

УДК 539.1

**КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ  
В СПЕКТРАХ ЭПР ЗОНДОВЫХ ЦЕНТРОВ  $Gd^{3+}$   
В ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ  $Pb_{1-x}Ag_xS$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS$  ( $0 \leq x \leq 0,011$ )**

**А.М. Синицин<sup>1</sup>, Р.Р. Зайнуллин<sup>1,2</sup>, В.А. Уланов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. Е.К. Завойского, г. Казань, Россия

**Резюме:** Методом ЭПР исследованы концентрационные и температурные зависимости параметров спектров ЭПР центров  $Gd^{3+}$ , внедренных в качестве парамагнитных зондов в термоэлектрические полупроводниковые кристаллы  $Pb_{1-x}Ag_xS$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS$  ( $0 \leq x \leq 0,011$ ). Исследуемые кристаллы были выращены методом Бриджмена из расплава, содержащего сульфид свинца, сульфид серебра или меди, гадолиний и серу (использованную для обеспечения стехиометрии). Исследования выполнены в диапазоне частот 9320–9340 МГц при температурах 4, 2, 77 и 300 К. Установлено, что в исследуемых образцах примеси серебра и меди не создают значительных искажений структуры базового кристалла  $PbS$ , но существенно влияют на концентрацию свободных носителей. Анализ полученных данных о концентрационных и температурных зависимостях параметров спинового гамильтониана зондовых центров  $Gd^{3+}$  привел к выводу об акцепторном характере примесей серебра и меди в кристалле  $PbS$ , а также позволил определить их растворимость и описать индуцированные ими искажения структуры базового кристалла.

**Ключевые слова:**  $PbS$ , акцепторная примесь, серебро, медь, ЭПР, парамагнитный зонд, гадолиний, деформация решетки, свободные электроны, дырки, сдвиг Найта.

**DOI:** 10.30724/1998-9903-2018-20-7-8-124-135

**CONCENTRATION AND TEMPERATURE DEPENDENCES IN EPR SPECTRA OF  $Gd^{3+}$   
PROBE CENTERS IN THE  $Pb_{1-x}Ag_xS$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS$  ( $0 \leq x \leq 0,011$ ) THERMOELECTRIC  
CRYSTALS**

**A.M. Sinicin<sup>1</sup>, R.R. Zainullin<sup>1,2</sup>, V.A. Ulanov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russian Federation

<sup>2</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan, Russian Federation

**Abstract:** Concentration and temperature dependences of parameters of the EPR spectra of  $Gd^{3+}$  centers introduced into the  $Pb_{1-x}Ag_xS$  and  $Pb_{1-x}Cu_xS$  thermoelectric semiconductor crystals ( $0 \leq x \leq 0,011$ ) were investigated by means of EPR method. The crystals under investigation were grown from the melt containing lead sulfide, silver (or copper) sulfide, gadolinium and sulfur (the latter was used to provide stoichiometry). The investigations were performed in the 9320–9340 MHz frequency range at temperatures of 4.2, 77, and 300 K. It was established that in the samples studied the silver and copper impurities did not create significant distortions in the structure of the base  $PbS$  crystal, but significantly affected the concentration of free carriers. Analysis of the obtained data on the concentration and temperature dependences of the spin-Hamiltonian parameters of the  $Gd^{3+}$  probe centers leads to the conclusion that silver and copper in the  $PbS$

*crystal are acceptor like impurities, and also to determine their solubility and describe the distortions induced by them in the structure of the base crystal.*

**Keywords:** *PbS, acceptor like impurity, silver, copper, EPR, paramagnetic probe center, gadolinium, crystal lattice distortion, free carriers, EPR Knight shift.*

### **Введение**

Узкощелевые прямозонные полупроводники группы халькогенидов свинца (PbS, PbTe и PbSe) имеют кристаллическую решетку типа NaCl. Однако, в отличие от NaCl, атомы рассматриваемой группы кристаллов образуют сложные химические связи с ионной, ковалентной и металлической составляющими. Вклад ионной составляющей приблизительно равен 20%, и он проявляется в большой разнице между статической и высокочастотной диэлектрическими проницаемостями халькогенидов свинца. Существенный вклад ковалентной составляющей связей и их ненасыщенный характер приводят к сильной поляризуемости решеток халькогенидов свинца, а также к преимущественному рассеянию свободных носителей заряда на акустических фононах. В то же время, в этих кристаллах эффекты рассеяния на оптических фононах обнаруживаются в меньшей степени. Наличие металлической составляющей в связях между атомами проявляется в уменьшении ширины запрещенной зоны по сравнению с типичными веществами с ионно-ковалентной связью, что способствует стабилизации кубической структуры NaCl. Однако стабилизирующее влияние этой составляющей недостаточно сильное, поэтому халькогениды свинца являются виртуальными сегнетоэлектриками, в которых наблюдаются явные признаки приближающегося фазового перехода [1].

Вследствие невысокой термодинамической стабильности решетки в синтезированных кристаллах халькогенидов свинца обычно содержится большое количество точечных дефектов (вакансий, междоузельных атомов, антиструктурных дефектов). Среди них наиболее вероятными и оказывающими наиболее сильное влияние на термоэлектрические и гальваномагнитные свойства этих материалов оказывают вакансии. В кристаллах PbTe наиболее распространенными точечными дефектами являются вакансии свинца, в то время как в PbS – вакансии халькогена (серы). Первые являются акцепторными дефектами (две дырки на каждую вакансию), вторые – донорами (каждая вакансия дает два свободных электрона). Свойства халькогенидов свинца также сильно зависят от примесей (от их вида, концентрации, локализации в решетке кристалла-матрицы, природы химических связей, образуемых примесью и атомами решетки базового кристалла). Для рассматриваемой группы материалов к настоящему времени наиболее подробно изучены проблемы, связанные с влиянием различных примесей на свойства теллурида свинца (PbTe) и твердых растворов на его основе (PbSnTe, PbSnSeTe). Что касается сульфида свинца (PbS), этот полупроводниковый материал остался до сих пор малоизученным. Последнее объясняется тем, что PbTe и его твердые растворы с халькогенидами олова и германия ( $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ,  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ) обладают высокими значениями термоэлектрической добротности ( $ZT \sim 1,2$ ) и широко используются в качестве материалов для производства термоэлектрических преобразователей энергии [2–4]. Поскольку PbS (галенит), являясь представителем этой же группы полупроводников, характеризуется меньшими значениями  $ZT$  ( $\sim 0,6$ ), до последнего времени он не рассматривался как перспективный термоэлектрический материал. Однако в отличие от PbTe, PbS является менее токсичным соединением и более распространенным в природе. Кроме того, недавние экспериментальные и теоретические исследования некоторых твердых растворов, получаемых на основе PbS, выявили возможности значительного увеличения термоэлектрической добротности таких материалов [5–7]. Поэтому в последнее время резко возрос интерес исследователей к изучению процессов, способных изменить в нужном направлении физические характеристики твердых растворов на основе PbS.

Целью данной работы явилось получение методом ЭПР новой экспериментальной информации о влиянии примесей серебра и меди на физические свойства смешанных термоэлектрических кристаллов  $Pb_{1-x}Ag_xS$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS$  ( $0 \leq x \leq 0,011$ ). Планировалось, что в качестве парамагнитных зондов будут использованы примесные центры  $Gd^{3+}$  с кубической симметрией магнитных свойств, которые (как было нами установлено ранее в работе [8]) характеризуются спектром ЭПР с хорошо разрешенной тонкой структурой. Ожидалось, что одновалентное состояние атомов серебра ( $Ag^+$ ) и меди ( $Cu^+$ ), внедряющихся в решетку  $PbS$  в позиции атомов свинца, окажется основным, в результате чего их внедрение в этот кристалл в качестве легирующей примеси приведет к появлению в его объеме «дырочных» носителей заряда.

### Особенности эксперимента и результаты

В качестве базового материала для выращивания кристаллов  $Pb_{1-y-x}Ag_xGd_yS$  и  $Pb_{1-y-x}Cu_xGd_yS$  ( $0 \leq x \leq 0,011$ ;  $y \approx 3 \times 10^{-5}$ ) было использовано соединение  $PbS$  марки «ОСЧ» с общим содержанием посторонних примесей менее  $10^{-4}$ . Примеси серебра и меди добавлялись в исходный материал в виде сульфидов этих металлов. Дополнительная примесь гадолиния вводилась в виде тонкого металлического порошка. Для обеспечения стехиометрии в смесь перечисленных компонентов добавлялось необходимое количество серы. Отметим здесь, что ограничение сверху на концентрацию гадолиния в смеси было наложено для того, чтобы эта дополнительная примесь не влияла заметным образом на структуру решетки синтезируемых кристаллов и концентрацию свободных носителей заряда в их объемах. В дальнейшем, учитывая низкую концентрацию гадолиния (по сравнению с легирующими примесями меди и серебра) и подчеркивая особую роль примесного гадолиния как парамагнитного зонда, вместо обозначений  $Pb_{1-y-x}Ag_xGd_yS$  и  $Pb_{1-y-x}Cu_xGd_yS$  будем использовать обозначения  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$ .

Приготовленная смесь (шихта) тщательно перетиралась в агатовой ступке, перемешивалась и просеивалась через сита с размерами ячеек  $0,1 \times 0,1$  мм<sup>2</sup>. В качестве тиглей были использованы кварцевые ампулы с коническим дном. Загруженные смесью тигли откачивались при температуре 80°C в течение 3 часов до давления  $10^{-2}$  Па и затем запаивались. Выращивание кристаллов производилось методом Бриджмена путем вертикальной протяжки запаянных тиглей в тепловом поле цилиндрического нагревателя из графита. Термообработка образцов, вырезанных из выращенных кристаллов, имевшая целью снятие механических напряжений, проводилась в среде спектрально чистого гелия при температуре 250°C в течение 48 ч. Удаление нарушенного поверхностного слоя образца после абразивной резки осуществлялось химическим травлением. Монокристалличность полученных образцов определялась методами рентгеноструктурного анализа. Однородность термоэлектрических свойств образцов проверялась путем сканирования термо-ЭДС в различных точках их поверхности.

Синтезированные образцы кристаллов  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0,011$ ) изучались методом ЭПР на спектрометре  $E-12$  “*Varian*”, снабженном устройством аналого-цифрового преобразования сигнала ЭПР. Исследования проводились в трех температурных точках –  $T_1 = 4,2$  К,  $T_2 = 77$  К и  $T_3 = 300$  К. Было установлено, что при этих температурах в образцах, не содержащих гадолиния,  $Pb_{1-x}Ag_xS$  ( $x \leq 0,011$ ) и  $Pb_{1-x}Cu_xS$  ( $x \leq 0,011$ ), спектры ЭПР отсутствуют. В образцах  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0,011$ ) в ориентациях  $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$  были зарегистрированы спектры ЭПР, состоящие из 7 линий тонкой структуры с относительными интенсивностями 7:15:12:16:12:15:7. Число линий и угловые зависимости их положений в спектрах ЭПР явно указывали на то, что гадолиний в состоянии  $Gd^{3+}$  ( $S=7/2$ ) заместил в решетке базового кристалла  $PbS$  ион  $Pb^{2+}$  и оказался под влиянием лигандного поля кубической симметрии. Установлено, что магнитные свойства образовавшегося парамагнитного центра  $Gd^{3+}$  ( $4 f^7, S = 7/2, {}^8S_{7/2}$ ) хорошо описываются спиновым гамильтонианом (СГ) следующего вида:

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

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 состояний основного мультиплета  $^8S$  примесного иона  $Gd^{3+}$  ( $g$ -фактор);  $b_4$  и  $b_6$  – параметры тонкой структуры спектра ЭПР (четвертого и шестого порядков, соответственно);  $O_4^0$ ,  $O_4^4$ ,  $O_6^0$  и  $O_6^4$  – спиновые операторы Стивенса. Спектры ЭПР одного из образцов  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$ , зарегистрированные при температуре  $T = 4,2K$  на частоте  $f_{ЭПР} = 9330$  МГц в трех главных направлениях в кристалле, показаны на рис. 1. Здесь для удобства линиям спектра, соответствующего одной из ориентаций  $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$  (C4), приписаны номера.

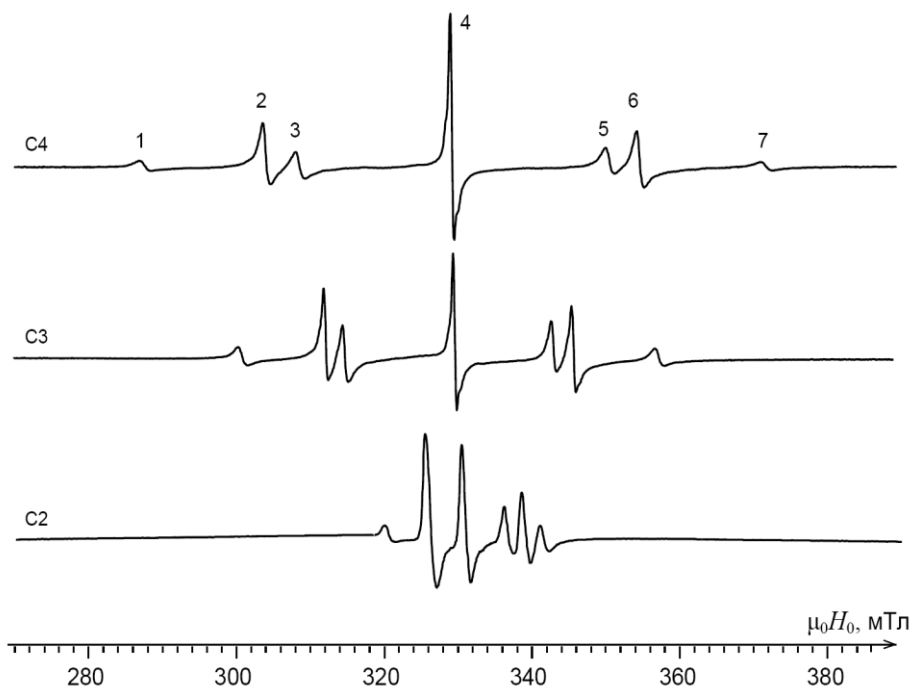


Рис. 1. Спектры ЭПР образца  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  ( $x=1,5 \times 10^{-3}$ ), зарегистрированные при температуре  $T = 4,2K$  на частоте  $f_{ЭПР} = 9336$  МГц в трех главных направлениях в кристалле ( $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$ , C4;  $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$ , C3;  $H_0 \parallel \langle 110 \rangle$ , C2)

На рис. 2 показаны угловые зависимости резонансных значений напряженности внешнего магнитного поля  $H_{0,рез}$ , рассчитанные для случая, когда вектор напряженности внешнего магнитного поля ( $\vec{H}_0$ ) вращается в плоскости  $\langle 110 \rangle$  (рис. 1 и 2). В расчетах использованы следующие значения величин, определяющих вид угловых зависимостей:  $f_{ЭПР} = 9336$  МГц;  $g = 1,9928$ ;  $b_4 = -59,17$  МГц;  $b_6 = 0,07$  МГц. Угол  $\theta$  здесь отсчитывается от направления  $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$ , линии отвечают рассчитанным значениям  $H_{0,рез.б}$ , а точки – экспериментальным значениям, полученным с образцом  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  ( $x = 1,5 \times 10^{-3}$ ) при  $T=4,2K$  на частоте  $f_{ЭПР} = 9336$  МГц.

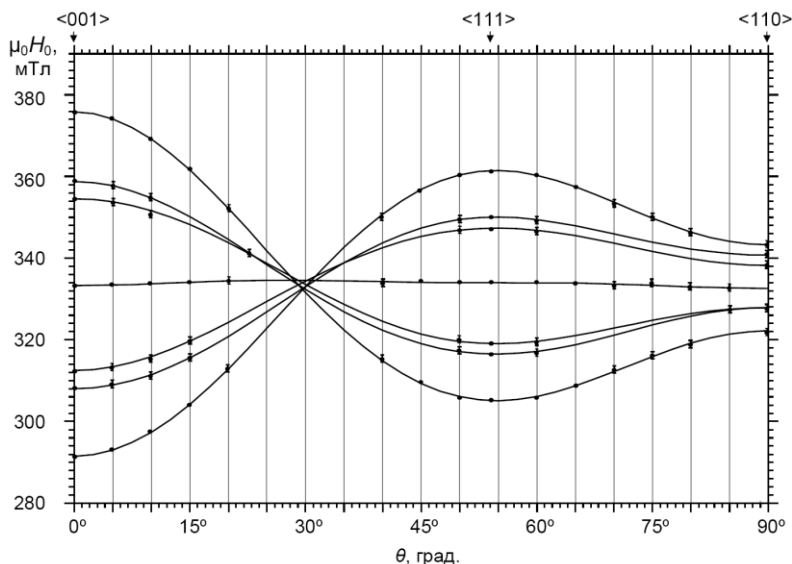


Рис. 2. Угловые зависимости резонансных значений напряженности внешнего магнитного поля  $H_{0,рез}$ , рассчитанные для вращения вектора  $\vec{H}_0$  в плоскости  $\langle 110 \rangle$  при  $f_{ЭПР} = 9330$  МГц и соответствующие значениям параметров спинового гамильтониана (1):  $g = 1,9928$ ;  $b_4 = 59,17$  МГц;  $b_6 = -0,07$  МГц

На рис. 2 показано, что в направлении  $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$  крайние линии спектра ЭПР ионов  $Gd^{3+}$  (линии № 1 и № 7, согласно рис. 1), состоящего из семи линий тонкой структуры, занимают экстремально удаленные друг от друга позиции. В направлении  $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$  эти же линии оказываются в противоположных локальных экстремумах, при этом они удалены друг от друга на  $2/3$  от максимального расстояния, наблюдаемого в ориентации  $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$ . Видно также, что экспериментальные точки практически совпадают с линиями, рассчитанными теоретически при указанных выше параметрах СГ (1). Отсюда следует, что координационным многогранником парамагнитного зонда (иона  $Gd^{3+}$ ) является практически неискаженный октаэдр и что в данном смешанном кристалле примесные ионы меди внедрились не в междоузлия, а точно в позиции атомов свинца. В противном случае при концентрации меди  $x = 1,5 \times 10^{-3}$  искажения решетки вблизи парамагнитного зонда  $Gd^{3+}$  оказались бы значительными, что привело бы к сильному уширению боковых линий спектра ЭПР, но из рис. 1 следует, что ширина крайних линий спектра ЭПР лишь в 2,2 раза больше, чем ширина центральной линии (имеющей при данной температуре ширину  $\Delta H_{рез} = 5,5$  Э). Расчеты по методу, изложенному в работе [9], показывают, что наблюдаемые уширения могли появиться при смещениях некоторых из ближайших к  $Gd^{3+}$  атомов серы на расстояния порядка  $3 \cdot 10^{-4}$  нм при постоянной решетки PbS  $a_0 = 0,5936$  нм. Очевидно, что подобные искажения могут рассматриваться как достаточно слабые. Поэтому можно с уверенностью говорить, что в рассматриваемом кристалле атомы меди локализовались, по крайней мере, не в первой катионной сфере окружения ионов  $Gd^{3+}$ . Однако было замечено, что повышение концентрации меди в кристаллах  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  приводит к большему относительному уширению крайних линий их спектров ЭПР.

Сравнивая спектры легированного медью образца  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  ( $x = 1,5 \times 10^{-3}$ ) со спектрами образца  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$  ( $x = 1,7 \times 10^{-3}$ ), легированного серебром, обнаруживаем, что серебро значительно меньше искажает решетку легированного им кристалла. Отношение ширины крайней линии спектра ЭПР к ширине центральной линии в образце  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$  ( $x = 1,7 \times 10^{-3}$ ) оказалось примерно равным 1,4. Обнаружено также, что

плоскости скола в образцах с серебром выглядят зеркальными, в то время как на плоскостях скола образцов с медью на свету видны следы остаточных напряжений.

Расчет величин резонансных полей для семи линий спектра ЭПР ионов  $Gd^{3+}$  в исследуемых сериях образцов, содержащих различные количества меди или серебра, обнаружил существование зависимости  $g$ -факторов зондовых центров  $Gd^{3+}$  от концентраций этих легирующих примесей,  $g = \varphi(x)$ . В частности, такие зависимости, определенные экспериментально при температуре  $T = 4,2K$  в диапазоне частот  $f_{ЭПР} = 9320 \div 9340$  МГц, показаны на рис. 3.

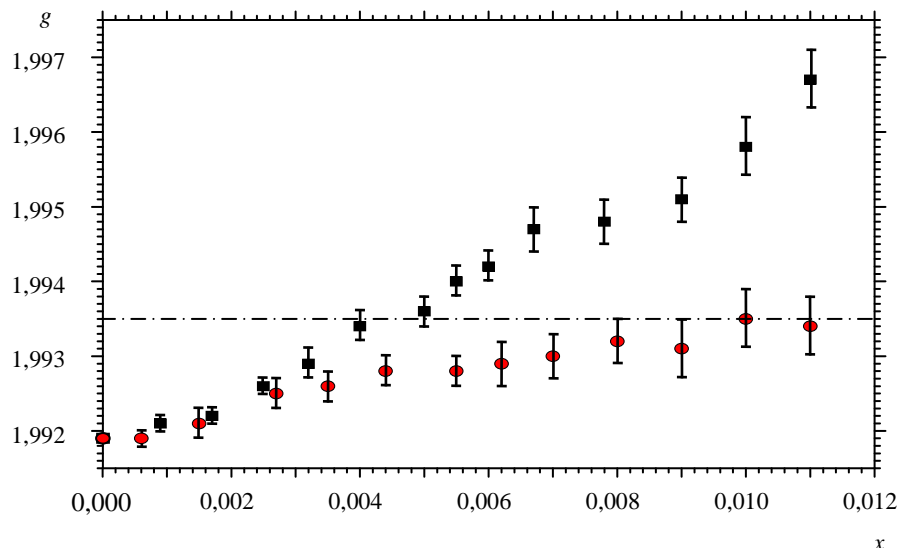


Рис. 3. Графики зависимостей  $g$ -факторов парамагнитных зондов  $Gd^{3+}$  от состава смешанных кристаллов  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  и  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$ .

На рис. 3 черными квадратами обозначены экспериментальные значения  $g$ -факторов парамагнитных зондов для серии кристаллов  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$  с различными концентрациями ( $x$ ) атомов серебра, а кружки представляют значения  $g$  для серии кристаллов  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$ . Можно заметить, что  $g$ -факторы зондовых центров  $Gd^{3+}$  в смешанных кристаллах  $Pb_{1-x}Ag_xS$  меняются при изменениях содержания серебра в интервале  $0 \leq x \leq 0,011$  в достаточно широком диапазоне значений, от  $1,9919 \pm 0,0003$  до  $1,9967 \pm 0,0008$ , в то время как в  $Pb_{1-x}Cu_xS$  при изменениях содержания меди в тех же пределах, меняются в более узком диапазоне, от  $1,9919 \pm 0,0003$  до  $1,9935 \pm 0,0008$ . Это, по-видимому, связано с тем, что в кристаллах  $Pb_{1-x}Ag_xS$  при  $0 \leq x \leq 0,0045$  основными носителями заряда являются электроны, а при  $0,0045 \leq x \leq 0,011$  – дырки [10]. Однако, в кристаллах  $Pb_{1-x}Cu_xS$  во всем исследованном диапазоне концентраций меди  $0 \leq x \leq 0,011$  основными носителями заряда остаются свободные электроны, хотя с увеличением  $x$  концентрация этих носителей заряда ( $n$ ) уменьшается в пределах диапазона  $1,5 \cdot 10^{18} \geq n \text{ (см}^{-3}\text{)} \geq 2 \cdot 10^{17}$  [12]. Следовательно, концентрационные зависимости  $g$ -фактора парамагнитного зонда  $Gd^{3+}$ , наблюдаемые в кристаллах  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  могут быть связаны с электронным сдвигом Найта, возникающим вследствие наведения свободными носителями заряда, поляризованными внешним магнитным полем [11–13], дополнительного магнитного поля в позиции парамагнитного зонда. Поскольку данные, представленные на рис. 3, хорошо согласуются с результатами изучения рассматриваемых серий кристаллов методом Холла [10], то можно рассматривать значение  $g = 1,9935$  соответствующим  $g$ -фактору  $Gd^{3+}$  в кристаллах  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  и  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$ , в которых легирующие атомы Cu и Ag, явно выступающие в роли акцепторных примесей, привели к почти полной компенсации влияния

донорных центров (вакансий серы). Данный уровень  $g$  на рис. 3 показан штрихпунктирной горизонтальной линией.

Для выяснения природы возможных искажений структуры базового кристалла PbS легирующими атомами меди или серебра было проведено изучение концентрационных зависимостей параметров тонкой структуры спектров ЭПР зондовых центров  $Gd^{3+}$  в исследуемых сериях кристаллов  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  и  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$ . Результаты экспериментального изучения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость параметров тонкой структуры спектров ЭПР ионов  $Gd^{3+}$  от содержания меди или серебра ( $x$ ) в образцах смешанных кристаллов  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  и  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$  ( $T = 4,2K; f = 9321 \div 9336$  МГц)

№ п/п	$x$	$Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$		$Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$	
		$b_4$ (МГц)	$b_6$ (МГц)	$b_4$ (МГц)	$b_6$ (МГц)
1	0	-59,28±0,05	0,08±0,05	-59,26±0,05	0,08±0,05
2	$0,6 \cdot 10^{-3}$	-59,26±0,06	0,08±0,06	—	—
3	$0,9 \cdot 10^{-3}$	—	—	-59,24±0,05	0,09±0,05
4	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-59,27±0,07	0,07±0,07	—	—
5	$1,7 \cdot 10^{-3}$	—	—	-59,25±0,05	0,08±0,05
6	$2,5 \cdot 10^{-3}$	—	—	-59,24±0,05	0,11±0,05
7	$2,7 \cdot 10^{-3}$	-59,23±0,08	0,09±0,08	—	—
8	$3,2 \cdot 10^{-3}$	—	—	-59,25±0,05	0,10±0,05
9	$3,5 \cdot 10^{-3}$	-59,24±0,08	0,11±0,08	—	—
10	$4,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	-59,24±0,05	0,12±0,05
11	$4,4 \cdot 10^{-3}$	-59,18±0,10	0,13±0,10	—	—
12	$5,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	-59,22±0,06	0,11±0,06
13	$5,5 \cdot 10^{-3}$	-59,14±0,10	0,12±0,10	-59,20±0,06	0,12±0,06
14	$6,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	-59,21±0,06	0,14±0,06
15	$6,2 \cdot 10^{-3}$	-59,08±0,10	0,13±0,10	—	—
16	$6,7 \cdot 10^{-3}$	—	—	-59,20±0,08	0,13±0,08
17	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-58,92±0,12	0,15±0,12	—	—
18	$7,8 \cdot 10^{-3}$	—	—	-59,18±0,08	0,15±0,08
19	$8,0 \cdot 10^{-3}$	-58,75±0,12	0,17±0,12	—	—
20	$9,0 \cdot 10^{-3}$	-58,62±0,15	0,18±0,15	-59,16±0,08	0,18±0,08
21	$1,0 \cdot 10^{-2}$	-58,48±0,20	0,22±0,20	-59,10±0,15	0,21±0,15
22	$1,1 \cdot 10^{-2}$	-58,34±0,20	0,23±0,20	-59,12±0,15	0,23±0,15

Поскольку положения резонансных линий спектров ЭПР в основном зависят от параметра  $b_4$ , при такой низкой температуре ( $T = 4,2$  К) его знак был определен из сравнения интенсивностей противоположных крайних линий в спектре ЭПР, зарегистрированном в ориентации  $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$ . Относительные знаки и величины параметров  $b_4$  и  $b_6$  находились путем диагонализации матрицы спинового гамильтониана (1) и подбора таких значений этих параметров, при которых вычисленные и экспериментальные резонансные магнитные поля совпадают с точностью до ошибок эксперимента. Из табл. 1 следует, что для обеих групп образцов параметр  $b_6$  очень мал ( $\sim 0,15$  МГц). Поскольку его величина сравнима с точностью эксперимента, выявить его зависимость от концентрации легирующих примесей (меди или серебра) оказалось невозможным. Что касается параметра  $b_4$ , как видно из табл. 1, он определяется с достаточной точностью, чтобы увидеть тенденцию к его уменьшению с ростом концентрации меди в ряду кристаллов  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$ . Но в кристаллах  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$  этот параметр практически не зависит от концентрации серебра. Эти факты подтверждают сделанный выше вывод о том, что примесь меди (в сравнении с серебром) в заметно большей степени искажает решетку кристалла-матрицы, PbS.

С точки зрения теории кристаллического поля неожиданным результатом явилось то, что, несмотря на меньшую постоянную решетки кристалла PbS ( $a_0 = 0,5936$  нм.), величина

параметра  $b_4$  для ионов  $Gd^{3+}$  в нашем случае оказалась значительно меньшей, чем в  $PbTe$  [9], где авторы при  $a_0 = 0,6462$  нм получили  $b_4 = -110$  МГц. Однако здесь следует учесть то, что представления теории кристаллического поля оказываются полезными лишь в соединениях с преимущественно ионной связью между атомами. Но, как уже упоминалось выше, в халькогенидах свинца ионная составляющая в связях «свинец – халькоген» составляет всего около 20%. Здесь основной является ковалентная составляющая. В такой ситуации необходимо учитывать не только расстояние между ядрами гадолиния и ближайшего к нему халькогена, но и электронную структуру халькогена. В частности, у серы валентная оболочка имеет структуру  $3s^23p^4$ , в то время как у теллура  $5s^25p^6$  [14]. В халькогенидах свинца в образовании химической связи с атомом металла участвуют два валентных  $p$ -электрона халькогена. Если это  $5p$ -электроны теллура, то они могут обеспечить большее перекрывание с  $4f$ -электронами  $Gd^{3+}$  даже при межатомных расстояниях, характерных кристаллу  $PbTe$ .

Величины параметров спинового гамильтониана, определенные для образцов  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$  ( $x = 4,0 \cdot 10^{-3}$ ) и  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  ( $x = 4,4 \cdot 10^{-3}$ ) в трех температурных точках (4,2К; 77К; 300К), представлены в табл. 2. Из нее следует, что в температурном диапазоне 4,2 К  $\leq T \leq$  300 К в указанных образцах наиболее заметные изменения в меньшую сторону претерпевает параметр  $b_4$ , что может быть объяснено температурным расширением решетки кристалла-матрицы, обусловленным ангармонизмом тепловых колебаний ее атомов [15]. По-видимому, по этой же причине уменьшаются с температурой и величины  $g$ -фактора зондовых центров  $Gd^{3+}$ .

Таблица 2

Температурные зависимости параметров спинового гамильтониана центров  $Gd^{3+}$  в образцах  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  ( $x = 4,4 \cdot 10^{-3}$ ) и  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$  ( $x = 4,0 \cdot 10^{-3}$ )

T (К)	$Pb_{0,9956}Cu_{0,0044}S:Gd^{3+}$			$Pb_{0,996}Ag_{0,004}S:Gd^{3+}$		
	$g$	$b_4$ (МГц)	$b_6$ (МГц)	$g$	$b_4$ (МГц)	$b_6$ (МГц)
4,2	1,9928 $\pm 0,0002$	-59,18 $\pm 0,10$	0,13 $\pm 0,10$	1,9934 $\pm 0,0002$	-59,24 $\pm 0,05$	0,12 $\pm 0,05$
77	1,9924 $\pm 0,0003$	-58,31 $\pm 0,15$	0,09 $\pm 0,15$	1,9925 $\pm 0,0003$	-58,8 $\pm 0,1$	0,1 $\pm 0,1$
300	1,9922 $\pm 0,0005$	-53,7 $\pm 0,2$	~ 0	1,9918 $\pm 0,0005$	-54,1 $\pm 0,2$	~ 0

Анализ изменений в очертаниях спектров ЭПР центров  $Gd^{3+}$ , наблюдавшихся в кристаллах  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  и  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$  с ростом концентраций легирующих примесей (меди и серебра), показал, что в диапазонах  $0 < x \leq 0,06$  (для меди) и  $0 < x \leq 0,07$  (для серебра) образцы остаются монокристаллическими. В пределах указанных диапазонов рост величины  $\delta H_1/\delta H_4$  (где  $\delta H_1$  – ширина слабополевой крайней линии спектра ЭПР, линии № 1, а  $\delta H_4$  – ширина центральной линии, линии №4) с увеличением содержания легирующих примесей демонстрировал усиливающиеся искажения координационного многогранника зондового иона  $Gd^{3+}$ . При дальнейшем увеличении концентрации примесей меди и серебра в спектрах ЭПР образцов  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  и  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$  обнаруживаются дополнительные уширенные линии, принадлежащие центрам  $Gd^{3+}$ , локализовавшимся в объемах микроскопических кристаллитов. Анализ спектров показывает, что кристаллографические оси этих кристаллитов ориентированы под различными углами по отношению к осям базового кристалла. Хотя на дифрактограммах таких образцов дополнительных рефлексов, которые могли бы свидетельствовать о наличии включений инородной фазы, не было обнаружено, образование зародышей инородной фазы в образцах с повышенным содержанием легирующих примесей можно считать установленным фактом, поскольку только так можно объяснить наличие «лишних» уширенных линий в их спектрах ЭПР.



Следовательно, границы растворимости примесей меди и серебра в PbS соответствуют величинам  $x \approx 0,06$  (для меди) и  $x \approx 0,07$  (для серебра).

В некоторых из исследованных кристаллов серии  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$ , кроме семи линий спектра ЭПР иона  $Gd^{3+}$ , наблюдалась одиночная линия ЭПР шириной  $\sim 0,6 \div 1,0$  мТл и с  $g$ -фактором  $2,0028 \pm 0,0003$  (рис. 4). Ширина и относительная интенсивность этой линии (по отношению к центральной линии иона  $Gd^{3+}$ ) с повышением температуры возрастали. Было установлено, что в кристаллах  $Pb_{0,9985}Ag_{0,0015}S_{1+y}:Gd^{3+}$ , при приготовлении которых в шихту добавлялось избыточное количество серы ( $y \approx 0,002$ ), эта линия не наблюдается. Если же шихту для выращивания кристаллов готовили с соблюдением требований стехиометричности ( $y \approx 0$ ), в выращенном из такой шихты кристалле обнаруживалась указанная одиночная линия. Она появлялась и в кристаллах  $Pb_{0,9985}Ag_{0,0015}S_{1+y}:Gd^{3+}$  с ( $0 < y < 0,002$ ), которые были выращены без примеси гадолиния, но, по-прежнему, содержали примесь серебра. Для примера, на рис. 4 показаны три спектра кристаллов  $Pb_{0,9985}Ag_{0,0015}S_{1+y}:Gd^{3+}$ .

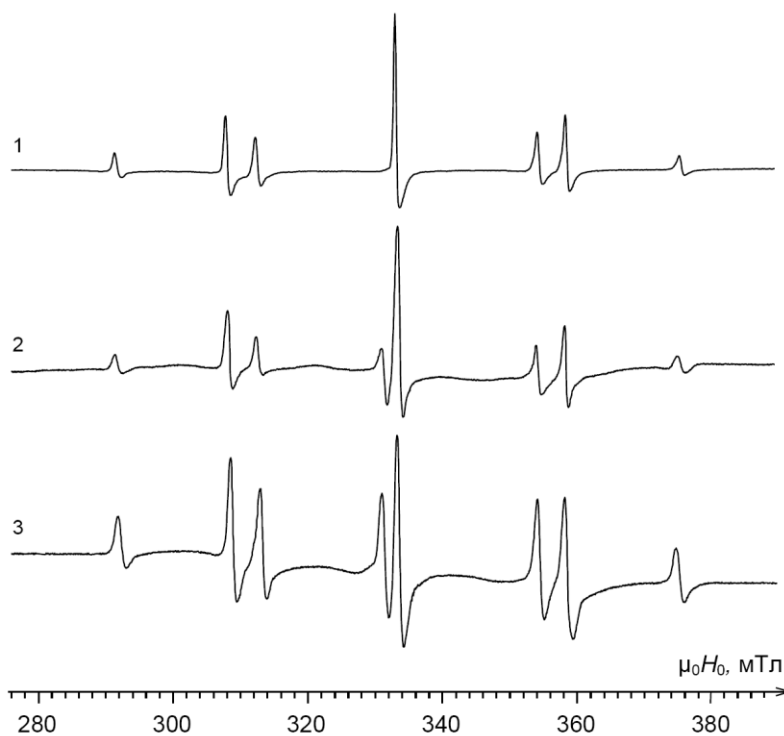


Рис. 4. Спектры ЭПР кристаллов  $Pb_{0,9985}Ag_{0,0015}S_{1+y}:Gd^{3+}$ , выращенных при наличии в шихте избыточной серы или без избытка серы (спектр № 1 –  $y = 0,002$ ; спектр № 2 –  $y = 0,001$ ; спектр № 3 –  $y = 0$ ;  $T = 77$  К;  $f_{ЭПР} \approx 9330$  МГц)

Следует отметить, что в кристаллах серии  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  линия подобного типа была обнаружена лишь в образцах с недостатком серы,  $Pb_{1-x}Cu_xS_{1-y}:Gd^{3+}$ .

#### Обсуждение результатов экспериментов и выводы

Полученные в данной работе экспериментальные факты говорят о том, что примеси меди и серебра могут существенным образом влиять на электротранспортные свойства и структуру термоэлектрического кристалла PbS. Выступая в качестве акцепторных примесей и представляя собой заряженные дефекты, они способны менять как концентрацию

основных носителей заряда, так и их подвижности. Это влияние особенно ярко проявляется в кристалле PbS, который при обычных условиях синтеза оказывается с преимущественно электронным типом проводимости (благодаря наличию в его объеме вакансий серы). В таком случае свободные носители заряда (дырки), возникающие в результате легирования PbS серебром или медью, рекомбинируя со свободными электронами, могут привести к резкому уменьшению концентрации последних или даже (в случае примеси серебра) к инверсии типа проводимости.

Показано (на рис. 4), что медь и серебро в результате легирования замещают катион базового кристалла (свинец). Обладая меньшими атомными размерами (по сравнению со свинцом), они способны вызывать резко неоднородную деформацию решетки базового кристалла – атомы серы, оказавшиеся соседями примесного катиона, смещаются из своих начальных положений в сторону последнего, приводя к эффекту локального сжатия кристаллической решетки. Но при этом в областях, относительно далеких от примеси, межатомные расстояния увеличиваются (эффект локального растяжения). Именно этот эффект и проявляется в уменьшении величины параметра  $b_4$  зондовых центров  $Gd^{3+}$  при возрастании концентрации легирующей примеси. Его наличие указывает также на то, что атомы легирующей примеси в основном локализуются на достаточном удалении от зондового иона  $Gd^{3+}$ . Тем не менее, растяжение связей «гадолиний – сера» в случае легирования медью оказывается порядка  $3 \cdot 10^{-4}$  нм. Поскольку у серебра атомный радиус ближе к радиусу базового катиона решетки, изменения  $b_4$  в ряду образцов  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^3$  оказались незначительными, что свидетельствует о значительно меньших искажениях решетки базового кристалла. Но последнее объясняется, по-видимому, не только близостью атомных радиусов серебра и свинца, но и способностью примесного серебра (как заряженного дефекта) вызывать достаточно сильную поляризацию решетки PbS. Учитывая подобный эффект, можно объяснить появление в спектрах ЭПР дополнительной линии с  $g \approx 2,0028$ . Можно предполагать, что благодаря локальной поляризации соседних с примесью атомов решетки может оказаться энергетически выгодным образование в ближайшей сфере окружения этого примесного дефекта сложного ассоциативного дефекта, состоящего из нескольких вакансий серы и свинца и представляющего собой пустоту наноскопического размера. Такие пустоты оказываются ловушками для электронов проводимости, которые и приводят к появлению дополнительной линии ЭПР. Однако избыток атомов серы в шихте меняет ситуацию. Образование пор оказывается уже энергетически не выгодным. В результате дополнительная линия в спектре ЭПР такого образца присутствовать не будет. Конечно, возможны и другие причины появления рассматриваемой линии в спектрах ЭПР, но высказанная выше интерпретация фактов кажется наиболее вероятной.

Важными результатами данной работы также являются установление зависимости  $g$ -фактора зондового центра  $Gd^{3+}$  от концентрации и типа основных носителей заряда и определение пределов растворимости примесей серебра и меди в кристалле PbS. Найдено, что величина  $g=1,9935$  соответствует образцам  $Pb_{1-x}Cu_xS:Gd^{3+}$  и  $Pb_{1-x}Ag_xS:Gd^{3+}$  с полной взаимной компенсацией свободных электронов и дырок. Если  $g > 1,9935$ , то в исследуемом образце реализован электронный тип проводимости, при  $g < 1,9935$  – дырочный тип. Установлено, что границы растворимости примесей меди и серебра в PbS соответствуют величинам  $x \approx 0,06$  (для меди) и  $x \approx 0,07$  (для серебра).

#### Литература

1. Jensen K.M.O., Bozin E.S., Malliakas C.D., Stone M.B., Lumsden M.D., Kanatzidis M.G., Shapiro S.M., Billinge S.J.L. Lattice dynamics reveals a local symmetry breaking in the emergent dipole phase of PbTe // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 085313.
2. Skelton J.M., Parker S.C., Togo A., Tanaka I., Walsh A.. Thermal physics of the lead chalcogenides PbS, PbSe, and PbTe from first principles // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 205203-9.

3. Beneti G., Casati G., Saito K., Whithy R.S. Fundamental aspects of steady-state conversion of heat to work at the nanoscale // *Physics Reports*. 2017. V.694. P.1-124.
4. Шостаковский П. Термоэлектрические источники альтернативного электропитания // *Компоненты и технологии*. 2010. № 126. С. 131–138.
5. Wang Heng, Schechtel E., Pei Y., Snyder G.J. High thermoelectric efficiency of n-type PbS // *Adv. Energy Mater.* 2013. V. 3. P. 488–495.
6. Pei Yan-Ling, Liu Yong. Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe, and PbS // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. V. 514. P. 40–44.
7. Sirigu G., Camellini A., Zhao H., Jin L., Rosei F., Vomiero A., Zavelani-Rossi M.. Dual emission and optical gain in PbS/CdS nanocrystals: role of shell volume and core-shell interface // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. P. 155303-1-9..
8. Голенищев-Кутузов В.А., Синицин А.М., Зайнуллин Р.Р., Уланов В.А. Резко неоднородное распределение гадолиния в кристаллах  $Pb_{1-x}Gd_xTe$  при  $x > 0,005$  // *Известия РАН: Серия физическая*. 2014. Т. 78, № 8. С. 950–952.
9. Bartkowski M., Northcott D.J., Park J.M., Reddoch A.H., Hedgcock F.T. Electron paramagnetic resonance of  $Gd^{3+}$  in PbTe // *Solid State Commun.* 1985. V. 56. P. 659–662.
10. Голенищев-Кутузов В.А., Синицин А.М., Лабутина Ю.В., Уланов В.А. Концентрационные зависимости термоэлектрических характеристик твердых растворов  $Pb(1-x)Ag(x)S$  и  $Pb(1-x)Cu(x)S$  // Тезисы симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах ОМА-20». 2017. Сентябрь, 10–15. Ростов на Дону, Туапсе. С. 48–50.
11. Story T. Electron paramagnetic resonance Knight shift in semimagnetic (diluted magnetic) semiconductors // *Phys. Rev. Letters*. 1996. V. 77. P. 2802–2805.
12. Chu Junhao, Sher A. *Physics and Properties of Narrow Gap Semiconductors*. Springer Science: Business Media LLC, 2008. 605 p.
13. Ungar F., Cygorek M., V. Axt V.M.. Trend reversal in the magnetic-field dependence of exciton spin-transfer rates in diluted magnetic semiconductors due to non-Markovian dynamics // *Phys. Rev. B*. 2018. V. 97. P. 045210-1-15.
14. Chu Junhao, Sher A. *Physics and Properties of Narrow Gap Semiconductors*. Springer Science: Business Media LLC, 2008. 605 p.
15. Das D., Das S., Singha P., Malik K., Deb A.K., Bhattacharyya A., Kulbachinskii V.A., Basu R. Evolution of phonon anharmonicity in Se-doped  $Sb_2Te_3$  thermoelectrics // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. P. 064116-1-10.

#### Авторы публикации

**Синицин Алексей Михайлович** – ассистент кафедры «Промышленная электроника и светотехника» (ПЭС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

**Зайнуллин Радик Рустэмович** – канд. физ.-мат. наук, старший преподаватель кафедры «Промышленная электроника и светотехника» (ПЭС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ); н.с. Физико-технического института им. Е.К. Завойского (КФТИ).

**Уланов Владимир Андреевич** – докт. физ.-мат. наук профессор кафедры «Промышленная электроника и светотехника» (ПЭС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ); с.н.с. Физико-технического института им. Е.К. Завойского (КФТИ).

#### References

1. K.M.O. Jensen, E.S. Bozin, C.D. Malliakas, M.B. Stone, M.D. Lumsden, M.G. Kanatzidis, S.M. Shapiro, S.J.L. Billinge. Lattice dynamics reveals a local symmetry breaking in the emergent dipole phase of PbTe // *Phys. Rev. B*. 2012. V.86. P.085313.

2. J.M. Skelton, S.C. Parker, A. Togo, I. Tanaka, A. Walsh. Thermal physics of the lead chalcogenides PbS, PbSe, and PbTe from first principles // *Phys. Rev. B*. 2014. V.89. P.205203-9.
3. G. Beneti, G. Casati, K. Saito, R.S. Whitney. Fundamental aspects of steady-state conversion of heat to work at the nanoscale // *Physics Reports*. 2017. V.694. P.1-124.
4. P. Shostakovskii. Thermoelectric sources of alternative power supply // *Komponenty I tekhnologii*. 2010. No.126. P.131-138.
5. Heng Wang, E. Schechtel, Y. Pei, G.J. Snyder. High thermoelectric efficiency of n-type PbS // *Adv. Energy Mater.* 2013. V.3. P.488-495.
6. Yan-Ling Pei, Yong Liu. Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe, and PbS // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. V.514. P.40-44.
7. G. Sirigu, A. Camellini, H. Zhao, L. Jin, F. Rosei, A. Vomiero, M. Zavelani-Rossi. Dual emission and optical gain in PbS/CdS nanocrystals: role of shell volume and core-shell interface // *Phys. Rev. B*. 2017. V.96. P. 155303-1-9.
8. V.A. Golenishchev-Kutuzov, A.M. Sinicin, R.R. Zainullin, V.A. Ulanov. Highly heterogeneous distributions of gadolinium impurities in  $Pb_{1-x}Gd_xTe$  crystals when  $x > 0.005$  // *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk: Seriya Fizicheskaya*. 2014. V.78. P.950–952.
9. Bartkowski M., Northcott D.J., Park J.M., Reddoch A.H., Hedgcock F.T. Electron paramagnetic resonance of  $Gd^{3+}$  in PbTe // *Solid State Commun.* 1985. V.56. P.659-662.
10. V.A. Golenishchev-Kutuzov, A.M. Sinicin, Yu.V. Labutina, V.A. Ulanov. Concentration dependencies of thermoelectric parameters of  $Pb(1-x)Ag(x)S$  and  $Pb(1-x)Cu(x)S$  solid solutions // *Proceedings of the international meeting "Order, disorder and properties of oxides"*. Rostov-on-Don -Tuapse, Russia. 2017. 5-10 of September. V.1. P.48-50.
11. Story T. Electron paramagnetic resonance Knight shift in semimagnetic (diluted magnetic) semiconductors // *Phys. Rev. Letters*. 1996. V.77. P.2802-2805.
12. Chu Junhao, Sher A. *Physics and Properties of Narrow Gap Semiconductors*. Springer Science: Business Media LLC. 2008. 605 p.
13. F. Ungar, M. Cygorek, V. M. Axt. Trend reversal in the magnetic-field dependence of exciton spin-transfer rates in diluted magnetic semiconductors due to non-Markovian dynamics // *Phys. Rev. B*. 2018. V.97. P.045210-1-15.
14. Chu Junhao, Sher A. *Physics and Properties of Narrow Gap Semiconductors*. Springer Science: Business Media LLC. 2008. 605 p.
15. D. Das, S. Das, P. Singha, K. Malik, A. K. Deb, A. Bhattacharyya, V. A. Kulbachinskii, R. Basu. Evolution of phonon anharmonicity in Se-doped  $Sb_2Te_3$  thermoelectrics // *Phys. Rev. B*. 2017. V.96. P.064116-1-10.

#### **Authors of the publication**

**Alexey M. Sinicin** – assistant, Industrial electronics and light engineering department of Kazan State Power engineering University.

**Radik R. Zainullin** – candidat of physical-mathematical sciences, senior lecturer, Industrial electronics and light engineering department of Kazan State Power engineering University.

**Vladimir A. Ulanov** – associate professor, doctor of physical-mathematical sciences, Industrial electronics and light engineering department of Kazan State Power engineering University.

**Поступила в редакцию**

**11 апреля 2018 г.**