

РЕЗУЛЬТАТЫ ДВОЙНОГО ДОПИРОВАНИЯ УЗКОЗОННОГО ПОЛУПРОВОДНИКА PbS ПРИМЕСЯМИ МАРГАНЦА И МЕДИ: ДАННЫЕ ИЗУЧЕНИЯ МЕТОДОМ ЭПРР.Р. Зайнуллин¹, Т.А.Н. Хушея¹, А.М. Синицин¹, В.А. Шустов², В.А. Уланов^{1,2}¹ Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ «Казанский научный центр РАН», г. Казань, Россия

Методом электронного парамагнитного резонанса при температурах 4.2 и 300 К определены параметры спиновых гамильтонианов и формы резонансных линий примесных центров Cu^{2+} и Mn^{2+} , замещающих в кристалле PbS катионы Pb^{2+} . Установлено, что в процессе выращивания методом Бриджмена в допированных кристаллах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ образуются случайно ориентированные микрокристаллические включения, содержащие в своих объемах большую часть примесных ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} . Оказалось, что величины g -фактора и параметра сверхтонкой структуры ионов Mn^{2+} зависят от концентрации примесной меди, что объясняется акцепторной ролью этой примеси.

Ключевые слова: метод электронного парамагнитного резонанса, PbS, галенит, узкозонный полупроводник, марганец, медь, магнитная примесь.

Введение

Сульфид свинца (PbS, галенит) относится к семейству халькогенидов свинца – прямозонных полупроводниковых материалов группы $A^{IV}B^{VI}$, имеющих структуру каменной соли (NaCl) и узкую запрещенную зону ($E_g \approx 0.23\text{--}0.42$ эВ) [1]. Малая ширина запрещенной зоны халькогенидов свинца обуславливает ряд свойств, которые существенно отличают их от полупроводников с большой шириной запрещенной зоны. К этим свойствам относятся малая эффективная масса электронов, их высокая подвижность, большая величина статической диэлектрической проницаемости и наличие энергетических уровней собственных дефектов в запрещенной и в разрешенных зонах [2, 3]. Вследствие того, что кристаллическая структура халькогенидов свинца близка к состоянию термодинамической неустойчивости [4, 5], путем искусственного нарушения стехиометрии этих материалов или путем легирования примесями в их объемах могут быть созданы наноскопические кластеры собственных и примесных дефектов [6, 7]. В результате на диаграммах плотности состояний свободных носителей в объемах кластеров возникают максимумы, следствием чего является появление виртуально связанных состояний и, следовательно, существенные изменения транспортных свойств легированного материала.

Галенит оказался одним из первых материалов полупроводниковой электроники. Несмотря на то, что позднее были найдены более удобные для практических задач материалы (германий, кремний, арсенид галлия и т.д.), интерес материаловедов к галениту не ослабевает до настоящего времени в связи с открывающимися возможностями создания в его объеме различных наноскопических и мезоскопических структур. В настоящее время этот материал широко используется в производстве высокочувствительных и быстродействующих фотодетекторов, лазерных и светоизлучающих диодов инфракрасного диапазона, эффективных термоэлектрических генераторов и тепловых насосов [8]. Однако, в отличие от других представителей ряда халькогенидов свинца, возможности галенита до сих пор изучены недостаточно. Конечно, выполненные к данному моменту исследования влияния некоторых примесей на параметры кинетических процессов в галените позволяют достаточно успешно прогнозировать результаты его допирования примесными атомами одного вида (см, например, [3, 9]), но до настоящего времени предсказать результаты одновременного допирования двумя и более видами примесных атомов невозможно. Последнее объясняется малым количеством экспериментальных исследований, выполненных в данном направлении.

Кажется вероятным, что квантовое состояние примесного дефекта, связанного с примесным атомом одного типа, сильно зависит от присутствия в кристаллической решетке примесных атомов другого типа. Но количественное описание таких зависимостей осложняется тем, что кристаллы галенита обычно содержат большое количество собственных дефектов. Среди них наибольший вес падает на вакансии серы, каждая из которых поставляет в зону проводимости два электрона. Можно предположить, что влияние этих дефектов на результат двойного допирования особенно велико. В частности, наличие в кристалле вакансий серы должно привести к процессам

зарядовой компенсации в объеме кристалла, что может стимулировать изменение валентного состояния примесных атомов.

Поскольку из ряда халькогенидов свинца именно галенит в природе наиболее распространен, актуальными остаются вопросы, связанные с управлением его физическими свойствами путем одновременного легирования примесями различной природы. Можно ожидать, что одновременное допирование галенита несколькими примесями может привести к новым эффектам, способным придать этому материалу необычные свойства.

Цель данной работы – экспериментальное изучение возможностей и результатов одновременного допирования галенита PbS_{1-y} примесями меди и марганца. Поскольку, как показано в работах ряда авторов [6, 7], замещение катиона Pb^{2+} марганцем происходит изовалентно с образованием глубокого примесного центра Mn^{2+} , в качестве основного метода данного исследования был выбран метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Этот выбор был продиктован тем, что, в отличие от большинства физических методов исследования, метод ЭПР дает не усредненную по всему объему образца информацию, а информацию о состояниях отдельно взятых парамагнитных дефектов и их ближайшего окружения. Ожидалось, что центры Mn^{2+} в данном случае могут выступать в качестве парамагнитных зондов.

Эксперимент и обсуждение результатов

Монокристаллы для исследований были выращены из расплава методом Бриджмена в установке для выращивания монокристаллов «Донец-2». Были использованы кварцевые тигли с конической формой нижнего конца. Примесь марганца вводилась в шихту в виде тонкого порошка металлического марганца. Примесь меди вводилась в виде соединения Cu_2S . Кроме того, для обеспечения стехиометрии в приготавливаемую шихту вводилось необходимое количество серы. Все указанные компоненты были марки ОСЧ. Поскольку марганец выступал как зондовая примесь, его концентрация бралась равной 0.02 ат.%. В одном из экспериментов концентрация меди бралась равной 0.03 ат.% (образец № 1), в другом случае – 0.5 ат.% (образец № 2). Шихта указанных составов загружалась в кварцевый тигель, отжигалась при $T = 250$ °С в условиях откачки вакуумным насосом ($2.3 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.), после чего тигель запаивался. Система нагревателей обеспечивала градиент температур в зоне кристаллизации 250 град/см. Скорость движения фронта кристаллизации равнялась 1.2 см/ч.

Образцы для исследований $Pb_{1-x-y}Cu_xMn_yS$ ($x_1 = 0.0003$; $y = 0.0002$; образец № 1) и $Pb_{1-x-y}Cu_xMn_yS$ ($x_2 = 0.005$; $y = 0.0002$; образец № 2) выкалывались из выращенных кристаллических буль с помощью скальпеля в форме прямоугольника с примерными размерами $3.5 \times 3.5 \times 2$ мм. Поверхности скола у приготовленных образцов оказывались блестящими и плоскими и совпадали с кристаллографическими плоскостями (001).

Качество выращенных образцов проверялось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-7 (обычная геометрия Брегга – Брентано « $\theta - 2\theta$ », излучение CuK_α с β -фильтром, режим трубки 40 кВ/20 мА, диапазон углов 2θ от 5 до 100 с шагом 0.04 град и экспозицией в точке 4 с). При обработке (подгонке) дифрактограмм использовалась программа MAUDv2.33 (Materials Analysis Using Diffraction, см., например, [10]).

На дифрактограмме растертого в порошок образца № 2 кроме рефлексов, характерных для беспримесного и бездефектного кристалла PbS , обнаружены два дополнительных рефлекса, которые, вероятнее всего, возникли из-за присутствия в исследуемом порошке микроскопических частиц металлического свинца (рис. 1). В порошке образца № 1 никаких дополнительных рефлексов не наблюдалось.

В исследованиях методом ЭПР был использован спектрометр ЭПР «E-12 Varian» ($f \approx 9.3$ ГГц). Спектры ЭПР регистрировались при двух значениях температур ($T_1 = 4.2$ К и $T_2 = 110$ К). Исследуемые образцы укреплялись на вертикальном кварцевом держателе так, чтобы повороты держателя вокруг оси позволяли устанавливать образец в резонаторе спектрометра в трех главных направлениях, соответствующих случаям $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$, $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$, $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$. Регистрация спектров ЭПР проводилась при двух фиксированных температурах – температуре жидкого гелия (4.2 К) и комнатной температуре (300 К).

В образце № 1 при температуре $T_1 = 4.2$ К в ориентации $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$ был зарегистрирован спектр ЭПР, представленный на рис. 2.

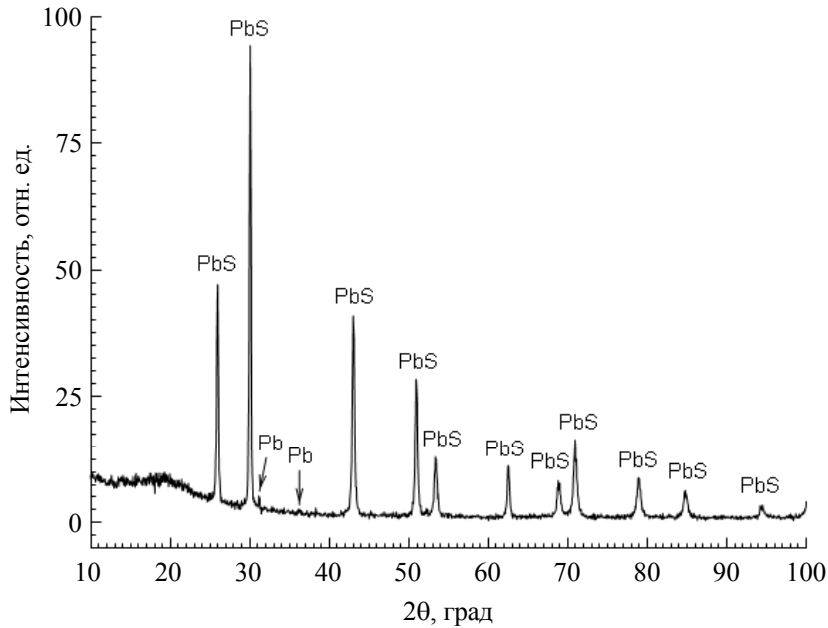


Рис. 1. Дифрактограмма растертого в порошок кристалла $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ ($x = 0.005$; $y = 0.0002$), $T = 300$ К

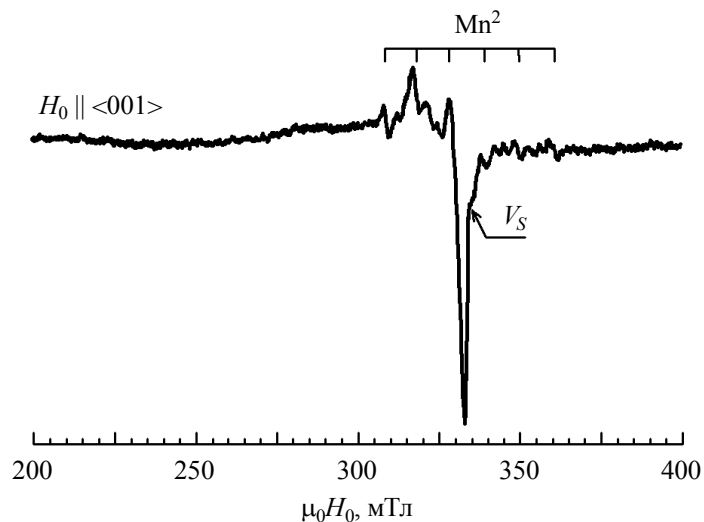


Рис. 2. Спектр ЭПР образца № 1, $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ ($x = 0.0003$; $y = 0.0002$), зарегистрированный при температуре 4.2 К в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ на частоте $f = (9348 \pm 5)$ МГц

На рис. 2 видны шесть линий сверхтонкой структуры (СТС) спектра ЭПР центров Mn^{2+} (электронный спиновый момент $S^{\text{Mn}} = 5/2$, ядерный спин $I^{\text{Mn}} = 5/2$). Здесь не наблюдается ожидаемая для Mn^{2+} тонкая структура спектра ЭПР, связанная с пятью «разрешенными» электронными переходами типа $|M_S\rangle \leftrightarrow |M_S - 1\rangle$. Последнее, очевидно, можно объяснить наложением соответствующих линий ЭПР друг на друга. Как известно [11], такое возможно в случае, когда ионы Mn^{2+} находятся в кристаллических полях кубической группы симметрии (O_h) и когда постоянная тонкой структуры спектра ЭПР очень мала. В данном случае это означает, что ионы марганца заменили катион Pb^{2+} и оказались в центре координационного октаэдра с анионами S^{2-} на его вершинах.

Кроме линий марганца на рис. 2 видна слабая узкая линия дайсоновского вида, обозначенная как V_S и приписываемая электронам, локализованным на кластерных дефектах структуры исследуемого образца. В диапазоне значений магнитного поля 260–315 мТл можно заметить также группу слабых неразрешенных линий, а в диапазоне 260–315 мТл – «инвертированную» интенсивную линию, напоминающую по форме перпендикулярную часть «порошкового» спектра пара-

магнитных центров осевой симметрии [12]. Вместе эти группы линий, по-видимому, связаны с парамагнитными центрами примесной меди. На рис. 2 заметны также несколько сравнительно узких линий, наложенных на три слабополевые линии тонкой структуры спектра ЭПР центров Mn^{2+} (которые впоследствии были приписаны еще двум группам центров Cu^{2+}).

На рис. 3 представлены спектр ЭПР, зарегистрированный в образце № 2 при $T = 4.2$ К в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ (а), и результат его теоретического описания (б).

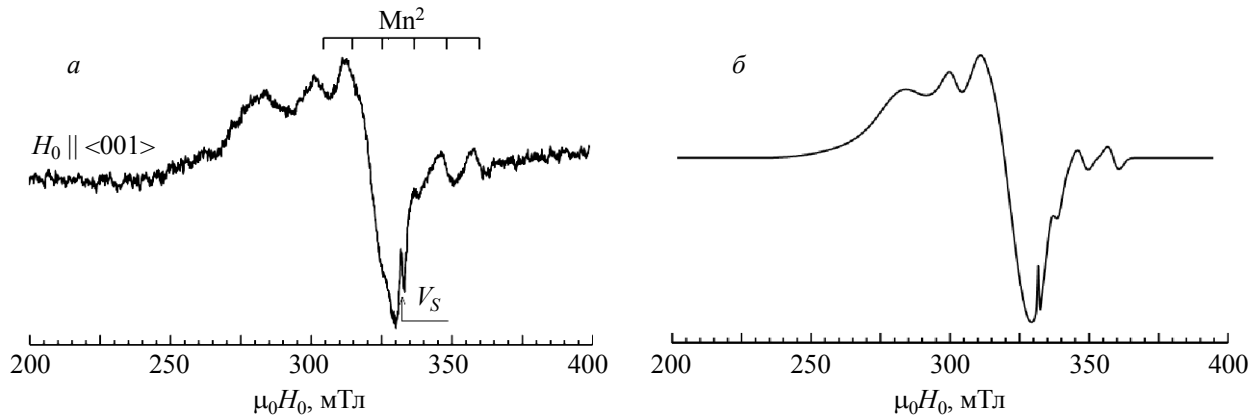


Рис. 3. Спектр ЭПР образца № 2, $Pb_{1-x-y}Cu_xMn_yS$ ($x_2 = 0.005$; $y = 0.0002$), зарегистрированный при температуре 4.2 К в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ на частоте $f = (9309 \pm 5)$ МГц (а); результат симуляции огибающей линий спектра ЭПР этого же образца (б) (параметры симулированного спектра см. в тексте)

На рис. 3, как и на рис. 2, видны шесть линий СТС центров Mn^{2+} , но нет тонкой структуры спектра ЭПР этих центров. Видна также узкая линия дайсоновского вида, отмеченная как V_s . Но, в отличие от рис. 2, здесь относительная интенсивность дайсоновской линии значительно выше, а линии СТС Mn^{2+} существенно шире. Отличия наблюдаются и в величинах g -фактора и постоянной сверхтонкой структуры спектров ЭПР центров Mn^{2+} . Группа слабых неразрешенных линий, замеченных в образце № 1 в диапазоне значений магнитного поля от 260 до 315 мТл, в образце № 2 с более высокой концентрацией примесной меди (рис. 3) оказалась существенно интенсивнее. Этот факт подтверждает выдвинутое выше предположение о том, что указанная группа линий представляет собой часть спектра примесных ионов Cu^{2+} .

Хотя по внешним признакам образцы представляли собой монокристаллы, изменение направления внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей обоих исследуемых образцов не приводило к заметным изменениям вида их спектров ЭПР. Это не является удивительным по отношению к наблюдаемым спектрам примесных ионов Mn^{2+} и к дайсоновской линии V_s , но примесные центры Cu^{2+} в условиях регистрации должны были характеризоваться анизотропными спектрами ЭПР. Действительно, в галените ионы Cu^{2+} , так же как и ионы Mn^{2+} , должны выступать в роли заместителей катионов решетки (Pb^{2+}). Заместив изовалентно катион Pb^{2+} , примесный ион Cu^{2+} оказывается в центре координационного октаэдра. В результате кристаллическое поле, создаваемое шестью ближайшими анионами S^{2-} , расщепляет основной орбитальный терм иона Cu^{2+} (2D) на основной орбитальный дублет 2E и возбужденный триплет 2T . Известно [11], что в такой ситуации обычно реализуется эффект Яна – Теллера, приводящий к деформации нижнего листа адиабатического потенциала центра Cu^{2+} с образованием трех эквивалентных минимумов. Если барьеры между минимумами достаточно высокие, то при не очень высоких температурах янтеллеровский центр запирается в одном из минимумов адиабатического потенциала. Это равнозначно тетрагональному искажению координационного октаэдра иона Cu^{2+} . По этой причине в данном кристалле должны появиться три ансамбля центров Cu^{2+} , ориентированных своими осями симметрии C_{4v} вдоль кристаллографических осей $\langle 001 \rangle$. В ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ будет наблюдаться спектр ансамбля центров Cu^{2+} , тетрагональные оси которых параллельны \vec{H}_0 . В этой же ориентации оси C_{4v} остальных двух ансамблей центров окажутся перпендикулярными вектору \vec{H}_0 , поэтому на спектр параллельно ориентированных центров наложится спектр от перпендику-

лярно ориентированных центров. Вследствие анизотропии g -тензоров тетрагональных центров Cu^{2+} изменения направления вектора \vec{H}_0 относительно кристаллографических осей исследуемых образцов должны приводить к изменениям вида их спектров ЭПР. Отсутствие угловых зависимостей в спектре ЭПР центров Cu^{2+} можно объяснить лишь тем, что выращенный кристалл оказался неоднородным по составу. Очевидно, коэффициент распределения примеси меди в галените намного меньше единицы. Поэтому в процессе выращивания образцов примесь накапливалась в расплаве вблизи фронта кристаллизации. При возникновении на поверхности растущего кристалла достаточно крупного поверхностного дефекта некоторая часть расплава с повышенной концентрацией растворенной меди захватывалась этим дефектом и впоследствии быстро затвердевала в виде произвольно ориентированной микроскопической частицы. По-видимому, большинство центров Cu^{2+} обнаружилось в объемах этих микрочастиц и их магнитные оси оказались произвольно ориентированными.

Вывод о случайной ориентации магнитных осей центров Cu^{2+} подтверждается также отсутствием угловых зависимостей в спектрах ЭПР исследуемых образцов, зарегистрированных при температуре 300 К. На рис. 4 представлен спектр ЭПР образца № 2, полученный при указанной температуре в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$.

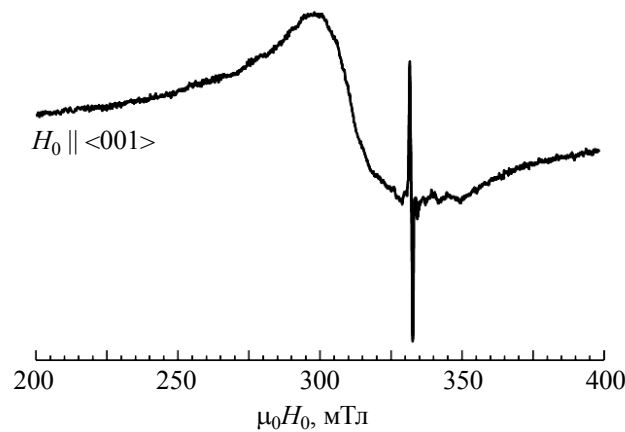


Рис. 4. Спектр ЭПР образца № 2, $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ ($x = 0.005$; $y = 0.0002$), зарегистрированный при температуре 300 К в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ на частоте $f = (9321 \pm 5)$ МГц

Как оказалось, при температуре 300 К изменения направления вектора \vec{H}_0 относительно кристаллографических осей образца также не приводят к заметным изменениям спектра. Замечательным оказалось и то, что здесь, несмотря на более высокую температуру, интенсивность спектра ЭПР оказалась выше, чем при $T = 4.2$ К. Последнее может быть объяснено тем, что при низких температурах не все ионы меди в исследуемом образце находятся в состояниях Cu^{2+} . Большинство из них могут находиться в состояниях Cu^+ с нулевыми орбитальным и спиновым моментами. По-видимому, с повышением температуры зонная диаграмма образца № 2 меняется таким образом, что состояние Cu^{2+} становится энергетически выгодным для большего числа примесных ионов меди.

Форма спектральной линии образца № 2 при $T = 300$ К оказалась почти дайсоновой, но имела протяженные крылья, свидетельствующие о том, что при этой температуре интегральные магнитные свойства образца формируются несколькими группами парамагнитных центров, имеющих различные статические и динамические параметры. В частности, очевиден большой разброс значений времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций. Ненаблюдаемость линий ЭПР центров Mn^{2+} говорит о появлении в образце быстро релаксирующих центров, обеспечивающих для центров Mn^{2+} канал кроссрелаксации.

С целью количественной характеристики магнитных свойств центров Cu^{2+} и Mn^{2+} нами была выполнена процедура теоретической расшифровки экспериментального спектра, представленного на рис. 3, а (детальную информацию о такой процедуре можно найти в [12]).

Предварительный анализ огибающей группы неразрешенных линий, приписанных нами тетрагональным центрам Cu^{2+} , показал, что эта огибающая представляет собой так называемый «порошковый спектр» центров Cu^{2+} с тетрагональной симметрией магнитных свойств, характеризуемой осевым g -тензором с $g_{\parallel} > g_{\perp}$. В дальнейших расчетах для центров Cu^{2+} ($S^{\text{Cu}} = 1/2$, $I^{\text{Cu}} = 3/2$) был использован спиновый гамильтониан:

$$H_S^{\text{Cu}} = \beta_e [g_{\parallel}^{\text{Cu}} H_z S_z^{\text{Cu}} + g_{\perp}^{\text{Cu}} (H_x S_x^{\text{Cu}} + H_y S_y^{\text{Cu}})] + [A_{\parallel}^{\text{Cu}} I_z^{\text{Cu}} + A_{\perp}^{\text{Cu}} (S_x^{\text{Cu}} I_x^{\text{Cu}} + S_y^{\text{Cu}} I_y^{\text{Cu}})] - g_n^{\text{Cu}} \beta_n (H_x I_x^{\text{Cu}} + H_y I_y^{\text{Cu}} + H_z I_z^{\text{Cu}}), \quad (1)$$

где первый член суммы в правой части представляет электронное зеемановское взаимодействие (ЭЗВ), второй член – сверхтонкое взаимодействие (СТВ), а третий член – ядерное зеемановское взаимодействие (ЯЗВ). Оператор квадрупольного взаимодействия в гамильтониан (1) не включался, поскольку в подавляющем большинстве случаев это взаимодействие является малым. Спиновый гамильтониан представлен в локальной системе координат, где ось z направлена вдоль оси симметрии C_{4V} рассматриваемого тетрагонального центра Cu^{2+} (например, $C_{4V} \parallel \langle 001 \rangle$), а оси x и y направлены параллельно другим кристаллографическим осям (соответственно $\langle 100 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$). Выбор спинового гамильтониана осевого типа оправдывался тем, что при не слишком сильном искажении координационного октаэдра иона Cu^{2+} две компоненты g -тензора обычно оказываются близкими по величине, в то время как третья компонента заметно отличается.

Функция, предназначенная для описания формы «порошкового» спектра ЭПР, имела вид [12]

$$F(H) \sim \int_0^{\pi/2} \left\{ g_{\perp}^2 \left(1 + \frac{g_{\parallel}^2}{g_{\text{eff}}^2} \right) \frac{df(H - H_{\text{res}})}{dH} \right\} \sin \theta d\theta, \quad (2)$$

где $f(H - H_{\text{res}})$ – функция формы линии поглощения парамагнитными центрами Cu^{2+} с выбранными характеристиками. Поскольку кристаллическая структура микроскопических частиц, замороженных в тело монокристаллического образца, ожидалась сильно искаженной напряжениями, была предположена возможность различия центров Cu^{2+} по магнитным характеристикам. Для упрощения расчетов вся совокупность центров была разбита на конечное число ансамблей, характеризующихся определенными наборами магнитных параметров. Рассматривались три возможных формы линий поглощения мощности электромагнитной волны в резонаторе:

1) гауссова линия,

$$f_G = Y_{G0} \exp[-\ln 2 \cdot (H - H_{\text{res}})^2 / \Gamma_G^2], \quad Y_{G0} = (\ln 2 / \pi)^{1/2} / \Gamma_G, \quad (3)$$

2) лоренцева линия,

$$f_L = Y_{L0} \frac{\Gamma_L^2}{\Gamma_L^2 + (H - H_{\text{res}})^2}, \quad Y_{L0} = \frac{1}{\pi \Gamma_L}, \quad (4)$$

3) дайсонова линия,

$$f_D = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_D + \alpha(H - H_{\text{res}})}{\Gamma_D^2 + (H - H_{\text{res}})^2}, \quad (5)$$

где Y_{G0} и Y_{L0} – ординаты максимумов гауссовой и лоренцевой функций; Γ_G , Γ_L и Γ_D – полуширины гауссовой, лоренцевой и дайсоновой линий; α – параметр асимметрии дайсоновой линии, представляющий собой отношение сигналов дисперсии и абсорбции (D/A); H – текущее значение напряженности внешнего магнитного поля, действующего на образец в резонаторе; H_{res} – резонансное значение этого поля.

Отметим здесь, что первые две формы линий ЭПР реализуются, в основном, в диэлектрических материалах. Однако они возможны и в проводящих материалах в случаях, когда размеры исследуемого образца меньше глубины скин-слоя

$$\delta \cong \sqrt{\rho / (\mu \omega)},$$

где ρ – удельное сопротивление образца; μ – его магнитная проницаемость; ω – угловая частота электромагнитного поля в резонаторе спектрометра. С другой стороны, асимметричная линия ЭПР

может наблюдаться и в диэлектриках при низкой симметрии парамагнитного центра. В этом случае у тензора динамической восприимчивости исследуемого образца появятся недиагональные компоненты, вследствие чего форма линии может быть описана дайсоновой функцией.

Для описания спектров ЭПР центров Mn^{2+} спиновый гамильтониан был представлен в следующем виде:

$$H_S^{Mn} = \beta_e g^{Mn} (H_x S_x^{Mn} + H_y S_y^{Mn} + H_z S_z^{Mn}) + A^{Mn} (S_x^{Mn} I_x^{Mn} + S_y^{Mn} I_y^{Mn} + S_z^{Mn} I_z^{Mn}) - g_n^{Mn} \beta_n (H_x I_x^{Mn} + H_y I_y^{Mn} + H_z I_z^{Mn}), \quad (6)$$

где, в отличие от центров Cu^{2+} , рассматриваются взаимодействия (ЭЗВ, СТВ и ЯЗВ) изотропного типа. При этом предполагалось, что деформации в объемах микрокристаллических частиц («порошинок»), вмороженных в объем образца, приводят к сильным «уширениям» уровней энергии спиновых состояний Mn^{2+} с $M_S \neq \pm 1/2$. В такой ситуации практически наблюдаемыми могут оказаться только резонансные переходы ($|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$).

Выполненные нами расчеты, связанные с описанием огибающей низкотемпературного спектра ЭПР образца № 2, показали, что распределение «порошинок» по направлениям является практически равновероятным. Совпадение экспериментального спектра с расчетом оказалось удовлетворительным после сложения «порошковых» спектров от трех групп центров Cu^{2+} с отличающимися магнитными характеристиками одной группы центров Mn^{2+} и резонансной линии, приписанной нами кластерам анионных вакансий.

Подобранные функции $f_{Cu}(H, \theta)$ для двух групп центров Cu^{2+} в образце № 2 соответствовали гауссовой функции (3) и при $T = 4.2$ К характеризовались параметрами:

$$g_{\parallel}^{Cu1} = 2.414 \pm 0.005; g_{\perp}^{Cu1} = 2.048 \pm 0.005; A_{\parallel}^{Cu1} = (138 \pm 5) \text{ Э}; A_{\perp}^{Cu1} \approx (0 \pm 5) \text{ Э}; \\ \Gamma_{G_{\parallel}}^{Cu1} = (165 \pm 8) \text{ Э}; \Gamma_{G_{\perp}}^{Cu1} = (62 \pm 6) \text{ Э}; g_{\parallel}^{Cu2} = 2.396 \pm 0.005; g_{\perp}^{Cu2} = 2.043 \pm 0.005; \\ A_{\parallel}^{Cu2} = (108 \pm 5) \text{ Э}; A_{\perp}^{Cu2} \approx (0 \pm 5) \text{ Э}; \Gamma_{G_{\parallel}}^{Cu2} = (98 \pm 5) \text{ Э}; \Gamma_{G_{\perp}}^{Cu2} = (52 \pm 5) \text{ Э}.$$

Функция $f_{Cu}(H, \theta)$ для третьей группы центров Cu^{2+} в образце № 2 соответствовала гауссовой изотропной линии с параметрами $g^{Cu3} = 2.17 \pm 0.02$ и $\Gamma_G^{Cu3} = (160 \pm 15) \text{ Э}$, причем $g^{Cu3} \approx (g_{\parallel}^{Cu1} + 2g_{\perp}^{Cu1})/3$. Последнее равенство и изотропия магнитных свойств этих центров свидетельствуют о том, что высота барьеров между ямами адиабатического потенциала этих центров оказалась недостаточно высокой, чтобы запереть эти центры в пределах одной из трех ям.

Параметры функций $f_{Cu}(H, \theta)$ в образце № 1 для трех групп центров Cu^{2+} при $T = 4.2$ К оказались примерно такими же, как и в образце № 2. Однако точность определения некоторых параметров существенно более низкая.

Форма линий ЭПР центров Mn^{2+} , наблюдавшихся при $T = 4.2$ К, в образце № 1 оказалась дайсоновой, в то время как в образце № 2 – гауссовой. Параметры спинового гамильтониана (6) в этих образцах также различны. Для образца № 1 они имели следующие значения: $g^{Mn}(1) = 1.998 \pm 0.002$ и $A^{Mn}(1) = (103 \pm 2) \text{ Э}$. В образце № 2 – $g^{Mn}(2) = 2.008 \pm 0.003$ и $A^{Mn}(2) = (111 \pm 3) \text{ Э}$. По-видимому, такие различия статических параметров могли возникнуть вследствие того, что основными носителями заряда в образце № 1 являются электроны проводимости, в то время как в образце № 2 – дырки.

Действительно, в работах [13, 14] было экспериментально установлено, что допирование галенита медью способно инвертировать тип проводимости этого полупроводника. Без допирования галенит обычно имеет электронную проводимость, а с повышением концентрации примеси меди галенит оказывается полупроводником с дырочной проводимостью. В работе [15] показано, что в полупроводнике n -PbTe, относящемся, как и PbS, к группе халькогенидов свинца, величина g -фактора центров Mn^{2+} меньше g -фактора свободного электрона. Но в p -PbTe она может превышать g -фактор свободного электрона. Результаты данной работы показывают, что такая же зависимость g -фактора центров Mn^{2+} от типа проводимости базового кристалла реализовалась и в случае PbS. Следует отметить, что авторы работы [15] не фиксировали зависимости параметра тонкой

структуры Mn^{2+} от типа и концентраций носителей заряда в PbTe, в настоящей работе в PbS мы наблюдаем такую зависимость. Этот факт можно объяснить тем, что в кристаллах PbS дипольная неустойчивость кристаллической решетки (см., например, [5]) начинает проявляться уже при температуре жидкого гелия. В какой-то мере такой вывод подтверждается и тем, что в образце № 1 спектр центров Mn^{2+} (рис. 2) содержит линии, которые соответствуют так называемым «запрещенным» переходам с $\Delta m_l = \pm 1$. В данном случае они могут возникнуть вследствие одновременного влияния ядерного квадрупольного и ядерного зеемановского взаимодействий [11].

Дайсонова форма линий спектра ЭПР в образце № 1 очевидно обусловлена относительно высокой электронной проводимостью образца. Однако образец № 2 оказался неоднородным по электротранспортным свойствам. Микрокристаллы, замороженные в кристаллическое тело образца, по видимому, имеют высокую проводимость дырочного типа. Но поскольку их размеры d_i настолько малы, что выполняется условие

$$d_i \ll \sqrt{\rho/(\mu\omega)},$$

то формы линий ЭПР центров, сосредоточенных в объемах микрокристаллов, оказываются зависящими от проводимости остальных объемов кристалла-матрицы. Результаты данного исследования указывают на то, что случайно ориентированные микрокристаллы находятся в окружении материала с низкой проводимостью (собственной проводимостью).

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. Junhao Chu, Sher Arden. Physics and properties of narrow gap semiconductors. – Shpringer Science-Business Media: LLC, 2008. – 605 p.
3. Кайданов В.И., Равич Ю.И. // УФН. – 1985. – Т. 145. – Вып. 1. – С. 51–86.
4. Bozin E.S., Malliakas C.D., Souvatzis P., et al. // Science. – 2010. – V. 330. – P. 1660–1663.
5. Zhang Yi., Xuezhong Ke, Kent P.R.C., et al. // Phys. Rev. Lett. – 2011. – V. 107. – P. 175503.
6. Biswas K., He J., Blum I.D., et al. // Nature. – 2012. – V. 489. – P. 414–418.
7. Girard S.N., He J., Zhou X., et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – P. 16588–16597.
8. Mukherjee S., Li D., Gautam A., et al. Lead Salt Thin Film Semiconductors for Microelectronic Applications. – Kerala (India): Transworld Research Network 37/661, 2010. – 88 p.
9. Yan-Ling Pei, Yong Liu // J. Alloys Compd. – 2012 – V. 514. – P. 40–44.
10. Lutterotti L., Chateigner D., Ferrari S., Ricote J. // Thin Solid Films. – 2004 – V. 450. – P. 34–41.
11. Абрагам А., Блени Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 350 с.
12. Жидомиров Г.М., Лебедев Я.С., Добряков С.Н. и др. Интерпретация сложных спектров ЭПР. – М.: Наука, 1968. – 214 с.
13. Голенищев-Кутузов В.А., Сеницин А.М., Лабутина Ю.В., Уланов В.А. // Известия РАН. Сер. физич. – 2018. – Т. 82. – № 7. – С. 7–10.
14. Сеницин А.М., Зайнуллин Р.Р., Уланов В.А. // Проблемы энергетики. – 2018. – Т. 20. – № 7–8. – С. 124–135.
15. Story T., Swuste C.H.W., Eggenkamp H.J.M., et al. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 2802–2805.

Поступила в редакцию 28.05.2021.

Зайнуллин Радик Рустэмович, к.ф.-м.н., доцент кафедры промышленной электроники и светотехники КГЭУ, e-mail: rza7@yandex.ru;

Хушея Такиеддин А.Н., аспирант КГЭУ, e-mail: takeihousheya1992@gmail.com;

Сеницин Алексей Михайлович, к.ф.-м.н., доцент кафедры промышленной электроники и светотехники КГЭУ, e-mail: sinicinalexey87@yandex.ru;

Шустов Владимир Алексеевич, науч. сотр. лаборатории физики углеродных наноструктур и композитных систем КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, e-mail: shustov@kfti.knc.ru;

Уланов Владимир Андреевич, д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры промышленной электроники и светотехники КГЭУ, ст. науч. сотр. лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, e-mail: ulvlad@inbox.ru.