

ЭПР СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ TlSe

Г.И.Абуталыбов, И.Л.Лихолит, В.Ф.Мастеров,
Э.Ю.Салаев, К.Ф.Штельмах, В.Ф.Агекян

Описан ЭПР нелегированного селенида таллия в интервале температур $3,8 \div 8,2$ К и определена температурная зависимость скорости парамагнитной релаксации. Анализ разрешенной суперсверхтонкой структуры и большая величина постоянной сверхтонкой структуры позволяют предложить модель собственного дефекта структуры TlSe.

Анизотропные кристаллы A^3B^6 обладают уникальными оптическими свойствами¹, обусловленными, как предполагают, собственными дефектами решетки. В связи с этим представляет интерес изучение природы таких дефектов и их локальной структуры. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования электронного парамагнитного резонанса, впервые обнаруженного в кристаллах селенида таллия и предлагается возможная модель парамагнитного центра.

Кристаллы p -TlSe выращены методом зонной плавки. Концентрация дырок при комнатной температуре составляла $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Монокристаллы селенида таллия кристаллизуются в тетрагональной структуре (пространственная группа $I4/mcm$). Для исследования ЭПР использовался спектрометр ER220D-LR фирмы "Bruker". Скорость парамагнитной релаксации определялась методом непрерывного насыщения резонансного перехода.

Спектр ЭПР при ориентации оси C кристалла перпендикулярно направлению магнитного поля приведен на рис. 1, a . Спектр состоит из двух компонент сверхтонкой структуры, каждая из которых в свою очередь расщеплена на 18 линий суперсверхтонкой структуры, и может быть описан спин-гамильтонианом вида:

$$\mathcal{H} = S\tilde{A}I + g\beta HS + g_N\beta_N HI + \sum_i S\tilde{B}_i I_i, \quad (1)$$

где g и g_N – электронный и ядерный g -факторы, \tilde{A} и \tilde{B}_i – тензоры сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействия, I – спин ядра атома таллия, на котором локализован неспаренный электрон, I_i – спины ядер атомов таллия из ближайшего окружения, β и β_N – магнетон Бора и ядерный магнетон.

Угловая зависимость сверхтонкой структуры спектра проявляется при вращении кристалла в плоскости, в которой лежит ось C . Большая величина постоянной СТВ и ее анизотропия указывают на то, что неспаренный электрон скорее всего локализован на sp^3 -гибридной орбитали атома таллия. Изотопы Tl^{203} и Tl^{205} имеют одинаковый ядерный спин $I = 1/2$ и близкие значения гиromагнитного отношения $(\gamma/2\pi)(Tl^{203}) = 2456 \text{ Гц}\cdot\text{Гс}^{-1}$; $(\gamma/2\pi)(Tl^{205}) = 2480 \text{ Гц}\cdot\text{Гс}^{-1}$ ². Если не учитывать мало распространенный изотоп Se^{77} (естественная распространенность 8,3%), можно считать, что ССТС обусловлена ядрами таллия из ближайшего окружения парамагнитного дефекта. Число линий ССТС и его относительная интенсивность позволяют предложить наиболее вероятное окружение магнитного электрона. Для этого рассмотрим фрагмент кристаллической структуры селенида таллия, приведенный на рис. 2, a . Ближайшими соседями неспаренного электрона, локализованного на атоме таллия, являются два атома таллия Tl (III), расположенные вдоль оси C на расстоянии $c/2 = 3,5 \text{ \AA}$. Следующими являются четыре атома Tl^+ , расположенные на расстоянии $a/2 = 4,02 \text{ \AA}$, и, наконец, 8 атомов Tl^+ на расстоянии $5,33 \text{ \AA}$. В предположении диполь-дипольного суперсверхтонкого взаимодействия соответствующие константы относятся $B_1 : B_2 : B_3 = 1 : 0,66 : 0,29$. Взаимодействие с более далекими соседями учтем в ширине линий ССТС $\delta = 0,24B_1$, а анизотропией ССТВ можно пренебречь, что вполне справедливо для низкополевой компоненты ССТС (рис. 1, a). Отметим, что для получения четного числа линий ССТС необходимо иметь

в ближайшем окружении не два атома таллия, а один. Рассчитанные в указанном выше приближении суперсверхтонкие переходы представлены на рис. 1, б, там же приведен симулированный на ЭВМ спектр ССТС с $\delta = 0,24 B_1$. При этом определенные из экспериментального спектра значения констант равны $B_1 = 115$ Гц, $B_2 = 76$ Гц, $B_3 = 33$ Гц.

Согласие экспериментального и расчетного спектров ССТС подтверждает отсутствие одного из атомов Tl(III) в ближайшем окружении магнитного электрона.

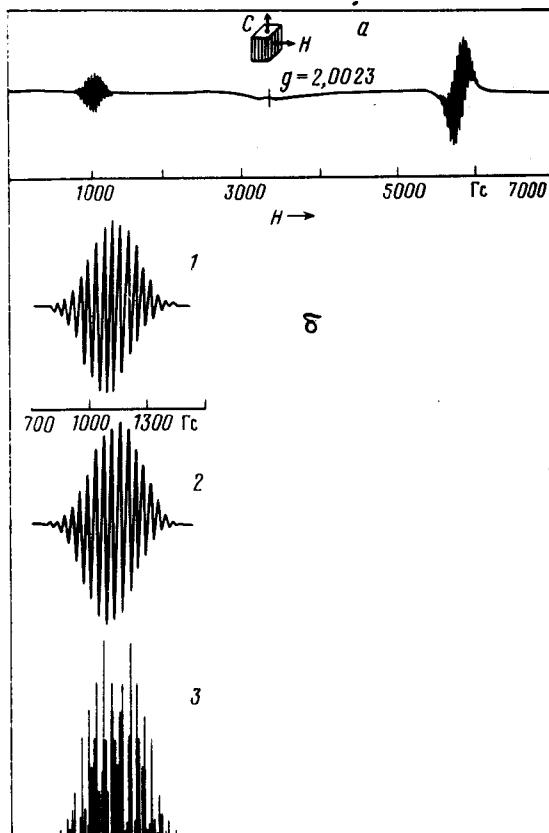


Рис. 1. Спектры ЭПР селенида таллия. *а* – Спектр ЭПР TlSe при ориентации оси *C* кристалла перпендикулярно направлению магнитного поля; *б* – экспериментальные (1) и рассчитанные суперсверхтонкие переходы (2, 3)

Рис. 2. Кристаллическая структура TlSe. *а* – Фрагмент кристаллической структуры селенида таллия; *б* – модель дефекта представляющая отсутствие одного из звеньев в цепи Tl – Se

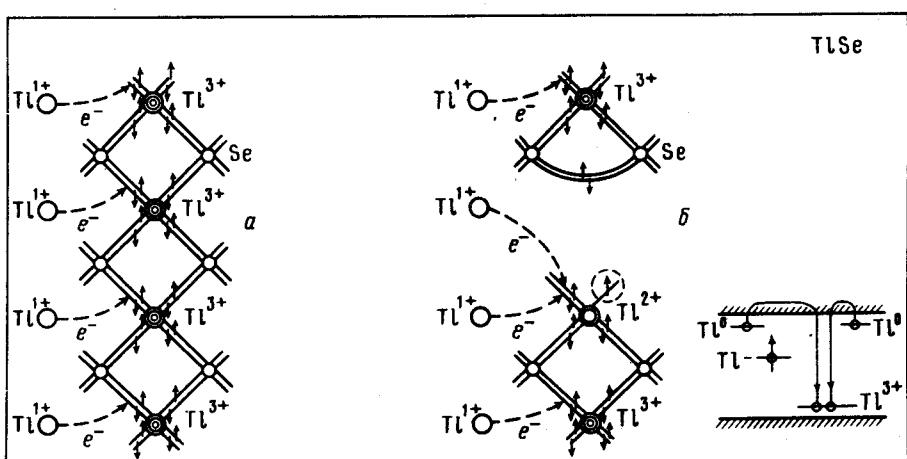


Рис. 2

С учетом высказанного выше замечания о *sp*-характере орбитали атома таллия, на которой локализован неспаренный электрон, наиболее вероятной моделью дефекта представляется отсутствие одного из звеньев в цепи Tl – Se (рис. 2, б). При этом на двух "свободных" *sp*³-орбиталах дефекта локализуются три электрона, так что на одной из орбиталей всегда нахо-

дится неспаренный электрон. Вообще говоря, неспаренный электрон может находиться в состоянии "резонанса" между двумя связями, что и обуславливает анизотропию СТВ с аксиальной осью, совпадающей с направлением цепи T1 – Se в кристалле, в соответствии с результатами эксперимента.

Исследование температурной зависимости спин-решеточной релаксации парамагнитного дефекта в области температур $3,8 \div 8,2$ К показало, что скорость релаксации τ^{-1} описывается выражением

$$\tau^{-1} = [(8,1 \pm 0,3) \cdot 10^3 T^{0,5} + (4 \pm 3) \cdot 10^4 T^5] c^{-1}. \quad (2)$$

Наличие процесса Орбаха – Блюме (число T^5) в механизме спин-решеточной релаксации подтверждает высокую мультиплетность магнитного состояния дефекта, обусловленную большой величиной сверхтонкого взаимодействия. Однако процесс, описываемый $T^{0,5}$, в настоящее время нам не ясен.

Литература

1. Беленький Г.Л., Стопачинский В.Б. Электронные и колебательные спектры слоистых полупроводников группы A^3B^6 . УФН, 1983, 140, 233.
2. Лёше А. Ядерная индукция, М.: ИИЛ, 1963, с. 684.

Институт физики
Академии наук Азербайджанской ССР

Поступила в редакцию
2 апреля 1987 г.