рентгеноструктурного анализа и В.А. Уланову за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] L. Deloach, R.H. Page, G.D. Wilke, S.A. Payne, W.F. Krupke. IEEE J. Quantum Electron. **32**, 5, 885 (1996).
- [2] R.H. Page, K.I. Schaffers, L.D. Deloach, G.D. Wilke, F.D. Patel, J.B. Tassano, S.A. Payne, F. Krupke, K.T. Chen, A. Burger. IEEE J. Quantum Electron. **33**, 4, 609 (1997).
- [3] M. Birnbaum, M.B. Camargo, S. Lee, F. Unlu, R.D. Stultz. OSA TOPS **10**, Advanced Solid State Lasers (1997).
- [4] G.J. Wagner, T.J. Carrig, R.H. Page, K.I. Schaffers, J.-O. Ndap, X. Ma, A. Burger. Opt. Lett. **24**, 1, 19 (1999).
- [5] A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.A. Dubeiko, I.Ya. Nikiforov, J.J. Rehr. J. Phys. Chem. Solids **63**, 2, 227 (2002).
- [6] J.T. Vallin, G.D. Watkins. Phys. Rev. **B9**, 5, 2051 (1974).
- [7] R.J. Wagner, A.M. White. Solid State Commun. **32**, 5, 399 (1979).
- [8] М.М. Зарипов, В.Ф. Тарасов, В.А. Уланов, Г.С. Шакуров. ФТТ **38**, 2, 452 (1995).
- [9] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. Appl. Magn. Res. **2**, 3, 571 (1991).