

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Фізико-математичний факультет

Кафедра загальної фізики та моделювання фізичних процесів

«На правах рукопису»
УДК 543.429.22
544.175 546.714

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри
Віталій КОТОВСЬКИЙ
(підпис) (ім'я, прізвище)

“ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

зі спеціальності 104 – фізика та астрономія

Освітньо – професійна програма «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

на тему: Електронні та кінетичні властивості домішки Mn у кристалах

Cd_{1-x}Mn_xTe

Виконала: студентка другого (магістерського) рівня вищої освіти, групи
ОФ-11мп

(шифр групи)

Рясна Марія Костянтинівна

(ПІБ)

(підпис)

Науковий керівник доц., д.ф.-м.н. Савченко Дарія Вікторівна

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Консультант _____

(назва розділу)

(науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Рецензент зав. каф. ЗФ, проф., д.ф.-м.н. Решетняк Сергій Олександрович

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____

(підпис)

Київ – 2022 року

5. Перелік завдань, які потрібно розробити

1) Порівняти електронні властивості кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з різною концентрацією Mn методами стаціонарного (CW) та імпульсного ЕПР.

2) Дослідити та провести аналіз температурної та кутової залежності спектрів ЕПР від парамагнітної домішки Mn^{2+} у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$, вирощених вертикальним методом Бріджмена із концентрацією домішки Mn^{2+} 0,01, 0,02-0,04 та 0,001.

3) Провести моделювання кутової залежності спектрів ЕПР від парамагнітної домішки марганцю у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з $x < 0,001$.

4) На підставі проведених досліджень надати загальні рекомендації для використання кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ у науковій та практичній діяльності.

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу Рисунків – 35, таблиць – 2

7. Орієнтовний перелік публікацій

1) Savchenko D.V., Riasna M.K., Chursanova M.V., Matveeva T.V., Popenko N.A., Ivanchenko I.V., and Kalabukhova E.N. Continuous wave and pulsed EPR study of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals with different Mn content. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2022. 25, No 3. P. 275-281. <https://doi.org/10.15407/spqeo25.03.275> - Фахове видання категорії А, Scopus/WoS

2) Рясна, М. К. Дослідження парамагнітних центрів Mn^{2+} у кристалах Cd:Te методом ЕПР/ М. К. Рясна, Д. В. Савченко // Всеукраїнська студентська науково-практична конференція «ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ НАУКИ, ОСВІТИ ТА ТЕХНОЛОГІЙ В УКРАЇНІ ТА СВІТІ», 29 квітня, 2022 : зб. тез / Бережанський фаховий коледж НУБіП України. – Бережани, 2022. – С. 225.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання 01.09.2022

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Проходження інструктажу з техніки безпеки та охорони праці	01.09.2022	Виконано
2	Ознайомлення з місцем роботи	01.09.2022	Виконано
3	Вивчення літературних джерел, складання огляду літератури	01.07.2022-04.08.2022	Виконано
4	Пошук і добір фактичних матеріалів, їх групування	05.08.2022-31.08.2022	Виконано
5	Наукові дослідження за темою МД	02.09.2022-01.10.2022	Виконано
6	Аналіз отриманих результатів	02.10.2022-15.10.2022	Виконано
7	Підготовка розділів МД на основі отриманих даних по темі МД	01.09.2022-01.10.2022	Виконано
8	Підготовка звіту з МД та оформлення презентацій до захисту	15.10.2022-28.10.2022	Виконано
9	Надання роботи на перевірку керівнику МД	22.11.2022	Виконано
10	Отримання відгуку від керівника МД	28.11.2022	Виконано
11	Перевірка МД на плагіат	01.12.2022	Виконано
12	Формування плану публікацій по темі МД або документів по впровадженню (лист з підприємства або подання проекту впровадження в «КПІ ім. Ігоря Сікорського»)	02.12.2022	Виконано
13	Подання МД на рецензію	03.12.2022	Виконано
14	Попередній захист МД	06.12.2022	Виконано
15	Виправлення матеріалу МД згідно з зауваженнями комісії на попередньому захисті	07.12.2022-13.12.2022	Виконано
16	Здача МД на нормо-контроль (додержання вимог до оформлення МД)	14.12.2022	Виконано
17	Відправка анотації МД на сайт кафедри загальної фізики та МФП	14.12.2022	Виконано
18	Здача МД (друкований та електронний варіанти), Відгуку та Рецензії на кафедрі загальної фізики та МФП	16.12.2022	Виконано

19	Відправка матеріалів МД у бібліотеку «КПІ ім. Ігоря Сікорського» та сайт кафедри загальної фізики та ФТТ	16.12.2022	Виконано
20	Остаточний захист МД	21.12.2022	Виконано

Студент

(підпис)

М. К. Рясна

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

Д. В. Савченко

(ініціали, прізвище)

* Консультантом не може бути зазначено наукового керівника

РЕФЕРАТ

Актуальність теми: Інтенсивні дослідження розведених магнітних напівпровідників зумовлені успішним легуванням немагнітних напівпровідників магнітними атомами. Іони Mn^{2+} у $CdTe$ володіють локалізованими магнітними моментами і водночас діють як джерело дірок валентної зони, що зумовлюють обмінну взаємодію між ними. Електричний контроль спінових властивостей у сполуках $Cd_{1-x}Mn_xTe$ можна використовувати як для маніпуляції, так і для виявлення магнітних сигналів. Таким чином це робить кристали $Cd_{1-x}Mn_xTe$, перспективними кандидатами для майбутніх спінтронних застосувань, тому вивчення електронної структури домішки Mn у цих сполуках є актуальною задачею сучасного матеріалознавства.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами: тематика наукової групи ФМФ-02

Об'єкт дослідження: парамагнітна домішка марганцю у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$, отриманих методом Бріджмена

Предмет дослідження: електронна структура домішки марганцю у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Мета роботи: встановлення електронної структури домішки марганцю у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$, отриманих методом Бріджмена

Методи дослідження: електронний парамагнітний резонанс (ЕПР)

Задачі дослідження: 1) Порівняти електронні властивості кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з різною концентрацією Mn методами стаціонарного (CW) та імпульсного ЕПР.

2) Дослідити та провести аналіз температурної та кутової залежності спектрів ЕПР від парамагнітної домішки Mn^{2+} у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$, вирощених вертикальним методом Бріджмена із концентрацією домішки Mn^{2+} 0,01, 0,02-0,04 та 0,001.

3) Провести моделювання кутової залежності спектрів ЕПР від парамагнітної домішки марганцю у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з $x < 0,001$.

4) На підставі проведених досліджень надати загальні рекомендації для використання кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ у науковій та практичній діяльності.

Наукова новизна одержаних результатів: Встановлено параметри спінового Гамільтоніана для домішки Mn^{2+} у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з $x < 0,001$. Встановлено механізми спін-спінової та спін-граткової релаксації для домішки Mn^{2+} у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з $x < 0,001$. Виявлено, що зі збільшенням концентрації домішки Mn у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з'являються кластери Mn різного розміру.

Практичне значення одержаних результатів: Отримані дані необхідні для подальшого теоретичного аналізу електронної структури домішки Mn у даних кристалах, що важливо для їх подальшого практичного застосування в детекторах іонізуючого випромінювання.

Апробація результатів дисертації: Результати роботи були опубліковані в фаховому журналі категорії "А" та представлені на Всеукраїнській конференції

Публікації: 1) Savchenko D.V., Riasna M.K., Chursanova M.V., Matveeva T.V., Popenko N.A., Ivanchenko I.V., and Kalabukhova E.N. Continuous wave and pulsed EPR study of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals with different Mn content. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2022. 25, No 3. P. 275-281. <https://doi.org/10.15407/spqeo25.03.275> - Фахове видання категорії А, Scopus/WoS

2) Рясна, М. К. Дослідження парамагнітних центрів Mn^{2+} у кристалах Cd:Te методом ЕПР/ М. К. Рясна, Д. В. Савченко // Всеукраїнська студентська науково-практична конференція «ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ НАУКИ, ОСВІТИ ТА ТЕХНОЛОГІЙ В УКРАЇНІ ТА СВІТІ», 29 квітня, 2022 : зб. тез / Бережанський фаховий коледж НУБіП України. – Бережани, 2022. – С. 225.

Ключові слова: ЕПР, телурид кадмію, електронна структура, марганець, метод Бріджмена, спіновий Гамільтоніан

В роботі наведено: використаної літератури – 70, сторінок – 93, рисунків – 35, таблиць – 2.

ABSTRACT

Actuality of theme: The intensive research of dilute magnetic semiconductors was initiated by the successful doping of non-magnetic semiconductors by magnetic atoms. The Mn^{2+} ions in CdTe provide localized magnetic moments and at the same time act as a source of valence band holes that mediate the exchange interaction between them. Electrical control of the spin properties in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ compounds can be used both for the manipulation and detection of magnetic signals. As a result, this feature makes $Cd_{1-x}Mn_xTe$ promising candidates for the future spintronic applications, therefore the investigation of the electronic structure of Mn dopant in these compounds is an actual task of modern material science.

Relationship of work with scientific programs, plans, themes: the topic is related to scientific group FMF-02

Object of research: paramagnetic manganese impurity in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals grown by Bridgman method

Subject of research: electronic structure of manganese impurity in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals

Purpose of work: determination of electronic structure of manganese impurity in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals grown by Bridgman method

Research methods: electron paramagnetic resonance (EPR)

Tasks of research: 1) To compare the electronic properties of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals with different concentrations of Mn using stationary (CW) and pulse EPR methods.

2) Investigate and analyze the temperature and angular dependence of EPR spectra on the paramagnetic impurity Mn^{2+} in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals grown by the vertical Bridgman method with the concentration of the Mn^{2+} impurity 0,01, 0,02-0,04, and 0,001.

3) Model the angular dependence of the EPR spectra on the paramagnetic manganese admixture in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals with $x < 0,001$.

4) Based on the conducted research, provide general recommendations for the use of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals in scientific and practical activities.

Scientific novelty of the results: The parameters of the spin Hamiltonian for the Mn^{2+} impurity in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals with $x < 0,001$ were established. Mechanisms of spin-spin and spin-lattice relaxation were established for the Mn^{2+} impurity in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals with $x < 0,001$. It was found that as the concentration of Mn impurity increases, Mn clusters of different sizes appear in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals.

The practical significance of the results: The obtained data are necessary for further theoretical analysis of the electronic structure of the Mn impurity in these crystals, which is important for their further practical application in ionizing radiation detectors.

Approbation of the results of the dissertation: The results of the work were published in a professional magazine of category "A" and presented at the All-Ukrainian conference

Publications: 1) Savchenko D.V., Riasna M.K., Chursanova M.V., Matveeva T.V., Popenko N.A., Ivanchenko I.V., and Kalabukhova E.N. Continuous wave and pulsed EPR study of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals with different Mn content. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2022. 25, No 3. P. 275-281. <https://doi.org/10.15407/spqeo25.03.275> - Assigned the category "A" in the list of professional editions, Scopus/WoS

2) Riasna, M. Study of Paramagnetic Mn^{2+} Centers in Cd:Te Crystals by the EPR Method/ M. Riasna, D. Savchenko // Abstract book of All-Ukrainian student scientific-practical conference «PROBLEMS AND PROSPECTS OF SCIENCE DEVELOPMENT, EDUCATION AND TECHNOLOGIES IN UKRAINE AND THE WORLD», 29 April 2022, Brzezany Vocational College NULES of Ukraine. – Brzezany, 2022. – P. 225.

Keywords: EPR, cadmium telluride, electronic structure, manganese, Bridgman method, spin-Hamiltonian

The article contains: cited literature – 70, pages – 93, figures – 35, tables – 2.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	13
ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1 ТЕЛУРИД КАДМІЮ	17
1.1 Властивості та кристалічна структура CdTe та Cd _{1-x} Mn _x Te	17
1.2 Метод вирощування кристалів Cd _{1-x} Mn _x Te	27
1.3 Попередні дослідження кристалів Cd _{1-x} Mn _x Te методом ЕПР	31
Висновки до 1-го розділу	35
РОЗДІЛ 2 МЕТОД ЕЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ .	36
2.1 Ефект Зеемана. Основне рівняння ЕПР	36
2.2 Часи спін-спінової та спін-граткової релаксації.....	40
2.3 Форма, ширина лінії ЕПР	43
2.4 Спіновий Гамільтоніан для іонів Mn ²⁺	46
Висновки до 2-го розділу	52
РОЗДІЛ 3 ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ	53
3.1 Техніка вимірювання методами стаціонарного та імпульсного ЕПР	53
3.2 Принцип роботи спектрометра ЕПР Bruker ELEXSYS E580.....	61
3.3 Опис процесу комп'ютерного моделювання спектрів ЕПР	67
Висновки до 3-го розділу	70
РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ	71
4.1 Результати вимірювання ЕПР у Cd _{1-x} Mn _x Te з x < 0,001.....	71
4.2 Результати вимірювання ЕПР у Cd _{1-x} Mn _x Te з x > 0,01.....	78
4.3 Аналіз отриманих даних.....	81

Висновки до 4-го розділу	83
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....	84
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	86

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс;

НВЧ – надвисока частота;

СМТ – кристали $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$;

ЕСЕ – електронне спінове ехо;

ФЛ – фотолюмінесценція;

ПЦ – парамагнітний центр;

СW – стаціонарний режим;

FT-режим – режим Фур'є трансформації;

Mn – марганець;

Cd – кадмій;

\hat{H}_{SO} – спін-орбітальна взаємодія;

\hat{H}_{SS} – спін-спінова взаємодія;

\hat{H}_{EZ} – електронна зєєманівська взаємодія;

\hat{H}_{HFI} – надтонка взаємодія;

\hat{H}_{NQI} – ядерна квадрупольна взаємодія;

\hat{H}_{NZ} – ядерна зєєманівська взаємодія;

ВСТУП

В сучасному світі в житті людини важливе місце займає електроенергія, адже неможливо уявити роботу будь-чого без неї. Промисловість та сільське господарство, системи опалення, медицина, телебачення, інтернет, побутові прилади, освітлення міських вулиць і автодоріг – це невелика частина прикладів використання електричної енергії в сучасному світі. Від звичайної лампочки до заводу з виготовлення автомобілів – все потребує енергії. Таким чином електроенергетика є важливою та невід’ємною частиною життя людини. Рівень її розвитку прямопропорційний рівню розвитку продуктивних сил суспільства та надає можливість подальшому науково-технічному прогресу.

Люди навчилися перетворювати енергію різних першоджерел в електричну. Так в Україні найбільші частки виробленої енергії припадають на атомні електростанції (51 %) та теплоелектростанції (27 %). Але природні ресурси з часом виснажуються та станції, що використовують традиційні джерела енергії, забруднюють довкілля викидами. Тому наразі тривають пошуки альтернативних джерел електроенергії. До таких можна віднести: гідроелектростанції (5 %), сонячні електростанції (5 %), вітрові електростанції (2 %). Особлива увага приділяється використанню сонячної енергії.

Перспективним є використання напівпровідникових сполук A^2B^6 в перетворювачах енергії на основі сонячних елементів. В свою чергу телурид кадмію ($CdTe$), що є представником сполук A^2B^6 , являє собою ідеальний матеріал. $CdTe$ забезпечує КПД 27,5 % з енергією забороненої зони 1,5 еВ.

Трикомпонентні сполуки $MnTe - CdTe$ задовольняють цим умовам. Цей різновид сплавів утворює низку твердих розчинів типу $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 < x < 1$), які мають структуру цинкової обманки та називаються розбавленими (або напівмагнітними) напівпровідниками.

Відомо, що додаткову функціональність у напівпровідникових наночастинках можна також отримати завдяки впровадженню в їх кристалічну ґратку домішкових атомів. Наразі одним із важливих напрямків досліджень, які можуть вплинути на майбутнє обробки інформації, особливо спінтроники, є фізичні явища, що відбуваються в квантових нанорозмірних об'єктах. Одним із цих об'єктів є одиночний атом Mn у напівпровідникових квантових точках CdTe. Головною особливістю магніторозчинених напівпровідників CdTe є прояв сильної обмінної взаємодії зонних носіїв із магнітними іонами, що призводить до великого зееманівського розщеплення зонних та екситонних станів, гігантського магнітооптичного ефекту Фарадея та формування магнітних поляронів. Очевидно, що при переході від об'ємних кристалів до квантоворозмірних структур на їх основі, згадані магнітооптичні властивості зазнають трансформації завдяки співіснуванню квантово-розмірного ефекту та обмінних взаємодій. Тому вивчення властивостей об'ємних кристалів, зокрема електронної структури та спінової релаксації іонів Mn^{2+} є вкрай важливим для пояснення ефектів, що спостерігаються у квантоворозмірних структурах CdTe:Mn.

В той же час в атомній енергетиці, геології, екології, медицині та наукових дослідженнях використовують для дозиметрії та моніторингу детектори рентгенівського та гама-випромінювання. З цією задачею ефективно справляються напівпровідники.

Наразі використовуються напівпровідникові детектори на основі Si, Ge, GaAs. Найбільш якісними вважаються детектори, що виготовляються з германію і працюють лише за температури рідкого азоту. Проте кристали $Cd_{1-x}Mn_xTe$ можуть зайняти їх місце. Напівпровідник GaAs поступається властивостями CdTe, який дозволяє створювати детектори широкого діапазону енергій. На сьогоднішній день багато робіт присвячені матеріалу $Cd_{1-x}Mn_xTe$, проте матеріал мало вивчений методом ЕПР та потребує більш детального дослідження і порівняння параметрів в залежності від різної концентрації Mn. CdTe представляє собою один з ключових матеріалів для

виготовлення детекторів іонізуючого випромінювання, що працюють за кімнатної температури.

Попри детекторні властивості, CdTe має також оптичні властивості і може використовуватись в інфрачервоній оптиці та електрооптиці, оскільки в ІЧ-діапазоні CdTe має високу пропускну здатність спектру випромінювання.

Таким чином, вивчення домішки Mn у CdTe є актуальною задачею для подальшого використання матеріалу в спінтроніці, інфрачервоній оптиці, електрооптиці, детекторах гамма-випромінювання.

РОЗДІЛ 1 ТЕЛУРИД КАДМІЮ

1.1 Властивості та кристалічна структура CdTe та Cd_{1-x}Mn_xTe

Детектори, які використовуються у спектрометрії, повинні мати високу енергетичну роздільну здатність. В гамма-спектроскопії більша роздільна здатність дозволяє розрізняти сусідні гамма-лінії, а це в свою чергу дозволяє більш детально досліджувати зразки. Отже, кожен квант енергії має створювати заряд, пропорційний поглиненій енергії кванта. Запобіганню рекомбінації електронів і дірок сприяє електричне поле високої напруженості. Водночас, темновий струм в детекторі залишається несуттєвим через відсутність сигналу. Матеріали, які мають високий питомий опір, дозволяють досягти цього. Зменшення темного струму можна також досягти шляхом використання р-п переходу або діоду Шоттки (що використовує перехід метал-напівпровідник), але в цьому випадку зменшується активна зона та чутливість детектора.

До кристалів CdTe висуваються критерії щодо їх чистоти та досконалості, які зараз за наявних технологій складно досягти. За використання Cd_{1-x}Zn_xTe дефектність кристалу зменшується, але було встановлено, що явище сегрегації призводить до неоднорідності складу монокристалу. Водночас, коефіцієнт сегрегації Cd_{1-x}Mn_xTe менше за одиницю, а необхідна кількість домішки марганцю для оптимальної забороненої зони вдвічі менша, у порівнянні з Cd_{1-x}Zn_xTe. Все вищенаведене спрощує технологію виготовлення і дозволяє отримати однорідний матеріал. Тому перевагу наразі надають саме Cd_{1-x}Mn_xTe [2].

Вивчення впливу легування Mn на фізико-хімічні властивості монокристалу CdTe залишається актуальним, адже потребує більш детального дослідження. Атоми Mn та Cd мають незмінну кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні. Виходячи з цього вони не мають проявляти

електричної активності, а в свою чергу марганець має замінити атоми кадмію в кристалі. Проте дослідження з вимірюванням ефекту Холла [69] призвело до висновку, що CdTe:Mn може бути з n- або p-типом провідності, а питомий опір змінюється в широкому діапазоні, що виокремлює домішку марганцю поміж інших. Це дозволяє отримати матеріал з варіацією електричних властивостей. Наразі було проведено небагато спроб дослідити поведінку Mn та його вплив на структуру CdTe. Було встановлено, що кристали з n-типом провідності отримуються за концентрації Mn менше ніж 10^{19} атом/см³, а кристали p-типу провідності можна отримати, коли концентрація понад 10^{19} атом/см³ [70].

Положення рівня Mn в CdTe оцінюється як $E_v + 36$ меВ [68]. До концентрації $[Mn] = 5 \cdot 10^{19}$ атом/см³ домішка включена в ґратку як Mn^{2+} . При більш високій концентрації Mn можуть утворюватися зони, збагачені Mn або його мікроосади, які можуть діяти як джерела неконтрольованих домішок [5].

Дифузія домішки Mn у монокристалі CdTe в атмосфері пари Cd має високу енергією активації (2,76 еВ) і при зниженні тиску пари кадмію. З цього можна зробити висновок, що атоми Mn локалізуються у Cd вузлах.

Було встановлено, що CdTe:Mn проявляє парамагнітні властивості, а домішка марганцю з концентрацією до $[Mn] = 5 \cdot 10^{19}$ атом/см³ входить у ґратку CdTe у вигляді поодиноких атомів. Якщо збільшити вміст домішки, то утворюються магнітні упорядковані кластери [4].

Також немає чіткої процедури, яка дозволяє отримувати CdTe:Mn з низьким або високим рівнем питомого опору, або n-, p- типом провідності. Отримання кристалів твердого розчину Cd(Mn)Te із бажаним набором характеристик потребує розуміння основних властивостей Mn [5].

Типові представники напівпровідникових сполук A^2B^6 - це халькогеніди підгрупи цинку. Цікавість викликають їхні оптичні та електрофізичні властивості [3].

Наявність іонів Mn в кристалічній решітці CdTe призводить до нових електричних, фотоелектричних, оптичних та магнітних властивостей. Під час формування цих твердих розчинів зберігається кубічна форма кристалічної

гратки телуриду кадмію, однак постійна кристалічна решітка змінюється, зменшуючись від 6,48 Å для CdTe до 6,40 Å для $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ [1, 65].

Атоми Cd і Mn вважаються ізовалентними. Це пов'язане з однаковою кількістю електронів на зовнішньому енергетичному рівні (два s-електрони). Електроактивність домішки Mn за кімнатної температури має бути недостатньою, але експериментально наразі це не підтвердилось [4].

Кристали CdTe, леговані Mn, вивчені недостатньо. У роботі [6] було помічено зміну типу провідності з електронного (n-тип) до діркового (p-тип) в кристалах CdTe:Mn з концентрацією Mn близько 10^{19} атом/см³ (Рисунок 1.1). Концентраційний поріг зміну типу провідності сягає величини майже $1 \cdot 10^{19}$ атом/см³ [4].

Можливість електронних переходів у симетричних точках зони Бріллюена визначається аналогічністю симетрії гратки, яка призводить до аналогії структури енергетичних зон, на відміну від правила відбору [1].

Трикомпонентні сполуки MnTe-CdTe зручні тим, що дають змогу необхідним чином варіювати ширину забороненої зони. В той же час атоми Mn зазвичай займають вузли кристалічної гратки, не виходячи з міжвузла й утворюють “ідеальний” напівпровідниковий розчин. Це в свою чергу зумовило використання $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ для створення бар'єрних структур в двовимірних напівпровідникових структурах [66]. Цей матеріал досліджувався найбільш детально, як об'єкт з яскраво вираженими магнітними властивостями завдяки унікальній можливості отримувати в цій системі зразки з незалежно регульованими концентраціями рухомих носіїв заряду та магнітних атомів в ґратці [1].

За нормальних статичних тисків телурид кадмію у гомологічному ряду Cd-S-CdSe-CdTe, може належати до двох основних структурних типів: кубічна структура цинкової обманки (сфалерит) – тип В-3, просторова група $F\bar{4}3m$ (T_d^2) і гексагональна структура (вюрцит) – тип В-4, $R\bar{6}3mc$ (C_{6v}^4) [67], для яких

властиве тетраедричне розташування атомів, що аналогічно спостерігається в напівпровідників IV групи [3].

Структури сфалериту і вюрциту майже ідентичні. Вони характеризуються однаковими координатними числами: мають 4 атоми в першій координатній сфері і 12 – у другій. Міжатомні відстані в тетраедрах обох модифікацій дуже близькі. Різниця між структурами полягає тільки в розташування атомів у третій координатній сфері, де міжатомні відстані в тетраедрах структури сфалериту більше, ніж у структурі вюрциту [3].

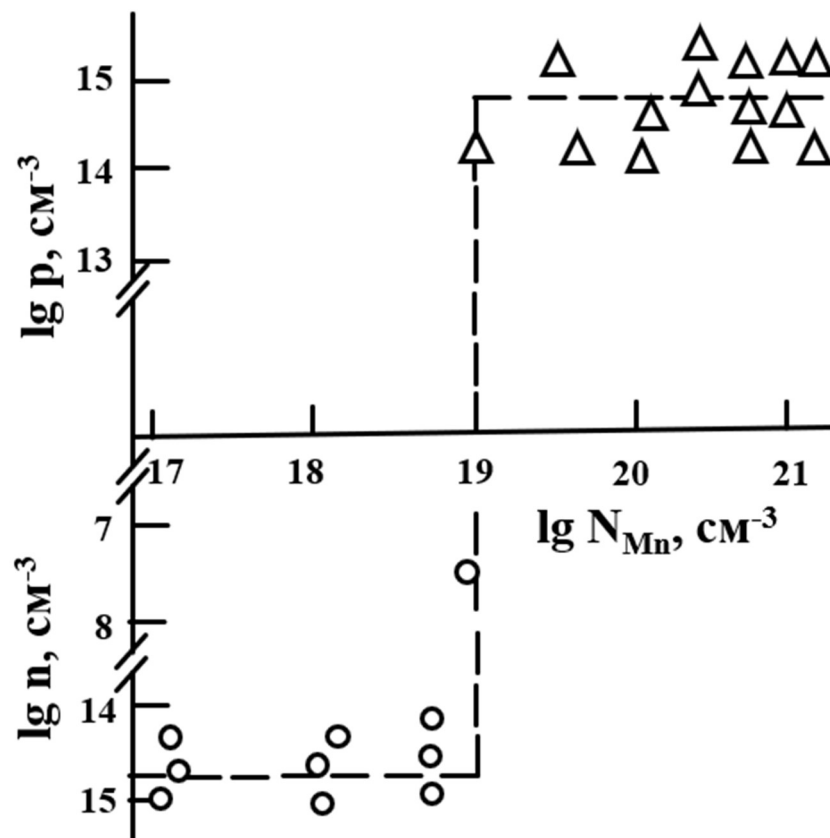


Рисунок 1.1 – Залежність концентрації носіїв заряду у кристалах CdTe:Mn за 300 К від концентрації мангану N_{Mn} у розплаві [6].

На Рисунку 1.2 наведено структуру цинкової обманки. CdTe зазвичай кристалізується саме в цю структуру.

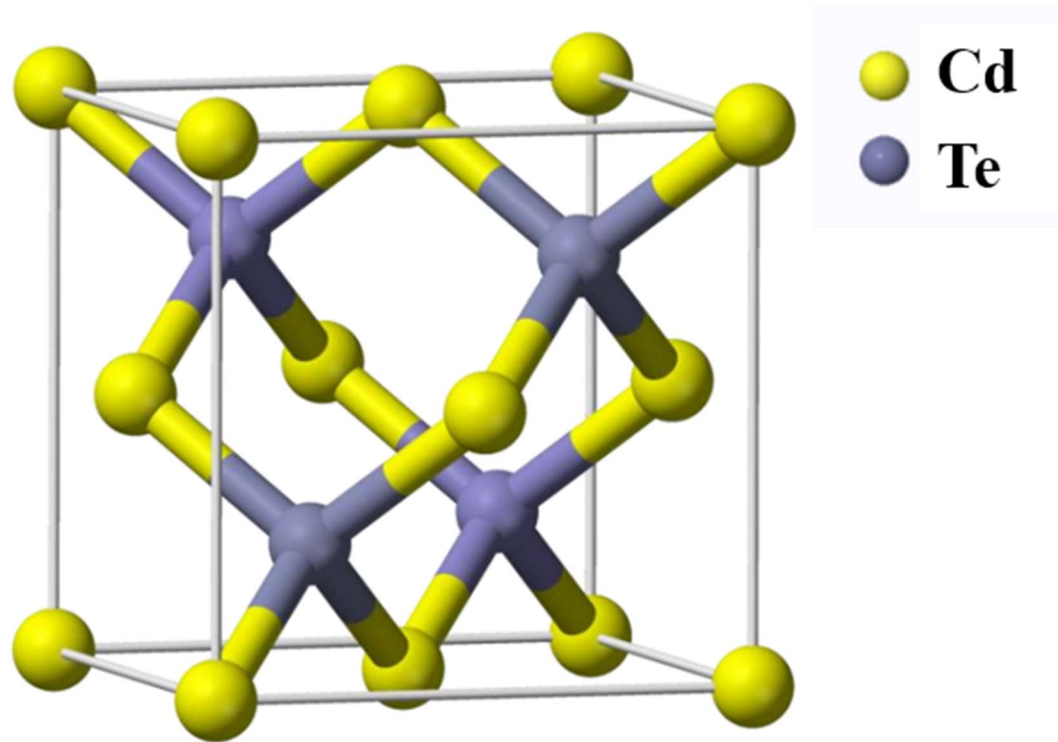


Рисунок 1.2 – Структура цинкової обманки [3].

Хімічний зв'язок у CdMnTe носить змішаний ковалентно-іонний характер. Іонна складова в цих сполуках сягає від 45 % до 70 %. Більша частина іонної складової зв'язку в сполуках A^2B^6 обумовлена значними відмінностями в електронегативності елементів ($A^2 < B^6$), що утворюють сполуки. Це зумовлює більші показники ширини забороненої зони й нижчі показники рухомості носіїв заряду в гомологічному ряду. У Таблиці 1.1 наведено найбільш значущі електрофізичні характеристики CdTe відповідно до [3].

Таблиця 1.1 – Електрофізичні властивості сполуки CdTe [3].

Параметр		Значення
Атомний номер Z (середнє)		50
Щільність, г/см ³		5,86
Температура плавлення, °C		1092
Мікротвердість, кг/мм ²		60
Енергія атомізації, ккал/моль		102,55
Ширина забороненої зони (за 300 К), eV		1,5
Енергія утворення e-h пари ϵ , eV		4,4
Рухомість носіїв заряду μ , см ² /(В·с)	e	1200
	h	100
Час життя носіїв заряду τ , с	e	10 ⁻⁶
	h	$\approx 10^{-6}$

Розглянемо фазовий трикутник системи Cd-Mn-Te. На Рисунку 1.3 відображено схему фазової діаграми потрійної системи Cd-Mn-Te. Показано перерізи CdTe-MnTe \equiv (CdTe)_{1-x}(MnTe)_x (2-3) та CdTe-Mn (1-2), які є квазібінарними. Дані сполуки сприяють більшій чутливості саме до іонізуючого випромінювання [4].

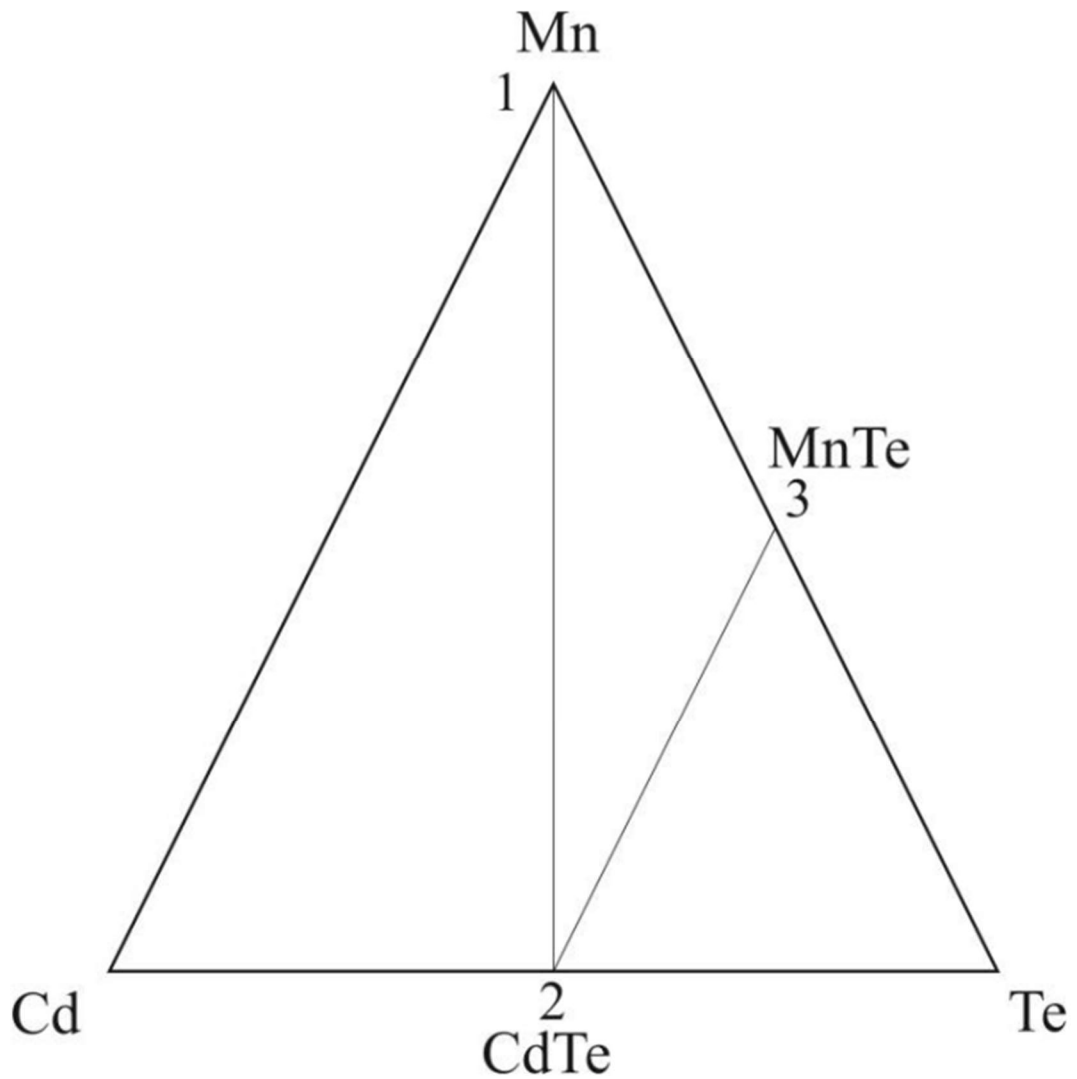


Рисунок 1.3 – Фазовий трикутник системи Cd-Mn-Te.

Переріз CdTe-MnTe вивчений більш детально ніж CdTe-Mn в потрібній системі Cd-Te-Mn [4].

Трібуле [7] вперше вивчив діаграму стану CdTe-MnTe за допомогою мікро-зондових досліджень та ДТА. Проте діаграма містила лише основні лінії ліквідусу та солідусу для фази $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Суттєво доповнив діаграму Один та інші автори [4, 8] (Рисунок 1.4).

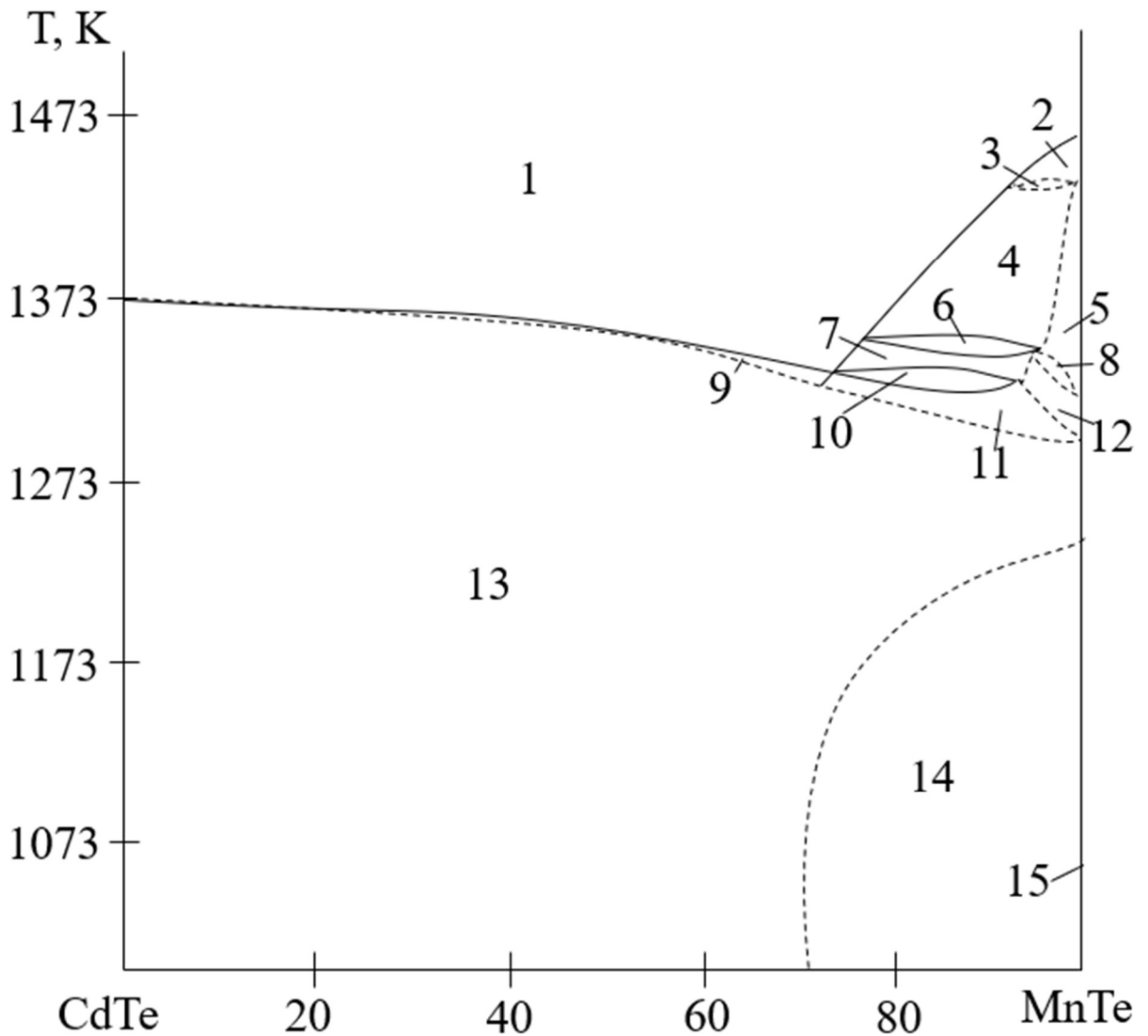


Рисунок 1.4 – Т-х проєкція фазової діаграми системи CdTe-MnTe

- 1 – L; 2 – L + γ -Mn; 3 – L + γ - Mn + δ -MnTe; 4 – L + δ -MnTe; 5 – δ -MnTe;
 6 – L + δ -MnTe + γ -MnTe; 7 – L + γ -MnTe; 8 – δ -MnTe + γ -MnTe;
 9 – L + β -Cd_{1-x}Mn_xTe; 10 – L + β -Cd_{1-x}Mn_xTe + γ -MnTe;
 11 – β -Cd_{1-x}Mn_xTe + γ -MnTe; 12 – γ -MnTe; 13 – β -Cd_{1-x}Mn_xTe;
 14 – β -Cd_{1-x}Mn_xTe + α -MnTe; 15 – α -MnTe [4, 8].

Відомо, що CdTe здатний утворювати неперервний ряд твердих розчинів з MnTe до Cd_{1-x}Mn_xTe. Структура цинкової обманки зберігається, а коефіцієнт сегрегації Mn у CdTe наближається до одиниці. Спрацьовує правило Вегарда — стала ґратки знаходиться в інтервалі $0 \leq x \leq 0,4$. У кристалах твердого

розчину складу $x = 0,8$ містяться дві фази ($\text{Cd}_{0,23}\text{Mn}_{0,77}\text{Te}$ і MnTe), а в зразках з $x = 0,9$ – три фази, де третя фаза кубічна складу $(\text{CdMn})_y(\text{MnTe}_2)$.

Іншими авторами за допомогою рентгенівських методів також була підтверджена структура цинкової обманки кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0,05 < x < 0,7$). Зокрема, було виявлено значну кількість двійників та порушення структури цинкової обманки в кристалах з $x = 0,2$ і $0,35$, в особливості з $x = 0,45$ та $0,65$. MnTe за стандартних умов має структуру типу нікель арсеніду NiAs (гексагональна ґратка). Цинкова обманка MnTe має метастабільну структуру.

За температури 300 К чистий CdTe має ширину забороненої зони у розмірі 1,5 еВ. Ширину забороненої зони у кристалах CdMnTe можна варіювати від 1,6 еВ за $x = 0,05$ до 2,7 еВ за $x = 0,7$. Кристали CdMnTe з x від 0,05 до 0,1 більше всього підходять для детекторів гама-випромінювання [4].

Два основні параметри, які визначають перспективу технічного використання матеріалу це стала кристалічної ґратки та коефіцієнт теплового розширення напівпровідника.

Стала кубічної ґратки зі збільшенням концентрації Mn зменшується приблизно на 8 % відповідно до рентгенограми складів ряду твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Це дозволяє класифікувати ці матеріали до групи напівпровідників широкого застосування для виготовлення багат шарових структур та поверхонь [1].

Можна зробити висновок, що вмісту домішки Mn знадобиться менше ніж Zn для досягнення необхідної величини E_g , адже ширина забороненої зони для Mn зростає на 13 меВ/ат%, а для Zn лише на 6,7 меВ/ат%.

Термічний коефіцієнт величини E_g для $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ лежить у межах $(2,8-4,6) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ або $(4,4-6,7) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Згідно з фотолюмінесцентними дослідженнями цих кристалів встановлено зростання величини цього параметра від $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ($x = 0,05$) до $5,9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ($x = 0,2$). Локалізацію домішкових рівнів Mn оцінено у такий спосіб: $E_v + 0,10-0,13 \text{ eV}$ ($x = 0,3-0,4$) та для $x = 0,5$: $E_1 = 0,15 \text{ eV}$ і $E_2 = 0,26$.

ФЛ кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0,05-0,7$) досліджено у роботі Векчі [9]. Спостережувані піки всередині валентної зони для всіх концентрацій до $x=0,7$ пояснені переходами між першим збудженим станом Mn^{2+} (^4G) й основним станом ^6S біля $\sim 0,8$ еВ. Локалізація збудженого стану Mn^{2+} відповідає енергії $E_v + 1,18$ еВ та майже не залежить від вмісту Mn. З участю іона Mn^{2+} відбуваються випромінювальні переходи з енергіями $A = 2,0$ еВ, $B = 1,2$ еВ та $D = 1,4-1,6$ [4].

На Рисунку 1.5 зображено температурну залежність інтенсивності ФЛ у $\text{Cd}_{0,55}\text{Mn}_{0,45}\text{Te}$ відповідно до [4].

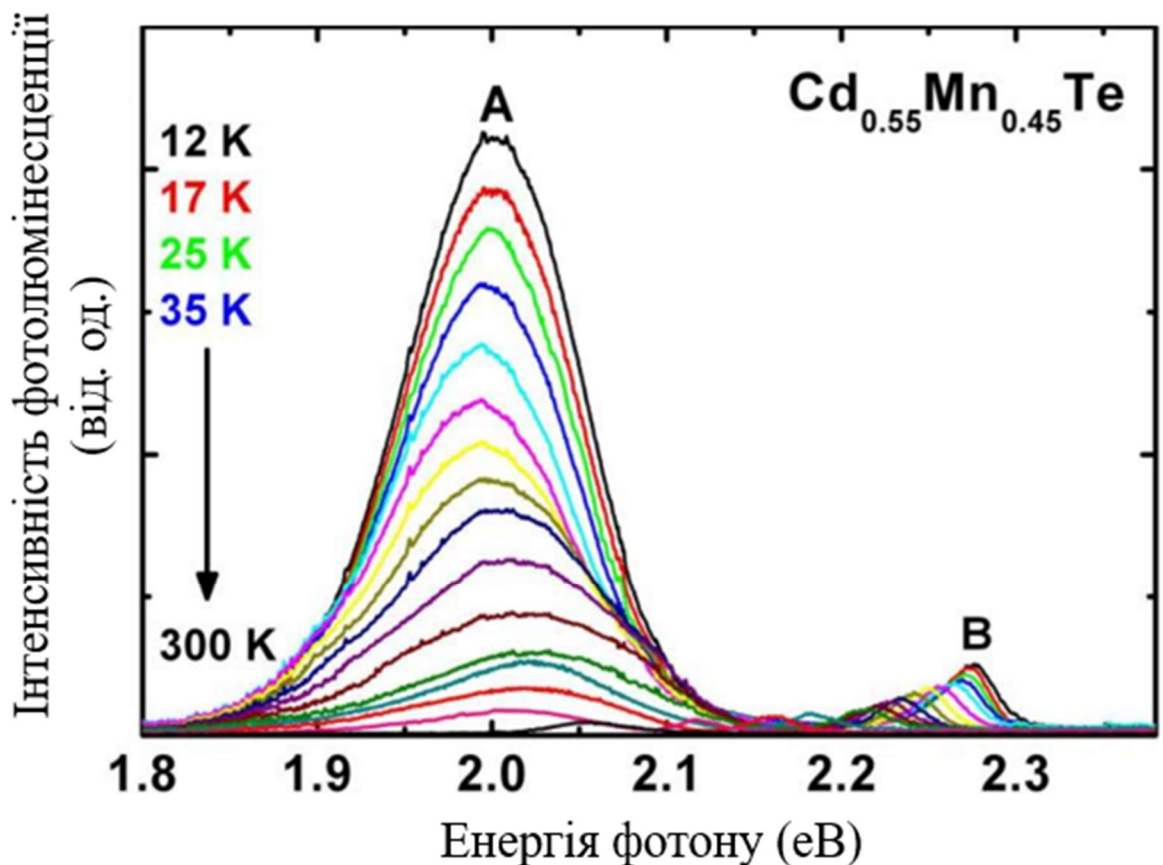


Рисунок 1.5 – Температурна залежність інтенсивності ФЛ для кристала $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0,45$) в інтервалі від 12 К до 300 К [4].

1.2 Метод вирощування кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$

В даний час широко використовується безліч різних методів отримання об'ємних кристалів сполук A^2B^6 , детальний огляд цих методик міститься в [41]. Відомі різні варіанти отримання цих напівпровідникових кристалів з розплавів, серед яких широко поширені традиційний метод Бріджмена [42, 43, 44, 45], метод нагрівача, що рухається [46, 47, 48, 49], метод вертикальної зонної плавки під тиском інертного газу [50, 51], також кристали цих сполук отримували з розчину в розплаві [52, 53], розчину [54], методом хімічного транспорту [55], осадженням з пари [56-58] та іншими методами відповідно до [60].

Застосування складної оснастки, підтримання високих температур розплавів, високих тисків парів інертного газу для придушення леткості компонентів, неоднорідний розподіл елементів по злитку, зважаючи на відмінний від одиниці коефіцієнт розподілу в твердій фазі, створюють великі труднощі в отриманні кристалів стехіометр [50, 51, 59]. Ці обставини стимулювали інтерес до отримання об'ємних матеріалів сполук A^2B^6 більш простими та менш витратними способами. Одним із способів отримання кристалічних матеріалів для застосування в різних галузях техніки стало порошкове виробництво – пресування матеріалів із мікропорошків сполук [60].

У даній роботі кристали $CdTe:Mn$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ були синтезовані та вирощені у Чернівецькому національному університеті імені Юрія Федьковича з використанням кварцових трубок із внутрішнім діаметром від 16 мм до 20 мм, які промивалися дистильованою водою та висушувалися на повітрі. З підготовлених трубок виготовлялися ампули з конічним дном. Під час обробки ампул у полум'ї утворювався діоксид кремнію і для його усунення ампули оброблялися протягом 5-6 годин у суміші концентрованих нітратної та

флуоридної кислот (співвідношення 3:1, відповідно). Після чого ампули пропарювалися гарячою парою дистильованої води протягом 4-5 годин, з їх подальшою графітизацією.

В свою чергу графітизація проводилася шляхом піролізу ацетону марки ОСЧ за температури від 1200 К до 1220 К у вакуумі, а далі відбувалася витримка за температури 1350 К упродовж 1-1,5 годин для усунення продуктів розкладання органічних речовин та міцнішого з'єднання шару графіту з кварцовою поверхнею.

Наприкінці графітизації ампула наповнювалася інертним газом, який заповнював пори у графітовому покритті. Після чого вихідні компоненти розміщували у ампулу.

Для вирощування монокристалів CdTe, легованих Mn, та твердих розчинів СМТ були використані Cd та Te чистоти 6N та Mn, очищений вакуумною дистиляцією (як показала практика такий підхід забезпечує чистоту на рівні 4N). Для усунення поверхневого оксидного шару безпосередньо перед завантажуванням в ампулу наважка Mn протравлювалася в суміші нітратної кислоти та ацетону. Для легування кристалів СМТ використовувався In чи Ge марки не нижче 5N.

Враховуючі те, що введена в ампулу домішка Mn (у випадку легованих кристалів CdTe:Mn) у максимальній розрахунковій концентрації складала менше 1% від маси злитка, можна вважати, що реальний вміст неконтрольованих домішок, введених з Mn, у кристалів був на рівні ~ 5-6N.

Легування кристалів CdTe домішкою Mn здійснювалось за нижченаведеною схемою:

В попередньо синтезований злиток нелегованого CdTe вводилася домішка Mn.

Ампула відкачувалася до залишкового тиску $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ мбар та запалювалася на газовому пальнику після завантаження вихідних матеріалів в неї.

Синтез кристалів проводився в циліндричній печі, встановленої під кутом $\sim 45^\circ$ до горизонту, шляхом повільного (від 18 год до 20 год) нагріву від кімнатної температури до ~ 1413 К та подальшої витримки за цієї температури упродовж 20 годин (для злитків CdTe:Mn) та 70 годин (для злитків $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$).

Під час синтезу цих кристалів часто можна спостерігати взаємодію шихти зі стінками графітізованої кварцової ампули. Тому проведення тривалого синтезу (~ 70 год) за умови великого ($x > 0,05$) вмісту MnTe у складі твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ здійснювали в склографітовому тиглі, з яким Mn не взаємодіє.

По закінченню здійснення синтезу ампула з матеріалом установлювалася у вертикальну двозонну піч Бріджмена.

Стабілізацію температури в печі забезпечували терморегулятором Eurotherm 3504, який контролював точність підтримання температури в межах $\pm 0,5$ К.

У процесі вирощування контроль температури нижнього кінця ампули здійснювався платино-родієвою термопарою. Кристалізація досягалася за допомогою необхідного температурного градієнта, який створювався зміною температури нижньої зони печі.

Кристали $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0,02-0,3$), а також CdTe:Mn ($[\text{Mn}]$ від $5 \cdot 10^{16}$ атом/см³ до $1 \cdot 10^{20}$ атом/см³) вирощувалися за градієнта температури на фронті кристалізації 10-12 К/см та швидкості росту злитку – 3 мм/год. По закінченню кристалізації відбувалося програмоване охолодження печі зі швидкістю в діапазоні від 15 К/год до 30 К/год [4].

На Рисунку 1.6 зображено схему установки для вирощування кристалів вертикальним методом Бріджмена.

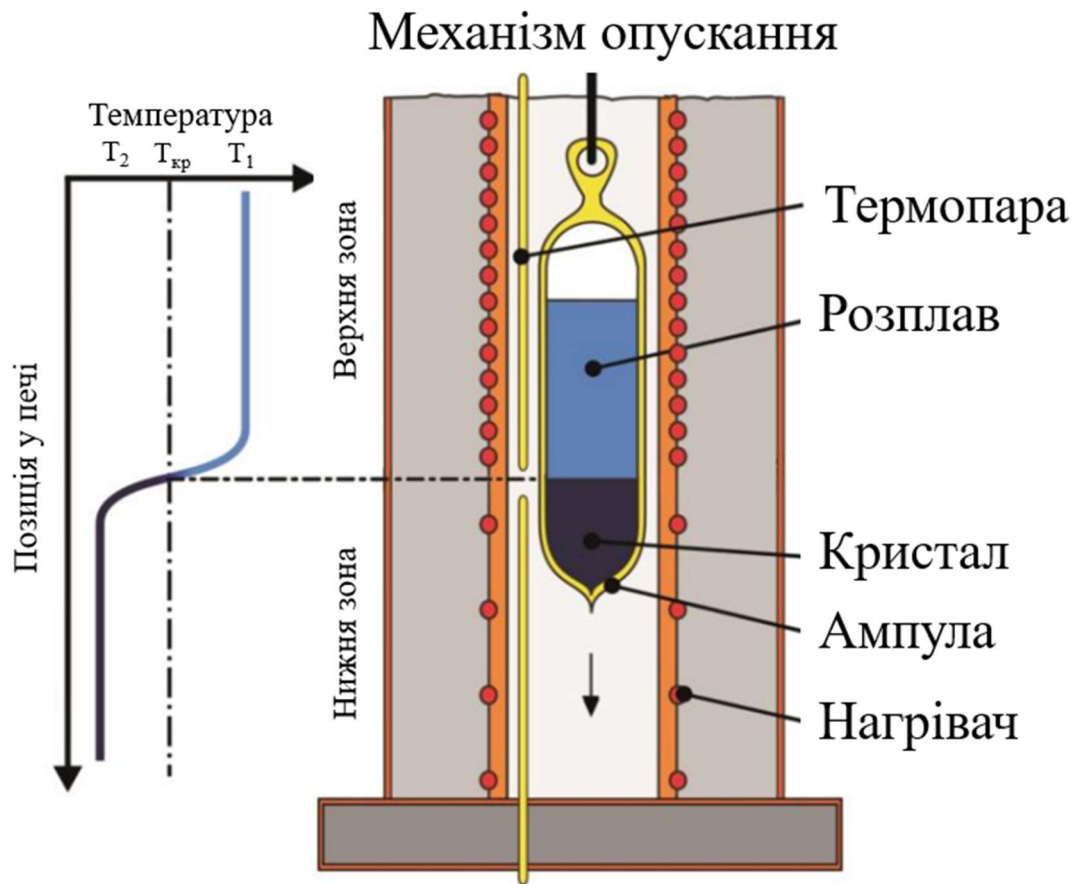


Рисунок 1.6 – Схема установки для вирощування кристалів CdTe:Mn та CMT вертикальним методом Бріджмена зі схемою температурного профілю печі

[4].

1.3 Попередні дослідження кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ методом ЕПР

Найбільш дослідженими розбавленими магнітними напівпровідниками (DMS), основу яких складають класичні напівпровідники, є наступні типу: A^2B^6 ($A = Cd, Zn, B = S, Se, Te$), A^3B^6 ($A = Ga, In, Al, B = As, P, N$). У DMS частка катіонів замінена магнітними іонами (Mn, Fe, Co). Унаслідок сильної обмінної взаємодії між делокалізованими s і p-електронами (утворюючи зони провідності та валентні зони) та d локалізованих електронів магнітної домішки виникають магнітні властивості такої системи. Для всіх DMS обмін s-d є позитивним (ферромагнітний) і його значення є наближеним до $N_\alpha \approx 0,2$ eB. Майже у всіх DMS, що містять іони Mn, обмінна взаємодія між p-електронами валентної зони (утворених p-електронами аніонів) і d-електронів – антиферромагнітна ($N_\beta \approx 1,6-1,9$ eB). У даному випадку обмін p-d є непрямим. Результируючий магнетизм через велике значення цієї взаємодії має антиферромагнітне впорядкування в матеріалах, що містять Mn, Fe, а також Co [10].

Залежність спектрів ЕПР у $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xSe$ та $Cd_{1-x}Mn_xS$ від концентрації x та температури досліджувалась у багатьох роботах [11-14]. Загальними ознаками спектрів є:

1) Для незначних концентрацій Mn ($x < 0,001$) взаємодією між спінами Mn^{2+} можна знехтувати. Також у даному випадку видно тонку структуру спектру. Іони Mn^{2+} мають $3d^5$ конфігурацію. Основний стан ${}^6S_{5/2}$ не є чистим S станом, тому кристалічне поле розбиває цей рівень на три дублети. За допомогою зовнішнього магнітного поля це виродження повністю усувається, тому спостерігається п'ять ліній тонкої структури. Далі, завдяки надтонкій взаємодії (ядерний магнітний момент Mn дорівнює $I = 5/2$), ці рівні розщеплюються на шість ліній. У випадку, коли $Cd_{1-x}Mn_xTe$ кристаліти в

структурі цинкової суміші, спектр ЕПР описується спіновим гамільтоніаном [15]:

$$\hat{H} = g\mu_B \mathbf{BS} + (a/6)(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) + AIS \quad (1.1)$$

де перший, другий та третій доданок представляють відповідно електрону зееманівську взаємодію, кристалічне поле та надтонку взаємодію. Гіромагнітний g-фактор майже дорівнює вільному електрону $1,99 < g < 2,02$ [10].

Рівні іонів Mn помітні також і за досить низьких температур ($k_B T$ менше, ніж між рівнями: 0,1 К за нульового магнітного поля) або за великих магнітних полях $B > 1000$ мТл. В цьому випадку система з рівномірно розташованими рівнями виконує закон Кюрі:

$$\chi = [Ng^2\mu_B^2 S(S+1)] / 3k_B T \quad (1.2)$$

де N – кількість іонів в одиниці об'єму, S – загальний спін.

2) Для концентрації Mn вище $x \approx 0,005$ швидко з'являються кластери різного розміру атомів Mn ([15], [16]). Тоді сприйнятливість χ виражається як

$$\chi = \sum N_i \chi_i \quad (1.3)$$

де N_i – кількість кластерів (на одиницю об'єму) різного розміру (найближчий, наступний найближчий сусід і так далі), χ_i – сприйнятливість кластера i -ого типу [18]

$$\chi_i = \frac{g^2 \mu_B^2 \sum_S S(S+1)(2S+1) e^{-\frac{E_S}{k_B T}}}{3k_B T \sum_S (2S+1) e^{-\frac{E_S}{k_B T}}} \quad (1.4)$$

За теорією кластеризації Mn, яка пояснює критичну концентрацію $x = x_c$, розмір кластера можна порівняти з розміром зразка. Для $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ $x_c = 0,2$, що добре узгоджується зі значенням $x_c = 0,195$, яке було отримано з теорії перколяції для взаємодії найближчого сусіда в ГЦК-структурі [10].

3) Для $x > 0,005$ спектр ЕПР є одиночною лінією, яку можна апроксимувати функцією Лоренця [10].

У діапазоні концентрацій $0,005 < x < 0,03$ ширина лінії ЕПР значно зменшується зі збільшенням концентрації, досягаючи мінімуму за $x = 0,03$ [10].

4) Для $x > 0,03$ збільшення концентрації призводить до значного монотонного розширення лінії ЕПР [11] за кімнатної температури, тоді як g-фактор майже не змінюється [19] і не залежить від мікрохвильової частоти [10, 19].

Щоб отримати інформацію про парамагнітні центри Гедом зі співавторами [20] проводив дослідження ЕПР у кристалах СМТ ($x = 0,05; 0,1; 0,15$ та $0,2$). Отримані в результаті дослідження спектри (Рисунок 1.7) демонструють наявність лише однієї резонансної лінії завдяки іонам Mn^{2+} . Це можна пояснити поодиноким впровадженням атомів Mn у ґратку, коли один атом Mn заміщує один атом Cd. Це пояснюють випадковим розподілом іонів Mn^{2+} , що спричиняє неоднорідність у внутрішньому електричному полі [4].

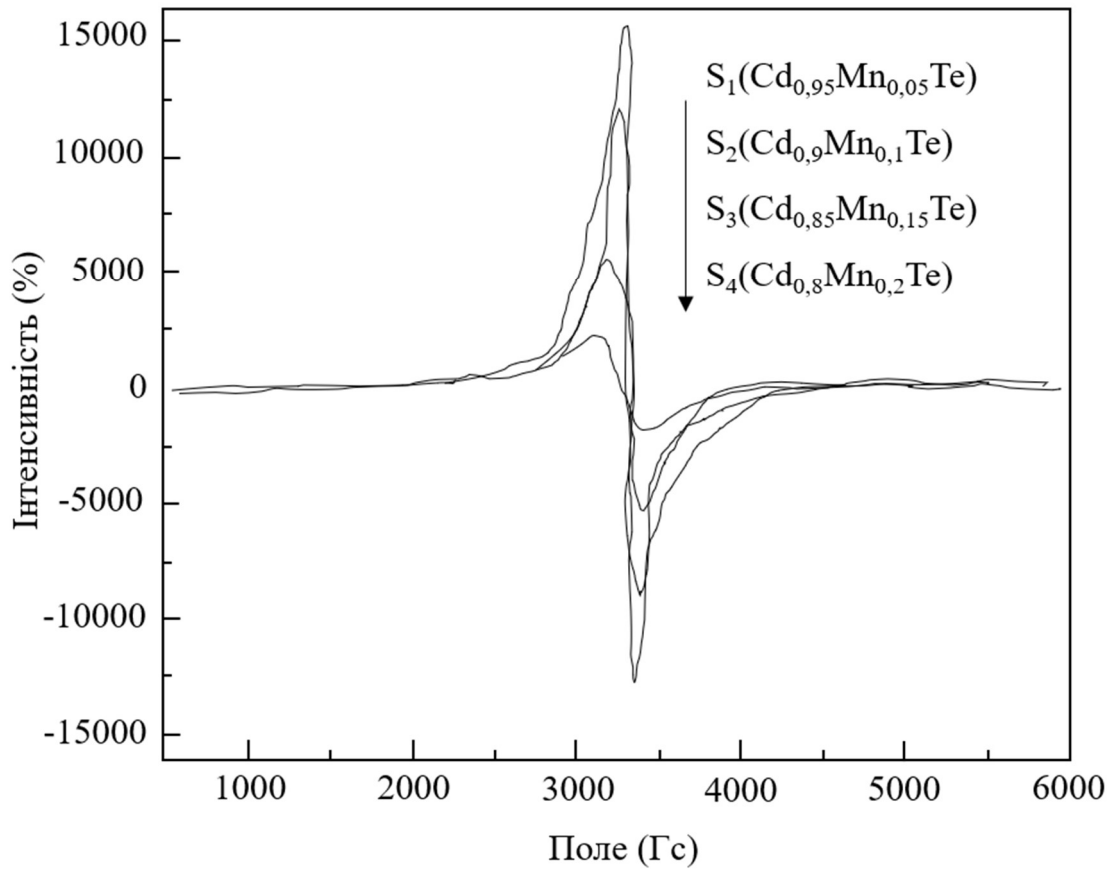


Рисунок 1.7 – ЕПР спектри зразків СМТ за кімнатної температури [4].

Висновки до 1-го розділу

1. Під час аналізу літературних джерел було зазначено, що кристали CdMnTe з $x = 0,05-0,1$ більше всього підходять для детекторів гама-випромінювання.
2. Встановлено, що коефіцієнт сегрегації Cd_{1-x}Mn_xTe менше за одиницю, а ширину забороненої зони можна варіювати в широкому діапазоні, що дозволяє отримати однорідний матеріал. Тому Cd_{1-x}Mn_xTe наразі є перспективним матеріалом.
3. Було виявлено, що CdTe:Mn може бути з n- або p-типом провідності, а питомий опір змінюється в широкому діапазоні, що виокремлює домішку марганцю поміж інших. Це дозволяє отримати матеріал з варіацією електричних властивостей.
4. Зроблено висновок про необхідність більш детального дослідження поведінки Mn та його впливу на структуру CdTe. Також немає чіткої процедури, яка дозволяє отримувати CdTe:Mn з низьким або високим рівнем питомого опору, або n-, p- типом провідності. Отримання кристалів твердого розчину Cd(Mn)Te із бажаним набором характеристик потребує розуміння основних властивостей Mn.

РОЗДІЛ 2 МЕТОД ЕЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

2.1 Ефект Зеємана. Основне рівняння ЕПР

Явище ЕПР спостерігається в тому випадку, коли в зразку є парамагнетизм, тобто, коли мають місце некомпенсовані магнітні моменти електронів. ЕПР дає найбільш прямі та точні відомості про основний стан парамагнітних іонів, хімічних зв'язків та валентних з'єднаннях у твердих тілах, дає змогу отримати інформацію про динамічну взаємодію між спінами та ґраткою і вплив кристалічного оточення на їхні енергетичні рівні [62].

У 1896 році Пітер Зеєман спостерігав розщеплення спектра ліній поглинання атомів натрію у магнітному полі. Згодом цей експериментальний факт отримав назву ефект Зеємана. Цей ефект зумовлений тим, що у магнітному полі квантова частинка, що має спіновий магнітний момент, набуває додаткової енергії, яка пропорційна її магнітному моменту. Отримана енергія призводить до зняття виродження атомних станів за магнітним квантовим числом m_j і розщеплення атомних ліній [21].

Якщо помістити речовину, яка випромінює або поглинає світло, у зовнішнє магнітне поле, то виникають оптичні явища: змінюються спектри випромінювання та поглинання речовини, поляризаційні характеристики світла, швидкість його розповсюдження. В спектрах випромінювання та поглинання з'являється розщеплення спектральних ліній на декілька компонент, яке отримало назву ефект Зеємана. Залежно від числа розщеплених ліній розрізняють простий (нормальний) ефект Зеємана та складний (аномальний) ефект Зеємана. Картина розщеплення спектральних ліній під час спостереження вздовж напрямків зовнішнього магнітного поля називається

поздовжнім ефектом Зеємана, а для напрямку, перпендикулярного полю, — поперечним ефектом Зеємана [22].

Простий ефект Зеємана спостерігається в тому випадку, коли вихідні лінії не мають тонкої структури. Момент атома буде орієнтуватися в зовнішньому слабкому полі як ціле, якщо енергія його взаємодії із цим полем менша енергії взаємодії ядерного моменту з електронною оболонкою [21].

У ліній, які мають тонку структуру, число компонент буває більш ніж три. Таке розщеплення спектральних ліній називається складним (або аномальним) ефектом Зеємана. Пояснюється він залежністю величини розщеплення рівнів від множника Ланде g , тобто, у кінцевому результаті існуванням спіна електрона й подвоєним магнетизмом спіна [21].

Повний механічний момент частинки можна записати у вигляді

$$J = L + S, \quad (2.1)$$

що формується зі спінового та орбітального моментів. Величина повного магнітного дипольного моменту буде відрізнятися від спінового та орбітального. Тому відповідно до формули Ланде вводимо g -фактор вільного атома чи іона, який оцінює вклад орбітальної та спінової складової в повний магнітний момент. g -фактор пов'язує гіромагнітне відношення частинки з класичним значенням гіромагнітного відношення.

Для неспареного електрона в молекулярному радикалі вклад орбітального моменту незначний, оскільки орбіталі фіксовані в системі молекулярних зв'язків сильними електричними взаємодіями і виродження по енергії між ними відсутнє [23].

Для визначеності будемо розглядати частинки тільки зі спіновим магнітним моментом ($J = S, L = 0$). За наявності зовнішнього магнітного поля B_0 з'являється виділений напрямок, так що енергія E магнітного диполя

в магнітному полі виражається через скалярний добуток магнітного диполя на проєкцію магнітного моменту на цю вісь:

$$E = -(\mu, B_0) = g\beta B_0 m_J. \quad (2.2)$$

Відповідно до квантово-механічних правил відбору можливі переходи, за яких значення магнітного квантового числа змінюється на величину

$\Delta m_J = \pm \frac{1}{2}$, тоді мають місце енергетичні переходи електронів:

$$E = h\nu = g\beta B_0. \quad (2.3)$$

Це рівняння описує умову парамагнітного резонансу і є основним рівнянням ЕПР [23].

На Рисунках 2.1 та 2.2 зображені приклади розщеплення енергетичних рівнів.

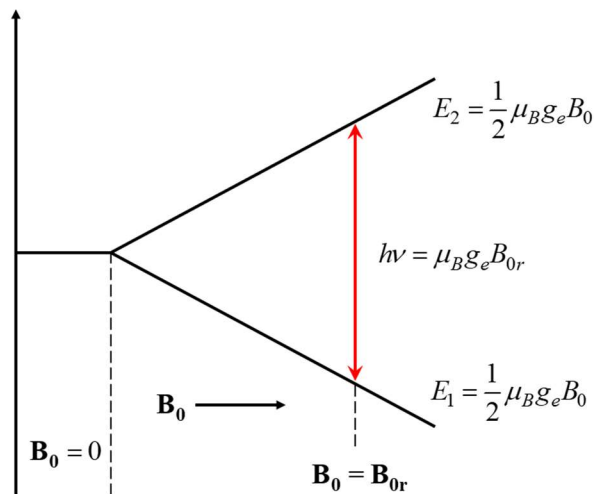


Рисунок 2.1 – Розщеплення енергетичних рівнів електрона зі спіном $S = 1/2$ в зовнішньому магнітному полі B [27].

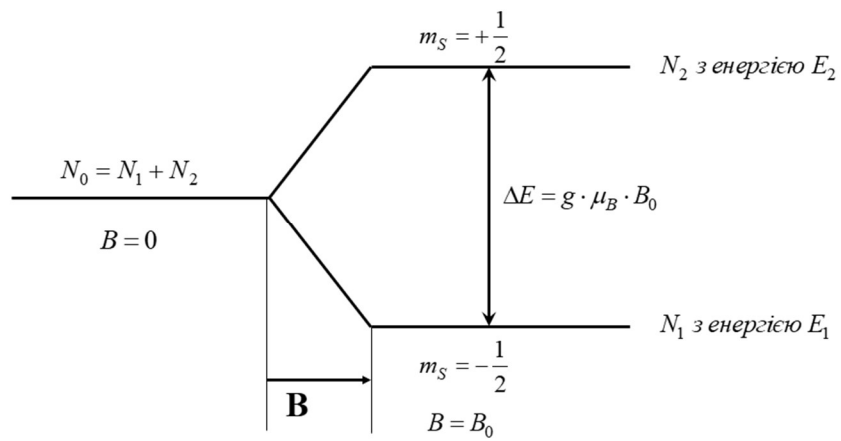


Рисунок 2.2 – Розщеплення енергетичного рівня E_0 у зовнішньому магнітному полі з магнітною індукцією B_0 та заселеністю рівнів N_1, N_2 [63].

2.2 Часи спін-спінової та спін-граткової релаксації

Ширина лінії поглинання $\delta\omega$ і ширина рівня енергії δE пов'язані з часом життя частинки на визначеному рівні енергії τ співвідношенням невизначеностей:

$$\Delta\omega \cdot \tau \sim 1 \text{ або } \delta E \cdot \tau \sim \hbar. \quad (2.4)$$

Час життя τ визначається релаксаційними процесами, що відбуваються при взаємодії спінів один з одним та з іншими ступенями свободи системи (з так званою граткою, незалежно від наявності реальної кристалічної гратки).

Існують два типи релаксаційних процесів. По-перше, це поздовжня релаксація, тобто релаксація поздовжньої намагніченості зразка до її рівноважного значення вздовж зовнішнього постійного магнітного поля: $M_z \rightarrow M_0$. Енергія спінової системи $E = -(\mathbf{M}, \mathbf{V}_0) = -M_z V_{0z}$ при цьому змінюється: передається в гратку (оточення) або навпаки. Тому таку релаксацію називають також спін-гратковою. Швидкість релаксації характеризують часом поздовжньої релаксації T_1 , за яке поздовжня компонента намагніченості спінової системи змінюється в e раз.

Другий тип релаксаційних процесів – поперечна релаксація, що призводить до обнуління поперечних компонентів вектора намагніченості зразка $M_x, M_y \rightarrow 0$. На відміну від поздовжньої релаксації, під час поперечної релаксації енергія спінової системи не змінюється, оскільки енергія системи спінів залежить від величини поперечні компоненти вектора намагніченості. В процесі поперечної релаксації відбувається розфазування магнітної прецесії моментів, що у різних частинах образу. Таке розфазування магнітних моментів обумовлена як відмінністю частот прецесії векторів намагніченості в неоднорідному магнітному полі, так і спін-спіновою релаксацією, при якій

взаємодія двох частинок призводить до зміни спінових станів кожної з них (наприклад, обмін спінами). Характерний час, необхідний даного типу релаксації вектора намагніченості називають часом поперечної релаксації T_2 . Оскільки взаємодія спінів із граткою також призводить до розфазування прецесії магнітних моментів, воно також робить внесок у процес поперечної релаксації, нарівні зі спін-спіновою. Таким чином, час T_2 менше або дорівнює T_1 .

Час релаксації та пов'язана з ним ширина лінії поглинання може змінюватись при зміні параметрів досліджуваної системи. Так, зниження температури призводить до зменшення інтенсивності взаємного руху магнітних частинок. Отже, рівень флуктуацій локального магнітного поля (на відповідних частотах) також зменшується, як і призводить до зменшення ймовірності спонтанного «перевороту спіну», тобто к збільшенню часу поздовжньої релаксації T_1 . У парамагнітних іонах T_1 визначає основний канал релаксації, що зумовлює появу дуже широких ліній. Використання гелієвих температур в такому випадку дозволяє спостерігати спектри ЕПР за допомогою збільшення T_1 . В органічних радикалах T_1 сягає близько секунд. Тому головний внесок у ширину лінії вносять вже релаксаційні процеси, пов'язані зі спін-спіновою взаємодією та визначені часом T_2 . Поширення ліній за рахунок спінової взаємодії може бути зменшено шляхом зменшення концентрації парамагнітних частинок [28].

В парамагнетику йдуть два різноспрямованих процеси: НВЧ-поле вирівнює заселеність магнітних рівнів, а внутрішня взаємодія прагне відновити больцманівський розподіл, переводячи поглинену енергію РЧ поля в тепло. Як результат встановлюється динамічна рівновага заселеності енергетичних рівнів, НВЧ-енергія буде рівномірно поглинатися зразком. За підвищення потужності НВЧ-випромінювання до граничного значення заселення енергетичних рівнів в стаціонарному стані вирівнюються, після чого збільшення поглиненої енергії з підвищенням потужності НВЧ поля припиняється (наступає насичення).

За теплової рівноваги заселеність нижнього спінового стану електрона вище і переважає поглинання енергії радіочастотного поля з переходом електронів до стану з більшою енергією. Заселеність рівнів може змінюватися в процесі експерименту, але вирівнювання заселеності та зникнення сигналу поглинання не відбувається через існування механізмів безвипромінювального переходу електронів на нижній рівень, які називаються релаксаційними процесами. Енергія, отримана від радіовипромінювання, може передаватися спіновій системі оточення, наприклад у вигляді тепла (спін-граткова релаксація).

Час життя Δt верхнього стану зменшується також через індуковане випромінювання і, як випливає з принципу невизначеності, зростає невизначеність енергії стану та відбувається розширення лінії.

Механізм спін-спінової релаксації (який характеризується часом T_2) визначається неупорядкованим розподілом полів ядерних та електронних спінів довкола неспареного електрона, яке розмиває його рівні енергії та призводить також до розширення лінії. Таким чином, ширина лінії визначається часом життя збудженого стану: енергія рівня не фіксована точно, невизначеність в енергії ΔE пов'язана з невизначеністю в часі життя Δt електрона на відповідному енергетичному рівні співвідношенням невизначеностей $\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$, при цьому Δt визначається значеннями T_1 та T_2 . Таким чином, значення ΔE буде тим більше, чим менше часу Δt знаходиться електрон у збудженому стані, що призводить до розширення спектру; з іншого боку, дуже великий час життя викликає звуження ліній спектру, але потребується порівняно невелика потужність НВЧ-випромінювання для досягнення ефекту насичення.

Термін «спін-граткова релаксація» виник тому, що в твердих тілах надлишкова енергія спінової системи передається ступеням свободи, пов'язаним з коливаннями кристалічних ґрат. У рідинах енергія передається ступеням свободи, пов'язаним з обертаннями і трансляціями всередині однієї молекули рідини [23].

2.3 Форма, ширина лінії ЕПР

До основних параметрів спектрів ЕПР відносять: форму, ширину та інтенсивність резонансної лінії, g-фактор та константи тонкої та надтонкої структури.

Лінія ЕПР відображає ймовірність процесу резонансного поглинання електромагнітного випромінювання парамагнітними центрами і визначається процесами, в яких беруть участь спіни.

Форма лінії ЕПР поділяється на три основних види: Лоренцева, Гаусова, Фойгта; і відображає закон розподілу ймовірностей резонансних переходів. Для зразків, у яких основним релаксаційним процесом є спін-гратковий, лінія ЕПР має Гаусову форму. Наявність додатково обмінних спін-спінових взаємодій приводить до Лоренцевої форми лінії [23].

Згідно з основним рівнянням резонансу поглинання відбувається тільки за умови рівності енергії падаючого кванта різниці енергії між рівнями неспарених електронів, але спектр ЕПР є безперервним в деякому околі точки резонансу. Функція, що описує сигнал ЕПР називається функцією форми лінії. У розведених розчинах коли можна знехтувати взаємодією між парамагнітними частинками, крива поглинання описується функцією Лоренца:

$$F_L(B) = F_{L_0} \left(1 + \frac{(B - B_0)^2}{\Delta B_{1/2}^2} \right)^{-1}, \quad (2.5)$$

де F_{L_0} — функція кривої поглинання в точці резонансу, B_0 — значення поля в точці резонансу, $\Delta B_{1/2}$ — ширина сигналу на половині висоти.

Аналогічні позначення використовуються для кривої поглинання, що описується функцією Гауса:

$$F_G(B) = F_{G_0} e^{-\frac{(-B_0)^2}{\Delta B_{1/2}^2}} \quad (2.6)$$

На Рисунку 2.3 наведено вигляд ліній поглинання та першу похідну спектрів ЕПР із Гаусовою та Лоренцевою формою.

В загальному випадку форма лінії описується змішаним законом – формою лінії Фойгта (Рисунок 2.4) [23]. На Рисунку 2.4 зображено порівняння різних форм ліній.

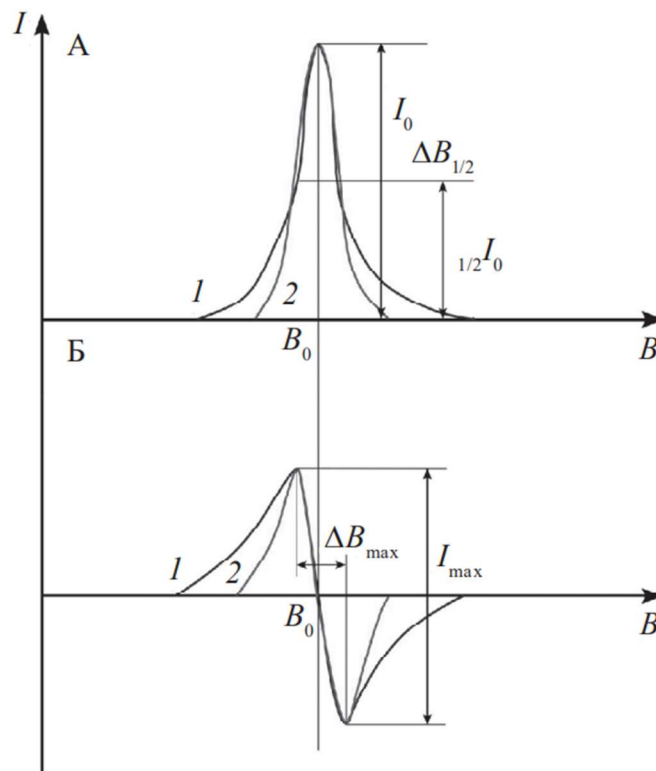


Рисунок 2.3 – Лінія ЕПР поглинання (А) і її перша похідна (Б):

1 – Гаусова форма; 2 — Лоренцева форма.

ΔB_{\max} — ширина лінії, I_{\max} — амплітуда лінії, I_0 — інтенсивність.

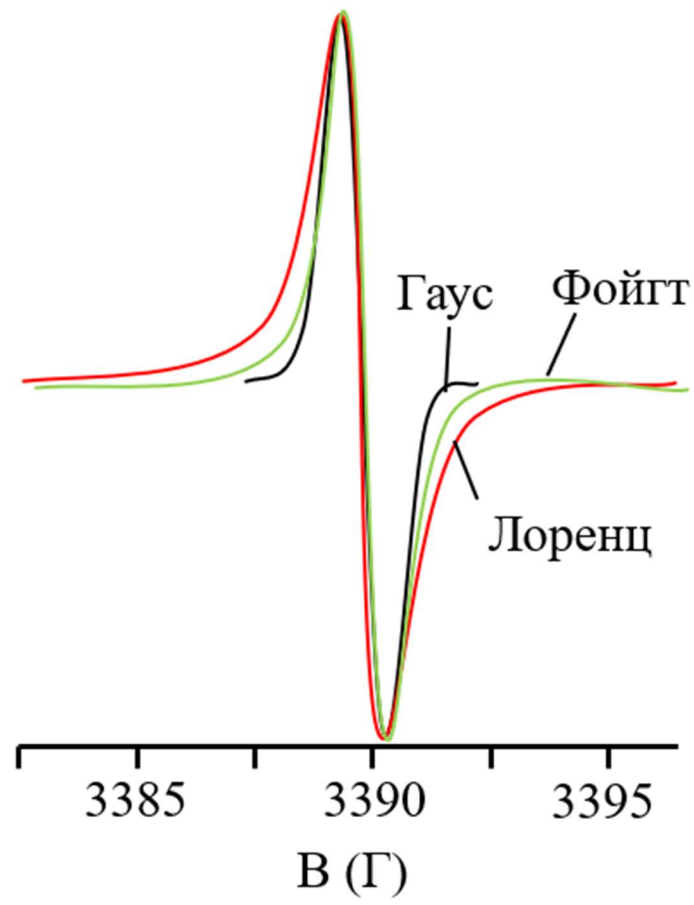


Рисунок 2.4 – Перша похідна ліній ЕПР поглинання різної форми.

2.4 Спіновий Гамільтоніан для іонів Mn^{2+}

В квантово-механічному наближенні напишемо повну енергію іону з урахуванням взаємодії з кристалічним оточенням. Візьмемо за основу наближення Борна-Оппенгеймера, внаслідок якого можна розглядати лише рух електрона та знехтувати рухом атомів. Розглянемо квантово-механічний опис лише валентних електронів, припустивши, що вони розташовані у середньому полі, яке створюється ядром іона та заповненою внутрішньою оболонкою. Взаємодію парамагнітного іона з кристалічною решіткою можна розрахувати, якщо ввести потенціал кристалічного поля [24].

Повний Гамільтоніан парамагнітного іону з одним ядром та заповненою електронною оболонкою, який взаємодіє із зовнішнім магнітним полем, напишемо наступним чином [24, 25]:

$$\hat{H} = \sum_i \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U(r_i) + V_c(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{HFI} + \hat{H}_{NQI} + \hat{H}_{NZ} \quad (2.7)$$

Перший доданок у формулі (2.7) представляє собою кінетичну енергію валентних електронів. Другий і третій описують кулонівську взаємодію між валентними електронами та ядром іона, а взаємодія електрона із заповненою електронною оболонкою записується в наближенні середнього поля. Четвертий доданок описує потенціал кристалічного поля, який представляє собою кулонівську взаємодію між валентними електронами та іонами кристалічної решітки. П'ятий доданок враховує кулонівське відштовхування між валентними електронами. Зазвичай цей доданок можна поділити на сферично-симетричну та не сферично-симетричну частини [24]:

$$\hat{H}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = \hat{H}_{e-e,SS} + \hat{H}_{e-e,NS} \quad (2.8)$$

Доданок \hat{H}_{SO} являє собою спін-орбітальну взаємодію окремих валентних електронів [24]:

$$\hat{H}_{SO} = \sum \varepsilon(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i \quad (2.9)$$

де \hat{H}_{SS} описує спін-спінову взаємодію між магнітними моментами валентних електронів. \hat{H}_{EZ} – електрона зєєманівська взаємодія, \hat{H}_{HFI} – надтонка взаємодія, \hat{H}_{NQI} – ядерна квадрупольна взаємодія, \hat{H}_{NZ} – ядерна зєєманівська взаємодія.

Визначимо електронну структуру парамагнітного дефекту. Для цього проаналізуємо найбільш значущі внески до Гамільтоніана (2.7). Перші три доданки у формулі (2.7) представляють собою наближення середнього поля. У межах цього наближення, багатоелектронну взаємодію можна розділити на суму одноелектронних взаємодій і власні стани Гамільтоніана стануть антисиметризованими добутками одноелектронних хвильових функцій, що мають назву Слетерівські детермінанти, які надалі можуть бути поєднані з використанням теореми Вігнера-Еккарта в декілька вироджених станів. Якщо врахувати п'ятий доданок, симетрія Гамільтоніана зменшиться і він стане інваріантом лише у відношенні обертання повного кутового та спінового моментів валентних електронів. В цьому випадку більшість Слетерівських вироджень знімається і енергетичні рівні розщеплюються на множину конфігурацій, що відповідають L і S , повним орбітальним і спіновим спіновим кутовим моментам. Можливі значення L і S обмежені правилами взаємодії кутових моментів та принципом Паулі. В такому випадку типове

розщеплення рівнів енергії між основним та першим збудженим рівнем порядку 10^{15} Гц.

\hat{H}_{SO} ще більше зменшує симетрію та поєднує L і S в повний момент $J = L + S$. Енергетичне розщеплення між спін-орбітальними рівнями має порядок 10^{13} Гц.

Спін-спінова взаємодія \hat{H}_{SS} приблизно на два порядки менша, ніж спін-орбітальна взаємодія і не призводить до подальшого розщеплення тонкої структури рівнів [24].

Члени Гамільтоніана $\hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{HFI} + \hat{H}_{NQI} + \hat{H}_{NZ}$, які залишилися у формулі (2.7) набагато менші за величиною, ніж ті, що розглядалися вище і призводять до подальшого розщеплення основного стану [24, 26].

Розв'язок рівняння Шрьодінгера для дефекту в кристалічній ґратці надто складний для аналізу спектрів ЕПР. Сигнал ЕПР спостерігається, коли осцилююче магнітне поле спричиняє переходи між двома розділеними атомними чи молекулярними рівнями. Навіть у випадку ЕПР експериментів на дуже великих частотах, енергетичне розщеплення між вимірюваними станами не перевищує 500 ГГц. Таким чином, ЕПР обмежується вивченням станів, які отримуються із розщеплення виродженого основного стану. В цьому наближенні, для аналізу спектрів ЕПР зручно використовувати спрощений гамільтоніан системи, який називається спіновим гамільтоніаном. Спіновий гамільтоніан містить тільки спінові взаємодії (електронні та ядерні), а також набір коефіцієнтів, які називаються параметрами спінового гамільтоніана. Дані параметри містять важливу інформацію о силі та напрямку вибраних взаємодій, які беруть участь в розщепленні основного енергетичного стану і, таким чином, містять хімічну та геометричну інформацію про структуру дефекту. В загальному випадку, спіновий гамільтоніан містить декілька вкладів і виглядає наступним чином [26]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{ZFS} + \hat{H}_{HFI} \quad (2.10)$$

де \hat{H}_{EZ} — електрона зєєманівська взаємодія, \hat{H}_{ZFS} — розщеплення в нульовому полі, \hat{H}_{HFI} — надтонка взаємодія [27].

Електронна Зєєманівська взаємодія (EZ) визначає зв'язок магнітного дипольного моменту електронного спіну із зовнішнім магнітним полем. Ця взаємодія є ізотропною для спіну вільного електрону та характеризується константою Зєєманівського розщеплення g_e [25].

У квантовій механіці вектор намагніченості μ квантується і для вільного атому (іону):

$$\mu = -\mu_B (\hat{L} + g\hat{S}), \quad (2.11)$$

де L – орбітальний момент, S – повний спін атому (іону).

Енергія магнітного диполя в магнітному полі B_0 описується Гамільтоніаном:

$$\hat{H} = \mu_B \cdot B_0 \cdot (\hat{L} + g\hat{S}) \quad (2.12)$$

Вираз (2.8) називається Гамільтоніаном електронної Зєєманівської взаємодії. В наближенні першого порядку теорії збурень і приймаючи до уваги теорему Вінгер-Еккарта, гарним квантовим числом є повний кутовий момент \hat{J} (сума орбітального моменту \hat{L} та спінового моменту \hat{S}) іона, який може бути представлений у вигляді: $\hat{L} + g\hat{S} = g_J\hat{J}$, і, якщо покласти, що вісь z співпадає з напрямом магнітного поля ($z \parallel B_0$), то Гамільтоніан електронної зєєманівської взаємодії можна записати у вигляді:

$$\hat{H}_{EZ} = \mu_B g_J (B_0 \cdot \hat{J}) = \mu_B g_J B_0 \hat{J}_z \quad (2.13)$$

де g_J — фактор Ланде, або фактор спектроскопічного розщеплення:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (2.14)$$

Рівень J розщеплюється магнітним полем на $2J+1$ еквідистантних підрівня із відповідними значеннями J_z .

В загальному випадку спіновий Гамільтоніан для Mn^{2+} ($I = 5/2$, $S = 5/2$) можна записати в наступному вигляді:

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} g \mathbf{S} + \mathbf{S} A \mathbf{I} + \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k B_k^q \hat{O}_k^q(\mathbf{S}), \quad (2.15)$$

де перший доданок — електронна Зеєманівська взаємодія, другий доданок описує надтонку взаємодію, а третій доданок описує вплив кристалічного поля на спіновий стан. \hat{O}_k^q — спінові оператори Стівенса [24].

Схему енергетичних рівнів для парамагнітного іону Mn^{2+} ($I = 5/2$, $S = 5/2$) зображено на Рисунку 2.5.

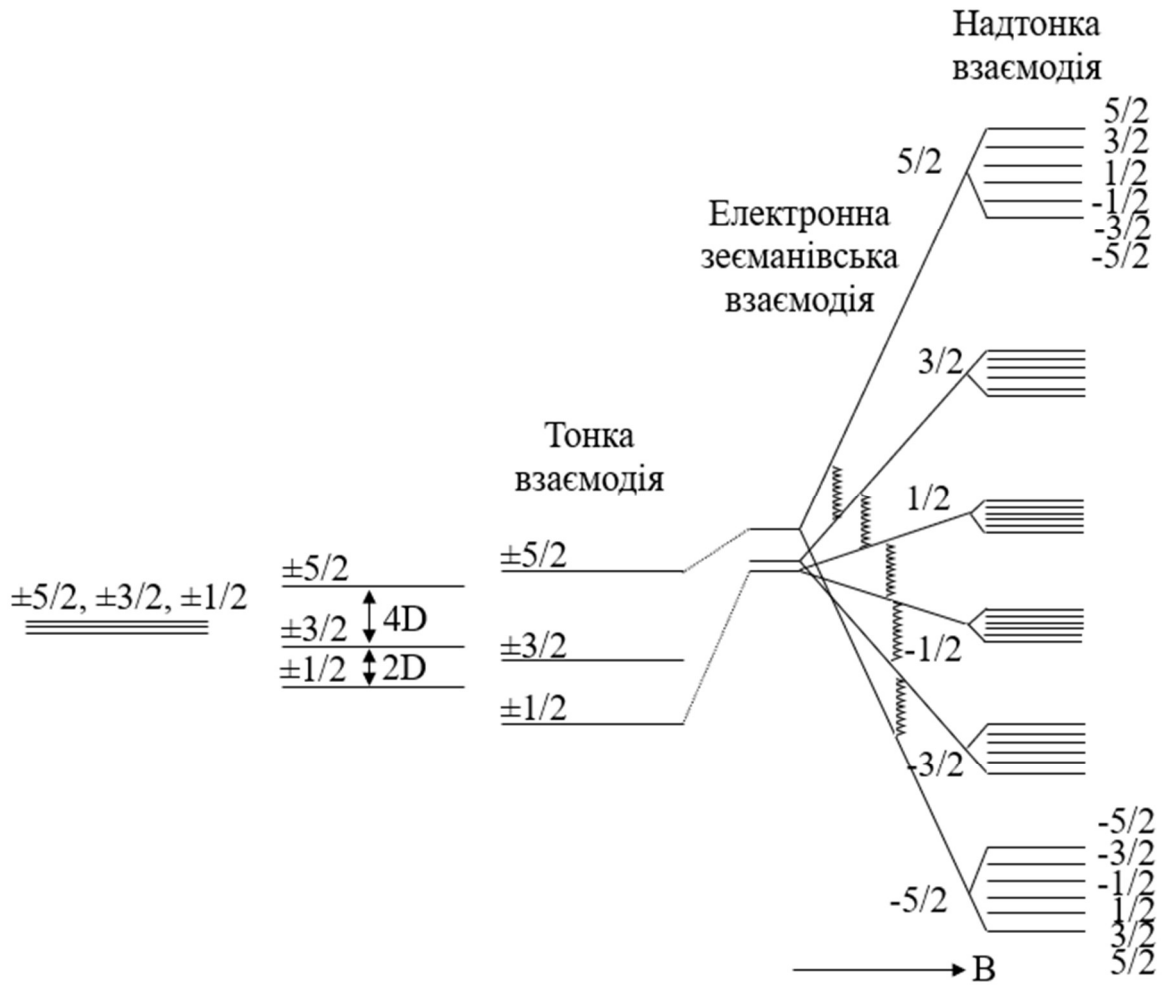


Рисунок 2.5 – Схема енергетичних рівнів для парамагнітного іону Mn^{2+} ($I = 5/2, S = 5/2$) [24, 61].

Висновки до 2-го розділу

1. Розглянуто теоретичні аспекти метода ЕПР, в тому числі ефект Зеємана.
2. Розглянуто спіновий Гамільтоніан для іонів Mn^{2+} та доданки, що до нього входять, зокрема доданки електронної Зеєманівської, спін-спінової, надтонкої, ядерної квадрупольної та ядерної зеєманівської взаємодій.
3. Виявлено, що до основних параметрів спектрів ЕПР відносять форму та ширину лінії ЕПР. Форма лінії ЕПР поділяється на три основних види: Лоренцева, Гаусова, Фойгта.
4. Було зазначено, що існують два типи релаксаційних процесів: спін-спінова та спін-граткова релаксації.

РОЗДІЛ 3 ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ

3.1 Техніка вимірювання методами стаціонарного та імпульсного ЕПР

При вимірюванні спектрів ЕПР базовим є CW-режим або режим повільного диференціального проходження через резонансні умови. У цьому режимі реалізуються всі класичні спектроскопічні методики. Він призначений для отримання інформації про фізичну природу парамагнітного центру, місце його локалізації в матриці речовини та його найближче атомно-молекулярне оточення. Дослідження ПЦ в CW-режимі дозволяють отримати, в першу чергу, вичерпну інформацію про можливі енергетичні стани об'єкта, що вивчається. Інформацію про динамічні характеристики спінових систем можна отримати, спостерігаючи ЕПР, наприклад, при різних температурах зразка або при впливі на нього фотонами.

Для вивчення динамічних характеристик центрів доцільно застосовувати імпульсні методи. В цьому випадку застосовують FT-режим (режим Фур'є трансформації) роботи спектрометра ЕПР. У таких експериментах зразок у певному енергетичному стані піддається сильному імпульсному впливу електромагнітного випромінювання. Спінова система виводиться з рівноваги, і реєструється реакція системи на цей вплив. Обираючи різні послідовності імпульсів і варіюючи їх параметри (тривалість імпульсу, відстань між імпульсами, амплітуду тощо) можна значно розширити уявлення про динамічні характеристики ПЦ (часи релаксації T_1 і T_2 , дифузії тощо).

Імпульсна методика ЕПР – це техніка електронного парамагнітного резонансу, яка передбачає вирівнювання вектора сумарної намагніченості електронних спінів у постійному магнітному полі. Це вирівнювання порушується застосуванням короткого коливального поля, зазвичай

мікрохвильового імпульсу. Потім можна виміряти випромінюваний мікрохвильовий сигнал, який створюється намагніченістю зразка. Перетворення Фур'є мікрохвильового сигналу дає спектр ЕПР у частотній області. З великою різноманітністю імпульсних послідовностей можна отримати широкі знання про структурні та динамічні властивості парамагнітних сполук [35].

Спіни електронів у магнітному полі характеризуються двома квантово-механічними станами, один із магнітним моментом, паралельним, а інший — з магнітним моментом, антипаралельним магнітному полю. Моменти будуть випадковим чином розподілені між паралельними та антипаралельними, дещо більше в паралельному стані з нижчою енергією, оскільки електронна система підпорядковується статистиці Больцмана, коли вона перебуває в тепловій рівновазі. Тоді співвідношення заселеності двох станів дорівнює:

$$\frac{n_{\uparrow\downarrow}}{n_{\uparrow\uparrow}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3.1)$$

де n – заселеність двох станів, E – різниця енергій між двома станами, k – стала Больцмана, T – температура.

Намагніченість насправді є векторною сумою всіх магнітних моментів у зразку. Оскільки моменти можуть бути тільки паралельними або антипаралельними, то намагніченість пропорційна різниці, $n_{\uparrow\uparrow} - n_{\uparrow\downarrow}$ і буде вирівнюватись вздовж осі z .

Коли прикладається імпульс $\pi/2$ до зразка, теплова рівновага порушується. Коли B_1 обертає намагніченість у площині x - y , намагніченість уздовж осі z дорівнює нулю, тобто різниця заселеності станів дорівнює нулю (Рисунок 3.1). Якщо використати рівняння 3.1 для оцінки температури обертів, то $T = \infty$. Спінова система не перебуває в тепловій рівновазі, і через свою

взаємодію з оточенням вона зрештою повернеться до теплової рівноваги. Цей процес називається спін-ґратковою релаксацією.

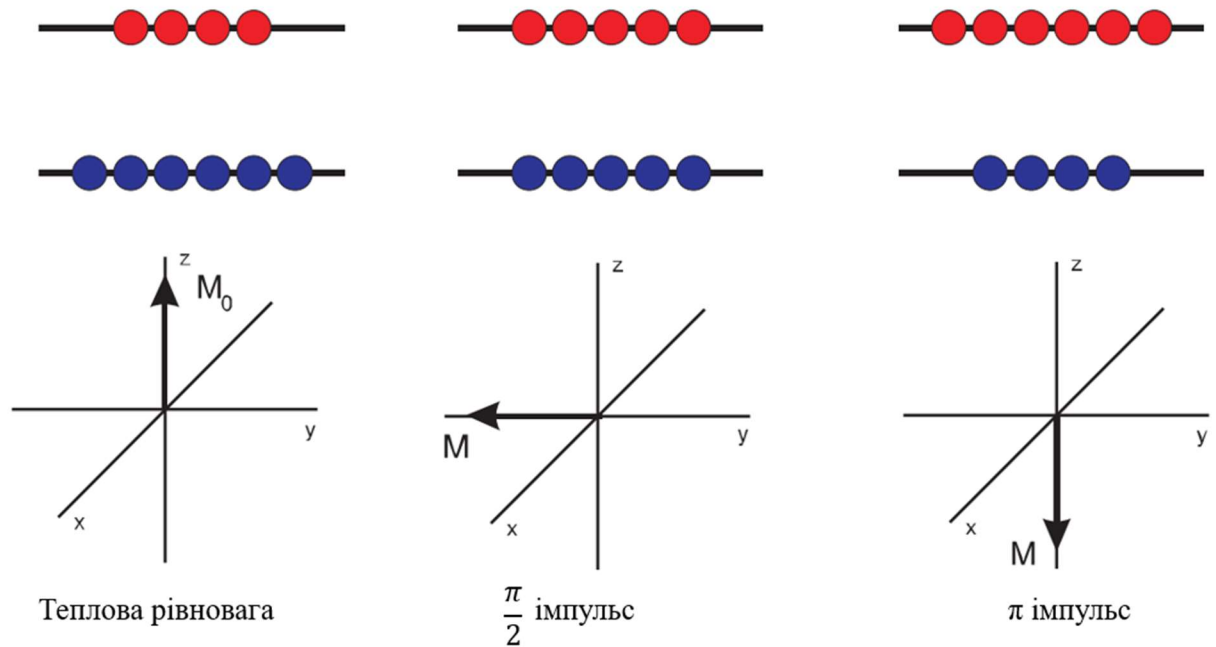


Рисунок 3.1 – Заселеність перед та після імпульсів $\pi/2$ та π [40].

Технічно кажучи, температура не визначається в нерівноважному стані, тому негативні та нескінченні “температури” не порушують жодних термодинамічних законів.

Прикладемо імпульс π . Це фактично обертає намагніченість антипаралельно до осі z , що відповідає більшій кількості магнітних моментів, вирівняних уздовж осі z . Тому π імпульс часто називають імпульсом інверсії. Якщо використати рівняння 3.1, то фактично обчислимо негативну температуру.

Константа швидкості, з якою M_z повертається до теплової рівноваги, дорівнює T_1 (час спін-ґраткової релаксації). Намагніченість демонструватиме таку поведінку після імпульсу $\pi/2$:

$$M_z(t) = M_0 \cdot \left[1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right] \quad (3.2)$$

або після імпульсу π :

$$M_z(t) = M_0 \cdot \left[1 - 2 \cdot e^{-\frac{t}{T_1}} \right]. \quad (3.3)$$

На Рисунку 3.2 зображено відновлення намагніченості після мікрохвильових імпульсів $\pi/2$ та π відповідно.

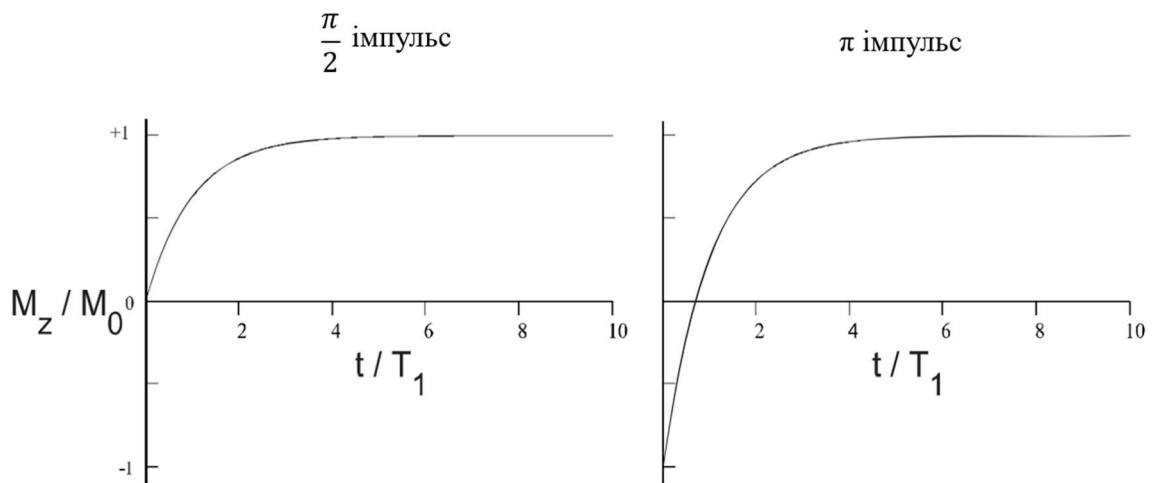


Рисунок 3.2 – Відновлення намагніченості після мікрохвильового імпульсу [40].

На Рисунку 3.3 зображено послідовність імпульсів, яку застосовують для вимірювання часу T_2 .

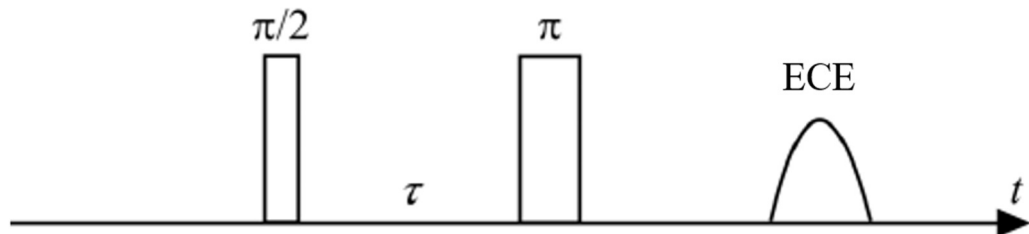


Рисунок 3.3 – Послідовність імпульсів, застосована для вимірювання часу T_2 .

На Рисунку 3.4 зображено послідовність імпульсів “інверсія-відновлення”, яку застосовують для вимірювання часу T_1 .

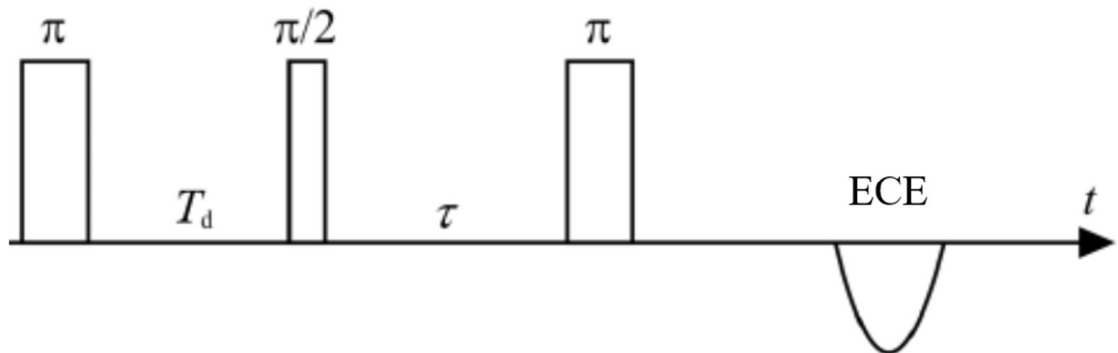


Рисунок 3.4 – Послідовність імпульсів “інверсія-відновлення”, застосована для вимірювання часу T_1 .

Час поперечної релаксації відповідає часу, необхідному для спадання намагніченості в площині x - y . Є два основних внески в цей процес, і вони пов’язані з різними механізмами розширення: однорідне та неоднорідне розширення.

У неоднорідно розширеному спектрі спектр розширений, оскільки спіни знаходяться під впливом різних магнітних полів. Ці різні поля можуть виникати через невирішену надтонку структуру, в якій є так багато ліній, що вони перекриваються, а спектр виглядає як один широкий сигнал (Рисунок 3.5).

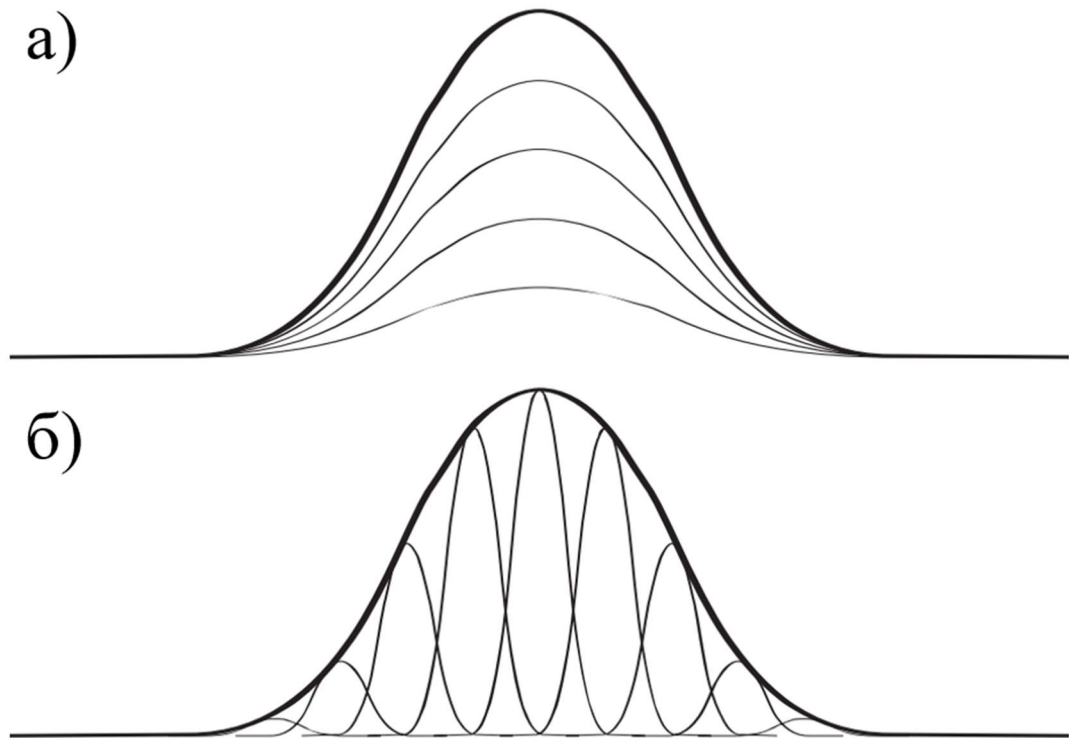


Рисунок 3.5 – (а) Однорідне розширення. Форма лінії визначається часом релаксації, тому у результаті спостерігається форма лінії Лоренца. Спектр ЕПР є сумою великої кількості ліній, кожна з яких має однакову ларморівську частоту та ширину лінії. б) Неоднорідне розширення. Форма лінії визначається нерозв'язаними зв'язками, оскільки спектр ЕПР є сумою великої кількості вузьких окремих однорідно розширених ліній, кожна з яких зміщена по частоті відносно одна одної. У цьому випадку спостерігається форма лінії Гауса [40].

Цей розподіл локальних полів дає велику кількість спінів-пакетів, що характеризуються розподілом $\Delta\omega$ у обертовій системі. Намагніченість окремого спін-пакета буде обертатися, якщо $\Delta\omega \neq 0$ і чим більше $\Delta\omega$, тим швидше він обертається. Якщо підсумувати всі компоненти окремих спінів-пакетів, можна побачити, що багато компонентів компенсують один одного і зменшують поперечну намагніченість (Рисунок 3.6). Форма цього поперечного спаду намагніченості загалом не є експоненційним спадом, а

натомість відображає форму спектра ЕПР. Характерна постійна часу для розпаду називається T_2^* .

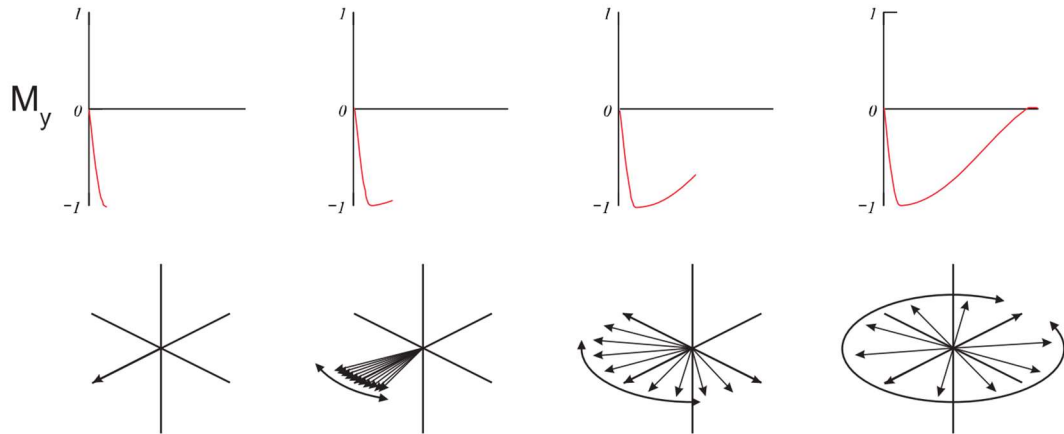


Рисунок 3.6 – Розгортання поперечної намагніченості та зменшення поперечної намагніченості [40].

На Рисунку 3.6 кожен із окремих спектрів (або спін-пакетів), які складають неоднорідно розширену лінію, є однорідно розширеними. У рівномірно розширеному спектрі всі спіни знаходяться під впливом однакового магнітного поля. Спіни взаємодіють один з одним, приводячи до взаємних і випадкових обертових тригерів. Молекулярний рух також може сприяти релаксації. Ці випадкові коливання сприяють швидшому розгортанню векторів намагніченості. Цей механізм розширення призводить до лоренцевих ліній. Згасання поперечної намагніченості за цим механізмом загалом є експоненційним [40]:

$$M_{-y}(t) = e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (3.4)$$

де T_2 – час спін-спінової релаксації.

Застосування імпульсних методик істотно розширює можливості методу ЕПР і доповнює інформацію, що отримується зі стаціонарних спектрів ЕПР.

На відміну від стаціонарних методів, у яких безперервний вплив мікрохвильового випромінювання розкриває картину розщеплення енергетичних рівнів парамагнітної системи, імпульсні техніки ЕПР дозволяють отримати інформацію про динамічну поведінку системи, виміряти часи релаксації, розшифрувати складні спектри взаємодіючих між собою парамагнітних центрів, виявити природу і визначити величини електрон-ядерних взаємодій, які, зважаючи на їх малі порівняно з шириною ліній ЕПР значень, не можна отримати в спектрах стаціонарного ЕПР [35].

Зокрема важливою перевагою імпульсних методик перед стаціонарним ЕПР є можливість поділу ліній, що перекриваються та належать різним парамагнітним центрам. Даний метод ґрунтується на різниці в часі релаксації T_1 , або T_2 . Змінюючи відстані між імпульсами послідовності, що детектує, можна придушити сигнал від повільно релаксуючих центрів, якщо різниця в часах релаксації досить велика. У поєднанні зі збільшеною спектральною роздільною здатністю, це робить імпульсний ЕПР потужним інструментом, що допомагає в інтерпретації спостережуваних спектрів [36].

3.2 Принцип роботи спектрометра ЕПР Bruker ELEXSYS E580

На Рисунку 3.7 можемо бачити основні складові, що входять до програмно-апаратного комплексу «ELEXSYS E580», який використовувався в данній роботі.

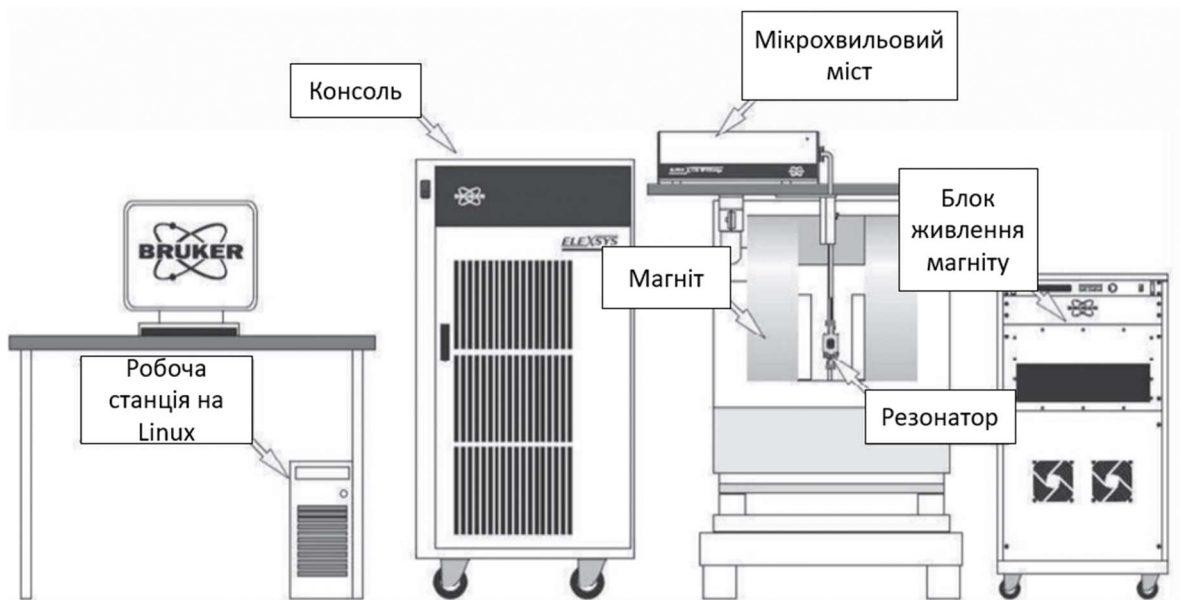


Рисунок 3.7 – Програмно-апаратний комплекс «ELEXSYS E580» (Bruker, Німеччина).

Спектрометр можна умовно розбити на ряд блоків, які виконують різні функції:

- 1.1 Блок генератор НВЧ (виконує генерацію електромагнітних коливань Х-діапазону і формує НВЧ імпульси).
- 1.2 Резонаторна система (необхідна для підсилення слабкого сигналу ЕПР).

- 1.3 Магніт (створює необхідну напруженість магнітного поля для спостереження спектрів ЕПР).
- 1.4 Блок живлення резистивного магніту
- 1.5 Блок охолодження резистивного магніту та блоку живлення
- 1.6 Системний блок (містить електронні блоки керування спектрометром, а також блок живлення електронних схем).
- 1.7 Персональний комп'ютер (керування спектрометром виконується за допомогою персонального комп'ютера, який з'єднаний з системним блоком за допомогою крученої пари мережі Ethernet. Керування здійснюється через програму Bruker Xcp).

На Рисунку 3.8 зображено блок живлення резистивного магніту та системний блок.



Рисунок 3.8 – Блок живлення резистивного магніту та системний блок.

На Рисунку 3.9 зображено мікрохвильовий міст (генератор НВЧ).



Рисунок 3.9 – Мікрохвильовий міст.

На Рисунку 3.10 зображено магніт, який створює напруженість магнітного поля для спостереження спектрів ЕПР.



Рисунок 3.10 – Магніт.

На Рисунку 3.11 зображено резонатор. В корпус резонатора встановлюється ампула зі зразком або кварцовий тримач для твердотільних зразків.



Рисунок 3.11 – Резонатор.

На Рисунку 3.12 зображено схему спектрометра ЕПР.

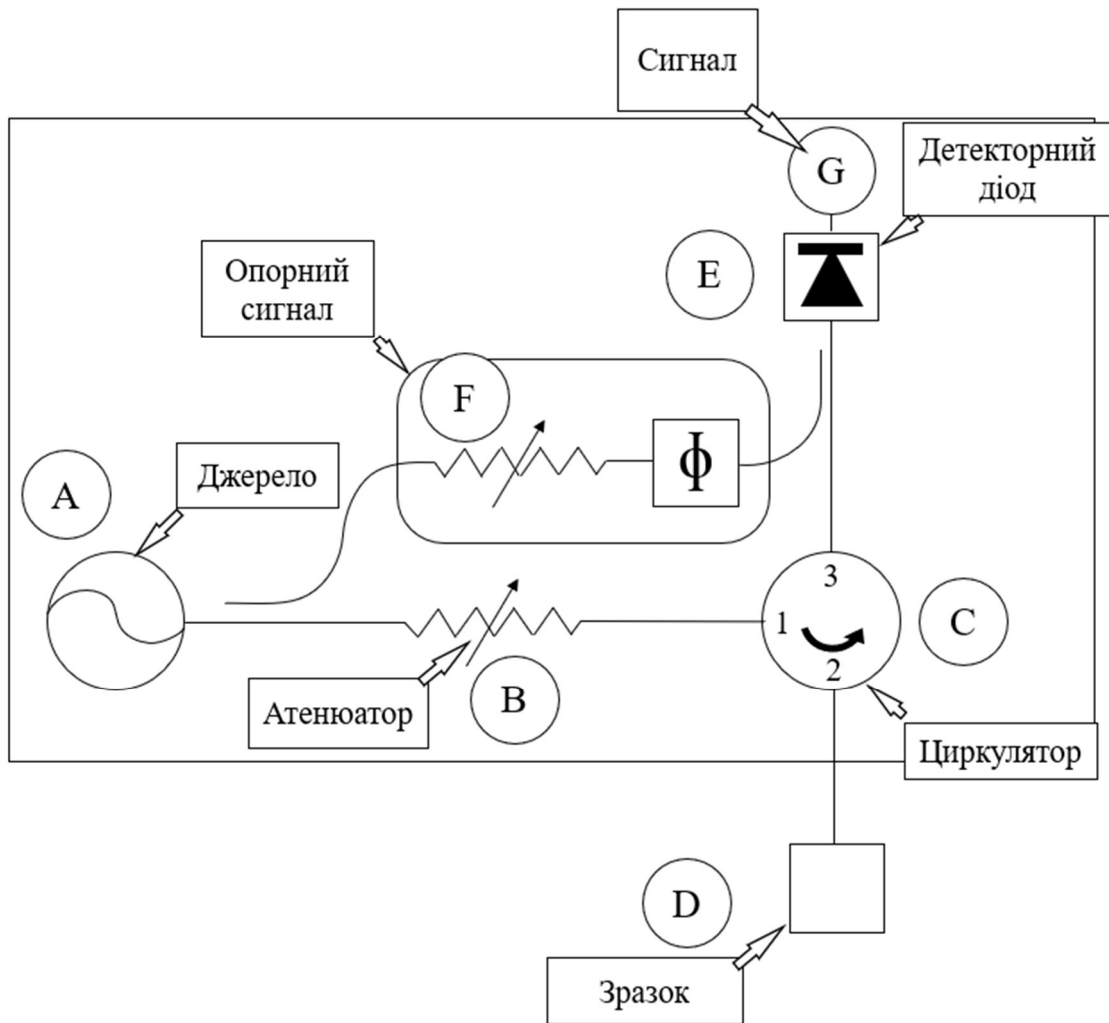


Рисунок 3.12 – Схема спектрометра ЕПР.

Електромагнітне випромінювання від джерела А проходить через атенюатор В, який призначений для регулювання потужності НВЧ, далі через циркулятор С і через хвилевід потрапляє на резонатор зі зразком D. Відбите від резонатора випромінювання через циркулятор подається на детектор Е, сигнал якого потрапляє на посилювач G зі змінним коефіцієнтом посилення і далі на реєструючий прилад. Циркулятор необхідний для розділу потоків випромінювання від джерела і від резонатора. Таким чином, на детектор потрапляє тільки відбите випромінювання і не потрапляє випромінювання від джерела.

Підсилювач призначений для відповідності рівня сигналу з виходу детектора з рівнем вхідного сигналу реєструючого приладу. Детектор

перетворює потужність НВЧ-випромінювання в електричний струм, при цьому залежність струму від потужності випромінювання доволі складна. За достатньо низькій потужності вона має квадратичний характер, при більш високій потужності – лінійний. Подальше підвищення потужності призводить до виходу з ладу.

Щоб детектор працював в лінійній області, в схему додане коло опорного сигналу F . Випромінювання від джерела, проходячи, послаблюється атенюатором до необхідної величини, проходить через фазообертач і сумується з відбитим від зразка сигналом [23].

3.3 Опис процесу комп'ютерного моделювання спектрів ЕПР

Порівняно нещодавно дослідження методом ЕПР були пов'язані або з громіздкими аналітичними розрахунками, або з написанням спеціальних програм, призначених для аналізу спектрів конкретної системи. Наразі є можливість створення універсальних програм, призначених для аналізу спектроскопічної інформації та розрахунку енергетичної структури всіляких парамагнітних комплексів. Одним з таких програмних продуктів є вільно розповсюджуваний модуль EasySpin, що являє собою набір підпрограм, працюючих у пакеті Matlab [23, 64].

В дослідженні для моделювання кутової залежності було використано модуль Easyspin 5.2.28.

Якщо Mn^{2+} у тригональній симетрії, то його спектр ЕПР має описуватись наступним спіновим Гамільтоніаном [29-31]:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & g_{\parallel} \mu_B B_z S_z + g_{\perp} \mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \\
 & + \frac{a}{6} \left[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] + \\
 & + \frac{F}{180} \left[35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2 \right] + \\
 & + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + Q \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - g_N \mu_N \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

де g_{\parallel} , g_{\perp} – компоненти \mathbf{g} -тензора спектроскопічного розщеплення, g_N – ядерний g -фактор, μ_N – ядерний магнетон, \mathbf{B} – прикладене магнітне поле, $D = 3B_2^0$ – аксіальна компонента другого порядку кристалічного поля, $a = 24B_4^4$ – кубічна компонента четвертого порядку кристалічного поля,

$F = 180B_4^0 - 36B_4^4$ – аксіальна компонента четвертого порядку кристалічного поля, $A_{||}$, A_{\perp} – компоненти тензора надтонкої взаємодії, Q – ядерний квадрупольний момент, I – ядерний спіт, S – електронний спіт.

Для визначення точних параметрів спінового Гамільтоніана для Mn^{2+} центру у кристалі $CdTe:Mn$ з кутової залежності спектрів ЕПР було побудовано кутову залежність значень резонансного магнітного поля. Далі було проведено моделювання такої кутової залежності із використанням модулю Easyspin 5.2.28 [14] застосовуючи спіновий Гамільтоніан (3.1).

Програмний код для моделювання кутової залежності у Easyspin представлено на Рисунку 3.13.

```

% resonance roadmap from single crystal rotation
%=====

clear, clf

% Параметри спінового Гамільтоніана
Sys.g = [2.0074]; %g-тензор
Sys.Nucs = '55Mn'; %Ядерний спі́н
Sys.A=[170.8]; %Константа надтонкої взаємодії, МГц
Sys.S = 5/2; %Електронний спі́н
Sys.aF = [90 0]; %Константи тонкої взаємодії, МГц

% Експериментальні параметри
Exp.mwFreq = 9.401992; %Мікрохвильова частота
Exp.Range = [310 360]; %Діапазон протяжки магнітного поля
Exp.CrystalSymmetry = 'D4h'; %Точкова група симетрії
Exp.Temperature = 50; %Температура

% Generate orientations in a single rotation plane
rotN = [0 1 1]; % Вісь обертання
N = 360;
[phi,theta] = rotplane(rotN,[0 2*pi],360); %Обертання на 360 градусів навколо
вісі обертання
chi = zeros(N,1);
Exp.CrystalOrientation = [phi(:) theta(:) chi]; %Система координат кристалу
відносно лабораторної системи координат

% Simulate spectra
Opt.Output = 'separate'; % Спектри не додаються
Bres = resfields(Sys,Exp,Opt);

% Зображення кутової залежності спектрів ЕПР
rho = linspace(0,2*pi,N)
x=rho*180/pi;
plot(Bres,rho*180/pi)
xlabel('magnetic field (mT)');
ylabel('rho (°)');

```

Рисунок 3.13 – Програмний код для моделювання кутової залежності Mn^{2+} центру у кристалі CdTe:Mn за допомогою Easyspin.

Висновки до 3-го розділу

1. Розглянуто методики стаціонарного та імпульсного ЕПР.
2. Наведено характеристику основних складових частин спектрометра ЕПР ELEXSYS E580 фірми Bruker, на якому проводилося вимірювання спектрів.
3. Описано принцип роботи з обладнанням та методику проведення дослідження зразків кадмій телуриду легованих марганцем.
4. Розглянуто алгоритм моделювання спектрів ЕПР у програмному модулі Easyspin.

РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

4.1 Результати вимірювання ЕПР у $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x < 0,001$

На Рисунку 4.1 показано секстет ліній, спостережений у спектрі ЕПР, вимірюваному за $T = 297$ К у кристалі CdTe:Mn з концентрацією домішки марганцю $N_{\text{Mn}} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Даний спектр виникає через надтонку взаємодію з ядрами ^{55}Mn ($I = 5/2$, 100% природна розповсюдженість), оскільки шість ліній у спектрі спостерігаються відповідно до правила: $2I + 1 = 6$. Секстет ліній ЕПР має $g = 2,0074(2)$ та $A = 6,1$ мТл і відповідає парамагнітному центру Mn^{2+} ($S = 5/2$).

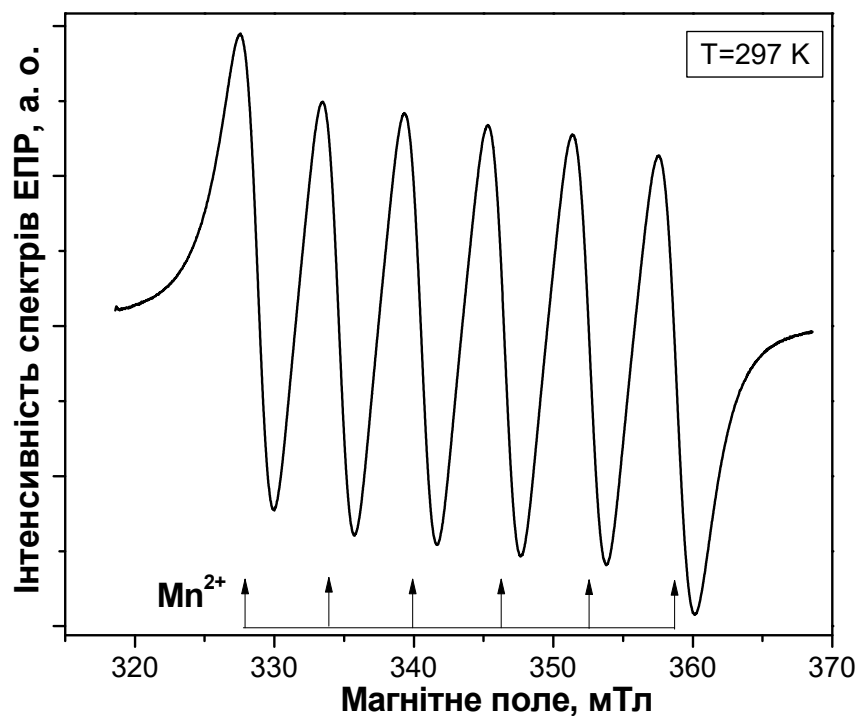


Рисунок 4.1 – Спектр ЕПР, спостережений у кристалі CdTe:Mn за $T = 297$ К.
 $\varphi = 0^\circ$.

На Рисунку 4.2 показано температурну залежність спектрів ЕПР, вимірюваних у кристалі CdTe:Mn у температурному інтервалі від 180 К до 50 К.

Виявилось, що за $T < 180$ К ширина ліній секстету починає зменшуватись і починають проявлятися додаткові лінії у спектрі. За $T < 50$ К спектр ЕПР починає «насичуватись» через подовження часу релаксації T_1 для Mn^{2+} із зниженням температури.

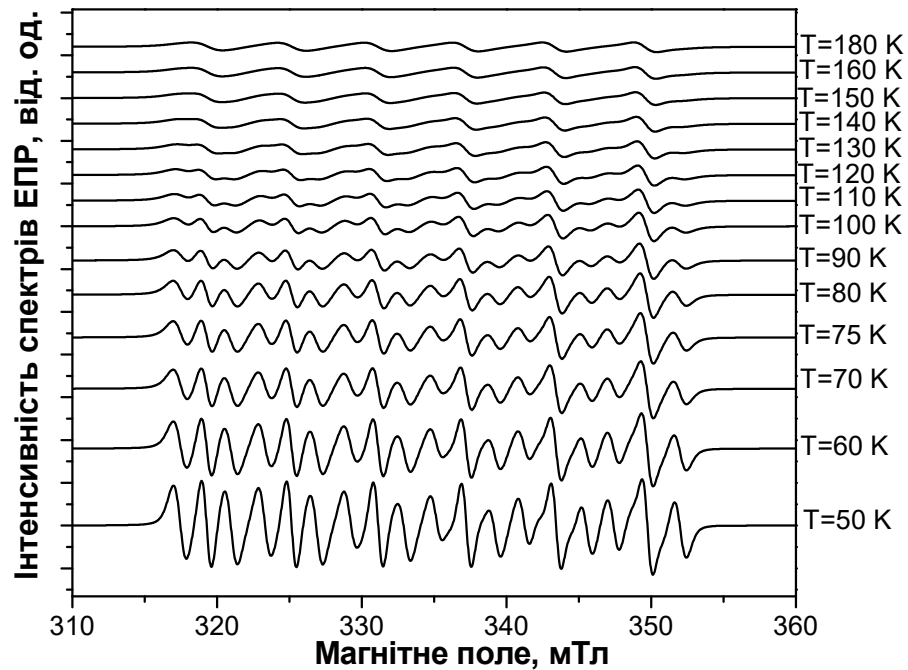


Рисунок 4.2 – Температурна залежність спектру ЕПР від Mn^{2+} , виміряна у кристалі CdTe:Mn у температурному інтервалі від 180 К до 50 К. $\varphi = 0^\circ$.

На Рисунку 4.3 наведено кутову залежність спектрів ЕПР, виміряну у кристалі CdTe:Mn за $T = 50$ К при обертанні кристала навколо вісі c . З кутової залежності видно, що основний секстет лінії є ізотропним, в той час як лінії від тонкої структури мають значну кутову залежність.

Результат моделювання та експериментальна кутова залежність значень резонансного магнітного поля для Mn^{2+} центру у кристалі CdTe:Mn показано на Рисунку 4.4.

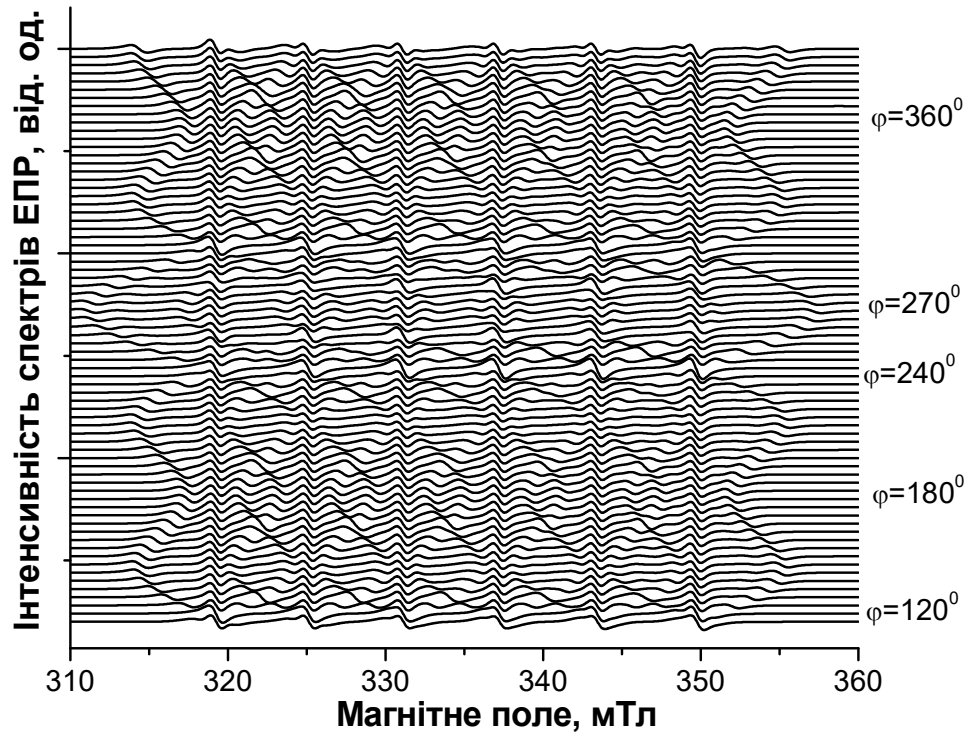


Рисунок 4.3 – Кутова залежність спектрів ЕПР, виміряна у кристалі CdTe:Mn за $T = 50$ К при обертанні кристала навколо вісі c .

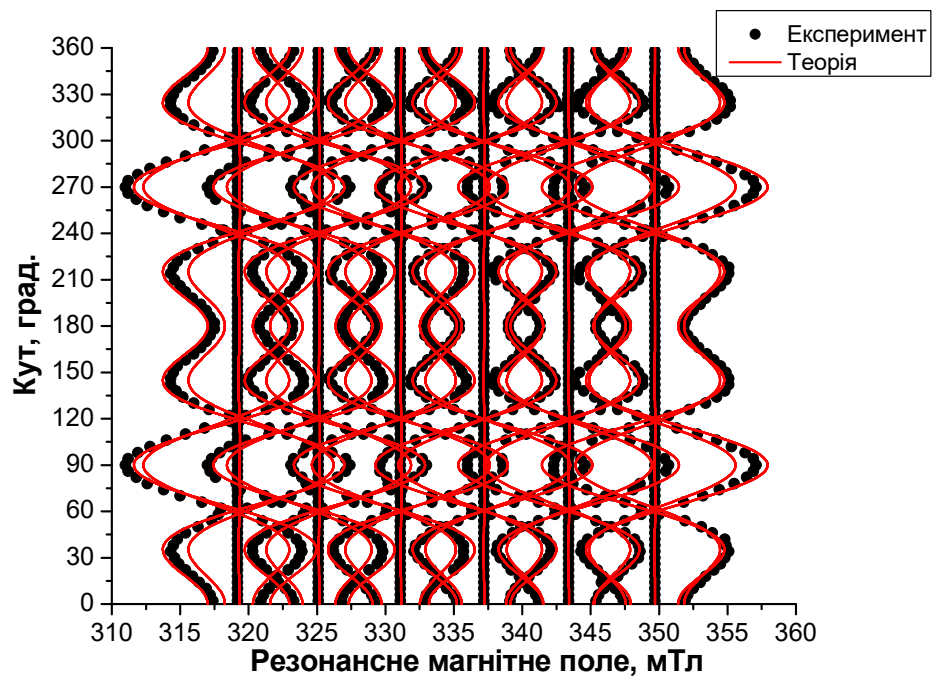


Рисунок 4.4 – Кутова залежність значень резонансного магнітного поля для Mn^{2+} центру у кристалі CdTe:Mn, виміряна за $T = 50$ К. Чорні точки – експериментальні дані, червона суцільна лінія – результат моделювання.

Кутова залежність вказує на те, що головна лінія цього секстету є ізотропною, тоді як додаткові лінії виявляють значну кутову залежність.

Змодельовані кутові залежності Mn^{2+} у кристалі $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (Рисунок 4.4) було отримано з наступними параметрами: $g_{\perp} = g_{\parallel} = 2,0074(3)$, $|A|_{\perp} = |A|_{\parallel} = 56,97 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $|D| \sim 0$ та $|a| = 30,02 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ($1 \text{ см}^{-1} = 29979,2458 \text{ МГц}$). Як впливає з Таблиці 4.1, отримані дані добре узгоджуються з параметрами спін-гамільтоніана для Mn^{2+} в $Cd_{1-x}Mn_xTe$, наведеними в [32]. Тому появу додаткових ліній у спектрі ЕПР за $T < 180 \text{ К}$ у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з $x < 0,0001$ варто однозначно пов'язувати з розщепленням рівнів Mn^{2+} кристалічним полем.

Таблиця 4.1 – Порівняння параметрів спінового Гамільтоніана для Mn^{2+} у кристалах та плівках $CdTe$, отриманих у даній роботі та літературі.

g_{\perp}	g_{\parallel}	$ A _{\perp} \cdot 10^{-4}, \text{ см}^{-1}$	$ A _{\parallel} \cdot 10^{-4}, \text{ см}^{-1}$	$ a \cdot 10^{-4}, \text{ см}^{-1}$	
2,0074(3)	2,0074(3)	56,97	56,97	30,02	Дана робота
2,010	2,010	55	55	28	[32]
2,0079	2,0079	56,7	56,7	18	[33]
2,0090	2,0090	59,9(2)	59,9(2)		[34]

За $T < 50 \text{ К}$ методом імпульсного ЕПР досліджено температурну залежність часів спінової релаксації, притаманної Mn^{2+} у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з $x < 0,001$.

Зі спадів сигналу електронного спінового ехо (Рисунок 4.5), при встановленні значення магнітного поля на значення резонансного поля від центру Mn^{2+} , які були підігнані до розтягнутої експоненціальної функції, було отримано час спінової релаксації (T_M):

$$I(t) = I(0) \cdot e^{-\frac{t}{T_M}}, \quad (4.2)$$

де $I(t)$ – інтенсивність спінового ехо в момент часу t . З аналізу спаду спінового ехо було отримано $T_M = 349$ с за $T = 5$ К.

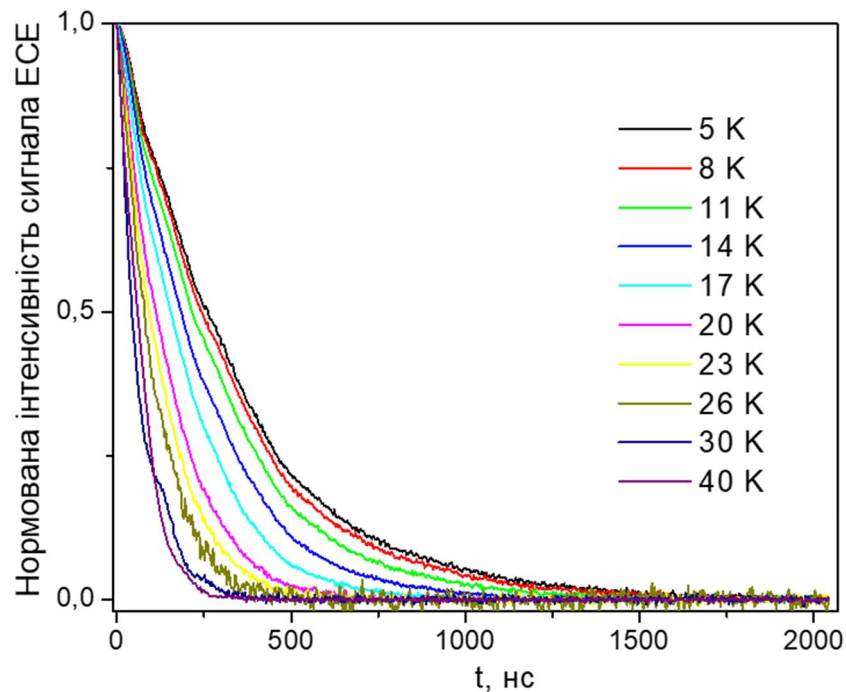


Рисунок 4.5 – Часовий спад сигналу ЕСЕ.

Час спин-граткової релаксації (T_1) визначався за допомогою узгодження амплітуди інверсійно-відновлюваного ехо (Рисунок 4.6), вимірної при встановленні значення магнітного поля на значення резонансного поля від центру Mn^{2+} з біекспоненційною функцією:

$$I_{echo}(t) = I_1 \cdot e^{-\frac{t}{T_1}} + I_{SD} \cdot e^{-\frac{t}{T_{SD}}}, \quad (4.4)$$

де I_1 та I_{SD} – амплітуди, а T_{SD} – час спектральної дифузії, що впливає на послідовність імпульсів відновлення інверсії. Тому розглядався лише повільніший компонент T_1 . З аналізу експериментальних даних було отримано, що $T_1 = 1,29 \cdot 10^5$ с за $T = 5$ К.

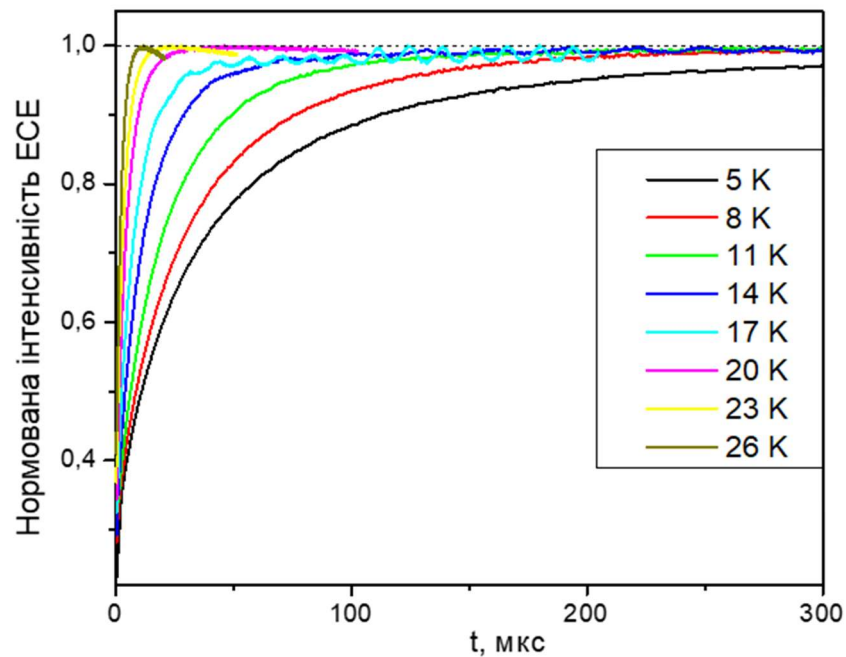


Рисунок 4.6 – Крива відновлення поздовжньої намагніченості.

Було виявлено, що температурна залежність T_M^{-1} для парамагнітного центру Mn^{2+} , показана на Рисунку 4.7, добре узгоджується з наступним рівнянням:

$$T_M^{-1}(T) = T_{M,0}^{-1} + c \cdot e^{-\frac{\Delta}{kT}}, \quad (4.3)$$

Де $T_{M,0}^{-1}$ є незалежним від температури внеском від спектральної дифузії, а експоненційний член описує внесок від руху через енергетичний бар'єр Δ або/та внесок від збуджень на вищий енергетичний рівень на значення Δ . Узгодження рівняння 4.2 з експериментальними даними дає такі значення параметрів: $T_{M,0}^{-1} = 3 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$, $\Delta = 8,62 \text{ меВ} = 100 \text{ К}$, $c = 2,5 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$.

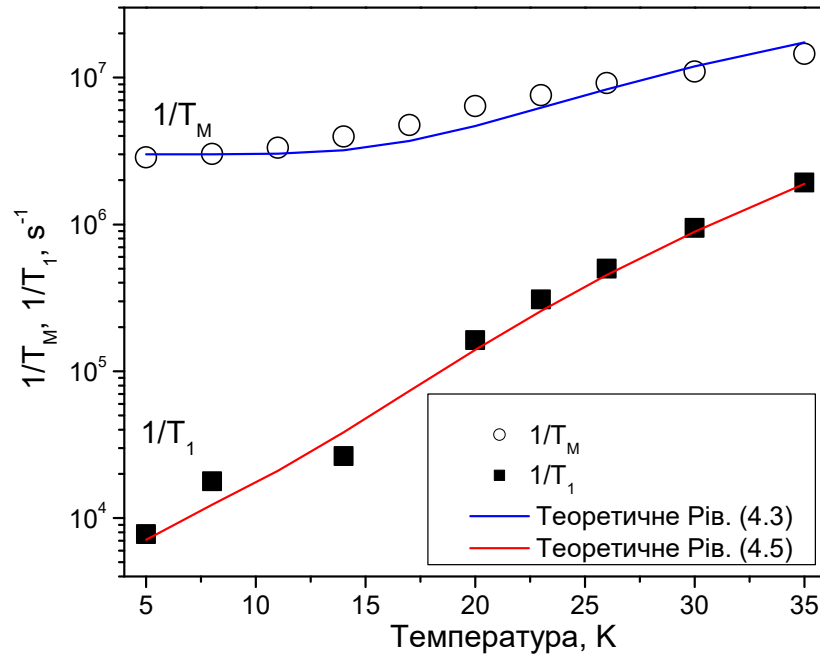


Рисунок 4.7 – Температурна залежність T_M^{-1} (білі кружки) та T_1^{-1} (чорні квадрати) для Mn^{2+} в кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з $x < 0,001$.

Температурна залежність швидкості T_1^{-1} для центру Mn^{2+} (Рисунок 4.7) добре описується двофононним раманівським процесом:

$$T_1^{-1}(T) = aT + bT^5, \quad (4.5)$$

де a і b – коефіцієнти, що залежать від деталей механізму релаксації.

4.2 Результати вимірювання ЕПР у $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x > 0,01$

За кімнатної температури кристали $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x = 0,02, 0,04, 0,1$ було виявлено широку лінію ЕПР $g \sim 2,009 \dots 2,01$ і з шириною лінії (ΔB_{pp}) в діапазоні від 10 мТл ($x = 0,02, 0,04$) до 35 мТл ($x = 0,1$). За низьких температур лінія ЕПР різко розширюється і в кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x = 0,02, 0,04$ з'являється додаткова менш інтенсивна лінія за $g \sim 1,99$ з шириною 7 мТл (Рисунок 4.8 та Рисунок 4.9). Значення g -фактора та ширина лінії обох сигналів ЕПР виявилися ізотропними.

На спектрах ЕПР кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x > 0,01$ не було виявлено жодного секстету ліній з Mn^{2+} , оскільки його можна спостерігати лише тоді, коли ширина окремих ліній менша за константу їх надтонкої взаємодії. Відомо, що дипольний зв'язок між іонами Mn^{2+} призводить до розширення лінії ЕПР. У результаті молекулярне поле діє на іони Mn^{2+} , змінюючи їх від однієї ділянки до іншої, змінюючи резонансну частоту різних іонів Mn^{2+} [20]. Цей механізм призводить до перетворення секстету Mn^{2+} в одну неоднорідну розширену лінію ЕПР у кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, коли $x > 0,002$.

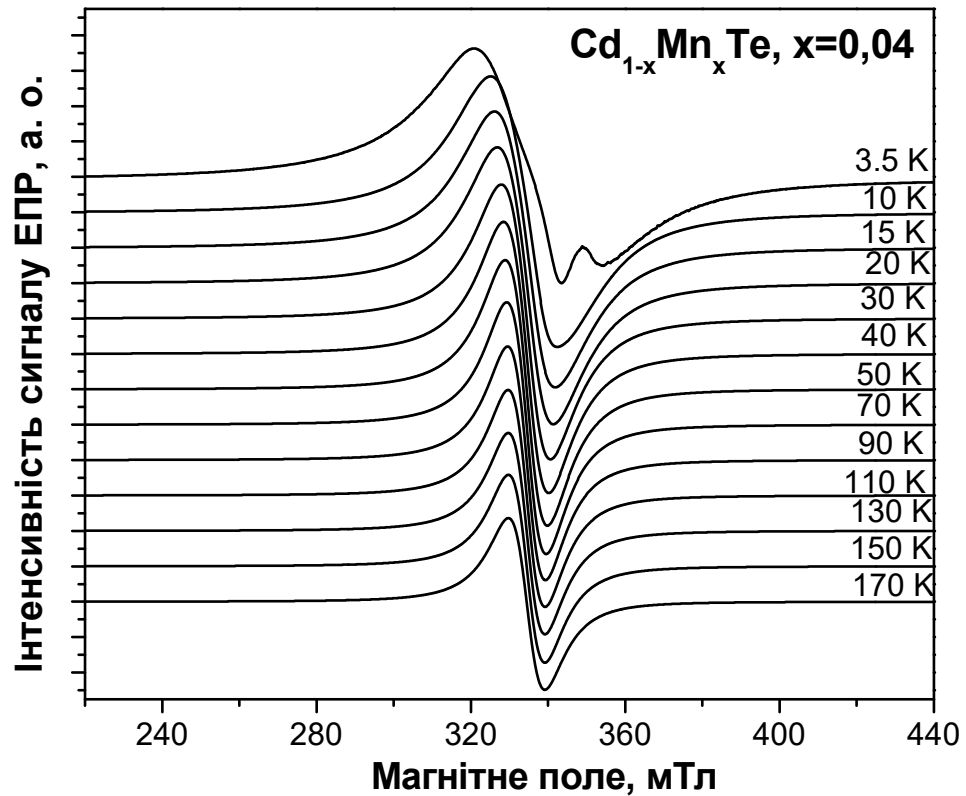


Рисунок 4.8 – Температурна залежність спектрів ЕПР, що спостерігається в кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x=0,04$.

На Рисунку 4.9 видно, що в спектрі ЕПР кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x = 0,02 \dots 0,04$ є дві лінії: широка та вузька. Появу цих двох ліній можна пояснити кластерною моделлю, запропонованою в [37] і застосованою до кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в [38]. Відповідно до [38] коливання вмісту Mn призводять до появи кластерів двох типів. Більші кластери мають вміст Mn, близький до значення x , а менші кластери мають менший вміст Mn. Широку лінію ЕПР варто віднести до більших скупчень, а вузьку – до менших. Відсутність вузької лінії в спектрах ЕПР кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x = 0,1$ може свідчити про вищий рівень однорідності, властивий цим кристалам. Спостережуване розширення широкої інтенсивної лінії ЕПР за $T < 50$ K може бути зумовлене ефектом анізотропної надобмінної взаємодії між іонами Mn^{2+} [39].

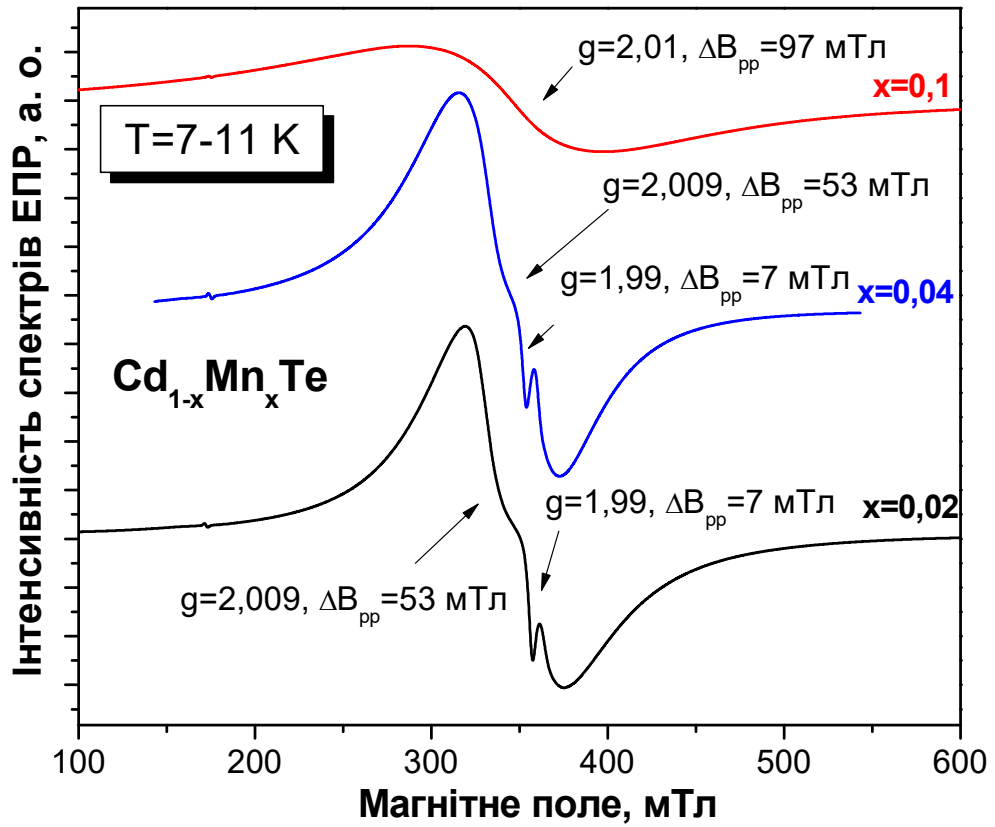


Рисунок 4.9 – Порівняння спектрів ЕПР, виміряних у кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x = 0,02, 0,04, 0,1$ за $T = 7-11 \text{ K}$.

4.3 Аналіз отриманих даних

Було досліджено вміст кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, вирощених вертикальним методом Бріджмена з різною концентрацією Mn методами стаціонарного (CW) та імпульсного ЕПР. Кристали CdMnTe були вирізані у площині (110) розмірами $6 \text{ мм} \times 3 \text{ мм} \times 1 \text{ мм}$. За температури $T < 180 \text{ К}$ ширина секстетних ліній Mn^{2+} в кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x < 0,001$ починає зменшуватись і в спектрі ЕПР з'являються додаткові лінії.

Спектри ЕПР кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x = 0,02, 0,04$ склалися з двох сигналів: однієї інтенсивної широкої лінії за $g \sim 2,009$ і менш інтенсивної та вузької за $g \sim 1,99$. Інтенсивна лінія відноситься до більших кластерів Mn, а вузька – до менших, які з'явилися внаслідок коливань вмісту Mn. Відсутність вузької лінії в спектрах ЕПР кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x = 0,1$ можна пояснити вищим рівнем однорідності цих кристалів.

Підгонка спінового Гамільтоніана для Mn^{2+} у тригональній симетрії з експериментальними даними дозволила отримати наступні параметри для Mn^{2+} в кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x < 0,001$: $g_{\perp} = g_{\parallel} = 2,0074(3)$, $|A|_{\perp} = |A|_{\parallel} = 56,97 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $|a| = 30,02 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Температурна залежність часів спін-спінової релаксації домішки Mn^{2+} у кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x < 0,001$ описувалась процесом Орбаха з $\Delta = 8,62 \text{ меВ}$, а температурна залежність спін-граткової релаксації була підпорядкована двофононним Раманівським процесом.

На Рисунку 4.10 зображені порівняння спектрів ЕПР, які були вимірянні в цьому дослідженні.

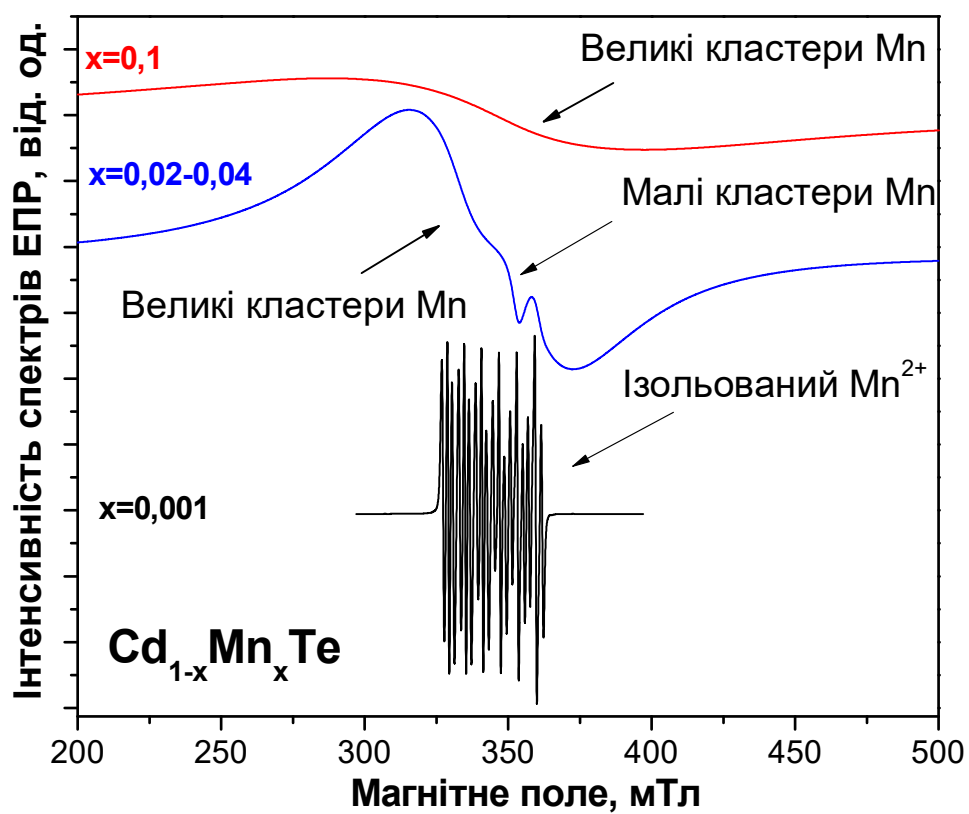


Рисунок 4.10 – Порівняння спектрів ЕПР, виміряних у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з $x = 0,01, 0,02-0,04$ та $0,001$.

Висновки до 4-го розділу

1. Розглянуто вміст кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з різною концентрацією Mn методами стаціонарного (CW) та імпульсного ЕПР.
2. Було досліджено центри Mn у кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x < 0,001$ та $x = 0,02, 0,04, 0,1$ методами неперервного та імпульсного електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).
3. Виявлено, що спектри ЕПР кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x = 0,02, 0,04, 0,1$ складаються з широких поодиноких ліній, пов'язаних з кластерами Mn різного розміру.
4. Встановлено температурну залежність часів спін-спінової релаксації домішки Mn^{2+} у кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x < 0,001$, що описувалась процесом Орбаха. Температурна залежність спін-граткової релаксації була підпорядкована двофононним Раманівським процесом.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Дана робота полягає у встановленні електронної структури домішки марганцю у кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, вирощених вертикальним методом Бріджмена. Інтенсивні дослідження розведених магнітних напівпровідників зумовлені успішним легуванням немагнітних напівпровідників магнітними атомами. Іони Mn^{2+} у CdTe володіють локалізованими магнітними моментами і водночас діють як джерело дірок валентної зони, що зумовлюють обмінну взаємодію між ними. Електричний контроль спінових властивостей у сполуках $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ можна використовувати як для маніпуляції, так і для виявлення магнітних сигналів. Таким чином це робить кристали $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, перспективними кандидатами для майбутніх спінтронних застосувань, тому вивчення електронної структури домішки Mn у цих сполуках є актуальною задачею сучасного матеріалознавства.

Було представлено спектри ЕПР, виміряні у кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, отриманих методом Бріджмена. З аналізу та моделювання експериментальних спектрів ЕПР було виявлено, що у досліджуваних кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ спостерігається секстет ліній ЕПР із тонкою взаємодією, який відповідає парамагнітному центру Mn^{2+} ($I=5/2$, $S=5/2$). З моделювання спектрів ЕПР було отримано наступні параметри спінового Гамільтоніана для Mn^{2+} : $g_{\perp} = g_{\parallel} = 2,0074(3)$, $|A|_{\perp} = |A|_{\parallel} = 56,97 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $|D| \sim 0$ та $|a| = 30,02 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Зроблено висновок про вміст марганцю ($x < 0,001$).

Основні висновки по роботі:

1. Встановлено параметри спінового Гамільтоніана для домішки Mn^{2+} у кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x < 0,001$.
2. Встановлено механізми спін-спінової та спін-граткової релаксації для домішки Mn^{2+} у кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x < 0,001$.

3. Виявлено, що зі збільшенням концентрації домішки Mn у кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з'являються кластери Mn різного розміру.
4. Встановлено, що отримані дані необхідні для подальшого теоретичного аналізу електронної структури домішки Mn у даних кристалах, що важливо для їх подальшого практичного застосування в детекторах іонізуючого випромінювання.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Кузнецова С. В. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ И ТОНКИХ СЛОЯХ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ И ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ НА ИХ ОСНОВЕ : автореф. дис. на соискание уч. степени док. физ. наук : спец. 134.01 "ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ" / Кузнецова С. В. – Кишинев : Государственный университет Республики Молдова, 2015. – 28 с.
2. $Cd_{1-x}Mn_xTe$ як матеріал для детекторів рентгенівського і гамма-випромінювання / [Л. А. Косянченко, І. М. Раренко, В. М. Склярчук та ін.]. // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2010. – Vol. 1. – P. 74–80.
3. Павлюк М. Д. ДЕТЕКТОРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ $CdTe$ И $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ДЛЯ ПРЯМОГО СЧЕТА РЕНТГЕНОВСКИХ И ГАММА – КВАНТОВ : дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Павлюк М. Д. – Москва, 2020. – 153 с.
4. Солодін С. В. ДИСЕРТАЦІЯ ДЕФЕКТНА СТРУКТУРА ТА ВПЛИВ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ УМОВ ВІДПАЛУ НА ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ $CdTe<Mn>$: дис. на здобуття наук. ступеня док. філософії : спец. 102 "ХІМІЯ», 10 "ПРИРОДНИЧІ НАУКИ" / Солодін С. В. – Чернівці, 2020. – 164 с.
5. Solodin S. et al. Study of point defects in $CdTe:Mn$ crystals by electrical measurements supported by positron lifetime spectroscopy //2018 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Proceedings (NSS/MIC). – IEEE, 2018. – С. 1-5.
6. Acceptors in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x<0.1$) / [А. І. Vlasenko, V. N. Babentsov, Z. K. Vlasenko та ін.]. // Semiconductors. – 1997. – Vol. 31. – P. 869–871.

7. Triboulet R., Didier G. Growth and characterization of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and MnTe crystals; contribution to the CdTe-MnTe pseudo-binary phase diagram determination // *Journal of Crystal Growth*. – 1981. – Vol. 52. – P. 614-618.
8. Odin I. N., Chukichev M. V., Rubina M. E. Phase Diagram and Luminescent Properties of CdTe-MnTe Solid Solutions // *Inorganic materials*. – 2003. – Vol. 39. – №. 4. – P. 345-348.
9. Vecchi M. P., Girit W., Videla L. Photoluminescence studies of the Mn^{2+} d - levels in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ // *Applied Physics Letters*. – 1981. – Vol. 38. – №. 2. – P. 99-101.
10. Kuzma M., Stefaniuk I., Bester M. Magnetic resonance in ferromagnetic diluted magnetic semiconductors // *Current Topics in Biophysics*. – 2010. – Vol. 33. – P. 129-134.
11. Oseroff S. B. Magnetic susceptibility and EPR measurements in concentrated spin-glasses: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ // *Physical Review B*. – 1982. – Vol. 25. – №. 11. – P. 6584.
12. Kremer R. E., Furdyna J. K. Investigation of EPR in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ by microwave Faraday effect // *Physical Review B*. – 1985. – Vol. 32. – №. 9. – P. 5591.
13. Sayad H. A., Bhagat S. M. Dynamic random fields in diluted magnetic semiconductors: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ // *Physical Review B*. – 1985. – Vol. 31. – №. 1. – P. 591.
14. Furdyna J. K. Diluted Magnetic Semiconductors / J. K. Furdyna, J. Kossut. – Boston: Academic Press, 1988. – 470 p.
15. Abragam A. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions / A. Abragam, A. Bleaney. – Oxford: Clarendon Press, 1970. – 700 p.
16. Magnetic susceptibility, specific heat, and the spin-glass transition in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ / [S. Nagata, R. R. Galazka, D. P. Mullin та ін.]. // *Phys. Rev. B*. – 1980. – Vol. 22. – P. 3331.
17. Okada O. Magnetic Susceptibilities of $\text{Mg}_{1-p}\text{Mn}_p\text{Te}_2$ / Okada. // *J. Phys. Soc. Japan*. – 1980. – Vol. 48. – P. 391.

18. Oseroff S. Magnetic Properties: Macroscopic Studies / S. Oseroff, P. H. Keesom // Semiconductors and Semimetals, Diluted Magnetic Semiconductors / J. K. Furdyna, J. Kossut. – San Diego: , Academic Press, Inc, 1988. – P. 73–121.
19. Webb D. J., Bhagat S. M., Furdyna J. K. Electron paramagnetic resonance linewidths in diluted magnetic semiconductors: $Cd_{1-x}Mn_xTe$ //Journal of Applied Physics. – 1984. – Vol. 55. – №. 6. – P. 2310-2312.
20. Gad S. A. et al. Structural, optical, magnetic and electrical properties of dilute magnetic semiconductor $Cd_{1-x}Mn_xTe$ //Solid State Sciences. – 2011. – Vol. 13. – №. 1. – P. 23-29.
21. Цушко О., Мороз Н. Ефект Зеемана. Природничі та гуманітарні науки. Актуальні питання: *V Всеукраїнська студентська науково-технічна конференція*. м. Тернопіль / Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, 2012. С. 250. – Режим доступу до ресурсу: http://elartu.tntu.edu.ua/bitstream/123456789/13603/2/VseukrStud_2012v1_Tsushko_O-Efekt_Zeimana_250.pdf
22. Щепина Л. И. Методические указания "Изучение простого эффекта Зеемана" [Электронный ресурс] / Лариса Иннокентьевна Щепина. – Иркутск: Иркутский государственный университет, 2007. – Режим доступу до ресурсу: <http://medphysics-irk.ru/teaching/shchepina/atomic/shchepina/%20zeeman/literature/Atomn-lab7.pdf>.
23. ЭПР-спектроскопия, электрохимические и комбинированные методы анализа : учеб.-метод. пособие / [А. Н. Козицина, А. В. Иванова, Ю. А. Глазырина, А. Н. Цмокалюк, А. В. Ивойлова, А. С. Петров ; под общ. ред. Ю. А. Глазыриной] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. 60 с.

24. Шевека О. І. Електронні властивості парамагнітних центрів пов'язаних з марганцем в титанатах магнію : магістерська дисертація : спец. 104 "Фізика та астрономія" / Шевека О. І. – Київ, 2021. – с. 32-44.
25. Савченко Д. В. Електронна структура та кінетичні властивості парамагнітних домішок та дефектів у карбіді кремнію : дис. канд. фіз.-мат. наук / Савченко Д. В. – Київ, 2010. – 171 с.
26. Электронный парамагнитный резонанс (Методическое пособие к лабораторному практикуму "Специальный физический практикум") / [Р. Г. Батулин, Д. Г. Зверев, И. В. Романова та ін.]. – Казань: Казанский университет, 2020. – 28 с.
27. Зверев Д. Г. Лабораторный практикум по атомной и ядерной физике "Электронный парамагнитный резонанс" [Электронный ресурс] / Д. Г. Зверев, М. А. Ежевская. – Казань : Казанский федеральный университет, 2014. – Режим доступа до ресурсу: <https://kpfu.ru/docs/F1028888739/EPR.pdf>.
28. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса. Методические указания к лабораторной работе / сост. Е. Н. Кукаев, А. Ю. Куксин, А. О. Тишкина – М.: МФТИ, 2016. – 40 с.
29. Jain V. K. Electron paramagnetic resonance of Mn^{2+} in orthorhombic and higher symmetry crystals / V. K. Jain, G. Lehmann. // *physica status solidi (b)*. – 1990. – Vol. 159. – P. 495–544.
30. Vinokurov V. M. A study of some Mn containing carbonates by the method of electron paramagnetic resonance / V. M. Vinokurov, M. M. Zaripov, V. G. Stepanov. // *Kristallografiya*. – 1961. – Vol. 6. – P. 104–108
31. Bleaney B. The paramagnetic resonance spectra of two salts of manganese / B. Bleaney, D. E. Ingram. // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1951. – Vol. 205. – P. 336–356.
32. Lambe J., Kikuchi C. Paramagnetic Resonance of CdTe: Mn and CdS: Mn // *Physical Review*. – 1960. – Vol. 119. – №. 4. – P. 1256-1260.

33. Nakamura T. et al. Manganese (II) in superlattices consisting of alternate cadmium telluride and zinc sulfide layers //Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1996. – Vol. 92. – №. 21. – P. 4247-4250.
34. Laser-induced Point Defects in CdTe:Mn Single Crystals Irradiated by IR Laser [Текст] = ІЧ лазерно-індуковані точкові дефекти в монокристалах CdTe:Mn / S.V. Plyatsko, Yu.S. Gromovyi, O.M. Stril'chuk [et al.] // Журнал нано- та електронної фізики. - 2019. - Т.11, № 6. – 06005.
35. Гафуров М.Р. Применение импульсных и высокочастотных методов электронного парамагнитного резонанса для исследования нефтяных дисперсных систем / М.Р. Гафуров, А.А. Пономарев, Г.В. Мамин [и др] // Георесурсы. - 2020. - Т. 22. - № 4. - С. 2-14.
36. ЭПР спектрометр Elexsys500. Стационарный режим, настройка и работа. Учебно-методическое пособие для специалистов в области ЭПР. / [Ю.С. Кутьин, Г.В. Мамин, С.Б. Орлинский, Н.И. Силкин] – Казань: Казанский государственный университет, Федеральный центр коллективного пользования физико-химических измерений, 2009. – 29 с.
37. Šoškić Z., BabićStojić B. Cluster method analysis of the EPR line in $Zn_{1-x}Mn_xTe$. J. Magn. Magn. Mater. 1995. 140–144, Part 3. P. 2071–2073. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)01209-1](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)01209-1).
38. Partyka J., Żukowski P.W., Wegierek P. et al. Electron spin resonance in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ and $Zn_{1-x}Mn_xTe$ compounds. Semiconductors. 2002. 36, No 12. P. 1347–1351. <https://doi.org/10.1134/1.1529244>.
39. Soskic Z., Stojic B.B., Stojic M. Electron paramagnetic resonance studies of $Zn_{1-x}Mn_xTe$. J. Phys. Condens. Matter. 1994. 6, No. 6. P. 1261–1268. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/6/028>.
40. Ralph T. Weber. ELEXSYS E 580 USER'S MANUAL. Billerica, MA USA : Bruker BioSpin Corporation, 2005. 290 p.
41. Колесников, Н. Н. Физико-химические и технологические основы получения кристаллов халькогенидов металлов, содержащих летучие

КОМПОНЕНТЫ: дис. ...д-ра тех. наук: 05.27.06 / Колесников Николай Николаевич. – Черногловка, 2017. - 388 с.

42. Mullin, J. B. The melt-growth and characterization of cadmium telluride / J. B. Mullin, B. W. Sranghan // *Rev. Phys. Appl.* - 1977. - V. 12, N 2. - P. 105-115.
43. Fiederle, M. Characterization of CdTe crystals grown by the vertical Bridgman method / M. Fiederle, A. Fauler, V. Babentsov, J. Franc, J. Konrath, M. Weibel, J. Ludwig, K. W. Benz // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* - 2003. - V. 509. - P. 70–75.
44. Kikuma, I. Melt growth of ZnSe crystals under argon pressure / I. Kikuma, M. Furucoshi // *J. Cryst. Growth.* - 1977. - V. 41, No. 1. - P. 103-108.
45. Holton, M. C. Synthesis and melt growth of doped ZnSe crystals / M. C. Holton, P. K. Watts, R. D. Stinedurf // *J. Cryst. Growth.* - 1969. - V. 6, No 1. - P. 97-103.
46. Chen, H. Characterization of Traveling Heater Method (THM) grown Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te Crystals / H. Chen, S. A. Awadalla, J. Mackenzie, R. Redden, G. Bindley, A. E. Bolotnikov, G. S. Camarda, G. Carini, R. B. James // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* - 2007. - V. 54, No. 4. - P. 811–816.
47. Roy, U. N. Growth of CdZnTe crystals by traveling heater method / U. N. Roy, A. Burger, R. B. James // *J. Cryst. Growth.* - 2013. - V. 379. - P. 57-62.
48. Shiraki, H. THM growth and characterization of 100 mm diameter CdTe single crystals / H. Shiraki, M. Funaki, Y. Ando, A. Tachibana, S. Kominami, R. Ohono // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* - 2009. - V. 56, N 4. - P. 1717-1723.
49. Fiederle, M. CZT crystal growth by THM in microgravity preparation of experiment for Foton-M4 mission/ M. Fiederle, A. S. Senchenkov, N.N. Kolesnikov // 65th Astronautic Congress, Oct. 2014, Toronto, Canada, Proceedings of IAC –14, P. A2.4.7 (1-11).
50. Kolesnikov, N. N. HPVB and HPVZM shaped growth of CdZnTe, CdSe, and ZnSe crystals / N. N. Kolesnikov, V. V. Kveder, R. B. James, D. N. Borisenko, M. P. Kulakov // *X-Ray and Gamma-Ray Detectors and Applications., Proc. of SPIE.* - 2002. - V. 4784. - P. 93–104.

51. Кулаков, М. П. О стехиометрии кристаллов селенида цинка, получаемых из расплава / М. П. Кулаков, А. В. Фадеев // Изв. АН СССР. Неорган. матер. - 1981. - Т. 17, № 9. - С. 1565-1570.
52. Washiyama, M. Solution growth of ZnS, ZnSe, CdS and their mixed compounds using tellurium as a solvent / M. Washiyama, K. Sato, M. Aoki // Jap. J. Appl. Phys. - 1979. - V. 18, N 5. - P. 869-872.
53. Aoki, M. Solution growth of II-VI compounds / M. Aoki, M. Washiyama, H. Nakamura, K. Sakamoto // Jap. J. Appl. Phys. - 1982. - V. 21, N 1. - P. 11-17. 206.
54. Washiyama, M. Solution growth of ZnS, ZnSe, CdS and their mixed compounds using tellurium as a solvent / M. Washiyama, K. Sato, M. Aoki // Jap. J. Appl. Phys. 1979. - V. 18, N 5. - P. 869-872.
55. Kaldis, E. Nucleation and growth of single crystals by chemical transport / E. Kaldis // J. Phys. Chem. Solids. - 1965. - V. 26, No. 12. - P. 1702-1705.
56. Bryant, W. A. The fundamentals of chemical vapour deposition / W. A. Bryant // J. Mater. Sci. - 1977. - V. 12, N 7. - P. 1285-1306.
57. Cockayne, B. Metalloorganic chemical vapour deposition of wide band gap II-VI compounds / B. Cockayne, P. J. Wright // J. Cryst. Growth. - 1984. - V. 68, No. 1. - P. 223-230.
58. Ballentyne, D. W. G. Kinetics of the vapor-phase growth of II-VI compounds in a sealed tube / D. W. G. Ballentyne, S. Wethwatana, E. A. D. White // J. Cryst. Growth. - 1970. - V. 7, No. 1. - P. 79-92.
59. Avetisov, I. Nonstoichiometry and luminescent properties of ZnSe crystals grown from melt and vapor / I. Avetisov, K. Chang, N. Zhavoronkov, A. Davydov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, S. Kobeleva, S. Neustroev // J. Cryst. Growth. - 2014.- V. 401. - P. 686-690.
60. Борисенко, Е. Б. Фазовые превращения и рекристаллизация галогенидов и халькогенидов металлов: дис. ...д-ра тех. наук: 01.04.07 / Борисенко Елена Борисовна. – Черноголовка, 2021. - 259 с.

61. Multifrequency Pulsed EPR Studies of Biologically Relevant Manganese(II) Complexes / [T. A. Stich, S. Lahiri, G. Yeagle та ін.]. // *Appl. Magn. Reson.* – 2007. – №31. – С. 321–341.
62. Гуденко С. В. Введение в физику магнитного резонанса. Учебнометодическое пособие по курсу Общая физика. / С. В. Гуденко. – М.: МФТИ, 2013. – 36 С.
63. Пахомов Л. Г. Физические методы в химических исследованиях / Л. Г. Пахомов, К. В. Кирьянов, А. В. Князев. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета, 2007. – 286 с.
64. Stoll S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / Stoll S., Schweiger A. // *Journal of magnetic resonance.* – 2006. – Vol. 178. – №. 1. – P. 42 – 55.
65. Гаврилова И.П. Материалы для каскадных солнечных элементов. *In: Экспресс Информация ВИНТИ*, 1983, nr. 36, с. 3-5.
66. N. Pelekanos and oth. Spectroscopy of CdTe/MnTe single quantum wells: A strained-layer II-VI heterostructure with strong electronic confinement. *In: Phys. Rev. B*, 1990, vol. 41, 9966.
67. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$. Сб. статей. Пер. с англ. под ред. Медведева С. А. // М.: Мир, 1970. С. 624.
68. V. Sokolov, “Hydrogen-like 3d-impurity states in A^2B^6 semiconductors” *Neorg. Mater*, V. 31, pp.1310- 1314, 1995.
69. Ye. Nikoniuk E., Z. Zakharuk, I. Rarenko. et al. “Characterization of CdTe+Mn crystals depending on doping procedure” *J. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, V.6, pp.160-163, 2003.
70. A. Vlasenko, V. Babentsov, Z. Vlasenko, et al. “Acceptors in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x<0.1$)”. *Fiz. Techn. Poluprov. (in rus.)*. V.31, pp.1017-1020, 1997.

АНОТАЦІЯ

ДО МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ

СТУДЕНТА ФМФ, другого (магістерського) рівня вищої освіти, гр. ОФ-11мп

Рясної Марії Костянтинівни

(ПІБ)

На тему Електронні та кінетичні властивості домішки Mn у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Науковий керівник д.ф.-м.н., доцент, Савченко Дарія Вікторівна

(науковий ступінь, вчене звання, посада, ПІБ)

Актуальність Інтенсивні дослідження розведених магнітних напівпровідників зумовлені успішним легуванням немагнітних напівпровідників магнітними атомами. Іони Mn^{2+} у $CdTe$ володіють локалізованими магнітними моментами і водночас діють як джерело дірок валентної зони, що зумовлюють обмінну взаємодію між ними. Електричний контроль спінових властивостей у сполуках $Cd_{1-x}Mn_xTe$ можна використовувати як для маніпуляції, так і для виявлення магнітних сигналів. Таким чином це робить кристали $Cd_{1-x}Mn_xTe$, перспективними кандидатами для майбутніх спінтронних застосувань, тому вивчення електронної структури домішки Mn у цих сполуках є актуальною задачею сучасного матеріалознавства.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри тематика наукової групи ФМФ-02

Об'єкт дослідження парамагнітна домішка марганцю у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$, отриманих методом Бріджмена

Предмет дослідження електронна структура домішки марганцю у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Мета роботи встановлення електронної структури домішки марганцю у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$, отриманих методом Бріджмена

Методи дослідження електронний парамагнітний резонанс (ЕПР)

Відомості про обсяг роботи, кількість ілюстрацій, таблиць, додатків і літературних найменувань за переліком використаних обсяг звіту: 93 сторінок, кількість ілюстрацій: 35, кількість таблиць: 2, кількість літературних найменувань: 70

Мета індивідуального завдання, використані методи та отримані результати Дослідити, проаналізувати та промодельювати спектри ЕПР від парамагнітної домішки марганцю Mn^{2+} у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$, вирощених методом Бріджмена із концентрацією домішки Mn^{2+} 0,01, 0,02-0,04 та 0,001. Порівняти електронні властивості кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з різною концентрацією Mn методами стаціонарного (CW) та імпульсного ЕПР. Побудувати та промодельювати температурну залежність часів спінової релаксації домішки Mn^{2+} у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Провести моделювання кутової залежності спектрів ЕПР від парамагнітної домішки марганцю у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з $x < 0,001$. Зробити висновки щодо подальшого використання матеріалу в низці сфер.

Висновок Було досліджено електронні та магнітні властивості кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$, вирощених вертикальним методом Бріджмена з різною концентрацією Mn методами CW та імпульсної ЕПР. За температури $T < 180$ К ширина секстетних ліній Mn^{2+} в кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з $x < 0.001$ починає зменшуватись і в спектрі ЕПР з'являються додаткові лінії за рахунок розщеплення рівнів Mn^{2+} кристалічним полем. Спектри ЕПР кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з $x = 0.02, 0.04$ склалися з двох сигналів: однієї інтенсивної широкої лінії за $g \sim 2.009$ і менш інтенсивної та вузької за $g \sim 1.99$. Інтенсивна лінія відноситься до більших кластерів Mn, а вузька – до менших, які з'явилися внаслідок коливань вмісту Mn. Відсутність вузької лінії в спектрах ЕПР кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з $x = 0.1$ можна пояснити вищим рівнем однорідності цих кристалів.

Перелік ключових слів (не більше 20) ЕПР, телурид кадмію, електронна структура, марганець, метод Бріджмена, спіновий Гамільтоніан

Підпис керівника _____

SUMMARY

TO THE REPORT TO SCIENTIFIC AND RESEARCHING PRACTICE

STUDENT OF FMF, 2 COURSE OF THE MASTER LEVEL, GR. OF-11mp

Konstantinovna Riasna Mariia

(FULL NAME)

On the topic *Electronic and kinetic properties of Mn dopant in Cd_{1-x}Mn_xTe crystals*

Scientific supervisor *Doctor of Sciences, associate professor, Dariya Viktorivna Savchenko*

(scientific degree, academic title, position, FULL NAME)

Topicality *The intensive research of dilute magnetic semiconductors was initiated by the successful doping of non-magnetic semiconductors by magnetic atoms. The Mn²⁺ ions in CdTe provide localized magnetic moments and at the same time act as a source of valence band holes that mediate the exchange interaction between them. Electrical control of the spin properties in Cd_{1-x}Mn_xTe compounds can be used both for the manipulation and detection of magnetic signals. As a result, this feature makes Cd_{1-x}Mn_xTe promising candidates for the future spintronic applications, therefore the investigation of the electronic structure of Mn dopant in these compounds is an actual task of modern material science*

Relationship of work with scientific programs, plans, themes cathedra *the topic is related to scientific group FMF-02*

Object of research *paramagnetic manganese impurity in Cd_{1-x}Mn_xTe crystals grown by Bridgman method*

Subject of research *electronic structure of manganese impurity in Cd_{1-x}Mn_xTe crystals*

Purpose of work *determination of electronic structure of manganese impurity in Cd_{1-x}Mn_xTe crystals grown by Bridgman method*

Research methods *electron paramagnetic resonance (EPR)*

Information about the volume of the report, the number of illustrations, tables, applications and literary names in the list of used ones *volume of the report: 93, the number of illustrations: 35, the number of tables: 2, list of used references: 70.*

The purpose of the individual task, the methods used and the results obtained *The study, analysis and modelling of EPR spectra from paramagnetic manganese Mn²⁺ impurity in Cd_{1-x}Mn_xTe crystals grown by Bridgman method with Mn²⁺ concentration 0,01, 0,02-0,04 and 0,001. To compare the electronic properties of Cd_{1-x}Mn_xTe crystals with different concentrations of Mn by stationary (CW) and pulsed EPR methods. Construct and model the temperature dependence of the spin relaxation times of the Mn²⁺ impurity in Cd_{1-x}Mn_xTe crystals. Model the angular dependence of the EPR spectra on the paramagnetic manganese admixture in Cd_{1-x}Mn_xTe crystals with x < 0.001. To draw conclusions regarding further use of the material in a number of areas. To draw conclusions regarding further use of the material in a number of areas.*

Conclusion The $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals content grown by a vertical Bridgman method with different Mn^{2+} were studied by CW and pulsed EPR methods. At $T < 180$ K, the width of the Mn^{2+} sextet lines in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals with $x < 0.001$ starts to decrease, and additional lines in the EPR spectrum appear due to the splitting of Mn^{2+} levels by the crystal field. The EPR spectra of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals with $x = 0.02, 0.04$ consisted of two signals: one intense broad line at $g \sim 2.009$ and a less intense and narrow one at $g \sim 1.99$. The intense line was attributed to the larger Mn clusters, and the narrow line is related to the smaller ones that appeared due to fluctuations in the Mn content. The absence of a narrow line in the EPR spectra of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals with $x = 0.1$ can be explained due to a higher level of homogeneity of these crystals.

Keyword list (no more than 20) EPR, cadmium telluride, electronic structure, manganese, Bridgman method, spin-Hamiltonian

Signature of the head _____