

# РОЛЬ НЕФЕЛОКСЕТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ДЛЯ ИОНА $\text{Fe}^{2+}$ В МАТРИЦАХ СЕЛЕНИДА ЦИНКА И ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ

В.С. Кривобок <sup>a,b\*</sup>, Д. Ф. Аминов <sup>a</sup>, Д. А. Зазымкина <sup>a</sup>, В. В. Ушаков <sup>a</sup>, А. А. Нарич <sup>a</sup>,  
В. И. Козловский <sup>a</sup>, Ю. В. Коростелин <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

<sup>b</sup> Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)  
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 12 сентября 2023 г.,  
после переработки 23 января 2024 г.  
Принята к публикации 29 января 2024 г.

Для электронной подсистемы ионов переходных металлов, встроенных в кристаллическую решетку или сформировавших комплекс с лигандами, наблюдается эффективное уменьшение межэлектронного отталкивания по сравнению со свободными ионами, которое в современной литературе упоминается как нефелоксетический эффект. В данной работе исследуется роль нефелоксетического эффекта при формировании электронного спектра ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в матрицах CdTe и ZnSe. Экспериментальная оценка соответствующих поправок осуществлена на основе анализа двух переходов — хорошо известного  ${}^5\text{T}_2({}^5\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{D})$ , позволяющего зафиксировать величину кристаллического поля, и менее изученного  ${}^3\text{T}_1({}^3\text{H}) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{D})$ . Обнаружение бесфонной линии данного перехода в CdTe:Fe позволило сравнить свойства двух люминесцентных систем и продемонстрировать, что для иона  $\text{Fe}^{2+}$  в CdTe роль нефелоксетического эффекта заметно возрастает. На основе полученных экспериментальных данных в сочетании с расчетами в рамках теории кристаллического поля уточнены значения параметров Рака для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в матрицах CdTe и ZnSe. Продемонстрированная в работе роль нефелоксетического эффекта для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в двух схожих по структуре матрицах важна как для практических задач, связанных с совершенствованием ИК-лазерных систем, так и для разрешения некоторых фундаментальных вопросов квантовой химии.

DOI: 10.31857/S0044451024060014

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводники группы II-VI с кубической структурой, легированные переходными элементами, находят широкое применение при создании перестраиваемых [1] и импульсных [2] лазеров среднего ИК-диапазона. Дальнейший прогресс лазерных технологий, направленный на совершенствование имеющихся лазерных систем [3, 4] или разработку новых подходов для получения лазерной генерации [5], требует более детального понимания механизмов формирования электронного спектра ионов переходных элементов в кристаллических

матрицах. Среди них наибольшее внимание уделяется железу и хрому [6–8]. Последовательное решение данной задачи могло бы опираться на современные расчеты *ab-initio*, которые позволяют установить не только структуру и электронный спектр люминесцентных центров, но и изучить возможные сценарии их образования [9]. Тем не менее к настоящему моменту возможности данного подхода часто оказываются весьма ограниченными вследствие того, что для внедренных ионов переходных элементов велико влияние как корреляции межэлектронного движения, так и существование большого числа альтернативных электронных конфигураций, вносящих вклад в полную электронную плотность [10]. В этом контексте большое внимание уделяется обсуждению многоэлектронных поправок в рамках теории кристаллического поля, в частности, обсуждается роль так называемого нефелоксетического эффекта [11, 12].

\* E-mail: kolob7040@gmail.com

С точки зрения теории кристаллического поля нефелоксетический эффект проявляется как эффективное уменьшение параметров Рака ( $B$ ,  $C$ ), определяемых структурой электронных оболочек, при переходе от свободного иона к иону, встроенному в кристаллическую решетку [12]. Данную тенденцию можно трактовать как эффективное уменьшение отталкивания между электронами. Иначе говоря, при наличии окружения возникает поправка, обусловленная многоэлектронными эффектами, физический смысл которой можно качественно описать как делокализацию одноэлектронных орбиталей и взаимодействие электронов центра с окружением. Соответственно, экспериментальное исследование нефелоксетического эффекта позволяет не только уточнить параметры электронного спектра излучательного центра, но и дать некоторую количественную оценку роли корреляции многоэлектронного движения, возникающей из-за наличия лигандов. Последнее обстоятельство представляет значительный интерес, в частности, для установления точности активно развиваемых теоретических подходов [13], сочетающих в себе удобство формулировки, присущее теории лигандного поля [14], с высокоточными методами квантовой химии [15, 16], позволяющих дать самосогласованное описание корреляционных эффектов и вкладов спин-орбитального и спин-спинового взаимодействий.

Несмотря на активное изучение нефелоксетического эффекта для целого ряда химических соединений [11, 17], его роль остается малоизученной для ионов переходных элементов в кристаллических матрицах, в том числе для практически важного случая полупроводников группы II-VI с кубической структурой. Экспериментальные исследования материалов данной группы осложняются тем, что оказывается необходимой спектроскопическая информация о нескольких (по крайней мере двух) переходах с участием разных электронных оболочек. Данная особенность определяется тем, что для фиксации нефелоксетического эффекта в рамках теории кристаллического поля необходимо определить как саму величину кристаллического поля ( $Dq$ ), так и точные значения параметров Рака ( $B$ ,  $C$ ). Отличие данных параметров от значений, характерных для свободного иона, и будет определять роль нефелоксетического эффекта.

В последнее время для количественного описания нефелоксетического эффекта используется параметр [11]

$$\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{B}{B_0}\right)^2 + \left(\frac{C}{C_0}\right)^2}, \quad (1)$$

где  $B$ ,  $C$  — параметры Рака для иона в кристаллической решетке, а  $B_0$ ,  $C_0$  — параметры Рака для свободного иона. Считается, что при  $\beta_1 \sim 1$  роль нефелоксетического эффекта второстепенна и становится существенной, если  $\beta_1$  заметно меньше единицы [12]. В случае кубических полупроводников II-VI одной из перспективных систем для исследования нефелоксетического эффекта являются ионы железа в селениде цинка [18, 19]. Это связано с тем, что для оптически активного иона  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{ZnSe}$  известны по крайней мере два разных перехода с хорошо исследованной тонкой структурой:  ${}^5\text{T}_2 ({}^5\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E} ({}^5\text{D})$  [19, 20] и  ${}^3\text{T}_1 ({}^3\text{H}) \rightarrow {}^5\text{E} ({}^5\text{D})$  [21]. Первый переход позволяет определить роль кристаллического поля, в то время как второй — определить диапазон допустимых значений параметров Рака и оценить роль нефелоксетического эффекта.

Наряду с хорошо известным  $\text{ZnSe:Fe}$  интерес вызывает близкая по свойствам система  $\text{CdTe:Fe}$ , также имеющая кубическую решетку, но характеризующаяся большим значением постоянной решетки, меньшим значением параметра  $Dq$  и, по-видимому, более существенной ролью многоэлектронных эффектов. Последнее определяется тем, что матричные компоненты Cd и Te существенно тяжелее Zn и Se [22]. Для  $\text{CdTe:Fe}$  тонкая структура перехода  ${}^5\text{T}_2 ({}^5\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E} ({}^5\text{D})$  исследована в работе [23]; переход  ${}^3\text{T}_1 ({}^3\text{H}) \rightarrow {}^5\text{E} ({}^5\text{D})$  в этой системе ранее не исследовался.

В данной работе на основе измерений низкотемпературной фотолуминесценции мы идентифицировали переход  ${}^3\text{T}_1 ({}^3\text{H}) \rightarrow {}^5\text{E} ({}^5\text{D})$  для системы  $\text{CdTe:Fe}$ . Полученные данные позволили экспериментально определить значение параметра  $\beta_1$  для данной системы и экспериментально продемонстрировать разную роль многоэлектронных поправок, определяющих нефелоксетический эффект для внутренних оболочек иона  $\text{Fe}^{2+}$ , в матрицах  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnSe}$ . Полученная в работе оценка нефелоксетического эффекта может помочь не только в разработке ИК-лазерных систем, но и при разрешении некоторых общих вопросов, связанных с многоэлектронными эффектами в квантовомеханических расчетах.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований были отобраны образцы поликристаллического ZnSe, легированные  $\text{Fe}^{2+}$  методом термодиффузии, которые демонстрировали параметры лазерной генерации, близкие к рекордным [24]. Данные образцы в форме параллелепипедов были вырезаны из поликристаллической друзы с однородной микроструктурой. Затем на поверхность образцов наносилась пленка железа, и образцы подвергались отжигу в атмосфере Ar при температуре 1000–1100°C в течение 240 ч. Для измерений люминесценции использовались грани параллелепипедов, расположенные перпендикулярно к поверхности, на которую наносилась пленка железа. Вдоль данных граней наблюдался заметный градиент концентрации легирующего железа [25]. Структурная и оптическая характеристика выбранных образцов ZnSe:Fe описаны в работе [26].

Кристалл CdTe лазерного качества, легированный железом, был выращен в ФИАН при помощи оригинального метода [27]. Методика основана на парофазном переносе примесей в атмосфере He в процессе свободного роста кристалла. Основными особенностями технологии является использование двух отдельных источников — поликристаллического материала II-IV и примеси, а также индивидуальный контроль скорости потока материалов II-IV и легирующей примеси. Исследованный кристалл был вырезан из булы, выращенной в атмосфере He при температуре 1250 К. Во время охлаждения печи булы отжигалась 24 часа при температуре 1080 К. Концентрация ионов железа составляла  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

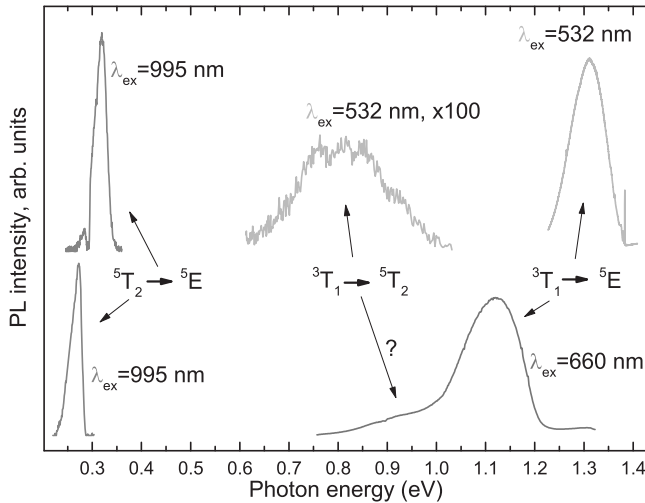
Измерения низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) образцов проводились в широком спектральном диапазоне от 0.9 до 5.5 мкм (1.4–0.22 эВ). Для измерения спектров в ближнем ИК-диапазоне до 1.1 мкм использовалась установка на основе монохроматора Acton (Princeton Instruments) с охлаждаемой кремниевой матрицей. Для работы в области больших длин волн использовалась установка на основе модернизированного монохроматора ИКС-31 со сменными дифракционными решетками. В схеме регистрации использовались различные приемники, обеспечивающие максимальную чувствительность в своем диапазоне. В спектральной области 1–1.7 мкм для регистрации сигнала использовался фотоэлектронный умножитель Hamamatsu H10330B-75, работающий в режиме счета фотонов. В диапазоне 1.1–2.4 мкм использовался охлаждаемый фотоди-

од InGaAs с трансимпедансным предусилителем (с охлаждаемым сопротивлением). В среднем инфракрасном диапазоне применялся охлаждаемый КРТ-приемник MCT D313. Для регистрации фотоотклика фотодиода InGaAs и КРТ-приемника мы применяли синхронное детектирование, реализованное на основе синхронного детектора Princeton instruments SR 830.

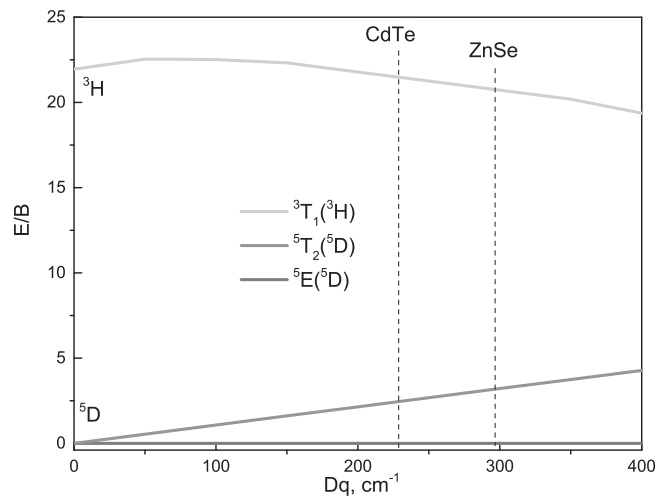
Для возбуждения ФЛ-переходов с уровня  ${}^3\text{T}_1({}^3\text{H})$  в ZnSe:Fe использовалась вторая гармоника твдотельного Nd:YAG-лазера с длиной волны 532 нм. Такое возбуждение позволяет эффективно заселяет уровень  ${}^3\text{T}_1({}^3\text{H})$  [21]. Также при таком возбуждении заселенность уровня  ${}^5\text{T}_2({}^5\text{D})$  будет определяться переходом  ${}^3\text{T}_1({}^3\text{H}) \rightarrow {}^5\text{T}_2({}^5\text{D})$ , а интенсивность ФЛ-линии  ${}^5\text{T}_2({}^5\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{D})$  будет сравнительно невысокой. Поэтому для возбуждения ФЛ-перехода  ${}^5\text{T}_2({}^5\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{D})$  эффективнее использовать лазер с энергией кванта меньше энергии перехода  ${}^3\text{T}_1({}^3\text{H}) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{D})$ . Мы использовали полупроводниковый InGaAs-лазер с длиной волны возбуждения 995 нм и мощностью 200 мВт. Тот же лазер использовался для возбуждения основного ФЛ-перехода в образце CdTe:Fe. Для возбуждения люминесценции с лежащих выше состояний использовался полупроводниковый InGaAl-лазер с длиной волны излучения 660 нм. В данном лазере реализована возможность управления излучением при помощи внешнего сигнала. Это позволяет при помощи генератора импульсов реализовать импульсное возбуждение образца и, таким образом, измерять кинетику люминесценции. Для управления полупроводниковым лазером 660 нм мы использовали генератор импульсов Г5–72. В подавляющем большинстве случаев была выбрана длительность импульса 200 мкс, частота следования импульсов 480 Гц. Данный режим выбран для регистрации относительно долговременных спадов ФЛ, характерных для внутрицентровых переходов. Ширина фронта импульса не превышала 100 нс, что вполне достаточно для измерения сравнительно медленной кинетики люминесценции  $\text{Fe}^{2+}$  при гелиевых температурах.

## 3. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $\text{Fe}^{2+}$ В CdTe И ZnSe

Фрагменты спектров низкотемпературной фотолюминесценции исследуемых образцов, демонстрирующие внутрицентровые переходы  $\text{Fe}^{2+}$  в CdTe и ZnSe, представлены на рис. 1. Свободный ион желе-



**Рис. 1.** Обзорные спектры низкотемпературной фотолюминесценции для ионов  $Fe^{2+}$  в кристаллах ZnSe (сверху) и CdTe (снизу) при температуре 7 К. Используемые длины волн возбуждения приведены на рисунке



**Рис. 2.** Схема расщепления энергетических  $^3H$ - и  $^5D$ -уровней  $Fe^{2+}$  в тетраэдрическом поле (диаграмма Танабе–Сугано). Вертикальные пунктирные линии соответствуют значением параметра  $Dq$  для CdTe и ZnSe

за  $Fe^{2+}$  имеет конфигурацию  $d^6$  основным состоянием которого является  $^5D$ , а первым возбужденным —  $^3H$ . В данной работе обсуждается спектр ионов  $Fe^{2+}$ , замещающих Zn (Cd) в решетке ZnSe (CdTe). В этом случае примесь находится в тетраэдрическом поле, которое вызывает расщепление исходных уровней, см. рис. 2. Из теории кристаллического поля, подтвержденной экспериментальными исследованиями электронного спектра, см., например, [19], следует, что при учете только электрического поля основное состояние  $^5D$  расщепляется на два термина,  $^5E$  и  $^5T_2$ , а возбужденный терм расщепляется на три уровня,  $^3H \rightarrow ^3T_1, ^3E, ^3T_2$ . Переход между нижними уровнями  $^5T_2(^5D) \rightarrow ^5E(^5D)$ , хорошо изучен. Как для CdTe:Fe [23], так и для ZnSe [19] разрешается серия бесфоновых линий, которые позволяют довольно точно определить энергетический сдвиг между уровнями  $^5E$  и  $^5T_2$ .

Еще из ранних работ для ZnSe:Fe известна широкая полоса излучения с максимумом в районе 980 нм [18]. Эксперименты с оптическим детектированием магнитного резонанса однозначно указывают на связь данной полосы с переходом  $^3T_1(^3H) \rightarrow ^5E(^5D)$  иона  $Fe^{2+}$  [18]. Недавно использование низких температур в сочетании с кристаллами ZnSe:Fe высокого качества позволило зарегистрировать шесть бесфоновых компонент тонкой структуры для перехода  $^3T_1(^3H) \rightarrow ^5E(^5D)$ , ширина каждой из которых не превышает 0.3 мэВ [28]. Само наличие данных компонент исключает заметную роль неадиа-

батических эффектов, их количество указывает на тетраэдрическую координацию иона  $Fe^{2+}$ , а энергетическое положение обеспечивает возможность более или менее корректного восстановления параметров Рака в матрице ZnSe. В свою очередь, переход  $^3T_1(^3H) \rightarrow ^5T_2(^5D)$  на первый возбужденный подуровень обсуждался в работах [21, 28]. Положение синей границы для соответствующей линии излучения согласуется со структурой электронного спектра, вытекающей из спектроскопии переходов  $^3T_1(^3H) \rightarrow ^5E(^5D)$  и  $^5T_2(^5D) \rightarrow ^5E(^5D)$ . Характерные времена затухания сигнала люминесценции для переходов  $^3T_1(^3H) \rightarrow ^5E(^5D)$  и  $^3T_1(^3H) \rightarrow ^5T_2(^5D)$ , определяемые релаксацией из состояния  $^3T_1(^3H)$ , порядка сотни микросекунд [29].

Для кристаллов ZnSe, исследованных в данной работе, спектр люминесценции, соответствующий переходу  $^3T_1(^3H) \rightarrow ^5T_2(^5D)$ , показан в центре верхней части рис. 1. Тонкая структура спектра в области, соответствующей бесфоновым компонентам перехода  $^3T_1(^3H) \rightarrow ^5E(^5D)$ , показана отдельно на рис. 3. Наличие нескольких бесфоновых пиков в области 1.379–1.387 эВ определяется расщеплением состояний  $^3T_1(^3H)$  и  $^5E(^5D)$  за счет спин-орбитального взаимодействия первого и второго порядков [28]. Спектральные положения бесфоновых линий систематизированы в табл. 1.

В отличие от ZnSe, для теллурида кадмия ранее уверенно был зарегистрирован только переход  $^5T_2(^5D) \rightarrow ^5E(^5D)$  [23]. Тонкая структура этого пе-

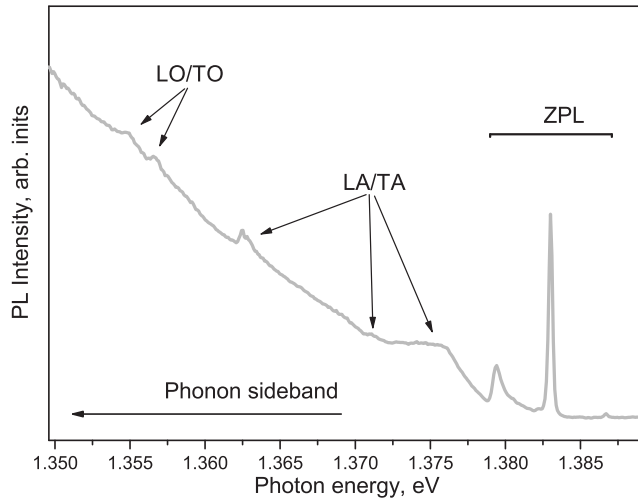


Рис. 3. Тонкая структура спектра излучения для кристалла ZnSe:Fe в области бесфононного (ZPL) перехода  ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5E({}^5D)$  при температуре 5 К. Для возбуждения ФЛ используется излучение с длиной волны 532 нм. LO/TO и LA/TA обозначают фононные повторения с участием соответственно оптических и акустических фононов

рехода указывает на то, что, как и в ZnSe, координация иона  $Fe^{2+}$  близка к тетраэдрической. Следовательно, длинноволновый сдвиг перехода  ${}^5T_2({}^5D) \rightarrow {}^5E({}^5D)$  [23] в CdTe по сравнению с ZnSe определяется уменьшением величины расщепления кристаллическим полем (параметр  $Dq$ ). Для исследованных кристаллов CdTe:Fe линия излучения, соответствующая переходу  ${}^5T_2({}^5D) \rightarrow {}^5E({}^5D)$ , показана на рис. 1 внизу слева.

В работе [30] упоминается о возникновении новых полос излучения с максимумами излучения 1.13 и 1.03 эВ, после имплантации железа в CdTe и последующего отжига. В этой работе также приведена оценка времени затухания излучения 30 мкс, что позволяет сделать вывод о связи этих полос с внутрицентровыми переходами ионов железа. Однако о природе соответствующего центра никаких предположений в [30] высказано не было.

Как видно на рис. 1, в исследованных кристаллах CdTe:Fe полоса излучения 1.2–0.75 эВ имеет сложную форму и можно предположить, что она образована наложением двух полос — более интенсивной с максимумом 1.1 эВ и менее интенсивной с максимумом около 0.9 эВ. Данное предположение строится на аналогии со спектром излучения  $Fe^{2+}$  в ZnSe, см. верхнюю часть рис. 1. Однако на этот спектральный диапазон может накладываться излучение структурных дефектов CdTe, см., например, [31]; кроме

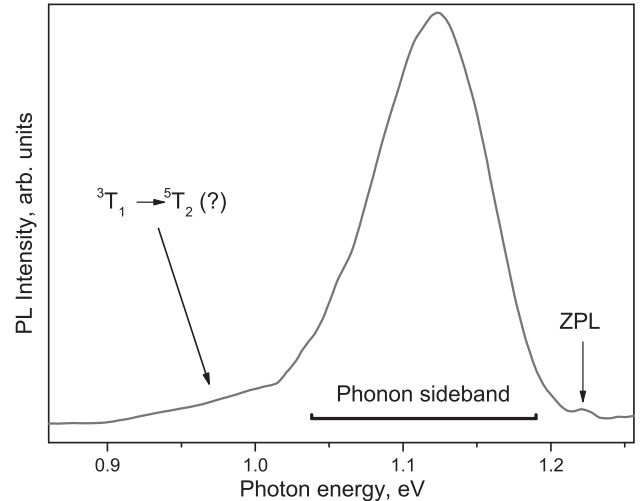
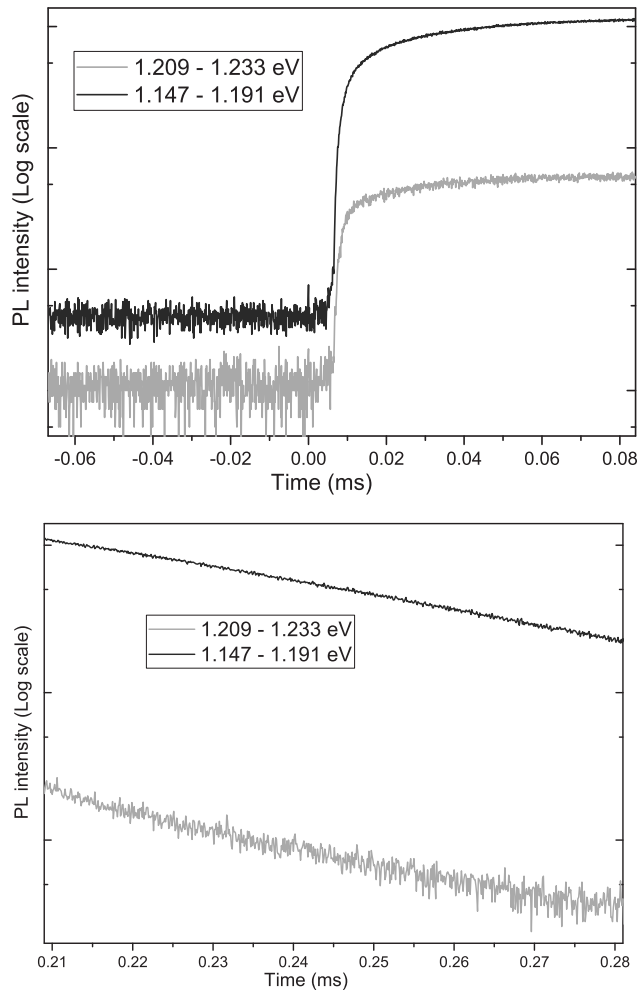


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции CdTe:Fe, записанный в условиях импульсного возбуждения при температуре 7 К. Задержка относительно конца возбуждающего лазерного импульса составляет 1.4 мс. Бесфононный переход (ZPL) расположен в районе 1.22 эВ

того, возможен вклад в излучение ионов железа, находящихся в другом зарядовом состоянии.

В отличие от внутрицентровой люминесценции, обычное примесно-дефектное излучение в полупроводниках с прямым краем фундаментального поглощения характеризуется нано- или микросекундными временами затухания. Поэтому для отделения люминесцентного фона мы провели измерения ФЛ с временным разрешением. Пример спектра излучения, полученного при сравнительно больших временах задержки около 1.4 мс, показан на рис. 4. Видно, что в данном спектре регистрируется основная полоса с максимумом 1.1 эВ, длинноволновая особенность в районе 0.9 эВ и слабая коротковолновая компонента с максимумом 1.22 эВ. Исходя из сравнительно больших времен затухания, можно утверждать, что все перечисленные компоненты представляют собой внутрицентровую ФЛ.

Для оценки нефелоксетического эффекта, как и в случае ZnSe:Fe, наибольший интерес представляет спектральное положение бесфононного перехода (переходов). В случае спектра ФЛ на рис. 4 основным кандидатом на роль бесфононного перехода является, очевидно, узкая компонента в районе 1.22 эВ. Как и в случае ZnSe (рис. 3), данная линия может иметь тонкую структуру, которая не разрешается в наших экспериментах. Для подтверждения сделанной интерпретации нами была измерена кинетика люминесценции полосы 1.1 эВ и узкой компонен-



**Рис. 5.** Кинетики возгорания (верхняя панель) и затухания (нижняя панель) сигнала фотолюминесценции, записанные в двух различных спектральных областях при возбуждении кристалла CdTe:Fe импульсами прямоугольной формы. Первая область (серые кривые) соответствует бесфонному (ZPL) переходу на рис. 4, вторая область — фрагменту широкой полосы в районе 1.1 эВ. Температура 5 К, длина волны лазерного возбуждения 660 нм

ты в районе 1.22 эВ при температуре 7 К. Результаты измерений иллюстрирует рис. 5 (верхняя панель) (возгорание ФЛ) и рис. 5 (нижняя панель) (гашение ФЛ). Как видно на данных рисунках, наблюдается схожий характер возгорания и тушения сигнала, что подтверждает отношение узкой линии 1.22 эВ и широкой полосы 1.1 эВ к одной и той же люминесцентной системе. Таким образом, можно утверждать, что пик 1.22 эВ действительно является бесфонным переходом, а полоса 1.1 эВ возникает в результате взаимодействия с фоновой подсистемой.

В кристаллах CdTe, исследованных в данной работе, присутствие оптически активных ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  подтверждается наличием интенсивной люминесценции, соответствующей переходу  ${}^5\text{T}_2({}^5\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{D})$ , см. рис. 1. Тем не менее возможным альтернативным кандидатом на роль обсуждаемой люминесцентной системы в CdTe могли бы быть ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Как показывают оценки (см. Приложение), первое возбужденное состояние для иона  $\text{Fe}^{3+}$  расположено в районе 2 эВ. Это существенно выше, чем спектральное положение полос на рис. 4 (около 1.1–1.2 эВ). Кроме того, в описанных выше экспериментах мы использовали оптическое возбуждение с энергией кванта, превышающей край фундаментального поглощения CdTe. В этом случае возбуждающее излучение поглощается в тонком приповерхностном слое и прямое (внутрицентровое) возбуждение  $\text{Fe}^{3+}$  маловероятно ввиду малого значения сечения для соответствующего процесса. Наиболее эффективный механизм возбуждения состоит, по-видимому, в захвате фотовозбужденного электрона ионом  $\text{Fe}^{3+}$  и затем релаксации в одно из возбужденных состояний иона  $\text{Fe}^{2+}$  [21]. Ион  $\text{Fe}^{3+}$  в решетке CdTe формирует кулоновский потенциал, аналогичный водородоподобному донору в CdTe (свойства водородоподобных доноров в CdTe описаны, в частности, в работе [32]). Поэтому при гелиевых температурах следует ожидать эффективного захвата электронов с последующим формированием слабосвязанных (водородоподобных) состояний. В то же время ион  $\text{Fe}^{2+}$  не формирует дальнедействующего притягивающего потенциала для дырок, поэтому процесс, при котором происходит захват дырки ионом  $\text{Fe}^{2+}$  с последующим формированием иона  $\text{Fe}^{3+}$  в возбужденном состоянии, представляется маловероятным.

Таким образом, в условиях эксперимента при возбуждении выше края фундаментального поглощения следует ожидать внутрицентральной люминесценции именно ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . В этом случае качественный анализ, основанный на диаграммах Танабэ–Сугано, позволяет однозначно отождествить бесфонную компоненту 1.22 эВ и полосу 1.1 эВ с переходом  ${}^3\text{T}_1({}^3\text{H}) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{D})$ . Таким образом, из представленных выше спектроскопических данных следует, что переход  ${}^3\text{T}_1({}^3\text{H}) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{D})$  между внутренними оболочками иона  $\text{Fe}^{2+}$  в ZnSe и CdTe, формирует схожие по структуре спектры излучения, состоящие из бесфонного пика (пигов) и широкой полосы, возникающей за счет взаимодействия с фоновой подсистемой. При этом спектральное поло-

**Таблица 1.** Энергетические значения переходов, наблюдаемых в эксперименте для ZnSe:Fe и CdTe:Fe (значения приведены в см<sup>-1</sup>)

	${}^5T_2({}^5D) \rightarrow {}^5E({}^5D)$	${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$	${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5E({}^5D)$
ZnSe:Fe	2700-2950	7140	11155
CdTe:Fe	2197	6250	8695

жение бесфоннного пика (или центр тяжести серии пиков) согласуется с качественным анализом в рамках диаграмм Танабэ–Сугано. Спектроскопические данные по бесфоннным переходам с участием состояний  ${}^5T_2({}^5D)$ ,  ${}^5E({}^5D)$ ,  ${}^3T_1({}^3H)$ , полученные в настоящей работе и взятые из работ [28,31], систематизированы в табл. 1

#### 4. РОЛЬ НЕФЕЛОКСЕТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА $Fe^{2+}$ В CdTe И ZnSe

Как следует из рис. 2 а и табл. 1, в отличие от качественных рассуждений, количественный анализ спектроскопических данных на основе диаграмм Танабэ–Сугано для свободных ионов  $Fe^{2+}$  наталкивается на определенные противоречия. Спектральное положение бесфоннных линий для перехода  ${}^5T_2({}^5D) \rightarrow {}^5E({}^5D)$  соответствует  $10Dq$  и, таким образом, характеризует величину кристаллического поля. Как видно из табл. 1, величина кристаллического поля в ZnSe на 20-25 % выше, чем в CdTe. Из диаграммы Танабэ–Сугано на рис. 2 а сразу следует, что в CdTe переход  ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5E({}^5D)$  должен смещаться в коротковолновую область по сравнению с ZnSe. В то же время из экспериментальных данных следует обратная тенденция — соответствующая линия демонстрирует выраженный длинноволновый сдвиг. Мы предполагаем, что данное расхождение иллюстрирует увеличение нефелоксетического эффекта при переходе от ZnSe к CdTe. Отметим, что если принять уменьшение энергии состояния  ${}^3T_1({}^3H)$  по отношению к  ${}^5E({}^5D)$  и  ${}^5T_2({}^5D)$  за счет нефелоксетического эффекта, то наблюдаемая для CdTe полоса в районе 0.9 эВ попадает как раз в ту область, где должно регистрироваться излучение перехода  ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$ .

Согласно теории кристаллического поля, вычисления значений расщепления энергетических уровней можно провести с параметром расщепления кристаллическим полем  $Dq$  (ligand field splitting) для материала матрицы и параметрами, определяющими межэлектронное взаимодействие [33]. При

расчете используются интегралы Слэтера  $F_i$ , которые из-за сложности проведения вычислений *ab initio* для ионов в кристаллической матрице, дающих результаты с точностью, приближающейся к спектроскопической, обычно остаются параметрами теории и определяются из эксперимента [33]. Рака ввел новые обозначения для интегралов Слэтера, которые удобно использовать как полуэмпирические параметры при решении задачи [33],

$$B = \frac{9F^2 - 5F^4}{441}, \quad (2)$$

$$C = \frac{5F^4}{63}. \quad (3)$$

Как уже отмечалось выше, параметр  $Dq$  определяет расстояние между нижними уровнями  ${}^5E$  и  ${}^5T_2$  и поэтому однозначно определяется из экспериментальных данных. Параметры  $B$  и  $C$  для свободного иона  $Fe^{2+}$  приведены в справочниках:  $B_0 = 917 \text{ см}^{-1}$ ,  $C_0 = 4040 \text{ см}^{-1}$  [34]. При интерпретации экспериментальных данных феноменологический учет нефелоксетических эффектов может быть осуществлен за счет использования параметров Рака  $B$  и  $C$ , значения которых отличаются от таковых для свободных ионов. Фактически, это соответствует эффективному уменьшению межэлектронного отталкивания. Для иона в решетке данные параметры могут также быть вычислены *ab initio* и поэтому являются удобными при разработке и адаптации достаточно сложных современных теорий.

Полученные нами экспериментальные данные позволили уточнить значения параметров  $B$  и  $C$  для иона  $Fe^{2+}$ , внедренного в решетки ZnSe и CdTe. На рис. 6 приведен разброс допустимых значений параметров  $B$  и  $C$  для нашей задачи, которые дают энергетический сдвиг между  ${}^5E({}^5D)$  и  ${}^3T_1({}^3H)$  примерно 1.383 эВ в ZnSe (рис. 3) и примерно 1.078 эВ в CdTe. Как видно, диапазон подходящих пар значений в случае ZnSe:  $C = 2550 - 2800 \text{ см}^{-1}$ ,  $B = 590 - 783 \text{ см}^{-1}$ . Данные значения были выбраны в соответствии с правилом (закономерностью) соотношения  $C/B = 4 - 4.5$  [26]. Кроме то-

Таблица 2. Энергетические значения переходов, наблюдаемых в эксперименте для ZnSe:Fe и CdTe:Fe

	$B, \text{см}^{-1}$	$C, \text{см}^{-1}$	$Dq, \text{см}^{-1}$	$B_0, \text{см}^{-1}$	$C_0, \text{см}^{-1}$	$\beta_1$
ZnSe:Fe	600(±15)	2733(±18)	300 [28]	917 [34]	4040 [34]	0.941
CdTe:Fe	500(±15)	2242(±29)	228 [28]	917 [34]	4040 [34]	0.778

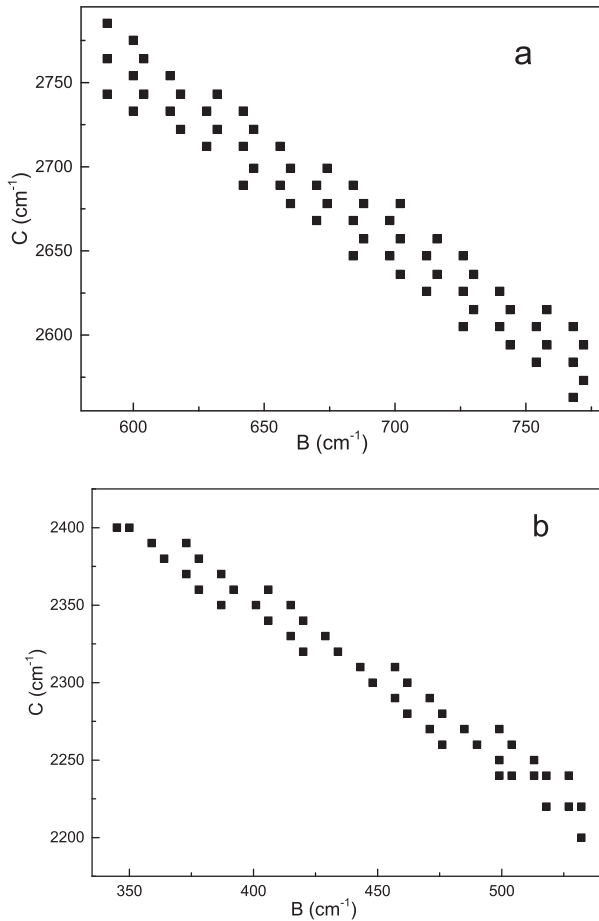


Рис. 6. Диапазон значений параметров  $B$  и  $C$ , при которых получается искомое значение 1.383 эВ для уровня  ${}^3T_1$  ZnSe:Fe (a) и 1.078 эВ для уровня  ${}^3T_1$  CdTe:Fe (b)

го, для ионов группы железа ожидается более существенное уменьшение параметра  $B$ , чем параметра  $C$ , по отношению к значениям для свободного иона. Следовательно, в качестве оптимальных параметров можно выбрать  $B = 600 \text{ см}^{-1} (\pm 15)$  и  $C = 2733 \text{ см}^{-1} (\pm 18)$ . Величина расщепления кристаллическим полем  $Dq = 228 \text{ см}^{-1}$  в CdTe несколько ниже, чем в ZnSe (см. табл. 1), за счет различия параметров решетки, определяющих величину кристаллического поля, таких, например, как доля

ионной связи. Диапазон подходящих пар значений для  $\text{Fe}^{2+}$  в CdTe также отличается от свободного иона:  $C = 2220 - 2280 \text{ см}^{-1}$ ,  $B = 476 - 518 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2 b). Мы выбрали средние подходящие значения параметров Рака  $B$  и  $C$  для иона  $\text{Fe}^{2+}$  в CdTe:  $B = 500 (\pm 18) \text{ см}^{-1}$ ,  $C = 2242 (\pm 29) \text{ см}^{-1}$ .

Определенные значения параметров Рака ( $B, C$ ) позволили далее рассчитать величину нефелоксетического эффекта, описывающего степень ослабления жесткости связей в ионе (переход от ионных связей к ковалентным). Весьма последовательно этот эффект (эффект расширяющегося облака), наиболее значимый для  $d$ -переходных элементов, рассматривал Йоргенсен [8]. Для этих ионов происходит увеличение размера  $d$ -орбиталей из-за их экранирования неподеленными электронными парами лигандов. Увеличение нефелоксетического эффекта приблизительно соответствует росту ковалентности связи лиганд–металл.

Как уже отмечалось во Введении, последнее время стали появляться несколько модифицированные подходы к оценке нефелоксетического эффекта  $\beta_1$  [7]. Из соотношения (1) следует, что в ZnSe  $\beta_1(\text{ZnSe}) = 0.941 (\pm 0.04)$ . Аналогичный расчет для CdTe:Fe дает существенно меньшие значения, что означает некоторое ослабление ковалентной связи:  $\beta_1(\text{CdTe}) = 0.778 (\pm 0.08)$ . Все полученные параметры приведены в табл. 2.

Следует отметить, что увеличение роли нефелоксетического эффекта в случае матрицы CdTe является в принципе ожидаемым, так как более высокая величина  $Dq$  размещает ZnSe правее в спектроскопическом ряду лигандов [35], а нефелоксетический эффект, как правило, проявляется ярче для более слабых лигандов [12]. Вместе с тем, это соотношение является довольно грубым и часто нарушается (см., например, [36] и приведенные там ссылки), что является одним из проявлений нарушений теории кристаллического поля. Корректное описание нефелоксетического эффекта требует включения в рассмотрение целого ряда факторов, таких как влияние электронной оболочки конкретного иона на электронную оболочку лиганда, зависимость эф-



фекта от расстояния от центра до лиганда, а также роль эффектов динамической и статической корреляции электронного движения. Для решения данной задачи в последние годы активно развивается *ab initio* теория лигандного поля (*ab initio* ligand field theory, AILFT) [13], сочетающая методика теории лигандного поля [14] и высокоточные методы квантовой химии, позволяющие учесть многоэталонный (multi-reference) характер волновых функций электронов, участвующих в связи иона и лиганда, а также динамическую корреляцию движения электронов иона и лиганда. Насколько известно авторам, вследствие сложности изучаемых систем подобные расчеты для них на настоящий момент в литературе отсутствуют. Таким образом, полученные в работе результаты могут также служить для определения точности и дальнейшего развития современных теоретических подходов в области физики и химии ионов переходных металлов, внедренных в кристаллические матрицы.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при гелиевых температурах зарегистрированы линии излучения, соответствующие переходам  ${}^3T_1(5D) \rightarrow {}^5E(5D)$  и  ${}^3T_1(5D) \rightarrow {}^5T_2(5D)$  иона  $Fe^{2+}$  в матрице CdTe. С учетом наличия исчерпывающих экспериментальных данных о тонкой структуре перехода  ${}^5T_2(5D) \rightarrow {}^5E(5D)$  это позволило провести сравнительный анализ нефелокситического эффекта при формировании электронного спектра ионов  $Fe^{2+}$  в матрицах CdTe и ZnSe. Данные матрицы имеют одинаковый тип решетки, но различаются значением постоянной решетки, величиной кристаллического поля и ролью многоэлектронных поправок.

Расчеты в рамках теории кристаллического поля, опирающиеся на полученные экспериментальные данные и недавние результаты работы [28], позволили уточнить полуэмпирические параметры Рака для ионов  $Fe^{2+}$  как в ZnSe —  $B = 600 \text{ см}^{-1}$ ,  $C = 2733 \text{ см}^{-1}$ , так и в CdTe —  $B = 500 \text{ см}^{-1}$ ,  $C = 2242 \text{ см}^{-1}$ , а также величину нефелокситического эффекта  $\beta_1 = 0.941$  для ионов  $Fe^{2+}$  в ZnSe и  $\beta_1 = 0.778$  для  $Fe^{2+}$  в CdTe. Обнаруженное заметное возрастание нефелокситического эффекта в CdTe мы связываем с тем, что в случае ZnSe связь носит более ионный характер, что выражается в большей величине  $Dq$ . Склонность кубической матрицы CdTe к образованию ковалентной связи указывает на то, что для ионов, помещенных в эту матрицу, можно ожидать более ярких спектральных эффек-

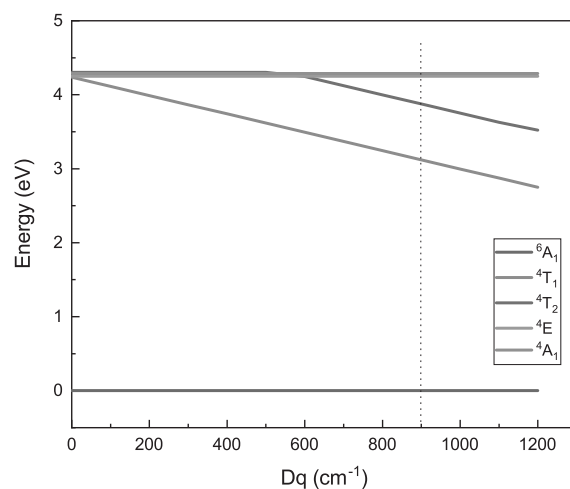


Рис. 7. Рассчитанная зависимость энергетических значений расщепления в тетраэдрическом кристаллическом поле от величины поля для ионов  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ). Пунктирной линией показано приблизительное положение кристаллического поля для матрицы CdTe

тов, связанных с влиянием многоэлектронных корреляций. Полученные данные, помимо возможности прямого использования для количественного описания спектральных свойств изучаемых центров, могут служить для оценки точности развиваемых в настоящее время высокоточных методов описания электронных свойств ионов переходных металлов, внедренных в кристаллические матрицы.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 19-79-30086.

## ПРИЛОЖЕНИЕ. ДИАГРАММА ТАНАБЕ – СУГАНО ДЛЯ ИОНА $Fe^{3+}$

В расчетах мы использовали значения  $B = 1015 \text{ см}^{-1}$  и  $C = 4800 \text{ см}^{-1}$ . Параметр расщепления кристаллическим полем для CdTe варьируется в диапазоне  $800\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ . Результаты расчетов приведены на рис. 7. Как следует из диаграммы, возможные уровни  ${}^4T_1$  и  ${}^4T_2$  лежат значительно выше по энергии ( ${}^4T_1 \sim 3.1 \text{ эВ}$  и  ${}^4T_2 \sim 4 \text{ эВ}$ ), чем полученные экспериментальные значения и чем результаты аналогичных расчетов для ионов  $Fe^{2+}$ , приведенных в основном тексте работы. Таким образом, мы исключаем возможность участия внутрицентровых излучательных переходов в  $Fe^{3+}$  в спектрах люминесценции исследованных образцов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Dormidonov, K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk et al., *Appl. Phys. B* **122**, 211 (2016).
2. Y. Wang, T. T. Fernandez, N. Coluccelli et al., *Opt. Express*, **25**, 25193 (2017).
3. S. Mirov, V. Fedorov, I. Moskalev et al., *J. Luminescence*, **133**, 268 (2013).
4. J. Cook, M. Chazot, A. Kostogiannes et al., *Opt. Mater. Express* **12**, 1555 (2022).
5. Y. Luo, M. Yin, L. Chen et al., *Opt. Mater. Express* **11**, 2744 (2021).
6. А. И. Белогорохов, М. И. Кулаков, В. А. Кремерман и др., *ЖЭТФ* **94**, 174 (1988) [A. I. Belogorokhov, M. I. Kulakov, V. A. Kremerman et al., *Sov. Phys. JETP* **67**, 1184 (1988)].
7. М. Н. Сарычев, И. В. Жевстовских, Ю. В. Коростелин, и др., *ЖЭТФ* **163**, 96 (2023).
8. А. М. Воротынов, А. И. Панкрац, М. И. Колков, *ЖЭТФ* **160**, 670 (2021).
9. S. B. Mirov, I. S. Moskalev, S. Vasilyev et al., *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **24**, 1 (2018).
10. J. Shee, M. Loipersberger, D. Hait et al., *J. Chem. Phys.* **154**, 194109 (2021).
11. K. Li, H. Lian, R. Van Deun et al., *Dyes and Pigments* **162**, 214 (2019).
12. Chr. K. Jurgensen, *Progress in Inorganic Chemistry* **4**, 73 (1962).
13. *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes II. Structure and Bonding*, ed. by D. Mingos, P. Day and J. Dahl, Springer, Berlin (2011).
14. B. N. Figgis and M. A. Hitchman, *Ligand field theory and its applications*, Wiley-VCH, New York (2000).
15. L. Lang, M. Atanasov and F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **124**, 1025 (2020).
16. E.-L. Andreici Etimie, N. M. Avram, and M. G. Brik, *Opt. Mater. X* **16**, 100188 (2022).
17. A. Suchocki, S. W. Biernacki, A. Kaminska et al., *J. Lumin.* **102-103**, 571(2003).
18. K. P. O'Donnell, K. M. Lee, and G. D. Watkins, *J.Phys.C: Solid State Phys.* **16**, 723 (1983).
19. J. W. Evans, T. R. Harris, B. R. Reddy et al., *J. Lumin.* **188**, 541 (2017).
20. G. Roussos, H.-J. Schulz, M. Thiede, and J. Lumin. **31-32**, 409 (1984).
21. V. V. Fedorov, S. B. Mirov, A. Gallian et al., *IEEE J. Quant. Electr.* **42**, 907 (2006).
22. A. Salem, E. Saion, N. Al-Hada et al., *Appl. Sci.* **6**, 278 (2016).
23. E. E. Vogel, O. Mualin, M. A. de Orue et al., *Physical Review B* **50**, 5231 (1994).
24. S. B. Mirov, V. V. Fedorov, D. Martyshkin et al., *IEEE J. Selected Topics in Quan. Electron.* **21**, 1601719 (2015).
25. R. I. Avetisov, S. S. Balabanov, K. N. Firsov et al., *J. Crystal Growth* **491**, 36 (2018).
26. A. Gladilin, S. Chentsov, O. Uvarov et al., *J. Appl. Phys.* **126**, 015702 (2019).
27. M. P. Frolov, Yu. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, and Ya. K. Skasyrsky, *Opt. Lett.* **44**, 5453 (2019).
28. V. S. Krivobok, D. F. Aminev, E. E. Onishchenko et al., *JETP Lett.* **117**, 344 (2023).
29. J. Peppers, V. V. Fedorov, and S.B. Mirov, *Opt. Express* **23**, 4406 (2015).
30. R. Kernocker, K. Lischka, L. Palmetshofer et al., *J. Crystal Growth* **86**, 625 (1988).
31. D. F. Aminev, A. A. Pruchkina, V. S. Krivobok et al., *Opt. Mat. Express* **11**, 210 (2021).
32. В. С. Багаев, В. С. Кривобок, Е. Е. Онищенко и др., *ЖЭТФ* **140**, 929 (2011).
33. S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Academic Press, New York (1970).
34. Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 753 (1954).
35. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry (4th ed.)*, Prentice Hall, Hoboken (2012).
36. A. L. Tchougreff and R. Dronskowski, *International Journal of Quantum Chemistry* **109**, 2606 (2009).