

УДК 621.315.592

## ВЗАИМНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ $Mn^{2+}$ И $Gd^{3+}$ В УЗКОЗОННОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_zS$ : ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 2021 г. В. А. Уланов<sup>1, 2, \*</sup>, Р. Р. Зайнуллин<sup>1</sup>, И. В. Яцык<sup>2</sup>, Т. А. Н. Хушея<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Казанский государственный энергетический университет”, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

\*E-mail: ulvlad@inbox.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

В образцах смешанного кристалла  $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$  ( $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $y \approx z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ ) методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса обнаружены ярко выраженный магнеторезистивный эффект и необычные температурные зависимости формы спектральных линий парамагнитных центров  $Gd^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ . Определены параметры спиновых гамильтонианов и формы спектральных линий исследуемых центров.

DOI: 10.31857/S036767652112036X

### ВВЕДЕНИЕ

Исследуемый смешанный кристалл  $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$  синтезирован на основе кристалла галенита ( $PbS$ ), относящегося к группе халькогенидов свинца ( $A^{IV}B^{VI}$ ) [1]. Эта группа кристаллов имеет структуру каменной соли ( $NaCl$ ) и характеризуется узкими запрещенными зонами ( $E_g \approx 0.23-0.42$  эВ), высокой решеточной поляризуемостью, малой эффективной массой электронов и высокой их подвижностью. В их электронной структуре обычно присутствуют большое количество энергетических уровней собственных дефектов в запрещенной и в разрешенных зонах [2]. Кроме того, им характерны большая величина статической диэлектрической проницаемости и значительное различие между статической и высокочастотной диэлектрическими проницаемостями. Поскольку в рассматриваемом ряду кристаллов наблюдались признаки термодинамической неустойчивости [3, 4], существует возможность синтеза в их объемах новых наноскопических структур [5] путем их одновременного допирования несколькими видами примесей.

Несмотря на то, что халькогениды свинца долгое время были в центре внимания большого ко-

личества исследователей, интерес к ним не ослабевает и в настоящее время. Этот интерес связан с обнаружением новых возможностей использования халькогенидов свинца в качестве эффективных термоэлектрических преобразователей и материалов для создания новых приборов нанoeлектроники и спинтроники [6]. В отличие от других кристаллов группы халькогенидов свинца, физические свойства галенита до сих пор остаются малоизученными. В то время как выполненные к данному моменту исследования позволяют в какой-то мере прогнозировать результаты допирования галенита примесными атомами одного вида (см., например, [2, 7]), они не дают возможности предсказать результаты его одновременного допирования несколькими примесями. В такой ситуации практически безнадежными оказываются попытки предсказания результатов двойного или тройного допирования галенита парамагнитными ионами различной природы.

Но кажется вероятным, что одновременное допирование такого узкозонного полупроводника с метастабильной кристаллической решеткой как галенит двумя различными парамагнитными примесями может привести к реализации новых кинетических процессов, связанных с обменными

и анизотропными спин-орбитальными взаимодействиями [8]. Особый интерес вызывает случай, когда одной из допирующих компонент является парамагнитный ион из группы железа (например,  $Mn^{2+}$ ), а другой компонентой является редкоземельный ион (например,  $Gd^{3+}$ ).

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран смешанный кристалл  $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$ , где медь является акцепторной примесью. Целью данной работы явился поиск новых эффектов, связанных с обменными и спин-орбитальными взаимодействиями и приводящих к взаимной зависимости физических свойств глубоких примесных центров  $Gd^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ , созданных в монокристаллическом сплаве  $Pb_{1-x}Cu_xS$  в результате его дополнительного двойного допирования. Такой полупроводниковый материал интересен тем, что его физическими свойствами можно управлять путем изменения типа основных носителей заряда и их концентраций [9, 10]. Так как центры  $Gd^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  являются парамагнитными, в качестве основного метода данного исследования был выбран метод спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

## ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

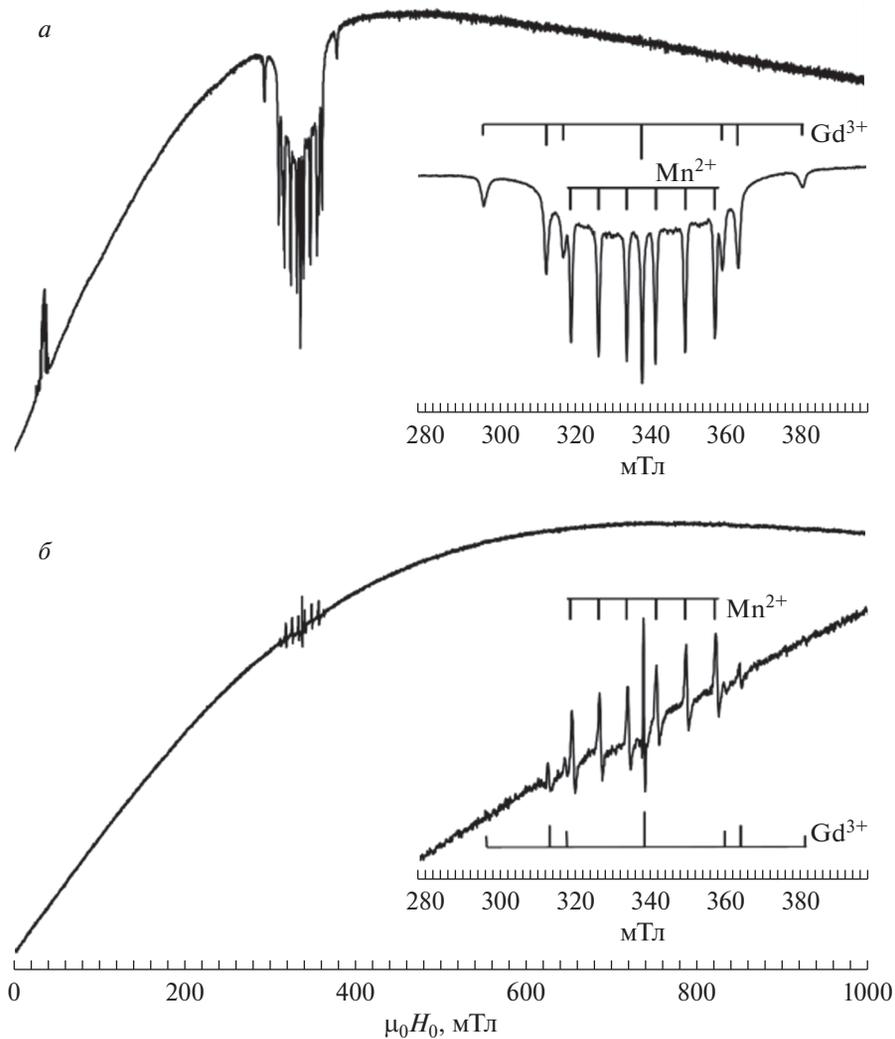
Для выращивания исследуемых кристаллов был выбран вертикальный метод Бриджмена. Были использованы кварцевые тигли конической формы. Выращенные кристаллы соответствовали химической формуле  $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$ : 1)  $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $y \approx z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $y = 0$ ,  $z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ . Примесь меди вводилась в шихту в виде соединения  $Cu_2S$ , а примеси гадолиния и марганца в виде тонких порошков соответствующих металлов. Кроме того, в шихту вводилось некоторое количество серы, необходимое для обеспечения стехиометрии. Все компоненты шихты были химически чистыми. Приготовленная шихта загружалась в кварцевый тигель и отжигалась при  $T = 250^\circ C$  в течение 3 ч в условиях откачки вакуумным насосом ( $2.3 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.). Затем тигель запаивался и помещался в ростовую камеру установки "Доноц-2", где он перемещался вертикально вниз в тепловом поле с температурным градиентом 250 град/см. Скорость опускания тигля равнялась 1.2 см/ч.

Исследования были выполнены методом ЭПР на спектрометре ER200SRC (EMX/plus, Bruker) с контроллером температуры ITC503S (Oxford instruments) в X-диапазоне. Монокристаллические образцы вырезались из полученной кристаллической були скальпелем и имели форму прямоугольного параллелепипеда с приблизительными

размерами  $3.5 \times 3.5 \times 2$  мм<sup>3</sup>. Поверхности образцов оказывались плоскими и блестящими и совпадали с кристаллографическими плоскостями (001). Приготовленные образцы укреплялись на вертикальном кварцевом держателе так, чтобы повороты держателя вокруг оси позволяли устанавливать образец в резонаторе спектрометра в трех главных направлениях,  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ ,  $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$ ,  $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ .

Спектры ЭПР образца кристалла  $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$  ( $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $y \approx z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ , образец № 1), зарегистрированные в ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$  при микроволновой мощности в резонаторе  $P = 2$  мВт, показаны на рис. 1 и 2. На рис. 1 показаны спектры, зарегистрированные при температурах 5 (верхний график) и 50 К (нижний график). Здесь во вставках показаны участки графиков с наложенными друг на друга спектрами исследуемых центров  $Gd^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ . Здесь же, для определения принадлежности наблюдаемых линий ЭПР, помещены диаграммы с положениями и относительными интенсивностями линий спектров исследуемых центров. На низкополевом участке спектра ЭПР, зарегистрированного при  $T = 5$  К (рис. 1а), видна узкая колоколообразная линия, возникающая из-за наличия в объеме исследуемого образца микроскопических включений металлического свинца, находящегося в сверхпроводящем состоянии. На спектре, представленном на рис. 1б, эта линия отсутствует, так как критическая температура для металлического свинца не превышает 7 К. Обсуждаемые спектры ЭПР оказались наложенными на плавную кривую, указывающую на то, что в кристалле указанного состава реализовался магниторезистивный эффект. Очертания этой кривой не меняются при изменениях направления внешнего постоянного магнитного поля, однако зависят от температуры.

На рис. 2 показаны спектры ЭПР образца № 1, зарегистрированные при нескольких значениях температуры в ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ . Наблюдаемые здесь спектры центров  $Gd^{3+}$  ( $S^{Gd} = 7/2$ , основной мультиплет  $^8S$ ) состоят из семи линий с относительными интегральными интенсивностями, приблизительно соответствующими ряду 7 : 15 : 12 : 16 : 12 : 15 : 7. Угловые зависимости положений этих линий в спектрах меняются при вращении образца вокруг кристаллографической оси  $\langle 110 \rangle$  характерным образом, указывающим на кубическую симметрию магнитных свойств центров  $Gd^{3+}$ . Однако этот факт может говорить только об усредненной картине, поскольку ЭПР не может зафиксировать молекулярные движения с периодами, намного меньшими периода электромагнитной волны в резонаторе спектрометра.



**Рис. 1.** Спектры ЭПР монокристаллического образца  $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z$  ( $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $y \approx z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ ), зарегистрированные на частоте  $f = 9.433 \pm 2$  ГГц в ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$  при двух значениях температуры:  $T_1 = 5$  (а) и 50 К (б).

Как оказалось, наблюдаемые угловые зависимости положений линий ЭПР центров  $\text{Gd}^{3+}$  описываются спиновым гамильтонианом (СГ)

$$H_S = \beta_e g S H_0 + \frac{1}{60} b_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{1}{1260} b_6 (O_6^0 - 21O_6^4), \quad (1)$$

представленным в декартовой системе координат с осями, параллельными кристаллографическим осям  $\langle 001 \rangle$ . В СГ (1):  $\beta_e$  – величина магнетона Бора;  $g$  – фактор спектроскопического расщепления ( $g$ -фактор);  $b_4$  и  $b_6$  – параметры тонкой структуры спектра ЭПР.

На спектрах ЭПР образца № 1, представленных на рис. 2, кроме линий центров  $\text{Gd}^{3+}$ , присутствуют шесть линий одинаковой интенсивности. Поскольку положения этих линий не зависят от

ориентации кристалла относительно постоянного внешнего магнитного поля, можно говорить о кубической симметрии центра, ответственного за их появление. Очевидно, что эти линии принадлежат центрам  $\text{Mn}^{2+}$ . Действительно, марганец характеризуется электронным спиновым моментом  $S^{\text{Mn}} = 5/2$  и ядерным спиновым моментом  $I^{\text{Mn}} = 5/2$ . Как следует из рис. 2, здесь из линий тонкой структуры спектра ЭПР, которые связаны с пятью “разрешенными” электронными переходами типа  $|M_S\rangle \leftrightarrow |M_S - 1\rangle$ , наблюдаются только линии для резонансных переходов  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$  с  $\Delta m_I = 0$ . Последнее, очевидно, можно объяснить наложением соответствующих линий ЭПР друг на друга. Подобная ситуация может реализоваться тогда, когда ионы  $\text{Mn}^{2+}$  оказываются в кристаллических полях кубической группы симметрии ( $O_h$ ), взаимо-

действие с которыми характеризуется очень малой величиной постоянной тонкой структуры спектра. Из сказанного выше следует, что наблюдаемые спектры ЭПР центров  $Mn^{2+}$  могут быть описаны спиновым гамильтонианом

$$H = g\beta HS + ASI - g_n\beta_n HI, \quad (2)$$

где  $A$  – константа сверхтонкой структуры,  $g_n$  – ядерный  $g$ -фактор,  $\beta_n$  – ядерный магнетон Бора.

На рис. 1 и 2 обращают на себя внимание необычные формы линий ЭПР центров  $Gd^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ , а также необычные температурные изменения формы этих линий. Например, в спектрах ЭПР, зарегистрированных при температуре 5 К, все резонансные линии центров  $Mn^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  имеют форму “перевернутого (инвертированного) колокола”. При температуре  $T = 20$  К (рис. 2) линии центров  $Mn^{2+}$  приобретают классическую форму сигнала поглощения, обычно наблюдаемого в диэлектрических материалах, в то время как форма линий  $Gd^{3+}$  остается пока неизменной. При  $T = 40$  К форма резонансных линий  $Mn^{2+}$  оказывается “дайсоновой”, а при  $T = 50$  К “дайсоновскую” форму приобретают также линии  $Gd^{3+}$ . При температурах  $T \geq 100$  К все линии ЭПР в образце № 1 оказываются не наблюдаемыми.

Была предпринята попытка описать формы линий наблюдаемых спектров ЭПР центров  $Gd^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  с помощью функции  $df/dH$ , где:

$$f = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma + \alpha(H - H_r)}{\Gamma^2 + (H - H_r)^2}, \quad (3)$$

$\Gamma$  – полуширина линии,  $\alpha$  – параметр асимметрии,  $H$  – текущее значение напряженности внешнего магнитного поля, действующего на образец в резонаторе спектрометра,  $H_r$  – резонансное значение этого поля. Выражение (3) обычно позволяет описать формы линий ЭПР в проводящих средах в случаях, когда резонансное поглощение микроволновой мощности происходит по магнито-дипольному механизму. Однако в представленных на рис. 2 спектрах обнаружены такие необычные температурные трансформации формы резонансных линий, которые, как оказалось, не могут быть описаны данной функцией  $f$ . Описание оказывается возможным лишь в предположении, что параметр  $\alpha$  принимает достаточно большие по величине отрицательные значения ( $\alpha \approx -50$ ). Однако физическая природа такого исключительного значения этого параметра, судя по нашему обзору литературы, пока не ясна.

Экспериментальных величины параметров спиновых гамильтонианов (1) и (2) и параметры формы линий спектров ЭПР центров  $Gd^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  приведены в табл. 1 и табл. 2, соответственно. В этих таблицах символ (\*) подчеркивает тот факт, что параметр  $\alpha$  функции (3) был взят с отрица-

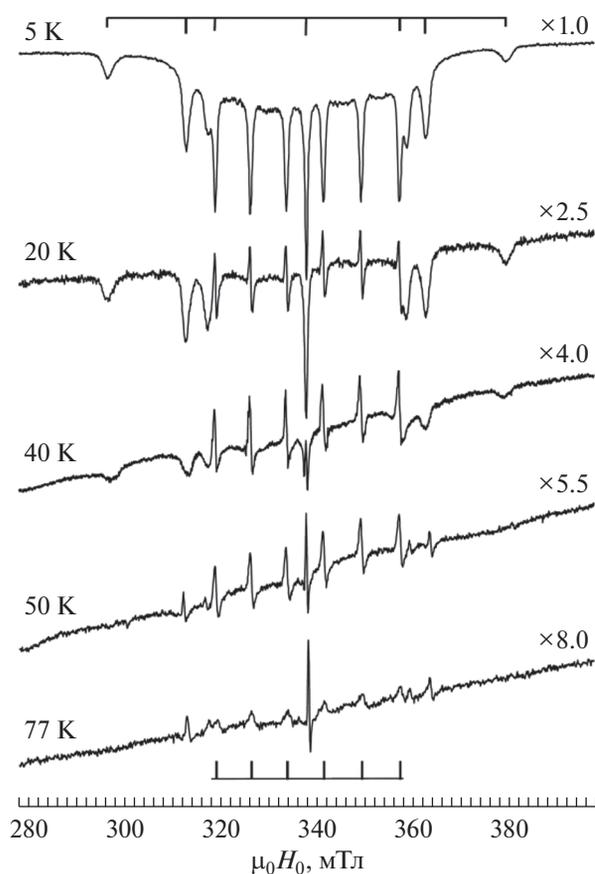


Рис. 2. Температурные изменения формы линий ЭПР центров  $Mn^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  в образце  $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$  ( $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $y \approx z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ ) в ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ .

тельным знаком. В табл. 1 линии спектра центров  $Gd^{3+}$  пронумерованы слева направо. Поскольку параметры линий 5–7 подобны параметрам линий 3–1, соответственно, в данной таблице представлена информация только о линиях 1–4. В табл. 2 все шесть линий марганца имели примерно одинаковые значения параметров  $\Gamma$  и  $\alpha$ .

Здесь следует подчеркнуть, что в других образцах  $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$ , где концентрация меди была заметно выше или ниже значения  $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$ , описанных выше эффектов не наблюдалось.

Спектры ЭПР монокристаллического образца  $Pb_{1-x-z}Cu_xGd_z$  ( $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ , образец № 2, примеси марганца нет), зарегистрированные в ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$  при трех значениях температуры, представлены на рис. 3. Как видно, в этом образце нет заметных проявлений магниторезистивного эффекта. Кроме того, в спектрах ЭПР образца № 2 форма линий ЭПР центров  $Gd^{3+}$  является “дайсоновской” и резких изменений формы линий ЭПР от температуры не наблю-

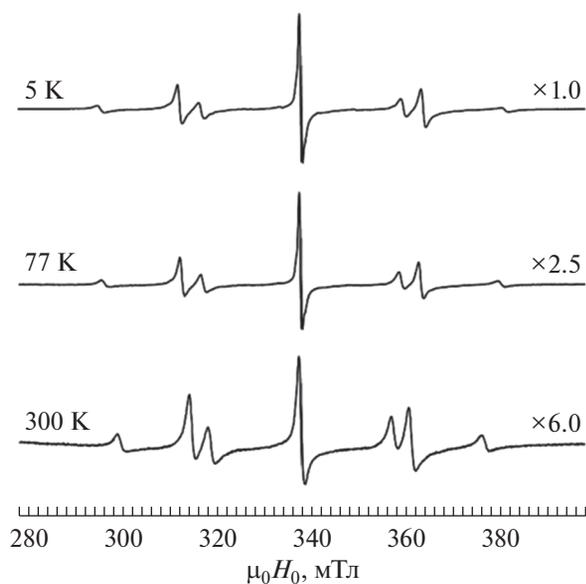
**Таблица 1.** Параметры спектров ЭПР центров  $Gd^{3+}$ 

Параметры	Температура кристалла, К				
	5	20	40	50	77
$\Gamma_1$ , мТл	$22 \pm 2$	$23 \pm 3$	$24 \pm 3$	—	—
$\alpha_1$	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	—	—
$\Gamma_2$ , мТл	$15 \pm 2$	$16 \pm 2$	$22 \pm 3$	$6 \pm 1$	$8 \pm 1$
$\alpha_2$	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	$1.5 \pm 0.4$	$1.5 \pm 0.4$
$\Gamma_3$ , мТл	$15 \pm 2$	$17 \pm 2$	$23 \pm 3$	$6 \pm 1$	$7 \pm 1$
$\alpha_3$	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	$1.5 \pm 0.4$	$1.5 \pm 0.4$
$\Gamma_4$ , мТл	$10 \pm 1$	$11 \pm 1$	$11 \pm 2$	$4 \pm 0.5$	$4 \pm 0.5$
$\alpha_4$	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	$1.3 \pm 0.3$	$1.3 \pm 0.3$
$g$	1.992(8)	1.992(7)	1.992(5)	1.992(3)	1.992(1)
$b_4$ , МГц	$59.2 \pm 0.2$	$58.8 \pm 0.3$	$58.3 \pm 0.5$	$58 \pm 1$	—
$b_6$ , МГц	$\sim 1$	$\sim 1$	—	—	—

**Таблица 2.** Параметры спектров ЭПР центров  $Mn^{2+}$ 

Параметры	Температура кристалла, К				
	5	20	40	50	77
$\Gamma$ , мТл	$11 \pm$	$4.5 \pm 0.5$	$6.2 \pm 0.7$	$8 \pm 1$	$\sim 15$
$\alpha$	$\approx -50^*$	$0 \pm 0.1$	$0.6 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.3$	$\sim 2.5$
$g$	1.994(2)	1.994(1)	1.993(9)	1.993(7)	1.993(5)
$A$ , МГц	$213 \pm 5$	$213 \pm 2$	$213 \pm 3$	$213 \pm 4$	$213 \pm 6$

дается, хотя параметры спиновых гамильтонианов с температурой меняются более заметным образом. Примечательно еще одно отличие в спектрах ЭПР



**Рис. 3.** Спектры ЭПР центров  $Gd^{3+}$  образца  $Pb_{1-x-z}Cu_xGd_z$  ( $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ ), ориентация  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ , частота  $f \approx 9.334$  ГГц.

центров  $Gd^{3+}$  в образцах № 1 и № 2. Оно заключается в том, что в образце № 2 линии ЭПР центров  $Gd^{3+}$  наблюдаются при температурах 300 К и выше, в то время как в образце № 1 они оказываются практически невидимыми при  $T > 77$  К. Таким образом, для образца № 1 характерны качественные резкие температурные изменения формы резонансных линий центров  $Gd^{3+}$  и существенное понижение температуры, выше которой резонансные линии этих центров не наблюдаются. Очевидно, что эти два факта свидетельствуют о необычно сильном влиянии центров  $Mn^{2+}$  на магнитные свойства центров  $Gd^{3+}$ . Сильное влияние центров  $Gd^{3+}$  на центры  $Mn^{2+}$  проявилось в качественных резких изменениях формы линий  $Mn^{2+}$  от температуры. Изменения формы происходят в достаточно узких температурных диапазонах 5–20 и 40–50 К, что свидетельствует о том, что именно в этих диапазонах в образце № 1 происходят изменения в механизмах кинетических процессов, связанных с примесными центрами  $Mn^{2+}$  и  $Gd^{3+}$ .

Таким образом, основным результатом данной работы является обнаружение сильной взаимной зависимости свойств примесных центров  $Mn^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  в узкозонном полупроводнике  $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_zS$ , наблюдаемой при концентрации меди  $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
2. Кайданов В.И., Равич Ю.И. // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51.
3. Bozin, E.S., Malliakas C.D., Souvatzis P. et al. // Science. 2010. V. 330. P. 1660.
4. Zhang Yi, Xuezhong Ke, Kent P.R.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. Art. No. 175503.
5. Biswas K., He J., Blum I.D. et al. // Nature. 2012. V. 489. P. 414.
6. Mukherjee S., Li D., Gautam A. et al. Lead salt thin film semiconductors for microelectronic applications. Kerala: Transworld Research Network 37/661, 2010. 88 p.
7. Pei Yan-Ling, Liu Yong // J. Alloys Compounds. 2012. V. 514. P. 40.
8. Kossut J., Gaj J.A. Introduction to the physics of diluted magnetic semiconductors. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. 469 p.
9. Голенищев–Кутузов В.А., Синицин А.М., Лабутина Ю.В., Уланов В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 7. С. 852; Golenishchev-Kutuzov V.A., Sinicyn A.M., Labutina Yu.V., Ulanov V.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 7. P. 761.
10. Синицин А.М., Зайнуллин Р.Р., Уланов В.А. // Пробл. энергетики. 2018. Т. 20. № 7–8. С. 124.

**Mutual dependence of properties of  $Mn^{2+}$  and  $Gd^{3+}$  impurity ions in a narrow-band semiconductor  $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_zS$ : study using electron paramagnetic resonance spectroscopy**

V. A. Ulanov<sup>a, b, \*</sup>, R. R. Zainullin<sup>a</sup>, I. V. Yatsyk<sup>b</sup>, T. A. Housheya<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

<sup>b</sup> Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, 420029 Russia

\*e-mail: ulvlad@inbox.ru

A pronounced magnetoresistive effect and unusual temperature changes in the shapes of spectral lines of the  $Gd^{3+}$  and  $Mn^{2+}$  paramagnetic centers were found by EPR method in the mixed  $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$  ( $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $y \approx z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ ) crystalline samples. The spin-Hamiltonians parameters and parameters of the spectral lines of the centers under study have been determined.