

Anomalous excitation in the ESR spectrum of the Fe^{3+} ion in GaAs

A. A. Ezhevskii

N. I. Lobachevskii Nizhegorod State University, 603600 Nizhni Novgorod, Russia

S. J. H. M. van Gisbergen and C. A. J. Ammerlaan

Van der Waals-Zeeman Institute, University of Amsterdam, Valckenierstraat 65, NL-1018 XE Amsterdam, the Netherlands

(Submitted May 21, 1995; accepted for publication October 2, 1995)

Fiz. Tekh. Poluprovodn. 30, 1039–1045 (June 1996)

The observation of anomalous intensities of lines in the ESR spectrum of a Fe^{3+} center in GaAs is reported. Two lines in the spectrum of the $S=5/2$ spin system, which correspond to the transitions $M_S = -5/2 \leftrightarrow -3/2$ and $M_S = -3/2 \leftrightarrow -1/2$, have anomalously high intensities. It is shown that this effect is produced by the electric quadrupole excitation acting in addition to the magnetic-dipole mechanism. The contribution of the orbital angular momentum from the excited states, which makes this mechanism possible for ions in a singlet orbital ground state, is discussed. © 1996 American Institute of Physics. [S1063-7826(96)01206-9]

INTRODUCTION

The well-known electron spin resonance spectrum (ESR) of a Fe^{3+} ion in gallium arsenide has again attracted attention in connection with the anomalous behavior of the ESR signal in a number of GaAs samples, that contain low iron impurity densities ($N_{\text{Fe}} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) at low temperatures. The spectrum consists of five lines, corresponding to the transitions $\Delta M_S = \pm 1$, but two of the transitions, designated as $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ and $-3/2 \leftrightarrow -1/2$, exhibit anomalous intensities. The center has cubic symmetry and the spectrum is described satisfactorily by the spin-Hamiltonian for a center in the ${}^6S_{5/2}$ state:

$$H = g \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + H_c, \quad (1)$$

where $H_c = (a/6)((S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) - (1/5)S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)$, $a = 340 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, and $g = 2.046$. Since the anomalous behavior of the spectrum could not be explained by magnetic-dipole transitions, we assumed that the spectrum of the electric component of the microwave field in the cavity was excited. An important argument in favor of this assumption is that the observed effect depends only weakly on the position of the sample in the cavity; specifically, is the sample located at the center or at half radius of the cylindrical cavity, where the electric field of the wave is approximately maximum? The signal intensity decreases by only a factor of 2 when the sample is displaced from the center. In the case where the sample is located at the center of the cavity, the electric field of the wave has predominantly a tangential component and for a sample displaced from the center the electric field of the wave has predominantly a normal component. As compared with the tangential component, the normal component decreases by a factor of ϵ_r , as the wave crosses the boundary into the sample. This behavior is therefore associated with different boundary conditions for the components of the electric field in these positions and with the large value of the permittivity for GaAs ($\epsilon_r = 10.9$). Therefore, when the paramagnetic center possesses an electric dipole or multipole moments, the transi-

tions caused by the electric component of the wave should also be observed when the sample is located at the center of the cavity.

For impurities in a 6S state the electric effects should be very weak, since if the crystal field approximation is used, the contribution, determined by the high-lying excited states, from the orbital angular momentum in the ground state should be small. From this standpoint, the effect which we observed requires a much larger contribution from the orbitally degenerate states to the ground state. Experimentally, the contribution of the orbital angular momentum to the ground state is estimated from the fine-structure parameter a and from the deviation of the g -factor from its value for a free electron. According to calculations performed in the crystal-field approximation, with allowance for the states 4G , 4F , 4D , and 4P (Refs. 1 and 2) above the ground state and for the spin-orbit and electrostatic interactions, we have $a = 0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ for Fe^{3+} , which is much lower than the value obtained experimentally. Calculations of the g -factors^{3,4} in this model also give smaller deviations from $g = 2.0023$ compared with $g = 2.046$ for Fe^{3+} in GaAs. Therefore, the values of the parameters of the splitting in zero field and in a static magnetic field, and also the possibility of transitions with high probability under the action of the E -wave, cannot be interpreted in the crystal-field approximation. Probably, a larger fraction of the orbital angular momentum in the ground state is required to explain this behavior of the spectrum. We report below the basic experimental results in which the anomalous excitation of the ESR spectrum is observed and a possible explanation of these results is also given.

EXPERIMENTAL RESULTS

The ESR spectra were studied on X - and K -band spectrometers tuned to the dispersion signal. Both spectrometers possess cylindrical TE_{011} cavities with radii $a = 22$ and 9 mm and heights $d = 44$ and 12 mm , respectively. The investigations were performed on six semi-insulating (LEC) gallium arsenide samples prepared under different conditions. In

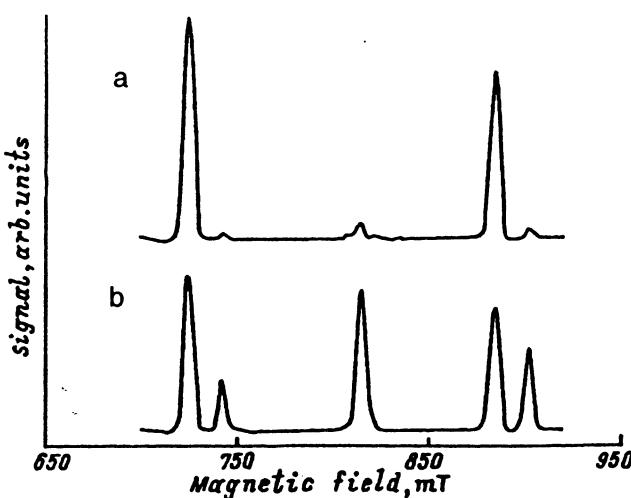


FIG. 1. ESR spectra for sample 5 (a) and 6 (b). The dispersion signal was recorded on a K-band spectrometer ($\nu=23.285$ GHz) with 20-db power attenuation, $T=4.2$ K, $B\parallel[100]$. The intensity for sample 5 is increased by a factor of 5.

samples 1, 4, 5, and 6 iron was introduced by the method of thermal diffusion: 1— 650 °C, 24 h, 4— 750 °C, 24 h, 5— 860 °C, 18 h, 6— 1100 °C, 42 h. Sample 2 was not doped with iron. Sample 3 was also not doped with iron, but it was subjected to heat treatment at 1180 °C for 2 h. The iron concentration increased from sample 1 to sample 6: $N_{Fe} \sim 10^{17}$ cm $^{-3}$ for sample 6, $\sim 10^{15}$ cm $^{-3}$ for sample 5, and less than 10^{13} cm $^{-3}$ for samples 1–4.

An ESR spectrum consisting of only two lines was observed for samples 2 and 3. A spectrum was not observed in sample 1, apparently because of the low density of the centers. For samples 4 and 5 the spectrum consisted of five lines, but two of the lines were much stronger than the others (Fig. 1). An anomalous effect was not observed for sample 6. To identify the observed center, the angular dependence of the positions of the lines in the ESR spectrum, as shown in Fig. 2, was investigated. We see that the lines in the spectrum

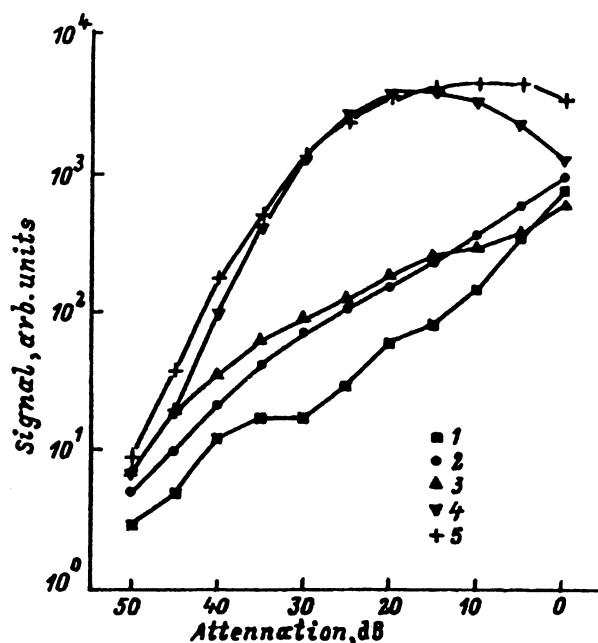


FIG. 3. Intensity of the dispersion signal for sample 5 as a function of the microwave power. $T=4.2$ K, $B\parallel[100]$, the modulation frequency of the magnetic field $f_m=183.3$ Hz. The sample is located at the center of the cavity. 1— $3/2\leftrightarrow 5/2$, 2— $1/2\leftrightarrow 3/2$, 3— $-1/2\leftrightarrow 1/2$, 4— $-3/2\leftrightarrow -1/2$, 5— $-5/2\leftrightarrow -3/2$.

follow the standard dependence for Fe^{3+} in GaAs with $S=5/2$; the lines with the anomalous intensities correspond to the transitions $-5/2\leftrightarrow -3/2$ and $-3/2\leftrightarrow -1/2$ in the spectrum of the Fe^{3+} ion. The dependence of the intensity of the lines in the spectrum on the microwave power in the cavity was investigated. The dependence for sample 5 is shown in Fig. 3. As one can see, for the transitions $-5/2\leftrightarrow -3/2$ and $-3/2\leftrightarrow -1/2$ it is linear at low power, i.e., below saturation, whereas for the other transitions the intensity is proportional to the square root of the power. For samples 2 and 3 the intensity of the lines of the two observed

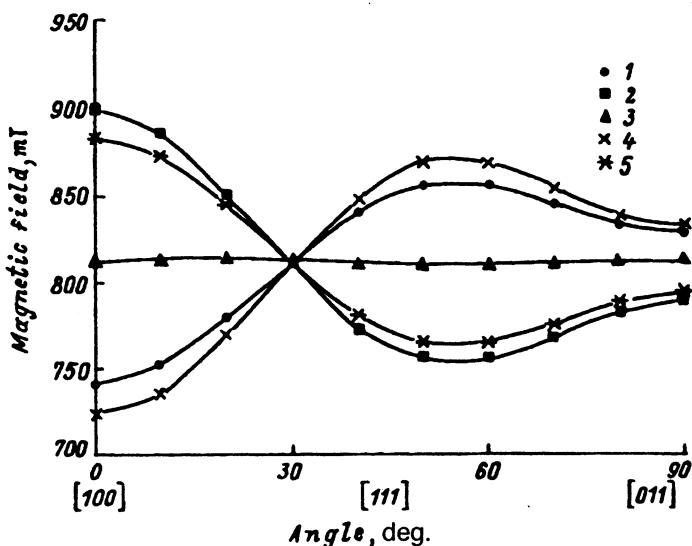


FIG. 2. Angular dependence of the positions of the lines in the ESR spectrum for samples 2–6: 1— $3/2\leftrightarrow 5/2$, 2— $1/2\leftrightarrow 3/2$, 3— $-1/2\leftrightarrow 1/2$, 4— $-3/2\leftrightarrow -1/2$, 5— $-5/2\leftrightarrow -3/2$.

transitions depends linearly on the microwave power. The angular dependence of the intensity of the lines for transitions with anomalous behavior of the ESR spectrum differed substantially from the dependence for the case of magnetic-dipole transitions.⁵ The trace of the spectra at different temperatures showed that the lines corresponding to excitation by a E -wave become weaker more rapidly than the lines corresponding to the standard transitions in the temperature range 4.2–10 K.

DISCUSSION OF THE RESULTS

The excitation of the spectrum of the electric component of a wave in the ESR experiment is well known for the centers Cr^+ , Cr^0 , Mn^0 and Fe^+ , Fe^0 in Si (Ref. 6) and $(\text{Mn}^{2+} + h)$ in GaAs (Ref. 7). For all of these centers only the electric-dipole transitions were investigated. For these transitions the perturbation Hamiltonian in the case where the vector of the electric component E_1 of the wave is parallel to the Y axis is written as

$$H_p = E_1 [b \beta (J_x H_z + J_z H_x) + c (J_x J_z + J_z J_x)], \quad (2)$$

where x , y , and z are cubic axes. The coefficients b and c in Eq. (2) depend on an admixture of the orbital angular momentum in the ground state and are much larger for centers in which the ground state is orbitally degenerate.⁶ The linear power dependence of the signal observed in our case cannot be described satisfactorily by magnetic-dipole or electric-dipole transitions and requires terms which are quadratic in the field in the spin-Hamiltonian of the perturbation. It can be assumed, therefore, that the electric quadrupole perturbations of the spin system are responsible for the observed transitions in the spectrum of the Fe^{3+} ion in GaAs at low iron concentrations. The perturbation Hamiltonian in this case can be written in the form

$$H_p = E_1^2 [b' \beta (J_x H_z + J_z H_x) + c' (J_x J_z + J_z J_x)], \quad (3)$$

where, just as in Eq. (2), b' and c' are different for different paramagnetic centers. For the case of a singlet orbital ground state they require a contribution of the orbital angular momentum from the excited states, since the Hamiltonian (3), just as the Hamiltonian (2), leaves the purely spin states unchanged.

As noted above, the 4P state closest to the ground state, which is coupled with it by the spin-orbit interaction and which remains ~ 1 eV from the ground state, can give only a very small contribution to the parameters b , c and b' , c' . An admixture of the orbital angular momentum from ligands in the case where the neutral atom is in a singlet orbital ground state is also small.⁸ If the experimentally determined parameters a and g for Fe^{3+} in GaAs are used and if the energy of the excited state is estimated relative to the ground state, using the computational scheme of Refs. 1 and 2, which would satisfy the experimental parameters a and g , then the energy would reduce to the value ~ 0.1 eV, which is much lower than the energy of the 4P state above the 6S ground state.

It can be assumed, therefore, that an admixture of the orbital angular momentum in the ground 6S state of a Fe^{3+} ion in GaAs, which is too small to come from the 4P state,

must come from the excited states which are located closer in energy to the ground state and are coupled with it by the spin-orbit interaction. Apparently, such experimentally observed excited states were discussed in Refs. 9–11. It is possible that they are associated with a transition of a hole from the $3d$ level to levels lying above the valence band, which correspond to states of a hole weakly bound on the transition metal ($\text{Fe}^{2+} + h$) by analogy with a ($\text{Mn}^{2+} + h$) center.¹² The configurations $(3d^4 + h)$ and $3d^5$ will then correspond to the excited and ground states, if the hole filling of the $3d$ states are considered, or the $(3d^6 + h)$ and $3d^5$ configuration in the case of electronic filling, and the sets of quantum numbers $J=5/2, S=3/2, L=1$ and $J=5/2, S=5/2, L=0$, respectively. The spin-orbit interaction operator will possess nonzero matrix elements between these states, and therefore the contribution of the orbital angular momentum from them will be much larger than from the 4P state. The wave functions of the ground state, taking into account the admixture of the excited states, can be represented in this case as follows:

$$\begin{aligned} |J, M_J\rangle = & |G, M_S\rangle + C^0 |0, M_S\rangle + C^1 |1, M_S - 1\rangle \\ & + C^{-1} |-1, M_S + 1\rangle, \end{aligned} \quad (4)$$

where $J=5/2$, $M_J=M+M_S=\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$, $|G, M_S\rangle$ is the orbitally nondegenerate ground state without allowance for the excited states, M is the projection of the angular momentum $L=1$ of the excited state, which runs through the values 1, 0, -1, and the coefficients C^0, C^1 , and C^{-1} have the following values:

$$C^0 = 0, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} C^1 = & (\sqrt{2}/2)\lambda [S(S+1) - M_S(M_S - 1)]^{1/2} / \\ & [W(0, M_S) - W(1, M_S - 1)], \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} C^{-1} = & (\sqrt{2}/2)\lambda [S(S+1) - M_S(M_S + 1)]^{1/2} / \\ & [W(0, M_S) - W(-1, M_S + 1)]. \end{aligned} \quad (7)$$

From these expressions it follows, specifically, that the probability of transitions with $\Delta M=1$ is proportional to $\lambda^2/(\Delta W)^2$. It is higher than the probability of transitions with $\Delta M=2$, which is proportional to $\lambda^4/(\Delta W)^4$. This explains why the lines of the transitions which we observed with $\Delta M=2$ were much weaker than in the case of transitions with $\Delta M=1$.

In summary, the anomalous behavior of the ESR spectrum of the Fe^{3+} ion in GaAs can be attributed to the electric quadrupole excitation of the spectrum, whose high intensity of the lines is attributed to the large contribution of the orbital angular momentum of the close-lying excited states to the ground state. At the same time, this explains the values of the g -factor and the zero-field splitting constant a .

¹H. Watanabe, Progr. Theor. Phys. **18**, 405 (1957).

²T. P. P. Hall, W. Hayes, and F. I. B. Williams, Proc. Phys. Soc. **78**, 883 (1961).

³H. Watanabe, Phys. Rev. Lett. **4**, 410 (1960).

⁴A. M. Leushin, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) **5**, 2352 (1963) [Sov. Phys. Solid State **5**, 1711 (1963)].

- ⁵M. de Wit and T. L. Estle, Phys. Rev. **132**, 195 (1963).
⁶G. W. Ludwig and F. S. Ham, Phys. Rev. Lett. **8**, 210 (1962).
⁷N. P. Baran, V. Ya. Bratus, V. N. Maksimenko, A. V. Markov, and Yu. G. Semenov, JETP Lett. **55**, 101 (1992).
⁸F. S. Ham, Phys. Rev. Lett. **7**, 242 (1961).
⁹E. S. Demidov, A. A. Ezhevskii, and V. V. Karzanov, Fiz. Tekh. Poluprovodn. **17**, 661 (1983) [Sov. Phys. Semicond. **17**, 412 (1983)].

- ¹⁰E. S. Demidov, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) **34**, 37 (1992) [Sov. Phys. Solid State **34**, 18 (1992)].
¹¹V. I. Sokolov, Fiz. Tekh. Poluprovodn. **28**, 545 (1994) [Semiconductors **28**, 329 (1994)].
¹²J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Baeumler, and F. Kohl, Phys. Rev. Lett. **59**, 240 (1987).

Translated by M. E. Alferieff

АНОМАЛЬНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ В СПЕКТРЕ ЭПР ИОНА Fe^{3+} В GaAs

© A.A. Ежевский*, С.И.К.Х.М.ван Гизберген†, К.А.И.Аммерлаан†

* Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского,
603600 Нижний Новгород, Россия

† Van der Waals — Zeeman Institute, University of Amsterdam,
Valckenierstraat 65, NL-1018 XE Amsterdam, the Netherlands
(Получена 21 мая 1995 г. Принята к печати 2 октября 1995 г.)

Сообщается о наблюдении аномальных интенсивностей линий в спектре электронного парамагнитного резонанса центра Fe^{3+} в GaAs. Две линии в спектре спиновой системы $S = 5/2$, принадлежащие переходам $M_S = -5/2 \leftrightarrow -3/2$ и $M_S = -3/2 \leftrightarrow -1/2$, имеют аномально высокие интенсивности. Показано, что этот эффект вызван электрическим квадрупольным возбуждением, действующим дополнительно к магнитодипольному механизму. Обсужден вклад орбитального момента от возбужденных состояний, который делает этот механизм возможным для ионов в синглетном орбитальном основном состоянии.

Введение

Хорошо известный спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) иона Fe^{3+} в арсениде галлия вновь привлек наше внимание в связи с аномальным поведением сигнала ЭПР в ряде образцов GaAs при низких температурах, содержащих малые концентрации примеси железа ($N_{\text{Fe}} \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Спектр состоял из пяти линий, соответствующих переходам $\Delta M_S = \pm 1$, однако с аномальными интенсивностями для двух переходов, обозначенных как $-5/2 \leftrightarrow -3/2$, $-3/2 \leftrightarrow -1/2$. Симметрия центра была кубической и спектр удовлетворительно описывался спин-гамильтонианом для случая центра в $^6S_{5/2}$ -состоянии:

$$H = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + H_c, \quad (1)$$

где $H_c = (a/6)((S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) - (1/5)S(S+1)(3S^2 + 3S - 1))$, $a = 340 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $g = 2.046$. Поскольку аномальное поведение спектра нельзя было объяснить магнитно-дипольными переходами, нами было сделано предположение о возбуждении спектра электрической компонентой СВЧ поля в резонаторе. Важным аргументом в пользу этого

предположения явилось то, что наблюдаемый эффект только слабо зависел от положения образца в резонаторе, а именно — находился ли образец в центре или на половине радиуса цилиндрического резонатора, где электрическое поле волны имело приблизительно максимальное значение. Интенсивность сигнала уменьшалась лишь в 2 раза при смещении образца из центра. Электрическое поле волны в случае, когда образец расположен в центре резонатора, имеет преимущественно тангенциальную составляющую, а для образца, смещенного из центра, — нормальную составляющую. Последняя при переходе через границу внутрь образца уменьшается в ϵ_r раз по сравнению с тангенциальной составляющей. Поэтому такое поведение связано с различными граничными условиями для компоненты электрического поля в этих положениях и большим значением диэлектрической постоянной для GaAs ($\epsilon_r = 10.9$). Следовательно, при наличии у парамагнитного центра электрического дипольного или мультипольных моментов переходы, вызванные электрической компонентой волны, должны наблюдаваться и тогда, когда образец находится в центре резонатора.

Для примесей в 6S -состоянии электрические эффекты должны лишь слабо проявляться, так как, если пользоваться приближением кристаллического поля, вклад орбитального момента в основное состояние, который определяется высоко лежащими возбужденными состояниями, должен быть малым. С этой точки зрения, наблюдаемый на ми эффект требует существенно большего вклада орбитально вырожденных состояний в основное. Экспериментально вклад орбитального момента в основное состояние оценивается по параметру тонкой структуры a и отклонению g -фактора от его значения для свободного электрона. Согласно расчетам, сделанным в приближении кристаллического поля с учетом состояний 4G , 4F , 4D , 4P [1,2] над основным, а также спин-орбитального и электростатического взаимодействий, $a = 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для Fe^{3+} , что существенно ниже значения, полученного экспериментально. Расчеты g -факторов [3,4] в рамках этой модели дают также меньшие отклонения от $g = 2.0023$ по сравнению с $g = 2.046$ для Fe^{3+} в GaAs. Таким образом, значения параметров расщепления в нулевом поле и в статическом магнитном поле, а также возможность переходов с высокой вероятностью под действием E -волны не могут быть интерпретированы в приближении кристаллического поля. Вероятно, более существенная доля орбитального момента в основном состоянии необходима для объяснения такого поведения спектра. В настоящей работе приводятся основные экспериментальные результаты, в которых проявляется аномальное возбуждение спектра ЭПР, а также дается возможная их интерпретация.

Экспериментальные результаты

ЭПР спектры изучались на спектрометрах X - и K -диапазонов, настроенных на сигнал дисперсии. Оба спектрометра имели цилиндрические TE_{011} — резонаторы с радиусами $a = 22$ и 9 мм и высотами $d = 44$ и 12 мм соответственно. Исследования проводились на шести образцах полуизолирующего (LEC) арсенида галлия, приготовленных при различных условиях. В образцы 1, 4, 5, 6 железо вводилось методом термической диффузии: 1 — 650°C , 24 ч, 4 — 750°C , 24 ч, 5 — 860°C , 18 ч, 6 — 1100°C , 42 ч. Образец 2 не легировался железом. Образец 3

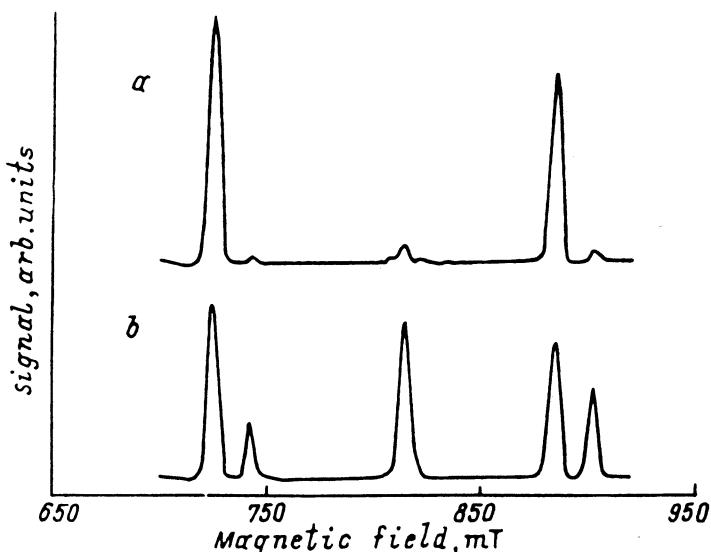


Рис. 1. Спектры ЭПР для образца 5 (а) и 6 (б). Запись сигнала дисперсии произведена на спектрометре К-диапазона ($\nu = 23.285$ ГГц) при ослаблении мощности 20 дБ, $T = 4.2$ К, $\mathbf{B} \parallel [100]$. Интенсивность для образца 5 увеличена в 5 раз.

был также не легирован железом, но подвергался термической обработке при 1180°C , 2 ч. Концентрация железа возрастила от образца 1 к образцу 6: $N_{\text{Fe}} \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для образца 6, $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для образца 5 и меньше чем 10^{13} см^{-3} для образцов 1-4.

Спектр ЭПР, состоящий только из двух линий, наблюдался для образцов 2 и 3. В образце 1, по-видимому, из-за малой концентрации центров спектр не был обнаружен. Для образцов 4 и 5 спектр состоял из пяти линий, но интенсивность двух из них была значительно выше остальных (рис. 1). Аномальный эффект не наблюдался для образца 6. Для идентификации наблюдаемого центра исследовалась угловая зависимость положения линий в спектре ЭПР, показанная на рис. 2. Видно, что линии в спектре следуют хорошо известной зависимости для Fe^{3+} в GaAs, с $S = 5/2$; линии с аномальными интенсивностями соответствуют переходом $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ и $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ в спектре иона Fe^{3+} . Была исследована зависимость интенсивности линий в спектре от мощности СВЧ поля в резонаторе. Зависимость для образца 5 показана на рис. 3. Как видно, для переходов $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ и $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ она линейна при низкой мощности, т.е. ниже насыщения, а для остальных переходов интенсивность пропорциональна квадратному корню из мощности. Для образцов 2 и 3 интенсивность линий наблюдаемых двух переходов также зависит линейно от микроволновой мощности. Угловая зависимость интенсивности линий для переходов с аномальным поведением спектра ЭПР существенно отличалась от зависимости для случая магнитно-дипольных переходов [5]. Запись спектров при различных температурах показала, что линии, отвечающие возбуждению E -волной, уменьшаются по интенсивности быстрее, чем линии, отвечающие обычным переходам, в интервале температур 4.2-10 К.

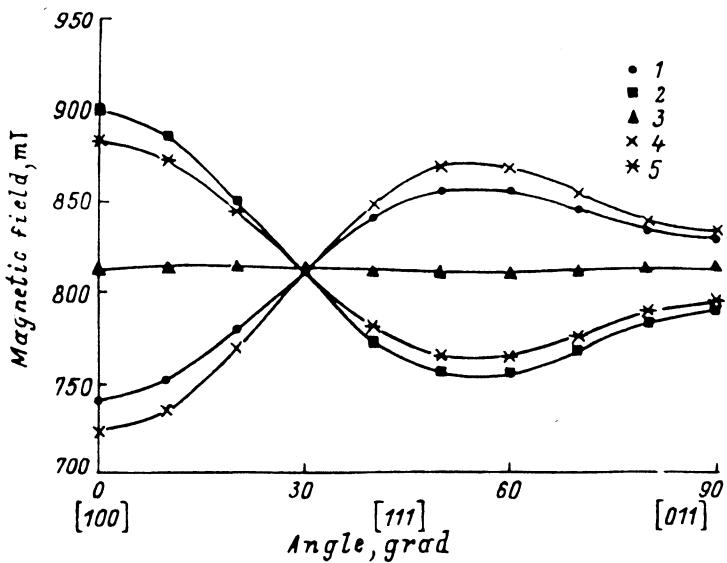


Рис. 2. Угловая зависимость положения линий спектра ЭПР для образцов 2 и 6,
1 — $3/2 \leftrightarrow 5/2$, 2 — $1/2 \leftrightarrow 3/2$, 3 — $-1/2 \leftrightarrow 1/2$, 4 — $-3/2 \leftrightarrow -1/2$, 5 — $-5/2 \leftrightarrow -3/2$.

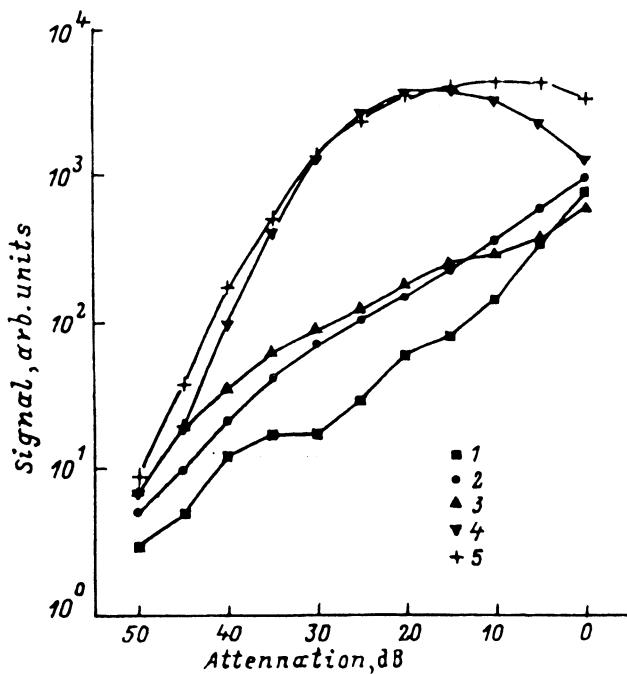


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала дисперсии для образца 5 от микроволновой мощности. $T = 4.2$ К, $\mathbf{B} \parallel [100]$, частота модуляции магнитного поля $f_m = 183.3$ Гц. Образец расположен в центре резонатора.
1 — $3/2 \leftrightarrow 5/2$, 2 — $1/2 \leftrightarrow 3/2$, 3 — $-1/2 \leftrightarrow 1/2$, 4 — $-3/2 \leftrightarrow -1/2$, 5 — $-5/2 \leftrightarrow -3/2$.

Обсуждение результатов

Возбуждение спектра электрической компонентой волны в ЭПР эксперименте известно для центров Cr^+ , Cr^0 , Mn^0 и Fe^+ , Fe^0 в Si [6] и $(\text{Mn}^{2+} + h)$ в GaAs [7]. Для всех приведенных центров рассматривались только электродипольные переходы, для которых гамильтониан возмущения в случае, когда вектор электрической компоненты поля волны E_1 был параллелен оси Y , записывался как

$$H_p = E_1 \left[b\beta(J_x H_z + J_z H_x) + c(J_x J_z + J_z J_x) \right], \quad (2)$$

где x, y, z — кубические оси. Коэффициенты b и c в (2) зависят от примеси орбитального момента в основном состоянии и существенно больше для центров, у которых основное состояние орбитально вырождено [6]. Наблюдаемая в нашем случае линейная зависимость сигнала от мощности не может быть удовлетворительно описана магнитно-дипольными или электрическими дипольными переходами и требует членов квадратичных по полю в спиновом гамильтониане возмущения. Таким образом, можно предположить, что электрические квадрупольные возмущения спиновой системы являются причиной наблюдавшихся переходов в спектре иона Fe^{3+} в GaAs при низких концентрациях железа. Гамильтониан возмущения в этом случае можно записать в следующем виде:

$$H_p = E_1^2 \left[b'\beta(J_x H_z + J_z H_x) + c'(J_x J_z + J_z J_x) \right], \quad (3)$$

где, так же как и в (2), b' и c' различны для разных парамагнитных центров. Для случая синглетного орбитального основного состояния они требуют вклада орбитального момента от возбужденных состояний, так как гамильтониан (3), так же как и (2), оставляет без изменения чисто спиновые состояния.

Как уже отмечалось выше, ближайшее к основному 4P -состояние, связанное с ним спин-орбитальным взаимодействием и отстоящее на ~ 1 эВ от основного, может дать лишь незначительный вклад в параметры b , c и b' , c' . Примесь орбитального момента от лигандов в случае, когда центральный атом находится в синглетном орбитальном основном состоянии, также не велика [8]. Если использовать экспериментально найденные параметры a и g для Fe^{3+} в GaAs и попытаться оценить значение энергии возбужденного состояния относительно основного, пользуясь схемой расчета [1,2], которое бы удовлетворяло экспериментальным параметрам a и g , то энергия редуцировалась бы к значению ~ 0.1 эВ, что существенно ниже энергии 4P -состояния над основным 6S -состоянием.

Таким образом, можно предположить, что примесь орбитального момента в основном 6S -состоянии иона Fe^{3+} в GaAs , недостаточная от 4P -состояния, должна происходить от возбужденных состояний, которые находятся на более близком энергетическом расстоянии от основного и связаны с ним спин-орбитальным взаимодействием. По-видимому, такие экспериментально наблюдаемые возбужденные состояния обсуждались в работах [9–11]. Возможно, они связаны с

переходом дырки с $3d$ -уровня на уровни, находящиеся над валентной зоной, соответствующие состояниям слабо связанный на переходном металле дырки ($\text{Fe}^{2+} + h$) по аналогии с центром ($\text{Mn}^{2+} + h$) [12]. Тогда возбужденному и основному состояниям будут отвечать конфигурации $(3d^4 + h)$ и $3d^5$, если рассматривать дырочное заполнение $3d$ -состояний, или $(3d^6 + h)$ и $3d^5$ — в электронном заполнении, и наборы квантовых чисел $J = 5/2, S = 3/2, L = 1$ и $J = 5/2, S = 5/2, L = 0$ соответственно. Оператор спин-орбитального взаимодействия будет иметь отличные от нуля матричные элементы между этими состояниями, поэтому вклад орбитального момента от них будет значительно больше, чем от 4P -состояния. Волновые функции основного состояния с учетом примеси возбужденных можно представить в этом случае как

$$|J, M_J\rangle = |G, M_S\rangle + C^0|0, M_S\rangle + C^1|1, M_S - 1\rangle + C^{-1}| - 1, M_S + 1\rangle, \quad (4)$$

где $J = 5/2$ и $M_J = M + M_S = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$, $|G, M_S\rangle$ — орбитально невырожденное основное состояние без учета возбужденных состояний; M — проекции углового момента $L = 1$ возбужденного состояния, пробегающего значения 1, 0, -1 ; коэффициенты C^0 , C^1 и C^{-1} имеют следующие значения:

$$C^0 = 0, \quad (5)$$

$$C^1 = (\sqrt{2}/2)\lambda \left[S(S+1) - M_S(M_S - 1) \right]^{1/2} / \left[W(0, M_S) - W(1, M_S - 1) \right], \quad (6)$$

$$C^{-1} = (\sqrt{2}/2)\lambda \left[S(S+1) - M_S(M_S + 1) \right]^{1/2} / \left[W(0, M_S) - W(-1, M_S + 1) \right]. \quad (7)$$

Из этих выражений в частности следует, что вероятность переходов с $\Delta M = 1$ пропорциональна $\lambda^2/(\Delta W)^2$. Она выше вероятности переходов с $\Delta M = 2$, пропорциональной $\lambda^4/(\Delta W)^4$. Это объясняет, почему линии наблюдаемых нами переходов с $\Delta M = 2$ обладали значительно меньшей интенсивностью по сравнению с переходами с $\Delta M = 1$.

Таким образом, аномальное поведение спектра ЭПР иона Fe^{3+} в GaAs можно связать с электрическим квадрупольным возбуждением спектра, высокая интенсивность линий которого объясняется значительным вкладом орбитального момента в основное состояние от близко лежащих возбужденных состояний. Вместе с тем это дает объяснение величинам g -фактора и константы расщепления в нулевом поле a .

Список литературы

- [1] H. Watanabe. Progr. Theor. Phys., 18, 405 (1957).
- [2] T.P.P. Hall, W. Hayes, F.I.B. Williams. Proc. Phys. Soc., 78, 883 (1961).
- [3] H. Watanabe. Phys. Rev. Lett., 4, 410 (1960).
- [4] А.М. Леушин. ФТТ, 5, 2352 (1963).
- [5] M. De Wit, T.L. Estle. Phys. Rev., 132, 195 (1963).
- [6] G.W. Ludwig, F.S. Ham. Phys. Rev. Lett., 8, 210 (1962).
- [7] Н.П. Баран, В.Я. Братус, В.Н. Максименко, А.В. Марков, Ю.Г. Семенов. Письма в ЖЭТФ, 55, 108 (1992).
- [8] F.S. Ham. Phys. Rev. Lett., 7, 242 (1961).
- [9] Е.С. Демидов, А.А. Ежевский, В.В. Карзанов. ФТП, 17, 661 (1983).

- [10] Е.С. Демидов. ФТТ, **34**, 37 (1992).
[11] В.И. Соколов. ФТП, **28**, 545 (1994).
[12] J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Baeumler, F. Köhl. Phys. Rev. Lett., **59**, 240 (1987).

Редактор В.В. Чалдышев

Anomalous excitation in the EPR spectrum of the Fe³⁺ ion in GaAs

A.A.Ezhevskii, S.J.H.M. van Gisbergen[†], C.A.J. Ammerlaan[†]*

* Lobachevsky State University, 603600 Nizhny Novgorod, Russia

[†] Van der Waals — Zeeman Institute, University of Amsterdam, Valckenierstraat 35, NL-1018 XE Amsterdam, the Netherlands

The observation of anomalous intensities in the electron paramagnetic resonance spectrum of the Fe³⁺ centre in GaAs is reported. Two lines of this $S = 5/2$ spin system, belonging to the $M_S = -5/2 \leftrightarrow -3/2$ and $M_S = -3/2 \leftrightarrow -1/2$ transitions, respectively, show anomalously large intensities. It is argued that this effect is due to electric-quadrupole excitation, which process is effective in addition to the magnetic-dipole excitation mechanism. The contribution of the orbital momentum from the excited states, which makes this mechanism possible for ions in orbital singlet ground states, is discussed.

Fax: (7)(8312) 65 85 92 (Ezhevskii)

E-mail: Chem@nnucnit.nnov.su (Ezhevskii)