

Особенности температурного поведения ЭПР спектров селенида ртути, легированного железом

К. Ламонова^{1,2}, Б. Бекиров³, И. Иванченко³, Н. Попенко³, Е. Житлухина¹,
В. Бурховецкий¹, С. Орел¹, Ю. Пашкевич^{1,2}

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: lamonova@fti.dn.ua

²Донецкий национальный университет, пр. Гурова, 14, г. Донецк, 83001, Украина

³Институт радиофизики и электроники им. А.Я. Усикова НАН Украины
ул. Ак. Проскуры, 12, г. Харьков, 61085, Украина

Статья поступила в редакцию 25 февраля 2014 г., опубликована онлайн 21 мая 2014 г.

Исследованы образцы разбавленных магнитных полупроводников HgSe:Fe с концентрациями $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} < N_{\text{Fe}} < 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в интервале температур $77 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ методом ЭПР. С помощью микроструктурного анализа показано, что ионы железа однородно распределены в объеме исследуемых образцов HgSe: Fe и не формируют вокруг себя области с кристаллической структурой, отличной от структуры цинковой обманки. На основании расчетов g-факторов показано: источником сигнала ЭПР являются ионы Fe^{3+} , занимающие тетраэдрические позиции в образцах HgSe; форма спектров ЭПР является результатом совместного влияния искажений тетраэдрического окружения ян-теллеровского типа и смещений иона железа из центра тетраэдра; изменение формы спектра при увеличении концентрации объясняется в рамках модели формирования регулярной решетки заряженных доноров. По максимуму температурной зависимости ширины линии ЭПР для образцов с разными концентрациями железа определена температура образования регулярной решетки примесных ионов.

Досліджено зразки розбавлених магнітних напівпровідників HgSe: Fe з концентраціями $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} < N_{\text{Fe}} < 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в інтервалі температур $77 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ методом ЕПР. За допомогою мікροструктурного аналізу показано, що іони заліза однорідно розподілені в об'ємі досліджуваних зразків HgSe: Fe та не формують навколо себе області з кристалічною структурою, відмінною від структури цинкової обманки. На підставі розрахунків g-факторів показано: джерелом сигналу ЕПР є іони Fe^{3+} , які займають позиції тетраєдрів в зразках HgSe; форма спектрів ЕПР є результатом спільного впливу спотворень оточення тетраєдра ян-теллєрівського типу і зміщень іона заліза з центру тетраєдра; зміна форми спектра при збільшенні концентрації пояснюється у рамках моделі формування регулярної ґратки заряджених донорів. По максимуму температурної залежності ширини лінії ЕПР для зразків з різними концентраціями заліза визначено температуру утворення регулярної ґратки домішкових іонів.

PACS: **76.30.-v** Электронный парамагнитный резонанс и релаксация;
76.30.Da Ионы и примеси: основное;
75.50.Pp Магнитные полупроводники.

Ключевые слова: ЭПР спектры, разбавленные магнитные полупроводники, ионы Fe^{3+} .

1. Введение

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) представляют собой удобную модель для изучения эффектов, связанных с зарядовым упорядочением в примесных системах со смешанной валентностью. В последнее время РМП привлекают к себе внимание как

возможный источник получения спин-поляризованных токов в спинтронных устройствах [1–4].

Разбавленные магнитные полупроводники — это соединения со структурой типа $A_{II}B_{VI}$ ([Zn, Gd, Hg]: Se или [Zn, Gd, Hg]: Te) и $A_{III}B_{V}$ ([Al, Ga, In]: As или [Al, Ga, In]: N), содержащие контролируемое число маг-

нитных ионов, случайно размещенных в диамагнитной матрице. В качестве магнитных включений могут рассматриваться как элементы переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Co), так и редкоземельные ионы (Eu, Gd, Er) [5]. Взаимодействие между примесными ионами приводит к формированию различных магнитных структур (спиновое стекло, анти-, ферромагнетик), причем реализация конкретной структуры зависит от трех составляющих: природы основного полупроводника, физических и химических характеристик магнитной примеси, технологии получения кристалла. Определяющую роль играет способность магнитной примеси растворяться в родительской матрице.

С точки зрения практического применения в спинтронных устройствах требование к РМП состоит в том, чтобы температура Кюри была близкой или выше комнатной температуры [6,7], а распределение примесных ионов в родительской матрице — как можно более однородным. Последнее условие связано с тем, что пространственно коррелированные заряженные примеси рассеивают электроны слабее, чем разупорядоченные заряженные центры, и подвижность электронов в таких системах увеличивается во много раз.

В этой связи отметим наши исследования тройных соединений HgSe:Cr, в которых зафиксирован переход в ферромагнитную фазу при $T = 124$ К [8]. В HgSe:Cr образование ферромагнитного упорядочения обусловлено возникновением кластеров шпинельной фазы HgCr_2Se_4 в виду плохой растворимости хрома в матрице селенида ртути. В этом смысле более удачным является выбор железа в качестве магнитного иона, учитывая его хорошую растворимость и возможность создания однородного полупроводника при высоких концентрациях железа. Более того, в соединении HgSe:Fe при достаточно высоких концентрациях допанта ожидается формирование решетки заряженных доноров [9].

РМП состава HgSe:Fe имеет ряд нетривиальных характеристик в области низких температур [10,11], в том числе и магнитных [12,13]. В частности, исследования методом ЭПР в интервале температур 4,2–50 К показали [12], что уширение линии ЭПР обусловлено обменным взаимодействием между электронами зоны проводимости и ионами железа в кристаллической матрице HgSe. В работе [13] диапазон концентраций железа расширен от $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Обнаружено, что для образцов с $N_{\text{Fe}} > 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ концентрация электронов достигает насыщения, поскольку донорный уровень $\text{Fe}^{2+/3+}$ становится сравним с уровнем Ферми, а дополнительное легирование не приводит к ионизации встраиваемого железа. При этом ожидается довольно слабая гибридизация состояний железа с зоной проводимости, что следует из малых ширин линий ЭПР (порядка 30 Гс), и что предполагает предельную величину времен жизни состояния Fe^{3+} порядка 10^{-9} с. В результате проведенных в [13] расчетов и измерений зависимостей амплитуды сигнала

ЭПР и концентрации электронов проводимости от концентрации железа было установлено, что оба параметра растут линейно при $N_{\text{Fe}} < 4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($T = 20$ К), указывая на то, что железо является источником носителей заряда.

Однако наиболее интересным температурным интервалом с точки зрения практического применения является интервал от комнатных температур до азотных, в котором до сих пор исследование свойств HgSe:Fe не проводилось. Поэтому целью настоящей работы является исследование свойств селенида ртути, допированного железом ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} < N_{\text{Fe}} < 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), в интервале температур $77 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ методом ЭПР и модифицированной теории кристаллического поля (МТКП) [14,15]. МТКП позволяет выполнять расчеты уровней энергии парамагнитного иона, помещенного в координационный комплекс произвольной симметрии.

2. Особенности структуры образцов HgSe:Fe

Селенид ртути HgSe относится к соединениям A_2BV_4 со структурой цинковой обманки. Его кристаллическая решетка представляет собой гранцентрированную кубическую решетку с группой симметрии $F\bar{4}3m$ (№ 216) [16]. Элементарная ячейка характеризуется постоянной $a = 6,04 \text{ \AA}$ и содержит четыре формульные единицы $Z = 4$. Ионы ртути и селена занимают четырехкратные позиции с координатами: Hg^{2+} — $4a (0, 0, 0)$ и Se^{2-} — $4c (1/4, 1/4, 1/4)$ (рис. 1). Как правило, для примесных парамагнитных ионов в РМП существуют два варианта внедрения в диамагнитную матрицу A_2BV_4 . С одной стороны, они могут замещать ионы A^{2+} и, следовательно, находиться в тетраэдрически координированных позициях, образованных ионами B^{2-} . С другой стороны, примесные ионы могут попадать в междоузельное пространство, что может привести к кластеризации, т.е. возникновению нанокластеров со

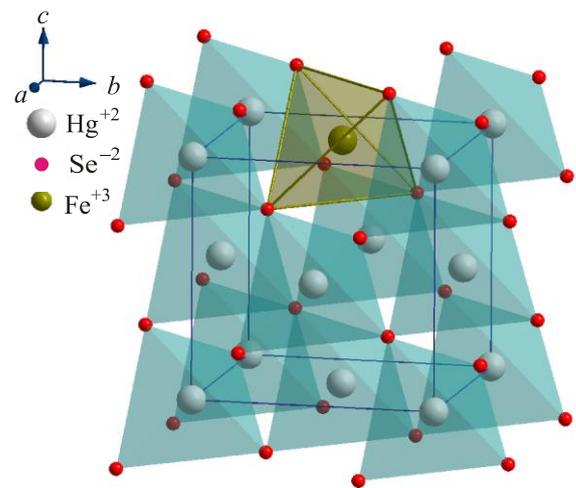


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Кристаллографическая структура селенида ртути, допированного ионами железа — HgSe:Fe. Цветом выделен тетраэдрический комплекс с ионом железа.

структурой шпинели AC_2B_4 [17]. При этом парамагнитный ион находится в октаэдрическом окружении ионов B^{2-} и изменяет свою степень окисления $C^{2+} \rightarrow C^{3+}$, отдавая один электрон в зону проводимости. Таким образом, в общем случае РМП типа $A_1B_1V_1$, допированный парамагнитными ионами, представляет собой соединение не только со смешанной валентностью C^{2+}/C^{3+} , но и со сложной, неоднородной кристаллической структурой, в которой ионы C^{2+}/C^{3+} могут находиться как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом координационных комплексах. Наличие в кристаллах $HgSe:Fe$ ионов Fe^{3+} было продемонстрировано измерениями ЭПР [12,13]. Таким образом, соединение $HgSe:Fe$ является полупроводником со смешанной валентностью магнитного иона, что подтверждается результатами экспериментальных исследований осцилляций поперечного магнитосопротивления Шубникова–де Гааза [18]. Существование двух зарядовых состояний ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} приводит к сильному обменному взаимодействию зонных электронов и электронов, локализованных на магнитных ионах [10].

В настоящей работе исследованы образцы $HgSe:Fe$, выращенные методом твердотельной рекристаллизации в Черновицком национальном университете им. Ю. Федьковича. Образцы имеют вид плоских дисков толщиной $h = 1$ мм и диаметром $d = 8$ мм с ориентацией плоскости вдоль кристаллического направления $\langle 111 \rangle$. Концентрация примесных ионов железа варьируется в диапазоне $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} < N_{Fe} < 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Выбор концентраций обусловлен аномальными изменениями электрических и магнитных свойств в $HgSe:Fe$ именно в этом диапазоне [19–21].

Микроструктурный анализ образцов $HgSe:Fe$ выполнен на сканирующем электронном микроскопе JSM 6490-LV (JEOL, Япония) с системой энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия) с максимальной разрешающей способностью 3 нм. Детальный микроструктурный анализ показал, что все тестируемые образцы имеют однородную структуру вне зависимости от концентрации железа. В частности, на рис. 2 представлена поверхность образца с концентрацией железа $N_{Fe} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Процентное содержание Hg, Fe и Se

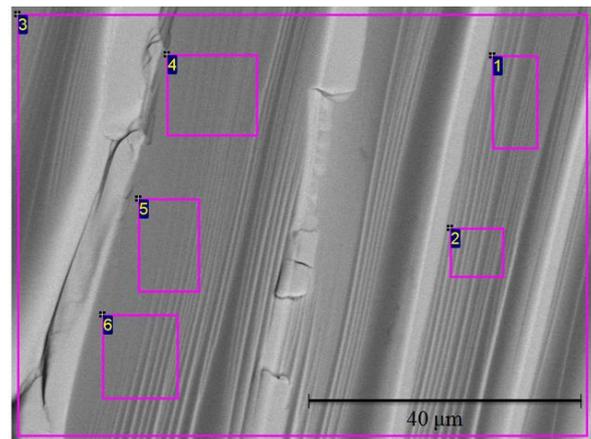


Рис. 2. Вид поверхности образца $HgSe:Fe$ с концентрацией железа $N_{Fe} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

в некоторых типичных областях соответствует составу твердого раствора $HgSe:Fe$ (табл. 1). Наличие углерода в образцах, вероятнее всего, связано с применением в технологическом процессе роста кристаллов пироэлектрического углеродного покрытия на стенках кювет. На основании результатов микроанализа можно утверждать, что в пределах разрешающей способности микроскопа включений других структурных фаз (типа шпинельной) не наблюдается, поэтому можно сделать вывод о том, что $HgSe:Fe$ представляет собой твердый раствор замещения, в котором ионы железа замещают тетраэдрически координированные ионы ртути. Вопрос о валентном состоянии ионов железа будет подробно обсуждаться далее.

3. Анализ спектров ЭПР

Спектроскопические исследования образцов РМП $HgSe:Fe$ были выполнены в температурном интервале 80–300 К на спектрометре трехсантиметрового диапазона [22]. Измерения показали, что в зависимости от концентрации железа сигнал ЭПР, зарегистрированный при комнатной температуре, изменяется (рис. 3 (а)). Видно, что для образцов с концентрацией $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ линия ЭПР имеет асимметричную форму, тогда как образцы с концентрацией $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ демонстрируют спектр практически симметричной формы. Значения g -факторов,

Таблица 1. Состав образца $HgSe:Fe$ с концентрацией железа $N_{Fe} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ *

Спектр	C	O	Fe	Se	Hg	Всего
1	2,35	0,40	–0,11	24,14	73,22	100,00
2	2,84	0,54	–0,16	24,35	72,43	100,00
3	2,58	0,19	–0,07	23,98	73,31	100,00
4	2,84	0,65	–0,08	24,59	72,00	100,00
Среднее	2,70	0,44	–0,10	24,.	72,60	100,00
Станд. отклонение	0,19	0,18	0,05	0,26	0,55	–

Примечание: *Все результаты даны в вес. %

соответствующие первому и второму максимумам на линии ЭПР для концентрации $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, равны $g_1 = 2,1206$ и $g_2 = 2,0522$ соответственно. Для образца с концентрацией железа $N_{\text{Fe}} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ g -фактор равен 2,0615. Измерения показали, что ширина линии ЭПР

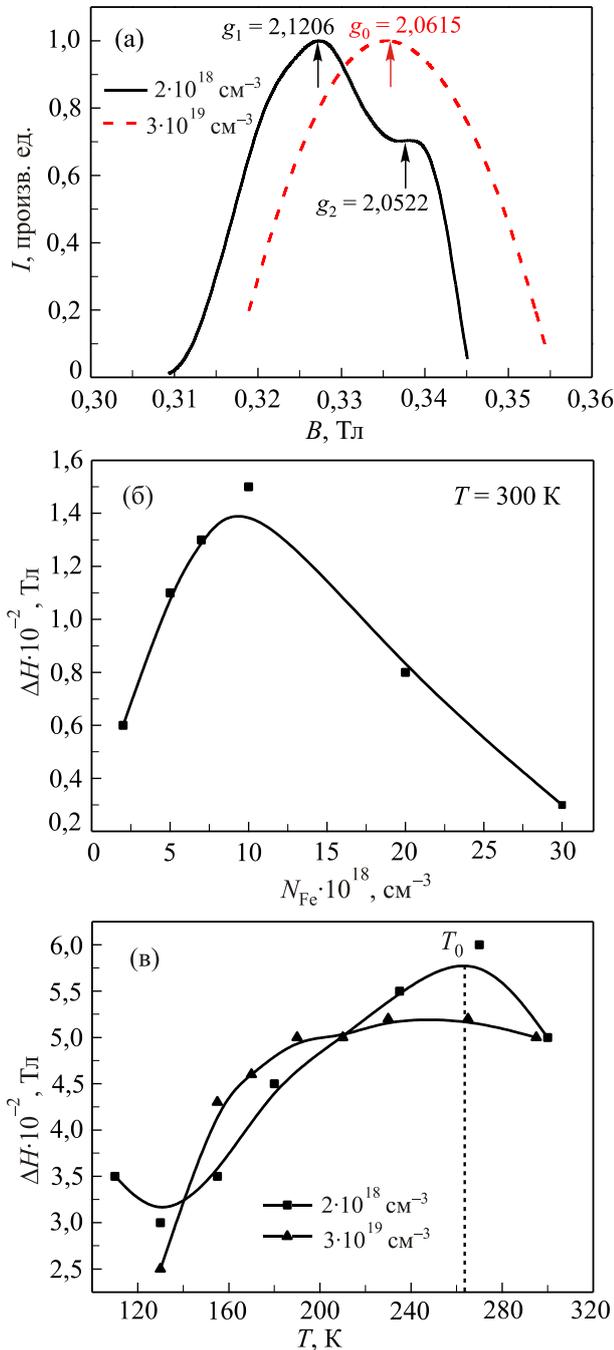


Рис. 3. Спектры ЭПР, полученные для образцов HgSe:Fe с минимальной ($N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и максимальной ($N_{\text{Fe}} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) концентрациями железа при $T = 300 \text{ К}$ (а); концентрационная зависимость ширины линии ЭПР при $T = 300 \text{ К}$ (б); температурные зависимости ширины линии ЭПР, измеренные при минимальной ($N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и максимальной ($N_{\text{Fe}} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) концентрациях железа (в).

зависит как от концентрации, так и от температуры (рис. 3 (б),(в)). Температурные зависимости $\Delta H(T)$ для образцов с концентрациями $N_{\text{Fe}} < 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ имеют характерный максимум в точке T_0 , положение которого сдвигается в сторону меньших температур при увеличении концентрации железа. В образцах с концентрациями $N_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ максимум исчезает, а линия ЭПР при температурах ниже 200 К начинает резко сужаться.

В свою очередь, величина g -фактора также является функцией температуры и концентрации примеси в образцах (рис. 4). Видно, что небольшой разброс значений g -фактора при $T \approx 300 \text{ К}$ увеличивается при понижении температуры. Здесь можно говорить о некоторой критической концентрации железа $N_{\text{Fe}} \approx 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 4 (а)). Если считать, в соответствии с выводами авторов работ

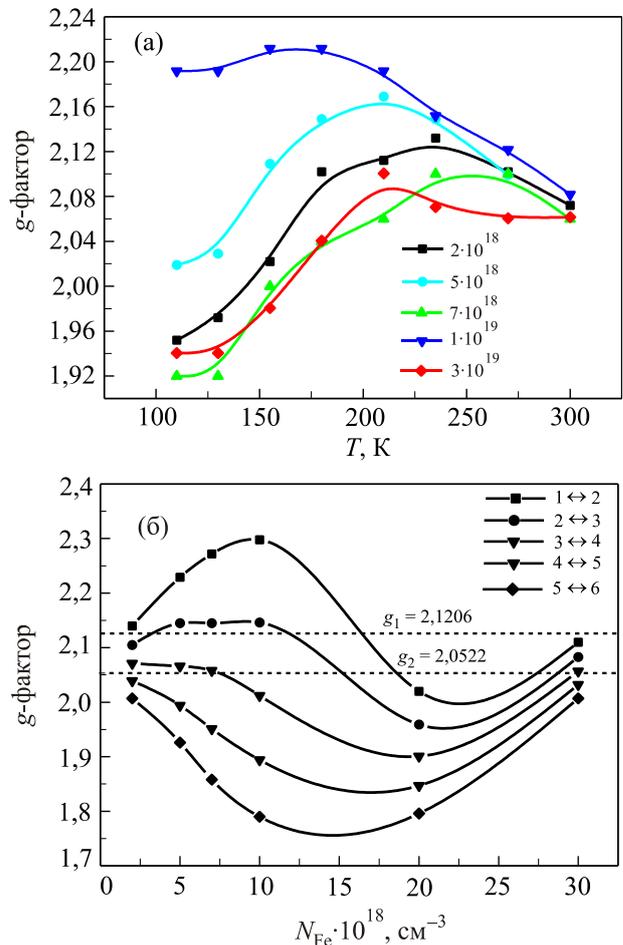


Рис. 4. Температурная зависимость величин g -факторов, отвечающих первому максимуму на спектре ЭПР, в образцах с разной концентрацией железа (а). Зависимости g -факторов для переходов между уровнями термина 6S , полученные при разложении спектров ЭПР для образцов с различными концентрациями железа (б). Пунктирными линиями отмечены экспериментальные значения g -факторов, отвечающие максимумам интенсивности на спектре ЭПР образца с концентрацией $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

[12,13], что причиной сигнала ЭПР являются ионы Fe^{3+} , то можно выполнить разложение спектров на рис. 3 на пять отдельных линий, соответствующих пяти возможным переходам между уровнями базисного термина 6S (рис. 4 (б)). Видно, что зависимости $g_{i \leftrightarrow j}(N_{\text{Fe}})$ для различных переходов носят немонотонный характер. В частности, g -факторы для переходов $1 \leftrightarrow 2$ и $2 \leftrightarrow 3$ достигают максимальных значений для образцов с концентрацией железа $0,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} < N_{\text{Fe}} < 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и принимают минимальные значения для концентрации $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Все остальные переходы демонстрируют единственный минимум для концентраций в диапазоне $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} < N_{\text{Fe}} < 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Возможные причины такого поведения спектров ЭПР будут обсуждены ниже.

4. Расчет электронных спектров в HgSe:Fe

Изучение вопроса о происхождении и особенностях спектра ЭПР начнем с обсуждения валентного состояния иона железа в селениде ртути. В силу результатов микроструктурного анализа будем считать, что ионы железа, замещая ионы ртути, попадают в кристаллическое поле тетраэдрической симметрии, образованное ионами Se^{2-} . В этом случае его степень окисления должна быть равна -2 . Вследствие гибридизации орбитальных состояний часть ионов Fe^{2+} отдает один электрон в зону проводимости $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$. Делокализованные электроны туннелируют в объеме образца, частично восстанавливая первоначальное состояние железа $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. По оценкам, выполненным в [12,13], время жизни ионов Fe^{3+} составляет порядка $\tau \approx 10^{-10}$ с, что вполне достаточно для возникновения системы со смешанной валентностью $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. В связи с этим имеет смысл исследовать электронные спектры ионов железа, находящихся в тетраэдрическом окружении в обоих валентных состояниях.

Исследуемый координационный комплекс состоит из центрального иона железа в одном из валентных состояний $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и четырех ионов Se^{2-} , расположенных в углах куба со стороной $a/2$ ($a = 6,0400 \text{ \AA}$). Длины связей «Fe–Se» в правильном тетраэдре равны расстояниям Hg–Se в сфалеритной структуре селенида ртути (II) и составляют $2,6154 \text{ \AA}$.

4.1. Электронный спектр иона Fe^{2+} в кристаллическом поле тетраэдрической симметрии

Вкратце напомним, что ион Fe^{2+} , в силу своей электронной конфигурации $3d^6$, может находиться в состояниях с высоким ($S = 2$), средним ($S = 1$) и низким спином ($S = 0$). Согласно правилу Хунда, 25-кратно вырожденный высокоспиновый терм 5D является основным состоянием в широком диапазоне изменения эффективного заряда ядра Fe^{2+} : $5,2 \leq Z_{\text{eff}} \leq 8$.* В высокосимметричном тетраэдрическом поле терм 5D испытывает расщепление на орбитальные триплет 5T_2 и дублет 5E , причем последний является нижайшим. Спин-орбитальное взаимодействие между $3d$ -электронами расщепляет терм 5E на два триплета, дублет и два немагнитных спиновых синглета, так как показано на рис. 5 (а). В отсутствие магнитного поля общее расщепление термина 5E для $Z_{\text{eff}} = 6,25$ (здесь Z_{eff} — эффективный заряд ядра иона Fe^{2+} [23]) и длин связей $2,6154 \text{ \AA}$ в правильном тетраэдре достигает 80 см^{-1} , поэтому в температурном интервале $70 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ следует рассматривать разрешенные переходы между всеми уровнями термина 5E за исключением маловероятного перехода между уровнями 5 и 6. Внешнее магнитное поле снимает оставшееся вырождение по спину. На рис. 5 (б) показаны зависимости эффективных значений g -факторов, рассчитанных для указанных переходов от Z_{eff} . Очевидно, что во всем рассматриваемом диапазоне значений Z_{eff} ни один из переходов не достигает экспериментально наблюдаемых значений g -факторов ($g_1 = 2,1206$ и $g_2 = 2,0522$). Если все же предположить, что источником спектра ЭПР являются ионы Fe^{2+} , то следует ожидать появления четырех линий в высокополевой области — $B > 0,4321 \text{ Тл}$.

Между тем, в силу теоремы Яна–Теллера, высокосимметричная конфигурация ядер является неустойчивой относительно искажений, понижающих симметрию кристаллического поля, и во многих случаях, приводящих к существенной перестройке электронных уровней. Такими искажениями могут выступать как всевозможные деформации лигандного остова, так и смещения примесного иона из центра симметрии тетраэдра (так называемый эффект нецентральности [24]).

* В отличие от традиционной теории кристаллического поля, которая оперирует величиной эффективного заряда ядра *свободного иона* $Z_{\text{eff}}^{\text{FI}}$, МТКП использует эффективный заряд ядра иона, помещенного в *кристаллическое поле* $Z_{\text{eff}}^{\text{CF}} = Z_{\text{eff}}^{\text{FI}} - \sigma^{\text{CF}}$ (σ^{CF} — величина дополнительного экранирования, связанного с кристаллическим полем). Поскольку σ^{CF} зависит от природы, расположения и числа лигандов координационного комплекса, то $Z_{\text{eff}}^{\text{CF}}$ есть величина переменная и также зависящая от свойств кристаллического поля. Эта зависимость объясняется тем, что электронная плотность лигандных ионов не локализована в точках их размещения (как это предполагается в модели точечных зарядов), а распределена в пространстве координационного комплекса. В результате возникает эффект дополнительного экранирования центрального иона, приводящий к понижению Z_{eff} . Такое понижение Z_{eff} можно интерпретировать как отклонение от приближения ионной связи в сторону полярной ковалентной связи и рассматривать как способ неявного учета влияния лигандного окружения на состояние иона-комплексообразователя.

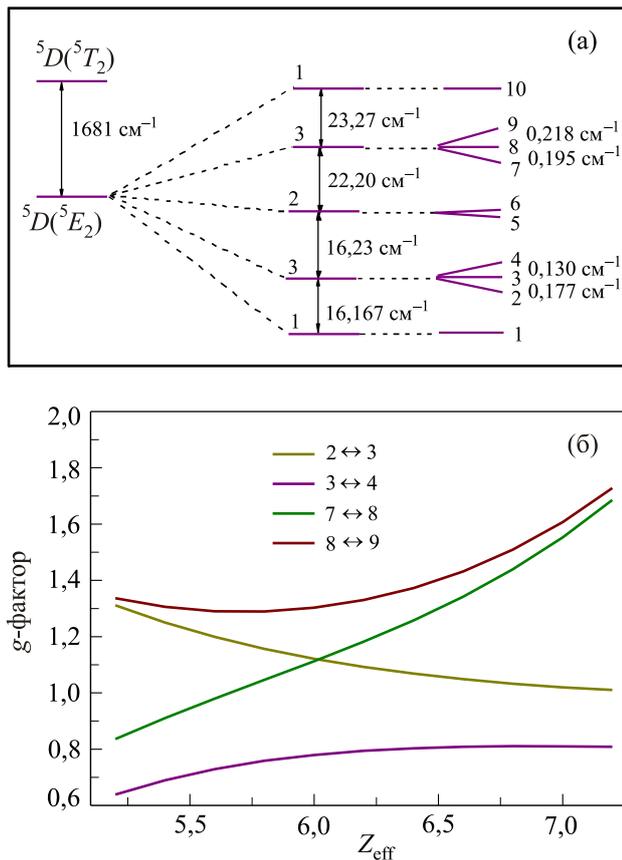


Рис. 5. Расщепление уровней иона Fe^{2+} , помещенного в неискаженный тетраэдрический комплекс $(FeSe_4)^{6-}$, рассчитанное для $Z_{eff} = 6,25$ (а). Зависимость величин g -факторов от Z_{eff} для разрешенных переходов (б).

Зачастую оба вида искажений реализуются в растворах замещения.

В случае $HgSe:Fe$ разница между ионными радиусами Hg^{2+} и Fe^{2+} составляет более 30% ($R(Fe^{2+}) = 0,63 \text{ \AA}$, $R(Hg^{2+}) = 0,96 \text{ \AA}$). Однако разница между длиной связи $Hg^{2+}-Se^{2-}$ в селениде ртути ($2,6154 \text{ \AA}$) и суммой ионных радиусов Fe^{2+} и Se^{2-} ($2,61 \text{ \AA}$) такова, что смещения Fe^{2+} из центра симметрии тетраэдра невозможны или пренебрежимо малы. Что касается смещений лигандов янтеллеровского типа, то они, в совокупности со спин-орбитальным взаимодействием, полностью снимают вырождение кристаллического термина 5E . Группа из первых пяти синглетов находится в диапазоне $0 \leq \Delta E \leq 50 \text{ см}^{-1}$. Оставшиеся пять уровней энергии лежат в области $\Delta E > 1400 \text{ см}^{-1}$ и не могут быть измерены методом ЭПР. Переход между уровнями нижнего квазидублета разрешен, но сигнал должен был бы наблюдаться в более высоком магнитном поле. Следовательно, можно считать доказанным, что в исследуемом разбавленном магнитном полупроводнике $HgSe:Fe$ ионы железа в двухвалентном состоянии не являются источником сигнала ЭПР (рис. 3 (а)).

4.2. Электронный спектр ионов Fe^{3+} в кристаллическом поле тетраэдрической симметрии

Предположим далее, что спектр ЭПР, наблюдаемый в разбавленном магнитном полупроводнике $HgSe:Fe$, получен от иона железа в трехвалентном состоянии. Электронная конфигурация иона Fe^{3+} сформирована пятью электронами на внешней оболочке и, следовательно, предполагает наличие трех спиновых состояний с $S = 5/2, 3/2, 1/2$. В соответствии с правилами Хунда базисным термом выступает высокоспиновый терм 6S , а расстояние до ближайшего возбужденного уровня составляет около 25000 см^{-1} . Во внешнем магнитном поле шестикратно вырожденный терм 6S расщепляется на шесть равноудаленных синглетов, так что спектр ЭПР представляет собой одиночную линию с $g \approx 2$.

В процессе ионизации $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ ионный радиус железа уменьшается и становится практически на 50% меньше радиуса двухвалентной ртути ($R(Fe^{3+}) = 0,49 \text{ \AA}$, $R(Hg^{2+}) = 0,96 \text{ \AA}$). Это означает, что ион Fe^{3+} может смещаться из центра тетраэдра к ионам селена в пределах $0,15 \text{ \AA}$. При этом состояние иона Fe^{3+} будет четырехкратно вырождено, так как в тетраэдре существуют четыре оси третьего порядка (например, $\langle 111 \rangle$, $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$, $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ и $\langle \bar{1}1\bar{1} \rangle$). Вследствие этого в магнитном поле, направленном вдоль оси $\langle 111 \rangle$, возникают две неэквивалентные кристаллографические позиции иона Fe^{3+} , сигналы от которых, при небольших концентрациях железа, должны различаться по интенсивности в соотношении 3:1. Кроме того, разница в радиусах допанта и замещаемого иона может привести к искажениям янтеллеровского типа, которые описываются нормальной координатой $Q_3 = (x_1 - x_2 - x_3 + x_4 + y_1 - y_2 + y_3 - y_4 + 2z_1 + 2z_2 - 2z_3 - 2z_4)/\sqrt{24}$. При янтеллеровской деформации Q_3 -типа возможны три ориентации искаженного координационного комплекса с одинаковой энергией. Для заданного направления магнитного поля $\langle 111 \rangle$ все позиции иона Fe^{3+} магнитно-эквивалентны. Линейная комбинация возможных смещений иона железа к лиганду и янтеллеровских искажений приводит к тому, что реализуются три неэквивалентные кристаллографические позиции иона железа с соотношением интенсивностей 1:1:2.

Мы исследовали оба упомянутых случая по отдельности, а также результат их совместного действия на взаимное расположение электронных уровней Fe^{3+} . Было обнаружено, что все виды искажений в нулевом поле расщепляют терм 6S на три дублета с $S_z = \pm 5/2; \pm 3/2; \pm 1/2$ в соотношении $\Delta E_{ZFS}^{(1)}/\Delta E_{ZFS}^{(2)} = 2:1$. Поскольку расщепления между дублетами в нулевом магнитном поле $\Delta E_{ZFS}^{(1)}$ и $\Delta E_{ZFS}^{(2)}$ много меньше расщепления дублетов в интервале магнитных полей $0,31 \text{ Тл} < T < 0,35 \text{ Тл}$, последовательность расщепленных уровней термина 6S для всех рассматриваемых деформаций оста-

ется неизменной. Учитывая то, что все переходы разрешены, в спектре ЭПР при низких температурах и небольших концентрациях железа должны были бы наблюдаться пять отдельных линий. Однако при комнатных температурах тепловые колебания ($kT \approx 200 \text{ см}^{-1}$) значительно превышают расщепление в нулевом магнитном поле $kT \gg \Delta E_{ZFS}^{(1)} + \Delta E_{ZFS}^{(2)}$, что должно приводить к уширению линий и слиянию их в одну, характеризующую некоторым усредненным значением эффективного g -фактора. Действительно, если усреднить значения g -факторов, измеренных при $T = 300 \text{ К}$ для образцов с различным содержанием железа (см. рис. 4 (а)), то полученная величина $\langle g_{\text{exp}} \rangle = 2,0724$ находится в хорошем соответствии со средним значением $\langle g_{\text{teor}} \rangle = 2,0694$, найденным для линий в разложении спектров ЭПР для образцов с концентрацией железа $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (см. рис. 4 (б)). Эти предварительные выводы хорошо согласуются с экспериментом, если не брать в расчет кратность позиции иона железа, связанную с деформацией комплекса. Между тем, на спектре ЭПР, полученном для образца с концентрацией $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, имеется еще одна интенсивная линия, характеризующая величиной $g_1 = 2,1206$. Ее существование можно объяснить тем, что при смещениях примесного железа (или их комбинации с ян-теллеровскими искажениями тетраэдра) в магнитном поле формируются две (в совокупности с ян-теллеровскими искажениями — три) неэквивалентные кристаллографические позиции иона Fe^{3+} . Сигналы от этих позиций при небольших концентрациях железа должны иметь различные интенсивности и быть смещены относительно друг друга на величину, пропорциональную $\Delta E_{ZFS}/g\mu_B$. Для того чтобы проверить это предположение, мы рассчитали зависимости величин g -факторов от смещений иона железа к иону селена в направлениях $\langle 111 \rangle$ и $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$, от ян-теллеровских искажений Q_3 -типа, а также в зависимости от их линейной комбинации для всех разрешенных переходов (рис. 6).

Очевидно, что экспериментальное значение $g_2 = 2,0522$ (рис. 3 (а)) может быть получено как сигнал от координационного комплекса $[\text{FeSe}_4]^{5-}$ с ионом Fe^{3+} , смещенным из центра тетраэдра вдоль оси $\langle 111 \rangle$ (рис. 6 (а)). Такие сигналы дают переходы $+3/2 \leftrightarrow +5/2$ и $+1/2 \leftrightarrow +3/2$ при смещении иона железа к иону селена на $0,08 \text{ \AA}$ и $0,14 \text{ \AA}$ соответственно. Сигналы от координационных комплексов $[\text{FeSe}_4]^{5-}$ с ионами Fe^{3+} , смещенными из центра тетраэдра вдоль оси $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$, должны регистрироваться от перехода $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ при смещениях более чем $0,17 \text{ \AA}$, что в условиях данной задачи является нефизичным. Заметим также, что линию ЭПР, характеризующую величиной $g_1 = 2,1206$ и вызванную переходом $+3/2 \leftrightarrow +5/2$, дают ионы железа, смещенные на $0,16 \text{ \AA}$ вдоль оси $\langle 111 \rangle$. Данная величина также выходит за рамки оценочных величин смещений. Таким образом, для описания наблюдаемого спек-

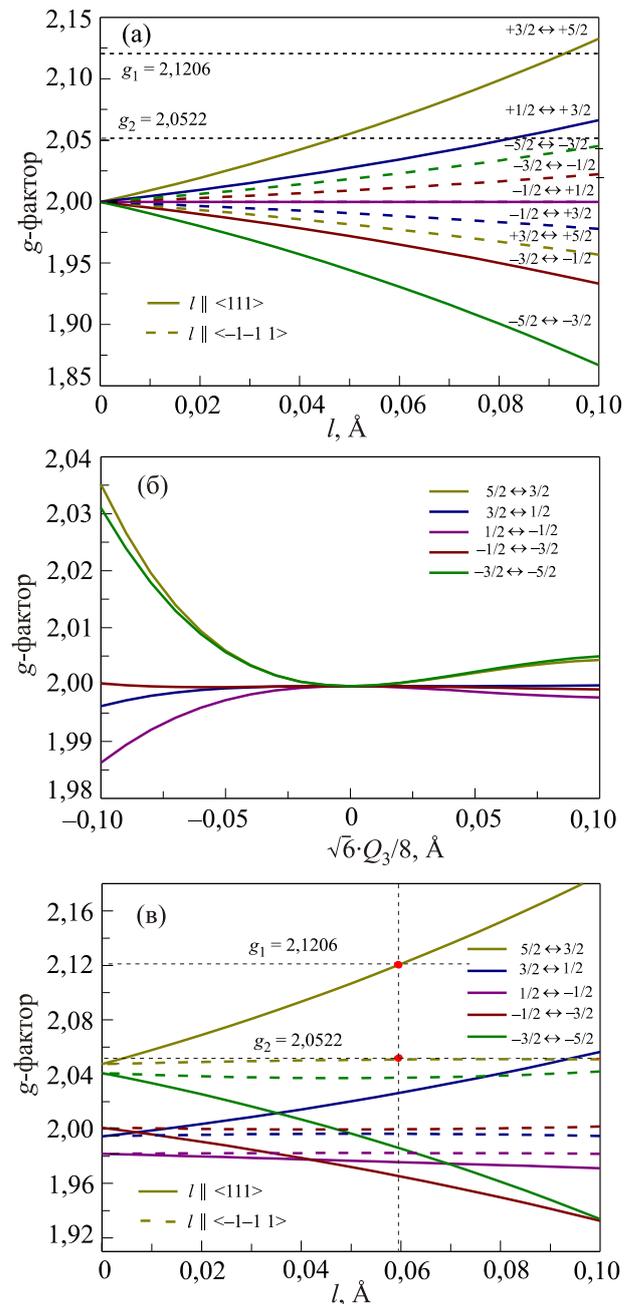


Рис. 6. Зависимость g -фактора от смещения иона железа (а); зависимость g -фактора от величины искажений ян-теллеровского типа Q_3 (б); зависимость g -фактора от смещения иона железа из центра тетраэдра при заданной величине ян-теллеровских искажений ($\sqrt{6} \cdot Q_3 / 8 = -0,112 \text{ \AA}$) (в). Все графики построены при $Z_{\text{eff}} = 6,6$.

тра ЭПР нужно предположить, что смещения ионов железа в координационных комплексах различны по величине. Другими словами, предложенная модель требует уточнения.

Расчет зависимости эффективных g -факторов для всех переходов между уровнями термина 6S от величины искажений ян-теллеровского типа (рис. 6 (б)) показывает, что ни один из переходов не дает значений

экспериментальных величин g -факторов. Однако совместное действие искажений ян-теллеровского типа и эффекта нецентральности на электронный спектр иона железа позволяет объяснить форму спектра ЭПР, измеренного при $T = 300$ К на образце с концентрацией $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. На рис. 6 (в) видно, что экспериментально наблюдаемое значение $g_2 = 2,0522$ дает ион железа, находящийся в искаженном тетраэдре ($\sqrt{6} \cdot Q_3/8 = 0,112 \text{ \AA}$) и смещенный приблизительно на $0,06 \text{ \AA}$ к иону селена в направлении $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ (переход $5/2 \leftrightarrow 3/2$). Более интенсивную линию с $g_1 = 2,1206$ дает ион железа, расположенный в таком же искаженном комплексе, но смещенный вдоль оси $\langle 111 \rangle$, а также ионы, занимающие еще две аналогичные позиции.

В заключение заметим, что при увеличении концентрации железа дополнительная линия на спектре ЭПР исчезает (рис. 3 (а)). Можно предположить, что возрастающее кулоновское взаимодействие между ионами железа в этом случае будет подавлять эффект нецентральности, тогда как искажения лигандного окружения ян-теллеровского типа будут сохраняться. Действительно, при подавлении эффекта нецентральности все три позиции ионов Fe^{3+} становятся магнитно-эквивалентными, в результате чего в спектре ЭПР должна исчезнуть одна из линий, а значение g -фактора оставшейся линии должно стремиться к $g \approx 2$. Между тем, в образце с концентрацией $N_{\text{Fe}} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ — $g_0 = 2,0615$ (рис. 3 (а)), что свидетельствует о том, что низкосимметричная компонента кристаллического поля ян-теллеровского типа сохраняется.

5. Обсуждение результатов

Из проведенного выше моделирования спектров ЭПР следует, что основным источником сигнала в РМП состава HgSe:Fe являются ионы Fe^{3+} . Ионы трехвалентного железа имеют малый радиус и поэтому могут легко диффундировать в объеме родительской матрицы. Вследствие этого нужно ожидать, что при понижении температуры и достаточно высокой концентрации примесных ионов экранированное кулоновское взаимодействие между ними будет способствовать образованию упорядоченного состояния [9]. Последнее приведет к подавлению эффекта нецентральности, но сохранению деформации координационного комплекса ян-теллеровского типа. Кроме того, мы полагаем, что максимум ширины линии ЭПР при изменении температуры для различных концентраций железа (рис. 3 (б)) объясняется возникновением упорядоченного состояния допантов.

В соответствии с моделью формирования упорядоченного состояния [9], температуру T_0 можно определить из сравнения свободных энергий для регулярной решетки и для неупорядоченной структуры при определенных соотношениях между концентрациями электронов и атомов железа. Основываясь на результатах

расчета величины T_0 для концентраций железа в интервале $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} < N_{\text{Fe}} < 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, приведенных в [9], путем проведенной интерполяции была определена пороговая температура T_0 для исследованных концентраций примеси (табл. 2). Из приведенных в таблице

Таблица 2. Температура упорядочения ионов Fe^{3+} в РМП состава HgSe:Fe

$N_{\text{Fe}}, \text{ см}^{-3}$	$2 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$	$7 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{19}$
$T_0, \text{ К}$	≈ 220	≈ 290	≈ 170	≈ 140	≈ 100	≈ 80
$T_0^{\text{exp}}, \text{ К}$	≈ 270	≈ 220	≈ 200			

данных видно, что температура T_0 уменьшается с ростом концентрации железа.

Полученные нами экспериментальные значения T_0^{exp} , соотнесенные с экстремальными значениями температурных зависимостей ширины линии ЭПР, оказываются несколько выше расчетных, но основная тенденция уменьшения температуры упорядочения ионов Fe^{3+} сохраняется вплоть до концентраций $N_{\text{Fe}} = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, по мере понижения температуры от комнатной до температуры, соответствующей максимуму на температурной зависимости ширины линии ЭПР при $N_{\text{Fe}} < 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, тепловое разупорядочение в спиновой подсистеме уменьшается, приводя к усилению спин-спиновых взаимодействий и возрастанию роли близкодействующих межионных ($\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$) корреляций, характерных для данных кристаллов [10]. В этом случае линия ЭПР уширяется за счет доминирования диполь-дипольных взаимодействий.

При увеличении концентрации железа возрастает роль обменного взаимодействия между локализованными электронами и электронами проводимости — характерное для данного класса полупроводников — РККИ взаимодействие. Можно показать, что для концентраций $N_{\text{Fe}} > 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и в интервале температур $200 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ обменное сужение линии ЭПР за счет этого взаимодействия компенсирует диполь-дипольное уширение и ширина линии ЭПР остается постоянной (рис. 3 (в)).

6. Выводы

Выполнено комплексное исследование образцов разбавленных магнитных полупроводников HgSe:Fe с различной концентрацией примесного железа. Результаты микроструктурного анализа свидетельствуют о том, что ионы железа однородно распределены в объеме образцов HgSe:Fe и не формируют вокруг себя области с кристаллической структурой, отличной от структуры цинковой обманки.

Методом ЭПР исследованы концентрационные и температурные зависимости спектра. Исследовано влияние решеточных искажений в кристаллах HgSe:Fe на спектр ЭПР. Показано, что источником спектра ЭПР

являются ионы Fe^{3+} , занимающие тетраэдрические позиции в образцах HgSe . Форма спектра, полученного при комнатной температуре на образце с концентрацией железа $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, может быть объяснена совместным влиянием искажений тетраэдрического окружения ян-теллеровского вида и смещений иона железа из центра тетраэдра. Сглаживание линий спектра при увеличении концентрации объясняется в рамках модели формирования регулярной решетки заряженных доноров — ионов Fe^{3+} , увеличение концентрации допантов приводит к усилению кулоновского взаимодействия между ионами железа, что, в свою очередь, подавляет эффект нецентральности, но не затрагивает искажений лигандного окружения ян-теллеровского типа. Полученные температурные зависимости ширины линии ЭПР объясняются сменой доминирующих вкладов диполь-дипольного и обменного РККИ взаимодействий, характерных для данного класса разбавленных магнитных полупроводников.

1. T. Dietl, *Nature Mater.* **2**, 646 (2003).
2. I. Žutić, J. Fabian, and Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
3. N. Samarth, *Nature Mater.* **6**, 403 (2007).
4. A.M. Pogorily, S.M. Ryabchenko, and A.I. Tovstolytkin, *Ukr. J. Phys.* **6**, 37 (2010).
5. S.C. Erwin and I. Žutić, *Nature Mater.* **3**, 410 (2004).
6. S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch, and T. Dietl, *Nature Mater.* **6**, 440 (2007).
7. S. Picozzi, *Nature Mater.* **3**, 349 (2004).
8. K. Lamonova, I. Ivanchenko, S. Orel, S. Paranchich, V. Tkach, E. Zhitlukhina, N. Popenko, and Yu. Pashkevich, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 045603 (2009).
9. J. Mycielski, *Solid State Commun.* **60**, 165 (1986).
10. И.М. Цидильковский, *УФН* **162**, 63 (1992).
11. J. Kossut, W. Dobrowolski, Z. Wilamowski, T. Dietl, and K. Swiatek, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, S260 (1990).
12. Z. Wilamowski, A. Mycielski, W. Jantsch, and G. Hendorfert, *Phys. Rev. B* **38**, 3621 (1988).
13. Z. Wilamowski, W. Jantsch, and G. Hendorfert, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, S266 (1990).
14. E.S. Zhitlukhina, K.V. Lamonova, S.M. Orel, P. Lemmens, and Yu.G. Pashkevich, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 156216 (2007).
15. K.V. Lamonova, E.S. Zhitlukhina, R.Yu. Babkin, S.M. Orel, S.G. Ovchinnikov, and Yu.G. Pashkevich, *J. Phys. Chem. A* **115**, 13596 (2011).
16. W.F. de Jong, *Z. Kristallogr.* **63**, 466 (1926).
17. В.Д. Прозоровский, И.Ю. Решидова, А.И. Пузыня, С.Ю. Паранчич, В.Р. Романюк, *ФНТ* **28**, 1239 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 880 (2002)].
18. Н.Г. Глузман, Л.Д. Сабирзянова, И.М. Цидильковский, Л.Д. Паранчич, С. Паранчич, *ФТП* **20**, 94 (1986).
19. В.И. Окулов, Т.Е. Говоркова, В.В. Гудков, И.В. Жевстовских, А.В. Королев, А.Т. Лончаков, К.А. Окулова, Е.А. Памятных, С.Ю. Паранчич, *ФНТ* **33**, 282 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 207 (2007)].
20. В.И. Окулов, Е.А. Памятных, Г.А. Альшанский, *ФНТ* **35**, 194 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 146 (2009)].
21. В.И. Окулов, Е.А. Памятных, В.П. Силин, *ФНТ* **37**, 1001 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 798 (2011)].
22. I. Ivanchenko, S. Karelin, and N. Popenko, *Funct. Mater.* **11**, 125 (2004).
23. J.C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
24. M.F. Deigen and M.D. Glinchuk, *Sov. Phys. Usp.* **18**, 691 (1975).

Specific features of the temperature behavior of ESR spectra of Fe-doped mercury selenide

K. Lamonova, B. Bekirov, I. Ivanchenko, N. Popenko, E. Zhitlukhina, V. Burkhovetski, S. Orel, and Yu. Pashkevich

The ESR study of dilute magnetic semiconductors HgSe:Fe with $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} < N_{\text{Fe}} < 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ concentrations has been carried out in the $77 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ temperature range. With the microstructure analysis it is shown that the iron ions are distributed uniformly in the bulk of the HgSe:Fe samples and they do not form around themselves a crystal structure different from the structure of zincblende. Based on the g -factor calculations it is concluded that the Fe^{3+} ions in tetrahedral sites in HgSe samples are the source of the ESR signal; the ESR spectra are formed by the joint effect of Jahn-Teller's distortions of the tetrahedral environment and displacements of the iron ion from the tetrahedron center; the modification of the ESR spectra with increasing the iron concentration can be explained by the model of regular lattice of charged donors. The temperature onset of the regular lattice of impurity ions corresponds to the maximum of the ESR linewidth-temperature dependence for samples with different iron concentrations.

PACS: **76.30.-v** Electron paramagnetic resonance and relaxation;
76.30.Da Ions and impurities: general;
75.50.Pp Magnetic semiconductors.

Keywords: ESR spectra, diluted magnetic semiconductors, Fe^{3+} ions