

УДК 621.315.592

## ГИГАНТСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ШИРИН ЛИНИЙ ЭПР ЦЕНТРОВ $Mn^{2+}$ В УЗКОЩЕЛЕВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ $Pb_{1-x}Mn_xS$ и $Pb_{1-x-y}Cu_yMn_xS$ ( $x = 0.002$ ; $y = 0.002$ )

© 2022 г. В. А. Уланов<sup>1,2</sup>, Р. Р. Зайнуллин<sup>1</sup>, И. В. Яцык<sup>2</sup>, Р. И. Калимуллин<sup>1</sup>,  
А. М. Синицин<sup>1</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 29.07.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 22.08.2022 г.

В кристалле узкощелевого полупроводника  $Pb_{1-x}Mn_xS$  в температурном диапазоне 5–150 К методом ЭПР в  $X$ -диапазоне обнаружена гигантская анизотропия ширин линий ЭПР на электронных переходах ( $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ ) и ( $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ ) центров  $Mn^{2+}$  ( ${}^6S, S = 5/2, I = 5/2$ ). Несколько меньшая анизотропия ширин линий ЭПР на переходах ( $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ ) и ( $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ ) обнаружена в полупроводниковом кристалле  $Pb_{1-x-y}Cu_yMn_xS$  ( $x = 0.002$ ;  $y = 0.002$ ) при тех же температурах. Описаны зависимости ширин и амплитуд наблюдаемых линий ЭПР от температуры. Обсуждаются причины анизотропии ширин линий.

DOI: 10.31857/S0367676522120274

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в физике полупроводников интенсивно изучаются спин-зависимые явления в узкощелевых полупроводниках [1, 2]. Это в первую очередь связано с тем, что эти материалы характеризуются рядом необычных физических свойств, которые могут позволить создать новые приборы оптоэлектроники, наноэлектроники и спинтроники. Эти свойства существенно модифицируются путем допирования узкощелевых полупроводников парамагнитными примесями. Благодаря этим примесям в таких полупроводниках при определенных условиях реализуются процессы, зависящие от поляризации спиновых моментов электронов проводимости внешним магнитным полем и от спиновых состояний примесных парамагнитных ионов [3, 4]. Изучению таких процессов посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ (см., например, [5, 6]).

Прямозонный узкощелевой полупроводник PbS (галенит) привлек наше внимание как перспективный термоэлектрический материал и материал оптоэлектроники и спинтроники. Несмотря на свои привлекательные свойства, этот

материал до настоящего времени остается малоизученным. До настоящего времени особенно мало было опубликовано результатов экспериментальных работ, выполненных методом ЭПР, хотя именно этот метод позволяет изучать процессы в полупроводниках, обусловленные взаимодействиями свободных носителей заряда с парамагнитными ионами, находящимися в определенных спиновых состояниях [7]. В этом методе информация об исследуемом полупроводнике извлекается из параметров спинового гамма-контраста, формы линий ЭПР, а также магнитных и температурных зависимостей этих параметров.

В одной из первых работ, выполненной методом ЭПР в кристаллах группы халькогенидов свинца (PbS, PbTe, PbSe) с небольшим содержанием примесного марганца [8], сообщалось о наблюдении спектров ионов  $Mn^{2+}$ , локализованных в позициях катионов решетки  $Pb^{2+}$  и подверженных влиянию кристаллического поля кубической группы симметрии. Наблюдаемые спектры содержали только шесть линий ЭПР равной интенсивности, положения которых не зависели от направления вектора внешнего магнитного поля  $\vec{H}_0$ . Авторы объяснили этот факт нулевым началь-

ным расщеплением спиновых уровней энергии ( $a \approx 0$ ) и, как следствие, наложением друг на друга соответствующих сверхтонких линий ЭПР, возникающих в результате резонансных электронных переходов ( $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ ), ( $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ ) и ( $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ ). Позже такую же картину наблюдали авторы работы [9] и объясняли факт отсутствия тонкой структуры в спектрах ЭПР нулевым начальным расщеплением. Однако в работе [10] было обнаружено наличие дополнительных линий ЭПР в ориентации  $\langle 111 \rangle$  кристаллического образца  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  с  $x = 0.002$ . Эти дополнительные линии были приписаны электронным переходам ( $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ ), ( $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ ) и первоначально объяснялись псевдо-эффектом Яна-Теллера. Результаты последующего анализа полученных угловых зависимостей в спектрах ЭПР вызвали сомнения в справедливости ян-теллеровской модели центра  $\text{Mn}^{2+}$  в полупроводниковом кристалле  $\text{PbS}$ . Тем более, что такая модель не объясняла отсутствия дополнительных линий в спектрах ЭПР, исследовавшихся в работах [8, 9]. Более вероятным представляется предположение о наличии анизотропии процессов спиновой релаксации в спиновых состояниях  $|\pm 5/2\rangle$  и  $|\pm 3/2\rangle$ , которая отсутствует в кристалле с низкой концентрацией марганца, но реализуется в этом же кристалле при повышенной концентрации этой примеси.

Целью данного экспериментального исследования было изучение методом ЭПР концентрационных, угловых и температурных зависимостей в спектрах ЭПР центров  $\text{Mn}^{2+}$  ( ${}^6S$ ,  $S = 5/2$ ,  $I = 5/2$ ) в монокристаллических образцах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  ( $x < 0.004$ ) и изменений в спектрах ЭПР кристалла  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_y\text{Mn}_x\text{S}$  ( $x = 0.002$ ;  $y = 0.002$ ), вызванных внедрением в кристалл  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  дополнительной примеси меди.

## ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуемые кристаллы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  и  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_y\text{Mn}_x\text{S}$  были выращены вертикальным методом Бриджмена в кварцевых ампулах с коническим дном. Были использованы химически чистые реактивы  $\text{PbS}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{S}$ . Марганец и медь брались в виде мелкой металлической пудры. Сера добавлялась в количествах, необходимых для обеспечения стехиометричности расплава.

Исследования методом ЭПР были выполнены в X-диапазоне при температурах 5–150 К на спектрометре ER200SRC (EMX/plus, Bruker), оснащенном контроллером температуры ITC503S (Oxford instruments).

Первоначально были исследованы спектры ЭПР двух кристаллических образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  с  $x_1 = 0.0002$  и  $x_2 = 0.002$ . Концентрация марганца в

первом образце ( $x_1 = 0.0002$ ) была лишь немного выше, чем в образцах авторов работ [7, 8]. Спектры этого образца, зарегистрированные в трех главных ориентациях ( $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ ,  $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$  и  $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ ) при температуре 5 К, на частоте 9414 МГц и мощности сверхвысокочастотной волны в резонаторе спектрометра  $P_{\text{СВЧ}} = 2$  мВт, представлены на рис. 1а.

На рис. 1а видно, что зарегистрированный спектр в основном представлен шестью наиболее интенсивными линиями, которые обязаны своим появлением взаимодействию электронного магнитного момента каждого из ионов  $\text{Mn}^{2+}$  ( ${}^6S$ ,  $S = 5/2$ ,  $I = 5/2$ ) с его ядерным моментом. В промежутках между этими линиями сверхтонкой структуры спектра ЭПР видны пары линий, которые появляются в спектре из-за небольшой вероятности резонансных переходов с  $\Delta m_l = 1$  (“запрещенные” линии). Однако в ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$  в спектре ЭПР присутствуют слабые дополнительные линии, часть из которых оказались наложенными на “запрещенные” линии, а две из них (отмечены цифрами 1 и 2) находятся вне интервала, занятого шестью сверхтонкими линиями. Как выяснилось, интенсивности этих дополнительных линий возрастают с повышением концентрации марганца в кристаллах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ . Действительно, при концентрации  $x = 0.002$  (см. рис. 1б) интенсивности этих дополнительных линий становятся значительно более высокими, хотя по-прежнему в ориентациях  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$  и  $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$  никакие дополнительные линии не наблюдаются; наблюдаются лишь слабые “запрещенные” линии сверхтонкой структуры спектра.

При отклонениях вектора напряженности внешнего магнитного поля  $\vec{H}_0$  от кристаллографической оси  $\langle 111 \rangle$  амплитуды линий типа 1 и 2 начинают быстро уменьшаться и эти линии практически исчезают уже при углах отклонения, превышающих  $15^\circ$ .

Были изучены температурные зависимости ширин линий ЭПР образца  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  ( $x_2 = 0.002$ ). Для шести сверхтонких линий (рис. 1б), соответствующих электронному переходу ( $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ ) и наблюдаемых при всех ориентациях образца, эти зависимости были практически одинаковыми. Поскольку большая часть дополнительных линий типа 1 и 2 сильно перекрываются друг с другом и наблюдаются только в ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$ , температурные зависимости были изучены именно в этой ориентации и только для линии 1 и соседствующей с ней слабополевой линии сверхтонкой структуры. Графики этих зависимостей приведены на рис. 2, где кривая (А) соответствует ширине линии 1, а кривая (В) – соседней с ней линии сверхтонкой структуры электронного перехода ( $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ ).

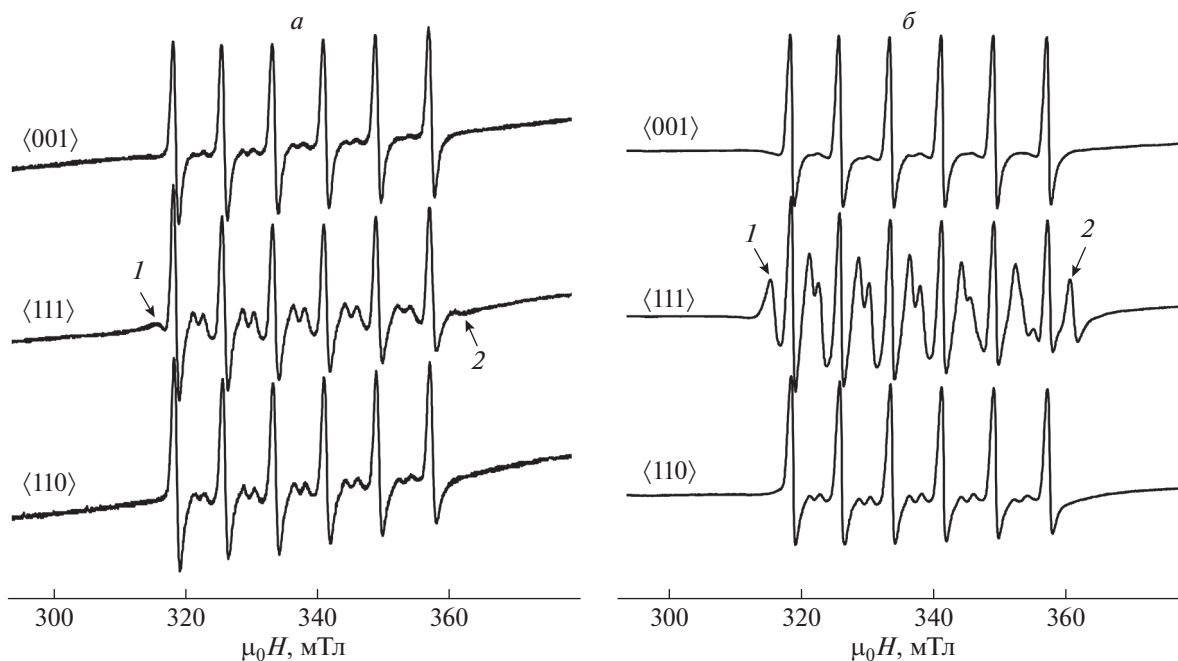


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов  $Pb_{1-x}Mn_xS$  с  $x_1 = 0.0002$  (а) и  $x_2 = 0.002$  (б), зарегистрированные при  $T = 5 \text{ К}$ ,  $f = 9414 \text{ МГц}$  и  $P_{\text{СВЧ}} = 2 \text{ мВт}$  в трех главных ориентациях  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ ,  $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$  и  $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ .

Как видно из графиков рис. 2, ширины обеих исследуемых линий меняются мало в интервале температур 4.2–15 К. Такое поведение линий определяется, по-видимому, двумя конкурирующими эффектами. Первый из них (эффект “узкое горло” [11]) характеризуется сужением линии ЭПР с повышением температуры. Одновременно с этим при повышении температуры происходит примерно линейное уширение линий по корринговскому механизму спин-решеточной релаксации [12]. По этому механизму энергия локализованного спинового момента передается электронам зоны проводимости. При этом происходит одновременное “переворачивание” спинового момента парамагнитного центра и электрона проводимости (“флип-флоп”).

Начиная с  $T \approx 15 \text{ К}$  ширины обеих линий начинают увеличиваться примерно по линейному закону (корринговская релаксация). Однако выше 30 К дополнительная линия начинает уширяться примерно по экспоненциальному закону. Такое же экспоненциальное уширение наблюдается и для сверхтонкой линии, но при  $T > 47 \text{ К}$ . Очевидно, что при этих температурах в решетке начинаются процессы дипольной нестабильности кристаллической решетки, характеризующиеся появлением мягких мод в фоновом спектре исследуемого образца [13].

Температурная зависимость ширины линии 1 (рис. 1б) в ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$  не дает ответа на вопрос о том, почему в ориентациях  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$  и  $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$  линии этого типа не наблюдаются. Од-

нако нет оснований считать, что марганец находится в каком-либо другом валентном состоянии. Изотропия электронного зеемановского и сверхтонкого взаимодействий говорят о том, что состояние марганца –  $Mn^{2+}$ . Поэтому следует ожидать присутствия в спектрах ЭПР этих ионов линий, связанных с электронными резонансными переходами ( $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ ) и ( $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ ). Если

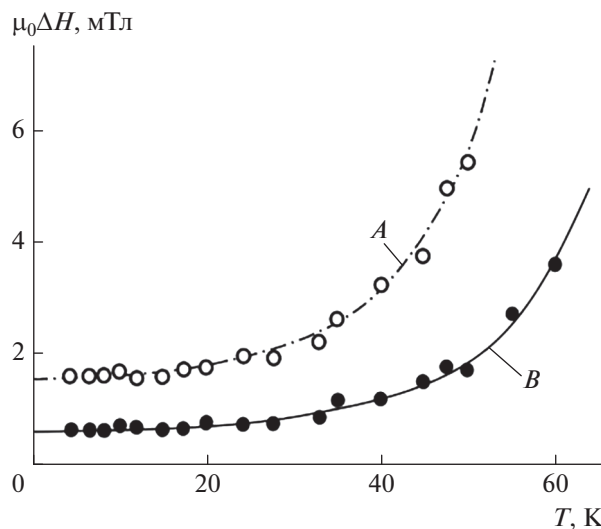
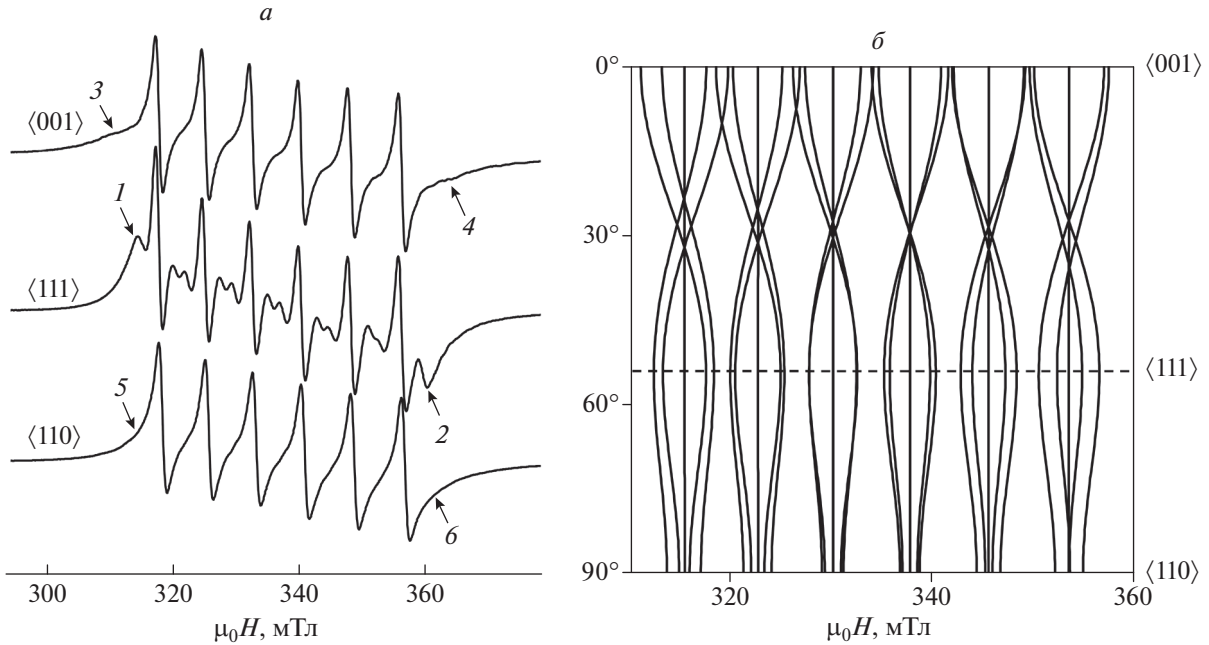


Рис. 2. Температурные зависимости ширин линий спектра ЭПР, представленного на рис. 1б для ориентации  $\langle 111 \rangle$ : А – график для линии 1; В – график соседней с ней сверхтонкой линии перехода ( $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ ).



**Рис. 3.** Спектры ЭПР образца  $Pb_{1-y}Cu_yMn_xS$  ( $x = 0.002$ ;  $y = 0.002$ ) в трех главных ориентациях (а) и теоретические угловые зависимости положений линий спектра ЭПР этого образца (б), определенные на базе СГ(1).

реализовалась кубическая симметрия кристаллического поля в позициях ионов  $Mn^{2+}$ , то следует ожидать появления дополнительных линий и в ориентациях  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$  и  $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ . Однако такие линии в этих ориентациях отсутствуют, что можно было бы объяснить псевдо-эффектом Яна-Теллера и тригональным искажением координационного октаэдра ионов марганца, но при этом в образце должны были бы появиться четыре ансамбля магнитно-неэквивалентных центров, что увеличило бы число наблюдаемых линий в спектрах ЭПР.

Отсутствие линий ЭПР от переходов  $(|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle)$  и  $(|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle)$  в ориентациях  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$  и  $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$  можно объяснить, предположив, что сечения рассеяния электронов проводимости на примесных ионах  $Mn^{2+}$  зависят от спиновых состояний этих ионов в момент столкновения и от направления внешнего магнитного поля.

Для того чтобы проверить справедливость такого предположения, нами был выращен образец  $Pb_{1-x-y}Cu_yMn_xS$ , содержащий вторую примесь — медь. Как было показано в работе [14], медь в галените является псевдо-акцепторной примесью. Мы ожидали, что, оказавшись в решетке галенита в позиции катиона  $Pb^{2+}$ , ион  $Cu^+$  не будет парамагнитным центром, но будет создавать в решетке локальные центросимметричные деформации, влияющие на процессы рассеяния электронов проводимости на примесных ионах  $Mn^{2+}$ . При этом, будучи примесью акцепторного типа, медь

способна уменьшить концентрацию электронов проводимости.

На рис. 3а приведены спектры ЭПР выращенного образца  $Pb_{1-x-y}Cu_yMn_xS$  ( $x = 0.002$ ;  $y = 0.002$ ), зарегистрированные при температуре 5 К в трех главных ориентациях  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ ,  $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$  и  $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$  на частоте 9414 МГц и при мощности сверхвысокочастотной волны в резонаторе спектрометра 2 мВт.

На рис. 3б приведены теоретические угловые зависимости положений всех 30 линий ЭПР, которые должны наблюдаться в исследуемом образце при условии, что присутствующие в его объеме центры  $Mn^{2+}$  характеризуются кубической симметрией магнитных свойств. В таком случае эти свойства должны быть описаны спиновым гамильтонианом (СГ):

$$H_S = \beta_e g [H_{0x} \cdot S_x + H_{0y} \cdot S_y + H_{0z} \cdot S_z] + A[S_x \cdot I_x + S_y \cdot I_y + S_z \cdot I_z] + B_4(O_4^0 + 5O_4^4) - \beta_N g_N [H_{0x}^{(i)} \cdot I_x + H_{0y}^{(i)} \cdot I_y + H_{0z}^{(i)} \cdot I_z] \quad (1)$$

где первый член суммы — оператор электронного зеемановского взаимодействия ( $S_{Mn} = 5/2$ ), второй член — оператор сверхтонкого взаимодействия электронного момента иона  $Mn^{2+}$  с его ядерным моментом ( $I_{Mn} = 5/2$ ), третий член — оператор, описывающий взаимодействие электронного спинового момента парамагнитного центра  $Mn^{2+}$  с кристаллическим полем кубиче-

ской симметрии, реализующееся через спин-орбитальное взаимодействие, последний член – оператор ядерного зеемановского взаимодействия. При расчете угловых зависимостей, представленных на рис. 3б, были использованы значения параметров СГ(1), определенные в результате моделирования спектра ЭПР образца  $Pb_{1-x-y}Cu_yMn_xS$  ( $x = 0.002$ ,  $y = 0.002$ ) в ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$  при температуре 5 К на частоте 9414 МГц:  $g = 1.996$ ;  $A = 211$  МГц;  $B_4 = -0.13$  МГц.

Отличие спектров ЭПР на рис. 3а от тех, что представлены выше на рис. 1б, состоит в следующем. Во-первых, линии спектров  $Pb_{1-x-y}Cu_yMn_xS$  ( $x = 0.002$ ,  $y = 0.002$ ) характеризуются заметно большей шириной (даже те, что связаны с электронным переходом  $(|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle)$ ). При этом они неоднородно уширены. Во-вторых, в ориентациях  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$  и  $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$  появились “плечи”, указывающие на присутствие в этих местах линий тонкой структуры, соответствующих электронными переходам  $(|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle)$  и  $(|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle)$ . Эти “плечи” отмечены на рис. 3а цифрами 3, 4, 5 и 6. Именно в этих местах ожидаются линии тонкой структуры центра  $Mn^{2+}$ , если в действительности он имеет кубическую симметрию магнитных свойств с параметром начального расщепления  $B_4 \sim -0.13$  МГц. Таким образом, мы получили свидетельство того, что центры  $Mn^{2+}$  в кристалле  $Pb_{1-x-y}Cu_yMn_xS$  ( $x = 0.002$ ,  $y = 0.002$ ) практически обладают кубической симметрией магнитных свойств (с малыми отклонениями от кубичности) и при температуре 5 К характеризуются, с учетом точности моделирования, следующими значениями параметров СГ(1):  $g_a = 1.996 \pm 0.001$ ;  $A_a = 211 \pm 5$  МГц,  $B_{4a} = -0.13 \pm 0.03$  МГц.

Следует отметить, что концентрация меди в  $Pb_{1-x-y}Cu_yMn_xS$  была недостаточной для образования каких-либо чужеродных фаз – рентгенографическое тестирование этого образца не обнаружила их. Поэтому можно сделать вывод, что если в менее совершенной кристаллической решетке галенита с дополнительной примесью меди мы имеем практически кубические центры  $Mn^{2+}$ , то в этой же решетке без примесей меди (т.е. в  $Pb_{1-x}Mn_xS$ ) центры  $Mn^{2+}$  несомненно должны быть кубическими и характеризоваться примерно таким же значением константы  $B_4$ . Поэтому линии типа 1 и 2 на рис. 1б также следует связать с электронными переходами  $(|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle)$  и  $(|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle)$ . При этом мы получаем возможность путем моделирования спектра, представленного на рис. 1б для ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$ , определить параметры  $g$ ,  $A$  и  $B_4$  также и для образца  $Pb_{1-x}Mn_xS$  ( $x = 0.002$ ). Для температуры 5 К они оказались следующими:  $g_b = 1.994 \pm 0.001$ ;  $A_b = 212 \pm 3$  МГц,  $B_{4b} = -0.14 \pm 0.01$  МГц.

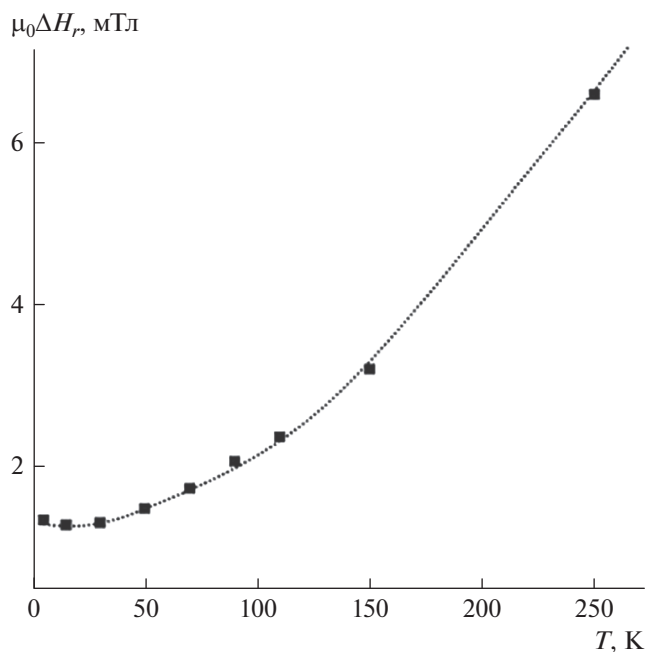


Рис. 4. Температурная зависимость ширины слабopолевоy сверхтонкой линии спектра ЭПР образца  $Pb_{1-x-y}Cu_yMn_xS$  ( $x = 0.002$ ;  $y = 0.002$ ), зарегистрированного в ориентации  $\langle 111 \rangle$  на частоте  $f = 9412$  МГц.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено, что с повышением температуры параметры  $g$  для образцов  $Pb_{1-x-y}Cu_yMn_xS$  ( $x = 0.002$ ;  $y = 0.002$ ) и  $Pb_{1-x}Mn_xS$  ( $x = 0.002$ ) увеличиваются, но незначительно (при  $T = 90$  К  $g_a$  оказывается примерно на 0.002 больше, а  $g_b$  – на 0.001). Параметры  $A_a$  и  $A_b$  при  $T = 90$  К оказываются меньше указанных выше значений примерно на 4 МГц. Температурные изменения параметров  $B_{4b}$  и  $B_{4b}$  обнаружить не удалось.

Информативными оказались и температурные зависимости ширин линий образца  $Pb_{1-x-y}Cu_yMn_xS$  ( $x = 0.002$ ;  $y = 0.002$ ). Поскольку формы дополнительных линий 1 и 2 спектра ЭПР этого образца оказались сложными (рис. 3а), удалось получить экспериментальные точки температурной зависимости только для сверхтонких линий спектра ЭПР на переходе  $(|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle)$ . Чтобы была возможность сравнивать результаты измерений с графиком  $B$  на рис. 2, рассматриваемая зависимость строилась для слабopолевоy сверхтонкой линии спектра ЭПР, регистрируемого в ориентации  $\langle 111 \rangle$ . График искомой зависимости представлен на рис. 4.

Представленный на этом рисунке график качественно похож на график  $B$ , показанный на рис. 2. Здесь также присутствует участок, демонстрирующий присутствие эффекта “узкое горло”. Есть также линейный участок, указывающий на

роль корринговского механизма спиновой релаксации. Но соответствующие этим участкам интервалы температур намного шире. Последнее говорит о том, что присутствие дополнительной примеси меди существенным образом влияет на темпы спиновой релаксации. Особенно сильно это влияние коснулось механизмов релаксации в спиновых состояниях  $|\pm 5/2\rangle$  и  $|\pm 3/2\rangle$  примесных ионов  $Mn^{2+}$ , где зависимость темпов релаксации от направления внешнего магнитного поля значительно уменьшилась, но осталась весьма заметной. Что касается образца  $Pb_{1-x}Mn_xS$  ( $x = 0.002$ ), не содержащего примеси меди, то здесь анизотропию процессов спиновой релаксации в состояниях  $|\pm 5/2\rangle$  и  $|\pm 3/2\rangle$  примесных ионов  $Mn^{2+}$  можно назвать гигантской.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Desai D.C., Zviaghynski B., Zhou Jin-Jian, Marco B. // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. Art. No. L060504.
2. Nakazawa Y., Uchida M., Nishihaya Sh. et al. // Phys. Rev. B. 2021. Art. No. 045109.
3. Engel H.-A., Halperin B.I., Rashba E.I. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. Art. No. 166605.
4. Teran F.J., Potemski M., Maude D.K. et al. // Physica E. 2003. V. 17. P. 335.
5. Carbrera-Baez M., Iwamoto W., Magnawita E.T. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2014. V. 26. Art. No. 175501.
6. Sala A., Danon J. // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. Art. No. 085421(12).
7. Wilamowski Z., Solnica M., Michaluk E. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2011. V. 26. Art. No. 064009.
8. Pifer J.H. // Phys. Rev. 1967. V. 157. P. 272.
9. Bartkowski M., Northcott D.J., Reddoch A.H. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 6506.
10. Ulanov V.A., Sinitsyn A.M., Zainullin R.R. // Book of Abstracts of XV Int. Feofilov Symp. on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal ions. (Kazan, 2013). P. 158.
11. Абрагам А., Блинн Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир. 1972. 652 с.
12. Barnes S.E. // Adv. Phys. 1981. V. 30. P. 801.
13. Zhang Yi, Xuezhong Ke, Kent P.R.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. Art. No. 175503.
14. 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., Sinicin A.M., Labutina Y.V., Ulanov V.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 7. P. 761.

### Giant anisotropy of the width of the EPR lines of $Mn^{2+}$ centers in narrow-gap semiconductors $Pb_{1-x}Mn_xS$ и $Pb_{1-x-y}Cu_yMn_xS$ ( $x = 0.002$ ; $y = 0.002$ )

V. A. Ulanov<sup>a, b, \*</sup>, R. R. Zainullin<sup>a</sup>, I. V. Yatsyk<sup>b</sup>, R. I. Kalimullin<sup>a</sup>,  
A. M. Sinicin<sup>a</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, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, 420029 Russia

\*e-mail: ulvlad@inbox.ru

In a crystal of a narrow-gap  $Pb_{1-x}Mn_xS$  semiconductor in the temperature range of 5–150 K, a giant anisotropy of the widths of EPR lines at electronic junctions was detected by the EPR method in the X-range ( $|\pm 5/2\rangle|\pm 3/2\rangle$ ) and ( $|\pm 3/2\rangle|\pm 1/2\rangle$ ) centers  $Mn^{2+}$  (6S, S = 5/2, I = 5/2). Slightly lower anisotropy of EPR line widths at junctions ( $|\pm 5/2\rangle|\pm 3/2\rangle$ ) and ( $|\pm 3/2\rangle|\pm 1/2\rangle$ ) was observed in a  $Pb_{1-x-y}Cu_yMn_xS$  semiconductor crystal ( $x = 0.002$ ;  $y = 0.002$ ) in this very temperature range. The dependences of the widths and amplitude of the observed EPR lines on temperature are described. The reasons for the anisotropy of line widths are discussed.