

УДК 621.315.592

НЕОБЫЧНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ИОНОВ Gd^{3+} В ПОЛУПРОВОДНИКЕ $Pb_{1-x}Gd_xS$ ОТ МИКРОВОЛНОВОЙ МОЩНОСТИ: ПАРАМЕТРЫ ФОРМЫ И ВОЗМОЖНАЯ ПРИРОДА ЭФФЕКТА

© 2021 г. В. А. Уланов^{1, 2, *}, Р. Р. Зайнуллин¹, Т. А. Н. Хушея¹, И. В. Яцкы²

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

² 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 кристаллах узкозонного полупроводникового материала $Pb_{1-x}Gd_xS$ ($x = 1.3 \cdot 10^{-3}$) при температуре $T = 4.2$ К методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) обнаружена необычная зависимость формы резонансных линий центров Gd^{3+} от уровня микроволновой мощности в резонаторе спектрометра. Выполнен численный анализ формы линий наблюдаемых спектров ЭПР. Обсуждаются возможные причины обнаруженной зависимости.

DOI: 10.31857/S0367676521120358

ВВЕДЕНИЕ

Основным компонентом исследуемого полупроводникового материала, определяющим его физические свойства, является галенит (PbS). Он представляет собой прямозонный полупроводник из группы халькогенидов свинца ($A^{IV}B^{VI}$: PbS , $PbTe$ и $PbSe$), имеющих структуру каменной соли ($NaCl$) и узкую запрещенную зону ($E_g \approx 0.23–0.42$ эВ) [1]. Характерные для полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ малая ширина запрещенной зоны, малая эффективная масса и высокая подвижность свободных носителей заряда, большая величина статической диэлектрической проницаемости при относительно малой высокочастотной проницаемости, а также близость кристаллической решетки к состоянию термодинамической неустойчивости [2, 3] являются предпосылками для реализации в их объемах сложных физических процессов путем допирования различными примесями [1, 4, 5]. В частности, допирование халькогенидов свинца парамагнитными ионами с полузаполненными электронными $3d^5$ - и $4f^7$ -оболочками (Mn^{2+} , Eu^{2+} и Gd^{3+}) приводит к появлению в запрещенной зоне полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ глубоких состояний, а в их объемах – системы парамагнитных ионов замещения, связанных со свободными носителями заряда и друг с другом обменными взаимодей-

ствиями. Примесный ион Gd^{3+} , использованный в настоящей работе для допирования галенита, в ряду полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ выступает как ион неизовалентного катионного замещения и привносит в решетку допируемого полупроводника избыточный положительный заряд. Компенсация этого заряда в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ может происходить различным образом. Действенным является механизм, приводящий к образованию донорных дефектов с нулевой энергией активации [6] (в галените такими дефектами оказываются вакансии серы, поставляющие в зону проводимости два свободных электрона [1]). По этой причине примесь Gd^{3+} в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ некоторые авторы рассматривают как псевдодонорную. При этом отмечается удивительный факт, что присутствие небольшого количества примесного гадолиния в полупроводниках этой группы уменьшает количество “фоновых” дефектов в их кристаллической решетке.

Исследуя методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) влияние примеси гадолиния на дефектность кристаллов $Pb_{1-x}Gd_xS$ [7], мы обратили внимание на то, что форма и ширина линий спектра ЭПР кубических центров Gd^{3+} зависят от концентрации гадолиния. При концентрациях $x \leq 9 \cdot 10^{-4}$ резонансные

линии оказываются узкими ($\Gamma \approx 1-2$ мТл) и имеют форму Дайсона [8], характерную для проводящих материалов. В этом диапазоне концентраций ширина наблюдаемых линий слабо растет с повышением величины x . Таковую же Дайсонову форму имеют линии спектра Gd^{3+} в образцах $Pb_{1-x}Gd_xS$ с $x \geq 5 \cdot 10^{-3}$, но здесь ширина линий начинает резко возрастать с повышением величины x . При $x \approx 4 \cdot 10^{-3}$ линии принимают форму, получившую название “reversed Dyson shape” [9]. Во всех указанных случаях форма линий слабо зависит от величины микроволновой мощности, действующей на образец в резонаторе спектрометра ЭПР. Но было обнаружено, что в сравнительно узком диапазоне концентраций, $1.1 \cdot 10^{-3} \leq x \leq 1.5 \cdot 10^{-3}$, форма линий оказывается необычной и чрезвычайно сильно зависящей от микроволновой мощности, действующей на образец. В научной литературе мы не обнаружили сообщений о подобных зависимостях формы линий, что указывает на то, что обнаруженный эффект является новым и требует глубокого изучения различными физическими методами исследований. Казалось естественным начать исследования с экспериментального подтверждения повторяемости результатов выращивания монокристаллов $Pb_{1-x}Gd_xS$ с концентрациями, соответствующими указанным выше диапазонам ($x \leq 9 \cdot 10^{-4}$, $1.1 \cdot 10^{-3} \leq x \leq 1.5 \cdot 10^{-3}$ и $x \geq 5 \cdot 10^{-3}$), что, очевидно, требует выращивания новых образцов и проведения измерений методом ЭПР с вновь выращенными образцами. На данной стадии исследований необходимо описание наиболее характерных спектров ЭПР, сопровождаемое расчетами параметров соответствующих спиновых гамильтонианов. В случае образцов, демонстрирующих обнаруженную зависимость формы линий ЭПР от микроволновой мощности, необходимо моделирование этой зависимости и сравнение получаемых результатов с известными моделями. Решение указанных задач и было поставлено в качестве основной цели данного исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемые монокристаллы $Pb_{1-x}Gd_xS$ ($0 < x < 0.01$) были выращены вертикальным методом Бриджмена в индукционной установке для выращивания кристаллов “Донец-2” в кварцевых тиглях с конической формой нижнего конца. Примесь вводилась в шихту в виде тонкого порошка металлического гадолиния. Для обеспечения стехиометрии в приготавливаемую шихту вводилось необходимое количество серы. Все указанные компоненты были марки ОСЧ.

Образцы для исследований – $Pb_{1-x}Gd_xS$ ($x_1 = 3.2 \cdot 10^{-4}$ – образец № 1; $x_2 = 1.3 \cdot 10^{-3}$ – образец № 2; $x_3 = 9.5 \cdot 10^{-3}$ – образец № 3) – выкалывались из выращенных кристаллических буль с помо-

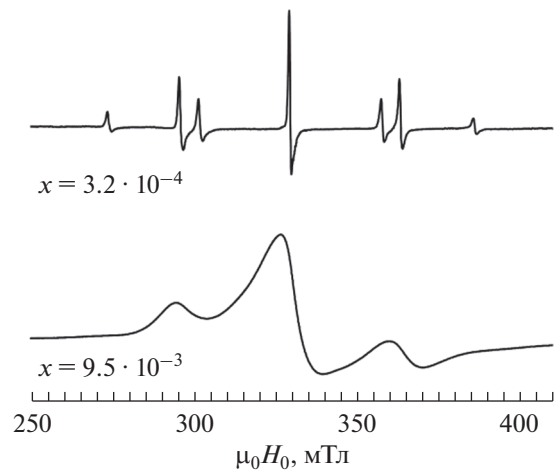


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов № 1 и № 3 ($T = 4.2$ К; $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$; $f_1 = 9336 \pm 5$ МГц; $f_3 = 9328 \pm 5$ МГц).

щью скальпеля и имели размеры $3 \times 3 \times 2$ мм³. Исследования проведены на спектрометре “E-12 Varian” ($f \approx 9.3$ ГГц, генерируемая клистроном микроволновая мощность ≈ 200 мВт). Спектры ЭПР регистрировались в трех температурных точках ($T_1 = 4.2$ К, $T_2 = 77$ К и $T_3 = 300 \pm 3$ К). Спектр ЭПР образца № 1, зарегистрированный в ориентации $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$ при температуре $T = 4.2$ К, на частоте $f = 9336 \pm 2$ МГц и при микроволновой мощности в резонаторе ~ 0.1 мВт, показан на рис. 1 (верхний график). Здесь видны 7 линий тонкой структуры с относительными интенсивностями 7 : 15 : 12 : 16 : 12 : 15 : 7, что является характерным для центров Gd^{3+} ($4f^7$, $S = 7/2$, $^8S_{7/2}$) с кубической симметрией магнитных свойств. Наблюдаемый спектр и угловые зависимости положений линий в спектре ЭПР соответствуют спиновому гамильтониану

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

представленному в декартовой системе координат с осями, параллельными кристаллографическим осям $\langle 001 \rangle$. Для образца № 1 параметры спинового гамильтониана (1), определенные при температуре 4.2 К, оказались следующими: $g(1) = 1.9919 \pm 0.0002$; $b_4(1) = -59.28 \pm \pm 0.05$ МГц; $b_6(1) = 0.08 \pm 0.05$ МГц (как видно, точность определения параметра b_6 оказалась низкой, поэтому в дальнейшем этот параметр не рассматривается). С повышением температуры эти параметры менялись: $g(77$ К) = 1.9914 ± 0.0003 ; $b_4(77$ К) = -58.6 ± 0.1 ; $g(300$ К) = 1.9912 ± 0.0005 ; $b_4(300$ К) = -53.9 ± 0.2 .

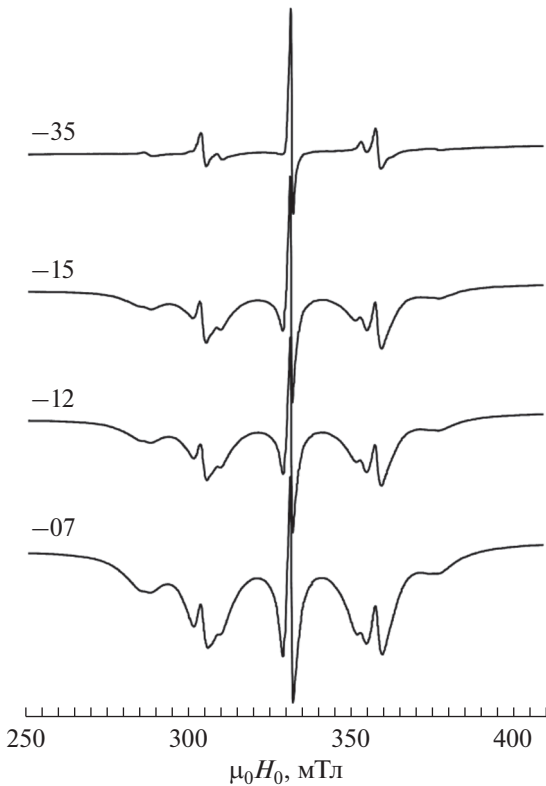


Рис. 2. Спектры ЭПР образца № 2 ($T = 4.2$ К; $f = 9336 \pm 3$ МГц; $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$), зарегистрированные при различных уровнях микроволновой мощности P_{mw} (в дБ).

На рис. 1 помимо спектра образца № 1 показан также спектр образца № 3, имеющего на порядок более высокую концентрацию гадолиния. Он представлен широкими линиями тонкой структуры, явно принадлежащими центрам гадолиния, но демонстрирующими признаки так называемого “обменного сужения спектра”. Этот эффект связан с тем, что с повышением концентрации примесного гадолиния в объеме исследуемого образца, кроме одиночных центров Gd^{3+} , образуется большое число различно ориентированных обменно-связанных пар ионов Gd^{3+} или более сложных кластерных структур. В результате в спектре ЭПР образца появляется большое число дополнительных неразрешенных линий.

В трех указанных выше температурных точках формы резонансных линий спектров образцов № 1 и № 3 не претерпевали качественных изменений при варьировании микроволновой мощности в резонаторе (P_{mw}) в пределах от 0.1 до 40 мВт (в спектрометре ЭПР изменение мощности осуществляется путем ослабления мощности микроволнового генератора волноводным аттенуатором). Совершенно другая картина наблюдалась при 4.2 К в спектрах ЭПР образца № 2. Здесь форма резонансных линий чрезвычайно сильно зави-

села от уровня P_{mw} (рис. 2). При $P_{mw} \approx 0.1$ мВт (ослабление: -35 дБ) резонансные линии спектра ЭПР образца № 2 имели классическую (дайсонову) форму, обычно реализующуюся в средах с высокой электрической проводимостью. Параметры спинового гамильтониана, соответствующие этому “классическому” спектру, оказались следующими: $g(2) = 1.9917 \pm 0.0002$; $b_4(2) = -59.19 \pm 0.05$.

Повышение уровня P_{mw} при $T = 4.2$ К приводило к качественным изменениям формы резонансных линий образца № 2. Характер этих изменений представлен на рис. 2, где показаны спектры ЭПР, соответствующие различным коэффициентам ослабления мощности микроволнового генератора спектрометра ($P_{ген} \approx 200$ мВт). Как оказалось, очертания наблюдаемых линий ЭПР можно получить путем наложения друг на друга модельных спектров нескольких видов. В качестве первого в этой суммарной картине выступает спектр, зарегистрированный при -35 дБ (рис. 2, верхний график). Очертания резонансных линий других модельных спектров имеют форму “инвертированного колокола”, их относительные интегральные интенсивности соответствуют ряду $7 : 15 : 12 : 16 : 12 : 15 : 7$. В частности, второй спектр в этой суммарной картине имеет семь инвертированных колоколообразных линий, положения которых совпадают с соответствующими линиями первого спектра. Согласно теории Дайсона [8], колоколообразная форма линий (с положительной фазой, $\alpha > 0$) является характерной для спектров ЭПР электронов проводимости в металлах в случаях, когда длина свободного пробега электронов больше толщины скин-слоя. Но здесь во втором модельном спектре наблюдается дайсонова форма, содержащая в основном дисперсионную составляющую и характеризуемая отрицательной фазой ($\alpha \approx -50$). Важно также и то, что число спектральных линий во втором модельном спектре равно семи, в то время как спектр ЭПР электронов проводимости обычно представляется единственной линией. В качестве третьего модельного спектра выступает широкая линия с формой “инвертированного колокола”.

Особо отметим, что резкие зависимости формы линий от микроволновой мощности наблюдались во всех ориентациях образца № 2, но только при температуре 4.2 К. При температурах 77 и 300 К таких зависимостей не обнаружено.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматривая спектр, зарегистрированный при -7 дБ (рис. 2), как сумму наложенных друг на друга спектров ЭПР нескольких ансамблей парамагнитных центров различной природы, мы чис-

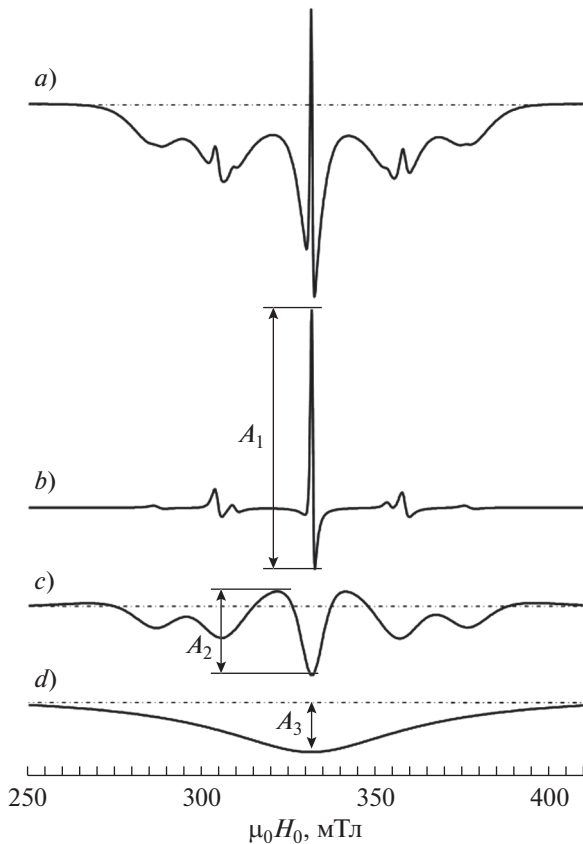


Рис. 3. Результат симуляции спектра ЭПР образца № 2 ($T = 4.2$ К; $f = 9332$ МГц, $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$, -7 дБ).

ленно промоделировали его форму. Результаты симуляции представлены на рис. 3 и 4.

На рис. 3 видно, что экспериментальный спектр ЭПР, зарегистрированный при -7 дБ (рис. 3а), образуется в результате наложения трех графиков (рис. 3б–3г). График на рис. 3б полностью повторяет очертания экспериментального спектра, показанного в верхней части рис. 2 и соответствующего ослаблению волны на 35 дБ. Спектральные линии на этом графике представляют собой первую производную, df/dH , от функции

$$f_1 = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_1 + \alpha(H - H_r)}{\Gamma_1^2 + (H - H_r)^2}, \quad (2)$$

соответствующей дайсоновой форме линий ЭПР с $\alpha > 0$. В выражении (2): Γ_1 – полуширина линии, α – параметр асимметрии, представляющий собой отношение сигналов дисперсии и абсорбции (D/A). Если линиям ЭПР на графике б присвоить номера в порядке “слева направо”, то соответствующие этим номерам линии были смоделированы следующими параметрами функции формы (2): $\Gamma_1(1) = 2.8$; $\Gamma_1(2) = 1.7$; $\Gamma_1(3) = 1.8$; $\Gamma_1(4) = 0.7$; $\Gamma_1(5) = 1.8$; $\Gamma_1(6) = 1.7$; $\Gamma_1(7) = 2.7$ (в мТл); $\alpha(1-7) = 2.5$. Интегральные амплитуды линий 1–

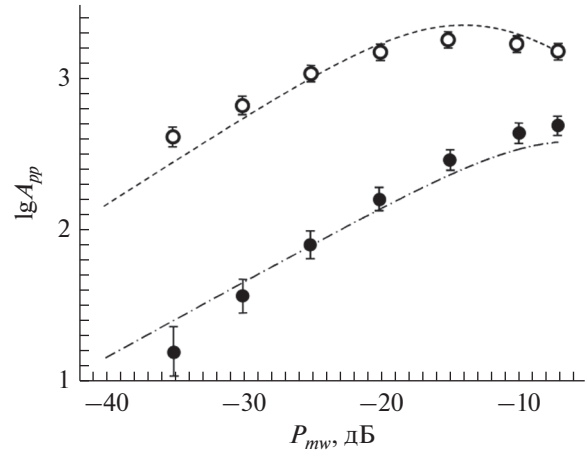


Рис. 4. Зависимость амплитуд A_1 и $A_{23} = A_2 + A_3$, определенных на рис. 3, от уровня микроволновой мощности P_{mw} .

7 приблизительно соответствовали соотношениям 7 : 15 : 12 : 16 : 12 : 15 : 7. На рис. 3в линии также были представлены как первая производная функции (2) по магнитному полю, но для получения формы “инвертированный колокол” параметр α пришлось взять с отрицательным знаком. Эти линии были охарактеризованы параметрами: $\Gamma_1(1) = 2.2$; $\Gamma_1(2) = 1.9$; $\Gamma_1(3) = 2.0$; $\Gamma_1(4) = 1.1$; $\Gamma_1(5) = 2.0$; $\Gamma_1(6) = 1.9$; $\Gamma_1(7) = 2.2$ (в мТл); $\alpha(1-7) = -50$. График d был представлен как сумма двух графиков, каждый из которых соответствовал одной симметричной функции

$$f_2 = -\frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_2^2}{\Gamma_2^2 + (H - H_r)^2}. \quad (3)$$

Один из этих графиков был охарактеризован параметром $\Gamma_2(1) = 45$, другой – параметром $\Gamma_2(2) = 25$ (в мТл). Отношение амплитуд этих симметричных линий равнялось 2 : 1.

Установлено, что параметры формы линий, необходимые для описания экспериментальных спектров, зарегистрированных при указанных на рис. 2 значениях P_{mw} , для всех этих спектров остаются неизменными. Пропорционально меняются лишь амплитуды соответствующих линий. На рис. 4 построены зависимости амплитуд A_1 и $A_{23} = A_2 + A_3$ от P_{mw} . Зависимости $A_1(P_{mw})$ соответствуют экспериментальные точки в виде светлых окружностей, а зависимости $A_{23}(P_{mw})$ – зачерненные окружности. Взаимное расположение экспериментальных точек на рис. 4 указывает на присутствие эффекта насыщения линий. Поэтому для теоретического описания зависимости амплитуды первой производной сигнала ЭПР, A'_{pp} , от P_{mw} была использована функция дайсоновской формы, включающая фактор насыщения $p = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ [10],

где H_1 — амплитуда магнитной компоненты микроволнового поля в резонаторе. С учетом того, что величина H_1^2 пропорциональна P_{mw} , для искомой функции $A'_{pp} = f(P_{mw})$ было получено выражение

$$A'_{pp} = C_1 \frac{\sqrt{C_2 P_{mw}}}{(1 + C_2 P_{mw})^{3/2}}, \quad (4)$$

где C_1 и C_2 определены соотношениями пропорциональности,

$$C_1 \propto \pi v_0 T_2^2 \chi_0 \frac{1}{\gamma \sqrt{T_1 T_2} 4\sqrt{3}}, \quad C_2 \propto \gamma^2 T_1 T_2.$$

Подчеркнем, что равенство (4) соответствует магнитно-дипольному механизму резонансного поглощения.

Методом наименьших квадратов были получены значения коэффициентов C_1 и C_2 для двух наборов экспериментальных точек. Первому набору точек (светлые окружности) соответствуют значения $C_1 = 8.19 \cdot 10^3$ мм и $C_2 = 0.125$ мВт⁻¹. Второму набору (зачерненные окружности) — $C_1 = 9.03 \cdot 10^2$ мм и $C_2 = 0.009$ мВт⁻¹. Из рис. 3 видно, что в области малых значений P_{mw} экспериментальные точки не лежат на соответствующих теоретических кривых. В то время как точки в виде светлых окружностей оказались смещенными вверх, точки в виде зачерненных окружностей сместились вниз. Но наиболее странным является то, что фаза семи сателлитных линий, определяемая параметром α , оказалась отрицательной.

Известно [10], что присутствие дисперсионной компоненты с положительной фазой в сигнале ЭПР может говорить, как минимум, о трех возможных образцах и об ограниченном проникновении СВЧ волн в глубь образца, определяемом толщиной скин-слоя, малой по сравнению с размерами этого образца (механизм Дайсона); 2) о неоднородном уширении линий ЭПР; 3) о реализации механизмов резонансного поглощения микроволновой мощности не магнитной природы.

Поскольку наблюдавшаяся для сателлитных линий форма не описывается функцией (2), ответственными за их необычную форму могут оказаться механизмы не магнитной природы. Механизмы поглощения микроволновой мощности такого типа наблюдались в металлах и в квантовых ямах, созданных в полупроводниках с достаточно высокой проводимостью. Среди них наиболее вероятными кажутся два механизма: резонансное поглощение микроволновой мощности, индуцируемое наведенными в образце токами СВЧ, и резонансное поглощение по поляризационному механизму [10]. Анизотропное спин-орбитальное взаимодействие и обменное взаимодей-

ствие между носителями заряда и локализованными спиновыми моментами могут приводить к резонансным переходам под влиянием токов, индуцированных в полупроводнике электромагнитным микроволновым полем, и к зависимости электрической проводимости материала от спиновой поляризации носителей заряда. Последняя меняется при резонансе в зависимости от величины внешнего статического магнитного поля, следствием чего является появление поляризационной компоненты в сигнале ЭПР. Такой механизм резонансного поглощения может приводить к более значительному поглощению мощности электромагнитной волны в резонаторе спектрометра, чем поглощение по механизму магнитно-дипольных переходов. Но, как следует из сказанного выше, резонансные переходы по этому механизму возможны только между состояниями, представляющими собой смесь состояний локализованных моментов, связанных с примесными ионами Gd³⁺, и состояний делокализованных моментов (электронов проводимости).

К сожалению, полученных в данной работе экспериментальных данных недостаточно для однозначной интерпретации дисперсионных компонент с отрицательной фазой, наблюдаемых в спектрах ЭПР центров Gd³⁺ в кристалле Pb_{1-x}Gd_xS ($x = 1.3 \cdot 10^3$). Планируется продолжение исследований с целью получения дополнительной информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кайданов В.И., Равич Ю.И. // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51.
2. Bozin E.S., Malliakas C.D., Souvatzis P. et al. // Science. 2010. V. 330. P. 1660.
3. Zhang Y., Xuezhong K., Kent P.R.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. Art. № 175503.
4. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 875.
5. Heremans J.P., Jovovic V., Toberer E.S. et al. // Science. 2008. V. 321. P. 554.
6. Заячук Д.М., Добрянский О.А. // ФТП. 1998. Т. 32. С. 1331.
7. Ulanov V.A., Yatsyk I.V., Zainullin R.R., Sinicin A.M. // Proc. Intern. Conf. "Modern Development of Magnetic Resonance 2018". (Kazan, 2018). P. 92.
8. Barnes S.E. // Adv. Phys. 1981. V. 30. P. 801.
9. Zevin V., Suss J.T. // Phys. Rev B. 1986. V. 34. P. 7260.
10. Wilamowski Z., Solnica M., Michaluk E. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2011. V. 26. Art. No. 064009.

Unusual dependence of the shape of the electron paramagnetic resonance spectra lines of Gd^{3+} ions in a semiconductor $Pb_{1-x}Gd_xS$ on the microwave power: shape parameters and the possible nature of the effect

V. A. Ulanov^{a, b, *}, R. R. Zainullin^a, T. A. H. Housheya^a, I. V. Yatsyk^b

^a *Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia*

^b *Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, 420029 Russia*

**e-mail: ulvlad@inbox.ru*

In a crystals of a narrow-band semiconductor material $Pb_{1-x}Gd_xS$ ($x = 1.3 \cdot 10^{-3}$) at a temperature $T = 4.2$ K an unusual dependence of the resonant lines' shapes of Gd^{3+} centers on the microwave power level in resonator of spectrometer was found by the electron paramagnetic resonance (EPR) method. A numerical analysis of the EPR spectra lines shapes observed has been performed. Possible reasons of the effect are discussed.