

## 2-PHYSIQUE DE L'ETAT CONDENSE

### 2.1 - DEFAUTS ET EFFETS DES RADIATIONS DANS LES SOLIDES (3601)

#### 2.1.1 - Métaux purs

#### 2.1.2 - Alliages

#### 2.1.3 - Semi-conducteurs

#### 2.1.4 - Cristaux ioniques

*11/15*  
Etude par RPE d'un centre  $\text{Cu}^{2+}$  de basse symétrie dans  $\text{ZnO}$   
(C. GONZALEZ, D. GALLAND)

#### Introduction

Plusieurs études ont été faites sur les II.VI dopés au Cu (en particulier  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ) en utilisant différentes méthodes : absorption et émission optique, conductivité électrique et RPE.

On a ainsi pu établir que le Cu s'introduit comme un ion  $\text{Cu}^{2+}$  occupant un site substitutionnel cationique tétraédrique.

D'autre part, pour interpréter les propriétés paramagnétiques mesurées, quelques auteurs [1] ont utilisé la théorie des orbitales moléculaires. Cependant, l'ensemble de résultats expérimentaux ne semble pas pouvoir s'interpréter uniquement par des effets de covalence.

Une interprétation JAHN-TELLER dynamique semble être plus appropriée pour décrire ces défauts [2] mais les résultats obtenus dans cette voie sont encore fragmentaires, en particulier en ce qui concerne les interactions

hyperfines. Les propriétés de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  dans un site de symétrie plus basse que  $C_{3v}$ , peuvent apporter des informations sur les propriétés électroniques et vibroniques de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  dans les II.VI.

Dans ce travail nous présentons des mesures de RPE faites sur un centre  $\text{Cu}^{2+}$  de basse symétrie, observé dans un cristal de  $\text{ZnO}^*$  irradié aux électrons à la température ambiante ( $3 \text{ MeV}$ ,  $6.10^{18}$  électrons/cm<sup>2</sup>)

### Résultats expérimentaux

Le centre que nous décrivons est celui désigné par "centre I" sur la figure 5.

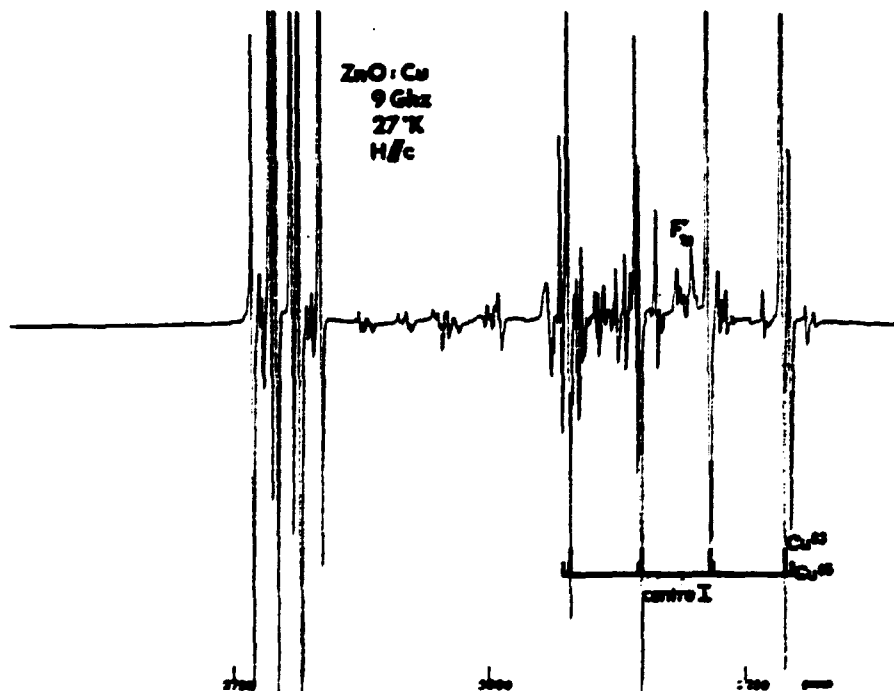


Fig. 5 - Spectre RPE du centre I à la température de 27 K. Le champ  $H_0$  est parallèle à l'axe c.

-----  
\* Le monocristal de ZnO a été fabriqué par R. HELBIG de l'Université d'Erlangen - Nuremberg [3]

Il possède la structure hyperfine caractéristique d'une interaction avec les noyaux  $\text{Cu}^{63}$  et  $\text{Cu}^{65}$ . Nous avons suivi la variation angulaire de ce spectre quand le champ magnétique ( $H_0$ ) varie dans le plan miroir du cristal (voir figure 6). Nous avons appelé  $\theta$  l'angle entre  $H_0$  et l'axe c du cristal.

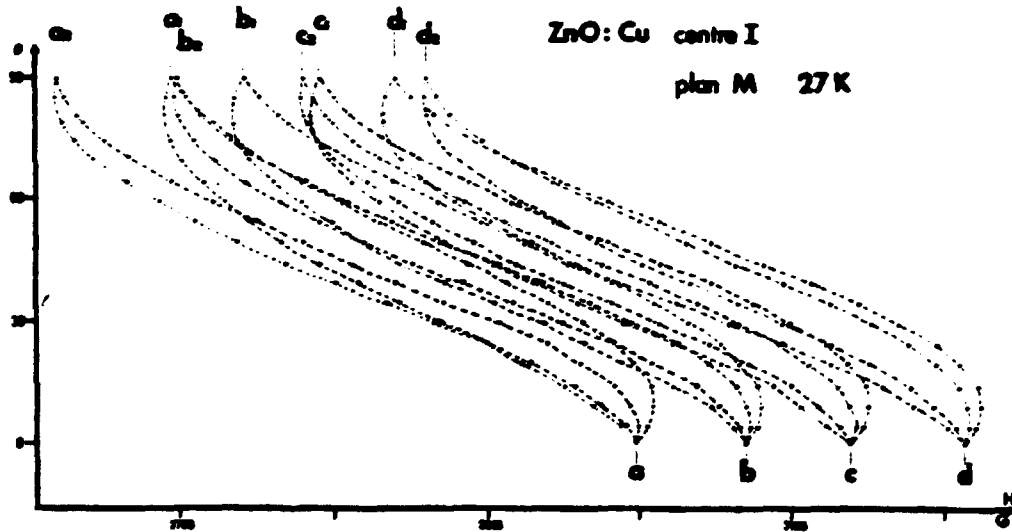


Fig. 6 - Variation angulaire du spectre correspondant au  $\text{Cu}^{63}$ , dans le plan miroir et à la température de 27 K.

Pour  $\theta = 90^\circ$  chacune des raies qu'on observe à  $\theta = 0^\circ$  ( $H_0 // c$ , figure 5) s'est dédoublée en deux raies d'intensités relatives 1 et 2. Pour une orientation intermédiaire quelconque ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) chaque raie se trouve décomposée en quatre autres. Le centre I possède donc un plan de symétrie (plan miroir du cristal) avec six sites magnétiquement non-équivalents (symétrie  $C_2$ ) dans le réseau. Ce centre peut être décrit par l'Hamiltonien de spin suivant :

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$$

De l'analyse des variations angulaires nous déduisons que deux des directions principales ( $z'$  et  $x'$ ,  $z''$  et  $x''$ ) des tenseurs  $\tilde{g}$  et  $\tilde{A}$  respectivement, sont dans le plan de symétrie et la direction  $y$  est perpendiculaire. Nous trouvons que la direction  $z'$  fait un angle  $\tau = 9^\circ$  avec l'axe  $c$  et que la direction  $z''$  semble être voisine. Le spectre est bien décrit par les valeurs des paramètres présentés dans le tableau.

TABLEAU I

$g_{xx} = 2,25$	$ A_{xx}  = 45 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
$g_{yy} = 2,28$	$ A_{yy}  = 93 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
$g_{zz} = 2,00$	$ A_{zz}  = 66 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

On peut décomposer ces deux tenseurs en une composante cylindrique autour des axes  $z'$ ,  $z''$  et une composante non-cylindrique. La composante non-cylindrique du tenseur  $\tilde{g}$  est très faible ; au contraire, celle de  $\tilde{A}$  est importante.

$$\begin{array}{l} \text{cylindrique} \quad |A| = 66 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \quad |B| = 69 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\ \text{non cylindrique} \quad \left| \frac{A_{xx} - A_{yy}}{2} \right| = 24 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Discussion des résultats

Le fait que la direction principale  $z'$  est voisine de l'axe  $c$  et que  $g_{zz}$  dans cette direction est voisin du  $g$  de l'électron libre, nous permet de faire l'hypothèse que l'ion est dans un site tétraédrique de symétrie  $C_{3v}$  et que le trou est dans l'orbitale  $|3z^2 - r^2\rangle$ . Une interaction supplémentaire (qu'on peut appeler  $Q$ ) due probablement à la présence d'un défaut associé, abaisse la symétrie du défaut de  $C_{3v}$  à  $C_s$ .

La faible désorientation du tenseur  $\tilde{g}$  et le faible  $\Delta g$  observé font penser que  $Q$  reste faible devant les composantes cubiques (pour un site substitutionnel,  $\Delta = 6.000 \text{ cm}^{-1}$ ) [2] et trigonale (3 K).

Le schéma de décomposition des niveaux d'énergie par le champ cristallin est celui indiqué par la figure 7.

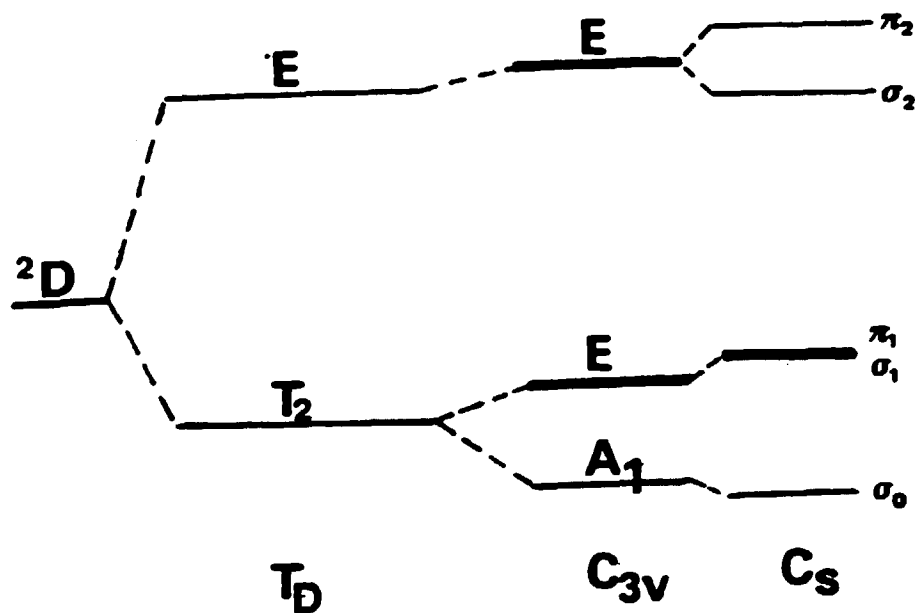


Fig. 7 - Schéma des niveaux d'énergie de l'ion  $Cu^{2+}$  ( $3d^9$ , term  $2D$ ), sans considérer le couplage spin-orbite.

Dans cette figure, le couplage spin-orbite n'est pas introduit. D'autre part, les fonctions  $\sigma$  et  $\pi$  désignent respectivement des fonctions symétriques et antisymétriques par rapport au plan de symétrie du défaut. Le couplage spin-orbite, petit par rapport au champ trigonal ne l'est sans doute pas par rapport au potentiel  $Q$  et introduit certainement un mélange des fonctions  $\sigma_1$  et  $\pi_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\pi_2$ . Cependant, dans la mesure où il n'est pas nettement prépondérant par rapport à  $Q$ , les mélanges d'états qu'il introduit dans les deux doublets  $E$  ne peuvent perturber l'ordre de grandeur des effets d'abaissement de symétrie susceptibles d'être créés par  $Q$ . Par la même raison, nous avons négligé les éléments de matrice non-diagonaux du champ trigonal  $\langle e | V_{\text{trig.}} | t_2 \rangle$ . Enfin, le potentiel non-cubique  $V_{\text{trig.}} + Q$  a été calculé en limitant le développement du potentiel à l'harmonique sphérique  $Y_2^m$ .

Dans le sous-espace  $^2D$  du niveau fondamental de  $\text{Cu}^{2+}$  (configuration  $3d^9$ ) les interactions spin-orbite, Zeeman et hyperfines sont décrites par l'Hamiltonien [4] :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H} \\ & + 2\beta \gamma_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ \vec{L} \cdot \vec{I} + \xi L(L+1) \vec{I} \cdot \vec{S} \right. \\ & \left. - \frac{3}{2} \xi \left[ (\vec{L} \cdot \vec{S})(\vec{L} \cdot \vec{I}) + (\vec{L} \cdot \vec{I})(\vec{L} \cdot \vec{S}) \right] - k \vec{I} \cdot \vec{S} \right\} \end{aligned}$$

Pour  $\text{Cu}^{2+}$  :

$$2\beta \gamma_n \langle r^{-3} \rangle = P \text{ est de l'ordre de } 300 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ [5]}$$

$$\xi = \frac{2L + 1 - 4S}{S(2L-1)(2L+3)(2L-1)} = \frac{2}{21}$$

$P_k$  est l'interaction de contact, de l'ordre de  $95 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [5]

$\lambda = 800 \text{ cm}^{-1}$  [2], les effets de covalence non négligeables dans  $\text{ZnO}$  conduisent à adopter pour  $\lambda$  une valeur de  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Calcul des paramètres de l'Hamiltonien de spin

Nous avons fait un calcul de perturbation limité au seul triplet fondamental  $t_2$ . Dans ce sous-espace il est possible de diagonaliser préalablement le potentiel  $Q$  par une simple rotation  $\tau$  du repère cartésien autour de l'axe  $y$ .

$\tau$  est relié à  $Q$  par :

$$\text{tg } 2\tau = 2 \frac{\langle \sigma_0 | Q | \sigma_1 \rangle}{3K}$$

un calcul de perturbation au deuxième ordre effectué dans cette nouvelle base permet de tenir compte du couplage spin-orbite.

On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & 2\beta \left( 1 + \frac{\lambda}{3K} \right) (H_x S_x + H_y S_y) + 2\beta H_z S_z \\ & + P \left( \frac{4}{7} - k \right) \vec{S} \cdot \vec{I} \\ & + P \frac{2\lambda}{3K} (S_x I_x + S_y I_y) \\ & - \frac{P}{7} \left\{ 6(S_x I_x + S_y I_y) + \frac{2\lambda}{3K} S_z I_z \right\} \\ & - \frac{P}{7} \sin 2\tau \left\{ -2\sqrt{2}(S_x I_x - S_y I_y) + (S_x I_z + S_z I_x) \right\} \end{aligned}$$

3K représente l'énergie du doublet  $|\sigma_1\rangle|\pi_1\rangle$  par rapport au fondamental  $\sigma_0$  et nous admettons que le potentiel Q ne lève pas la dégénérescence  $|\sigma_1\rangle, |\pi_1\rangle$ . A un angle de désorientation  $\tau$  près, les quatre premiers termes constituent un Hamiltonien de spin cylindrique. Seul le dernier terme introduit une composante non cylindrique pour  $\tilde{A}$  (terme en  $S_x I_x - S_y I_y$ ) et une petite désorientation supplémentaire  $\tau'$  pour  $\tilde{A}$  (terme en  $S_x I_x + S_z I_x$ ).

#### Comparaison avec les paramètres mesurés

L'Hamiltonien obtenu rend qualitativement compte des résultats expérimentaux.

On en déduit :

$$\frac{\lambda}{3K} = 0,13 \quad \frac{\langle \sigma_0 | Q | \sigma_1 \rangle}{3K} = \frac{1}{2} \operatorname{tg} 2\tau = 0,16$$

d'où la composante non cylindrique de  $\tilde{A}$  :

$$2\sqrt{2} \frac{P}{7} \sin 2\tau = 33.10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (\text{en prenant } P = 280.10^{-4})$$

pour les composantes cylindriques de  $\tilde{A}$  on obtient :

$$A = P \left( \frac{4}{7} - k - \frac{2}{7} \frac{\lambda}{3K} \right) = 65.10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (\text{en prenant } kP = 85.10^{-4})$$

$$B = P \left( \frac{4}{7} - k + \frac{2\lambda}{3K} - \frac{6}{7} \right) \approx -kP = -85.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

A et B seraient donc de signes contraires.

La connaissance de ces signes nous permet de calculer  $\tau'$  :

$$\sin 2\tau' = \frac{2}{7} \frac{P}{A_{zz} - A_{xx}} \sin 2\tau \quad \text{d'où } \tau' = 6^\circ$$

#### Conclusion

L'interprétation proposée rend compte qualitativement des paramètres de l'Hamiltonien de spin mesurés. Elle repose sur les deux hypothèses suivantes :

- le champ trigonal est petit devant le champ cubique
- le potentiel basse symétrie perturbateur ne lève pas sensiblement la dégénérescence du p doublet excité.

Ces deux hypothèses ont été introduites en tant qu'hypothèses simplificatrices et des calculs plus poussés permettraient de s'en affranchir en partie.

A première vue la 1ère hypothèse ne semble pas valable puisque l'écart mesuré  $g_{\perp} - g_{\parallel}$  conduit pour un  $\lambda = 600 \text{ cm}^{-1}$  à un champ trigonal  $3K = 4600 \text{ cm}^{-1}$  proche du champ cubique  $\Delta = 6000 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant elle peut l'être si l'on admet la possibilité d'un couplage vibronique du triplet  $T_2$  avec les modes  $T_2$  du tétraèdre réduisant  $\lambda/3K$  par effet Ham [2].

La deuxième hypothèse pourrait être partiellement levée à condition de tenir compte d'une façon plus précise du couplage spin-orbite dans les doublets  $\sigma_1$ ,  $\pi_1$  et  $\sigma_2$ ,  $\pi_2$  et de son influence sur la composante non cylindrique de  $\tilde{g}$ .

Quant à l'origine physique du potentiel basse symétrie Q elle n'est pas encore connue. L'étude juste ébauchée actuellement de l'interaction quadrupolaire apportera peut être un complément d'information. Enfin, des mesures RPE sous contrainte uniaxiale sont en cours, en particulier sur le centre  $\text{Cu}^{2+}$  substitutionnel dans ZnO.

- [1] R. DIETZ, H. KAMIMURA, M. STURGE, A. YARIV  
Phys. Rev. 132, 1559 (1963)
- [2] T. YAMAGUCHI, H. KAMIMURA  
J. Phys. Soc. Jap. 33, 953 (1972)
- [3] R. HELBIG  
J. Crystal Growth 15, 25 (1972)
- [4] A. ABRAGAM, B. BLEANEY  
"ESR of transition ions" Clarendon Press (1970)
- [5] A. ABRAGAM, J. HOROWITZ, M. PRYCE  
Proc. Roy. Soc. 230, 169 (1955)

#### 2.1.5 - Cristaux moléculaires