

## СОСТОЯНИЯ Eu и Mn В ТЕЛЛУРИДЕ СВИНЦА

Громовой Ю. С., Дарчук С. Д., Коновалов В. Н., Лакеевков В. М.,  
Пляцко С. В., Сизов Ф. Ф.

Исследованы электрические, оптические свойства и ЭПР монокристаллов  $\text{PbTe} : \text{Eu} (\text{Mn})$  до и после воздействия ИК лазерного излучения в области прозрачности матрицы. Определены константы спин-гамильтоняна для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Для последних они соответствуют известным из литературы, а для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  определены впервые:  $g=1.9975 \pm 0.0005$ ,  $b_4=43 \pm 0.5$  Э,  $b_6=-0.68 \pm 0.57$  Э,  $A=28 \pm 0.5$  Э ( $^{151}\text{Eu}$ ),  $A=12.7 \pm 0.5$  Э ( $^{153}\text{Eu}$ ). Установлено, что в кристаллах  $\text{PbTe}$  с содержанием  $0.02 \leq N_{\text{Eu}} \leq 0.2$  и  $0.017 \leq N_{\text{Mn}} \leq 0.9$  вес% существуют скопления этих примесей, в результате влияния которых происходит уширение линий ЭПР, замыкание сверхтонкой структуры, возникновение потенциальных барьеров, проявляющихся в особенностях проводимости и фотоэдс. Использование ИК лазерного облучения позволяет значительно повысить степень совершенства изученных кристаллов.

*Введение.* Проблема примесных и дефектных состояний в соединениях  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  и наиболее изученном из них — теллуриде свинца является в настоящее время одной из наиболее важных с точки зрения возможности практического применения этих материалов [1].

Полупроводники  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  обладают низкой термодинамической стабильностью [2] и, как следствие, широкой по сравнению с другими полупроводниками областью гомогенности, причем вакансии металла и халькогена являются электроактивными. Введение примесей в них из-за более низких энтальпий образования «примесь—теллур» с большой вероятностью приводит к образованию фрагментов другой кристаллической структуры [3]. Кроме того, вследствие, например, концентрационного переохлаждения в них возникают обогащенные металлом и Te электронейтральные включения [4]. Поэтому следует ожидать существенного изменения свойств этих объектов под воздействием внешних факторов, разрушающих такие фрагменты или включения, что было показано, например, в [5] при облучении этих полупроводников ИК лазерным излучением в области прозрачности матрицы  $\hbar\omega < E_g$ , где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны.

Для установления зарядового состояния примесных центров, их комплексообразования и наблюдения динамики изменения свойств полупроводников  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  под действием внешних воздействий целесообразно использовать ЭПР активные примеси, что дает возможность применить такой метод изучения структуры центров, как ЭПР. В качестве таких ЭПР активных центров были выбраны довольно хорошо изученная в  $\text{PbTe}$  примесь Mn (см., например, [6]), находящаяся в состоянии  $\text{Mn}^{2+}$ , и примесь Eu, находящаяся предположительно в состоянии  $\text{Eu}^{2+}$  [7]. Изучены поведение этих примесей и изменение свойств  $\text{PbTe}$  при действии ИК лазерного излучения в области прозрачности матрицы.

## 1. Образцы и методы исследования

Монокристаллы  $\text{PbTe} : \text{Eu}$  были выращены по методу Чохральского, содержание примеси в расплаве составляло  $0.02 \div 0.2$  вес%. Кристаллы имели  $p$ -тип проводимости с концентрацией дырок при температуре жидкого азота  $p_{77} \cong (2 \div 5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  независимо от концентрации примеси в расплаве. Плотность дислокаций в них  $N_D \cong (2 \div 5) \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ .

Выращенные монокристаллы РbTe Eu можно было разделить на две группы в соответствии с электрофизическими свойствами. Так, для кристаллов первой группы с малой концентрацией Eu температурные зависимости коэффициента Холла  $R_H(T)$  не отличались от подобных зависимостей для нелегированных монокристаллов  $p$ -РbTe, и подвижность носителей тока в этих образцах составляла  $\mu_{77} \cong 10^4$  см<sup>2</sup>/В·с. Для монокристаллов с большим содержанием Eu было характерно значительное уменьшение подвижности свободных дырок в области гелиевых температур, а в зависимостях  $R_H(T)$  наблюдались аномалии в области температур 4.2–100 К (рис. 1, кривая 1), предположительно связываемые с образованием комплексов с участием Eu и возникновением потенциальных барьеров на границе включения/матрица РbTe, подтверждением чего явились

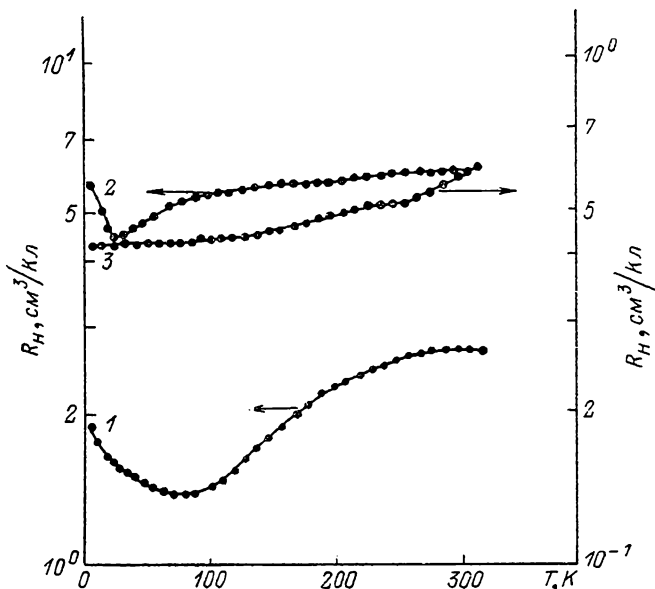


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла в монокристаллическом образце РbTe : Eu ( $N_{Eu} = 0.2$  вес%).

1 — до обработки ИК лазерным излучением, 2 — время облучения 4.5 ч (p-тип), 3 — время облучения 10 ч (n-тип). Плотность мощности лазерного излучения  $W \cong 20$  Вт/см<sup>2</sup>.

значительные сигналы фотоэдс в отсутствие смещения, регистрируемые на данных образцах при температуре ниже 100 К, и наличие потенциального рельефа при исследовании легированных кристаллов РbTe методом наведенного тока [3].

Затем образцы подвергались воздействию лазерного излучения ИК диапазона с энергией квантов  $\hbar\omega = 0.118$  эВ, т. е. при выполнении условия  $\hbar\omega < E_g$ , где  $E_g^{РbTe}$  (300 К) = 0.32 эВ — ширина запрещенной зоны РbTe.

После облучения лазером в кристаллах РbTe : Eu с концентрацией примеси 0.02 вес% наблюдалось уменьшение концентрации дырок вплоть до  $p_{77} \cong \cong 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, и скорость изменения концентрации во времени при фиксированной плотности мощности излучения не отличалась от скорости изменения концентрации носителей тока в нелегированном  $p$ -РbTe [8]. При дальнейшем увеличении дозы облучения наблюдалась инверсия типа проводимости РbTe : Eu.

В зависимостях  $R_H(T)$  с большим содержанием Eu происходили существенные изменения: исходная зависимость (рис. 1, кривая 1) трансформировалась к виду, представленному кривой 2. Наблюдаемые изменения могут быть связаны с диссоциацией под действием лазерного излучения комплексов, обогащенных Eu. В исходных необлученных кристаллах в области температур 4.2–100 К за счет возникновения потенциальных барьеров изменяется механизм рассеяния свободных носителей по сравнению с нелегированными кристаллами, что ведет к появлению аномалии в зависимости  $R_H(T)$ . Под действием лазерного излучения, как это установлено и из исследований ЭПР, происходят распад

включений, содержащих Eu, и, как следствие, понижение величины потенциальных барьеров по сравнению с величиной  $kT$ . Поэтому особенности в зависимостях  $R_H(T)$  проявляются при более низких температурах (кривая 2). После инверсии типа проводимости на электронный аномалии в  $R_H(T)$  исчезают (кривая 3), подвижность носителей возрастает, что обусловлено исчезновением барьеров в связи с «рассасыванием» неоднородностей или их резким уменьшением при изменении типа проводимости матрицы.

Исследование спектральных зависимостей оптического поглощения с использованием спектрометра ИКС-31 показало, что с увеличением дозы облучения возрастает пропускание образцов PbTe : Eu от 1÷2 до 15÷20 %, что связано с уменьшением концентрации дырок и, как следствие, с уменьшением поглощения на свободных носителях. Вид спектральных зависимостей коэффициента поглощения на монокристаллах PbTe : Eu практически не отличается от таковых, полученных для стехиометрических образцов при той же концентрации свободных носителей. Ширина запрещенной зоны исследованных кристаллов PbTe : Eu с содержанием Eu  $\leq 0.2$  вес % не отличается от  $E_g$  в PbTe, хотя при больших содержаниях Eu увеличивается  $E_g$  значительно [9].

Аналогичные описанным выше аномалии проявляются в зависимостях  $R(T)$  в монокристаллах  $p$ -PbTe, легированных марганцем, что также свидетельствует об образовании ассоциатов с участием примеси, приводящих к возникновению в кристалле макроскопического потенциального рельефа. Трансформация зависимостей  $R(T)$  под действием лазерного излучения происходит таким же образом, как и в кристаллах PbTe : Eu. Основные электрические характеристики 6 из 28 исследованных монокристаллов PbTe : Eu (Mn), а также их изменение под действием лазерного излучения приведены в таблице.

Электрические характеристики монокристаллов PbTe : Eu (Mn)

№ образца	Легированная примесь	Содержание примеси, вес %	Тип проводимости		Концентрация носителей, см <sup>-3</sup>		Подвижность носителей, см <sup>2</sup> /В·с		Продолжительность облучения, ч
			до облучения	после облучения	до облучения	после облучения	до облучения	после облучения	
1	Mn	0.017	$p$	$p$	$8.28 \cdot 10^{18}$	$6.24 \cdot 10^{17}$	$4.99 \cdot 10^3$	$3.23 \cdot 10^3$	8
2		0.17	$p$	$p$	$1.32 \cdot 10^{18}$	$3.07 \cdot 10^{17}$	$5.64 \cdot 10^2$	$4.71 \cdot 10^1$	4
3		0.4	$n$	$n$	$2.14 \cdot 10^{17}$	$2.11 \cdot 10^{18}$	$3.93 \cdot 10^3$	$7.89 \cdot 10^3$	2
4	Eu	0.02	$p$	$p$	$4.82 \cdot 10^{18}$	$1.83 \cdot 10^{18}$	$3.03 \cdot 10^3$	$3.25 \cdot 10^3$	3
5		0.2	$p$	$p$	$4.09 \cdot 10^{18}$	$3.63 \cdot 10^{17}$	$3.12 \cdot 10^3$	$2.18 \cdot 10^3$	4.5
6		0.2	$p$	$n$	$4.09 \cdot 10^{18}$	$1.37 \cdot 10^{19}$	$3.12 \cdot 10^3$	$1.32 \cdot 10^3$	9

## 2. Электронный парамагнитный резонанс примесей Eu и Mn

Исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились на спектрометре VARIAN E-12 в области температур 4.2÷300 К.

2.1. PbTe : Eu. Спектры ЭПР исходных монокристаллических образцов PbTe : Eu при направлении магнитного поля вдоль  $\langle 100 \rangle$  содержат 7 частично перекрывающихся линий (тонкая структура  $S=7/2$ ), на фоне которых просматриваются линии сверхтонкой структуры (СТС) (рис. 2, а). Наличие 7 линий тонкой структуры свидетельствует о том, что Eu внедряется в решетку PbTe в двухвалентном состоянии.

Облучение образцов PbTe : Eu в течение нескольких часов ИК излучением CO<sub>2</sub>-лазера ( $\hbar\omega=0.118$  эВ) приводило к значительному увеличению (в ~20—30 раз) интенсивности линий СТС (рис. 2, б). Наибольшее разрешение СТС наблюдается на самой интенсивной центральной линии спектра, принадлежащей переходу  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ . На исходных и на необлученных образцах с концентрацией Eu 0.02 вес % спектры ЭПР не наблюдаются.

На облученных ИК излучением монокристаллических образцах с концентрацией примеси  $>0.02$  вес % исследована угловая зависимость спектра ЭПР

при вращении магнитного поля в плоскости (100) (рис. 3). Цифры у кривых указывают типы переходов. При направлении магнитного поля вдоль  $\langle 100 \rangle$  ( $\theta=0$ ) линии тонкой структуры (ТС) максимально разнесены по полю. Угловая зависимость спектра ЭПР соответствует кубической симметрии центра.

RbTe обладает структурой типа NaCl, точечная симметрия узла  $O_h$ . Ионный радиус  $\text{Eu}^{2+}$  меньше ионного радиуса  $\text{Rb}^{2+}$  ( $r_{\text{Rb}^{2+}}=1.26 \text{ \AA}$ ), так что можно не ожидать заметного искажения ближайшего окружения при замещении, что и подтверждается угловой зависимостью спектра.

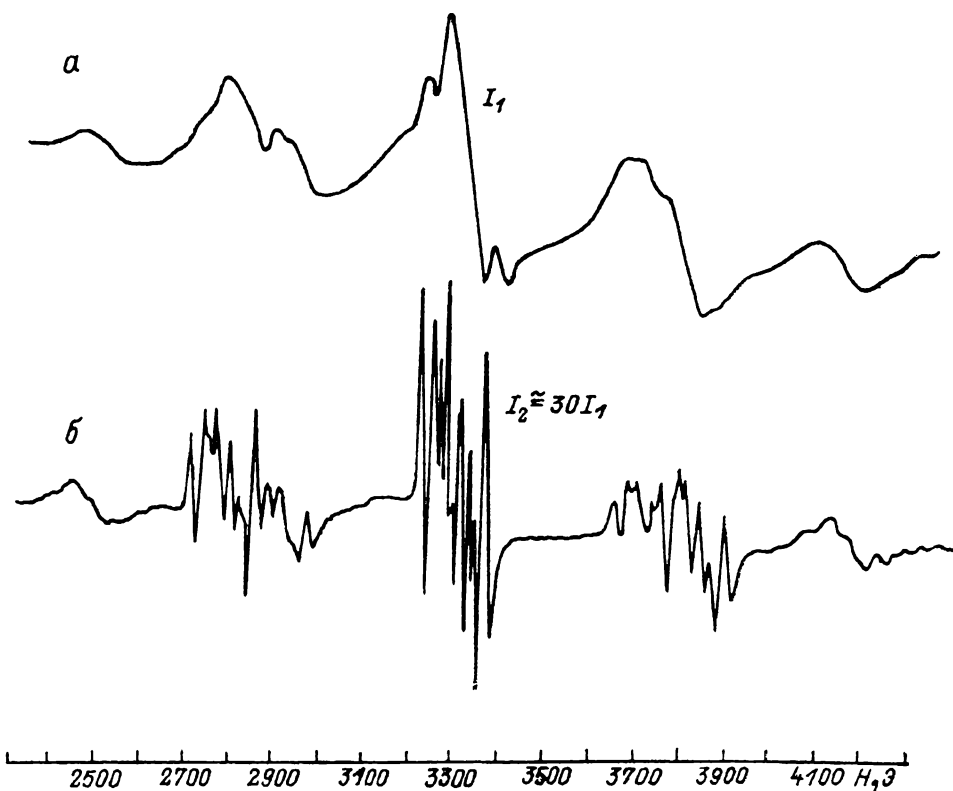


Рис. 2. Спектры ЭПР  $\text{Eu}^{2+}$  в RbTe при направлении магнитного поля вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ . Образец 5 (см. таблицу): а — до облучения, б — после облучения,  $t=4$  ч.

Для точечной симметрии  $O_h$  спиновый гамильтониан (СГ) для спина  $7/2$  имеет вид [10]

$$\mathcal{H} = g\beta \hat{H} \cdot \hat{S} + b_4 \hat{O}_4 + b_6 \hat{O}_6 + A \cdot S \cdot I. \quad (1)$$

Основной терм иона  $\text{Eu}^{2+}$   $^8S_{7/2}$  (электронная конфигурация  $4f^7$ ) в кубическом поле расщепляется на два дублета ( $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$ ) и квартет ( $\Gamma_8$ ). Для некоторых случаев, например  $H \parallel \langle 100 \rangle$ , уровни энергии СГ (1) получены в аналитическом виде [11]. Наблюдаемый спектр ЭПР достаточно хорошо описывается случаем сильного магнитного поля.

Исследование температурной зависимости интенсивностей линий ЭПР дало возможность установить порядок расположения уровней и определить знаки констант СГ.

Детальный анализ полученных экспериментальных результатов позволил отождествить все линии в спектре и разделить линии СТС, принадлежащие  $^{151}\text{Eu}$  и  $^{153}\text{Eu}$ .

На рис. 4 приведен спектр центральной группы линий, принадлежащей переходу  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ , с указанием линий СТС  $^{151}\text{Eu}$  и  $^{153}\text{Eu}$ . По спектру ЭПР при направлении магнитного поля вдоль  $[100]$  были определены константы спинного гамильтониана (1):  $g=1.9975 \pm 0.0005$ ,  $b_4=43 \pm 0.5$  Э,  $b_6=-0.68 \pm 0.5$  Э,

$A=28\pm 0.5$  Э ( $^{151}\text{Eu}$ ),  $A=12.7\pm 0.5$  Э ( $^{153}\text{Eu}$ ). Отношение СТС констант  $A(^{151}\text{Eu})/A(^{153}\text{Eu})$ , полученных из данных экспериментов, равно отношению магнитных моментов ядер этих изотопов.

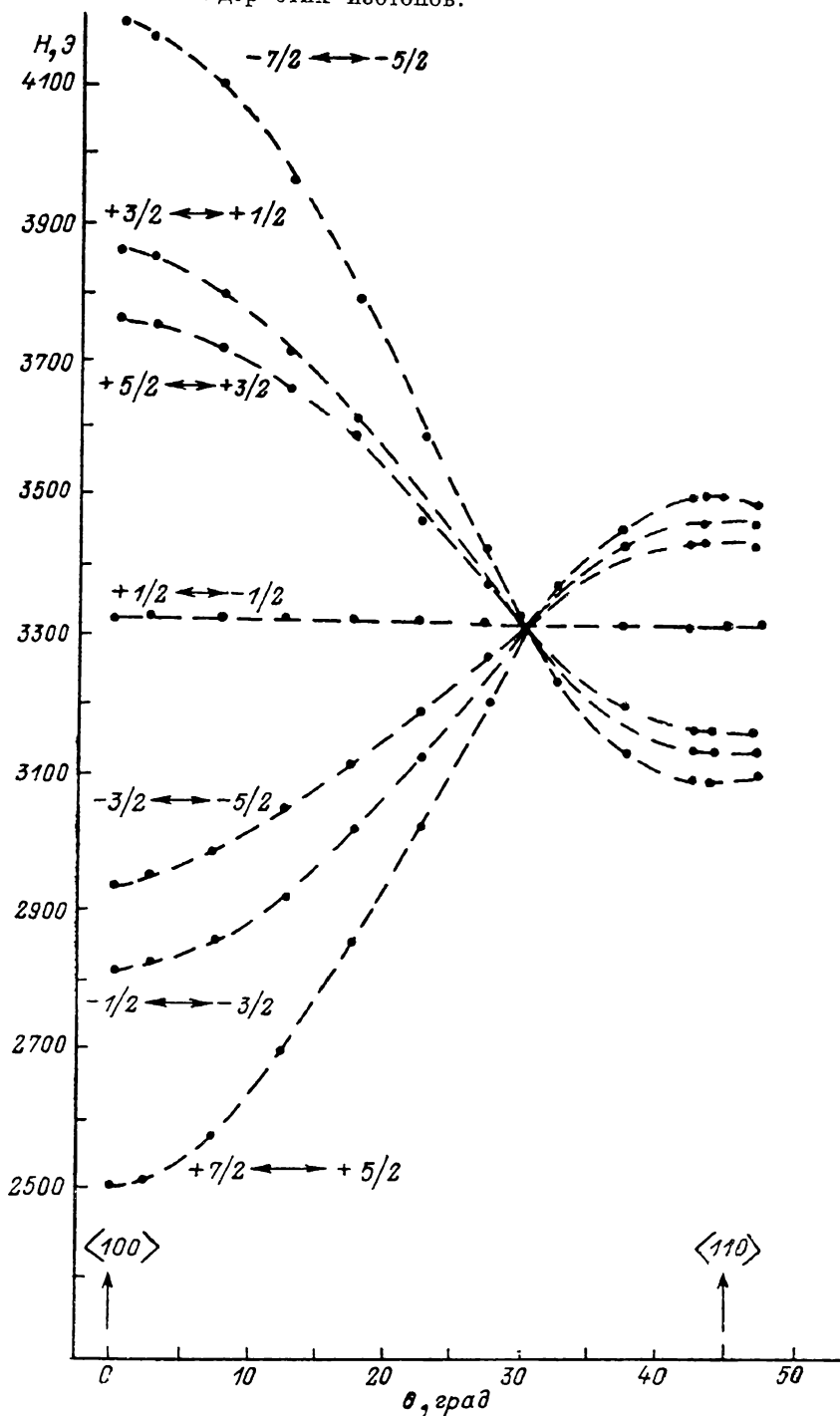


Рис. 3. Угловая зависимость тонкой структуры ЭПР  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{RbTe}$  в образце 5.

Направление магнитного поля изменяется от  $\langle 001 \rangle \rightarrow \langle 011 \rangle \rightarrow \langle 010 \rangle$  в плоскости  $(100)$ .

Величина  $g$ -фактора находится в пределах значений, характерных для  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{2+}$  во многих кристаллах — щелочно-земельных, флюоритах, оксидах, хлоридах,  $\text{SrTiO}_3$  и др.

Результаты измерений констант СТС иона  $\text{Eu}^{2+}$  в различных матрицах указывают на зависимость  $A$  от степени ковалентности связи  $\text{Eu}^{2+}$  с лигандами [12]. Наблюдается плавное уменьшение константы  $A$  с ростом ковалентности. Аналитическая зависимость известна для иона  $\text{Mn}^{2+}$  [13], но для  $\text{Eu}^{2+}$  изменение  $A$  меньше, так как внутренняя оболочка  $4f^7$  экранирована внешними.

Полученное значение  $A$  для  $^{151}\text{Eu}$  находится в согласии с величиной ковалентности. Расчет константы  $A$  аналогично [12] дает значение параметра ковалентности  $\cong 20\%$ , что соответствует величине  $A \cong 30$  Э. Полученные данные о степени ионности  $\text{RbTe}$  согласуются с данными расчетов распределения электронной плотности в  $\text{RbTe}$  [14].

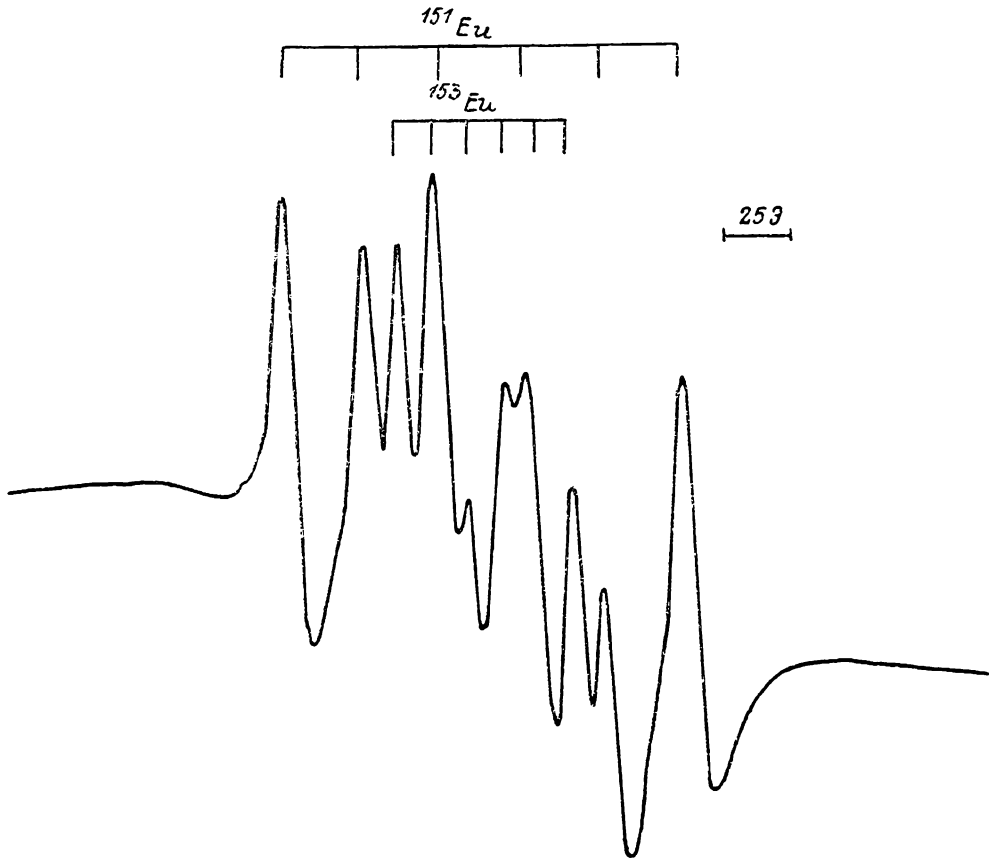


Рис. 4. Центральный переход  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$  спектра ЭПР  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{RbTe}$ .

2.2.  $\text{RbTe} : \text{Mn}$ . В исходных монокристаллах  $\text{RbTe} : \text{Mn}$  с содержанием примеси  $N_{\text{Mn}} \geq 0.17$  вес % наблюдается одна широкая линия ЭПР. После облучения происходит сужение линии с  $g=1.991$ , ее интенсивность возрастает в 5—30 раз, и на фоне широкой линии возникает сверхтонкая структура  $\text{Mn}^{2+}$  с постоянной  $A=65.6$  Э, обусловленная ЭПР уединенных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и совпадающая с постоянной сверхтонкой структуры в необлученных кристаллах  $\text{RbTe} : \text{Mn}$  с малым содержанием примеси, в которых парамагнитные ионы не взаимодействуют между собой. Наблюдаемые изменения возможны лишь за счет увеличения числа ЭПР активных центров вследствие диффузии ионов  $\text{Mn}$  из нейтральных ассоциатов примеси под действием лазерного излучения.

*Заключение.* Проведенные комплексные исследования электрических, оптических свойств и ЭПР кристаллов  $\text{RbTe}$ , легированных  $\text{Eu}$  и  $\text{Mn}$ , дали возможность сделать заключение о том, что примеси  $\text{Eu}$  и  $\text{Mn}$  внедряются в решетку в двухвалентном состоянии. Наряду с этим в кристаллах существуют скопления этих примесей, в результате влияния которых происходят уширение линий

ЭПР и замывание СТС, возникновение потенциальных барьеров, проявляющихся в особенностях проводимости и фотоэде при низких температурах.

Облучение образцов ИК лазерным излучением приводит к разрушению примесных комплексов, снижению величины потенциальных барьеров, диффузии примеси в узлы решетки, о чем свидетельствуют возрастание интенсивности СТС линий ЭПР одиночных примесных узельных центров и понижение концентрации дырок в кристаллах РbТе.

В заключение авторы выражают благодарность С. А. Белоконю за предоставление монокристаллов РbТе : Eu (Mn) для исследований.

#### Список литературы

- [1] Кайданов В. И., Равцх Ю. И. // УФН. 1985. Т. 45. В. 1. С. 51—86.
- [2] Mills K. C. Thermodynamics data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. London, 1974.
- [3] Белоконь С. А., Дарчук С. Д., Пляцко С. В., Сизов Ф. Ф., Тетеркин В. В. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1988. Т. 24. В. 8. С. 1618—1622.
- [4] Breshi R., Camanczi A., Fano V. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 58. N 2. P. 399—408.
- [5] Сизов Ф. Ф., Пляцко С. В., Дарчук С. Д., Тетеркин В. В., Громовой Ю. С. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 12. С. 2228—2230.
- [6] Lettenmayr H., Jantsch W., Palmetschofer L. // Sol. St. Commun. 1987. V. 64. N 6. P. 1253—1255.
- [7] Андрианов Д. Г., Белоконь С. А., Бурдакин А. А., Лакеевков В. М., Якубеня С. М. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 7. С. 1257—1262.
- [8] Sizov F. F., Plyantsko S. V., Darchuck S. D. // Infr. Phys. 1987. V. 27. N 4. P. 249—252.
- [9] Goltos W. C., Nurmiiko A. V., Partin D. L. // Sol. St. Commun. 1986. V. 59. N 2. P. 183—186.
- [10] Title R. S. // Phys. Rev. 1964. V. 133. N 1. P. A198—A202.
- [11] Абрагам А., Блини Б. ЭПР переходных ионов. М., 1972.
- [12] Nicula L., Pana O., Jiurguy L. V. // Phys. Lett. (a). 1986. V. 119. N 1. P. 92—103.
- [13] Simanek E., Müller K. A. // J. Phys. Chem. Sol. 1970. V. 31. N 8. P. 1027—1040.
- [14] Schluter M., Martinez G., Cohen M. L. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 6. P. 3808—3813.

Институт полупроводников АН УССР  
Киев

Получена 14.09.1988  
Принята к печати 8.02.1989