

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

ІЛЬІНА ОЛЕНА СЕРГІЇВНА

УДК 539.21:546.6:548

**МОДИФІКУВАННЯ ПАРАМЕТРІВ КРИСТАЛІВ *PbTe* МАЛИМИ
(ДО 0.5 АТ. %) ДОЗАМИ *Eu* ДЛЯ ЕЛЕМЕНТІВ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

**дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук**

ЛЬВІВ 2014

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Заячук Дмитро Михайлович,
професор кафедри електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій Національного університету «Львівська політехніка».

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Годованюк Василь Миколайович,
директор-головний конструктор ВАТ «Центральне конструкторське бюро «Ритм»;

доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Круковський Семен Іванович,
начальник відділу технології матеріалів АЗВ5 та приладів на їх основі ПАТ «Науково-виробниче підприємство «Карат».

Захист відбудеться «27» листопада 2014 р. о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті «Львівська політехніка» за адресою: 79000, м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, 124 аудиторія головного корпусу Національного університету «Львівська політехніка».

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» за адресою: 79000, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий « ____ » жовтня 2014р.

В. о. вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13
доктор технічних наук, професор



Голяка Р.Л.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Телурид свинцю, легований домішкою Європію, належить до класу розбавлених магнітних напівпровідників (РМНП). Розбавлені магнітні напівпровідники – напівпровідники, в немагнітній ґратці яких розчиняється невелика (як правило, до кількох ат. %) кількість магнітних іонів – інтенсивно досліджуються вже майже пів століття. Легування дозволяє плавно змінювати параметри електронної структури і контролювати зміну їх магнітних властивостей. Крім того, обмінна взаємодія між зонними електронами і електронами, локалізованими на домішкових іонах, суттєво впливає на сам електронний спектр, спричиняючи низку специфічних ефектів і високу чутливість спектру до магнітного поля.

Першими РМНП були напівпровідники групи A^2B^6 , в які вводився Марганець. Іони Марганцю добре розчиняються в кристалічній матриці A^2B^6 , володіють одним з найбільших можливих магнітним моментом ($S = 5/2$) і є електрично нейтральними щодо підґратки металу, тобто не змінюють концентрацію вільних носіїв заряду. Подальший розвиток досліджень РМНП йшов у двох напрямках: урізноманітнення типів матриць (тверді розчини A^2B^6 , A^4B^6 , A^3B^5 тощо з Марганцем) і введення в ці матеріали інших магнітних домішок (перехідних і рідкісноземельних елементів). Наприкінці ХХ століття РМНП стали модельними об'єктами, які володіли параметрами, рекордно чутливими до змін магнітного поля й інших зовнішніх впливів, а, залежно від складу матриці, типу і концентрації магнітної домішки, могли перебувати в парамагнітному, антиферромагнітному, ферромагнітному станах, а також у стані спінового скла. Наступний етап розвитку РМНП був викликаний виявленням ферромагнетизму в арсеніді індію та інших напівпровідниках A^3B^5 , легованих Марганцем, і появою нового розділу фізики напівпровідників – спінтроники або спінової електроніки, в основі якої лежить ідея використання для перенесення, обробки та накопичення інформації не тільки заряду, а також і спіну електрона.

РМНП на основі вузькощілинних напівпровідників групи A^4B^6 були синтезовані одними з перших і їм притаманні всі основні риси матеріалів цього класу. На даний час ця група РМНП досить численна і крім традиційних напівпровідників з Марганцем у неї входять нові представники цього класу – тверді розчини, леговані домішками із змінною валентністю (рідкісноземельними: *Eu*, *Gd*, *Yb* тощо і перехідними: *Ti*, *V*, *Cr*, *Fe* тощо).

РМНП, леговані домішками рідкісноземельних елементів, істотно відрізняються за своїми властивостями від традиційних РМНП. Чи ненайважливішою їхньою особливістю, специфічною в порівнянні з іншими РМНП, є те, що магнітна активність домішкових іонів виявляється безпосередньо пов'язаною з їх зарядовим станом, який, в кінцевому результаті, визначається положенням домішкового рівня відносно країв дозволених зон і ступенем його заповнення електронами. Іони домішки, розчиняючись у металевій підґратці телуриду свинцю, повинні знаходитися в двократно іонізованому стані $2+$, притаманному іонам Свинцю Pb^{2+} . Саме в такому зарядовому стані в ґратку *PbTe* вбудовується домішка *Eu*. Легування телуриду свинцю Європієм у малих дозах не

змінює макроскопічні характеристики кристалу і, відповідно, не породжує проблем, пов'язаних з такими змінами. Притаманний Європію найбільший з можливих спінів $7/2$, з іншого боку, дає змогу керувати магнітними властивостями такого напівпровідника в широких межах. Ці унікальні властивості РЗЕ загалом і Європію зокрема дозволяють отримувати з їх допомогою напівпровідникові матеріали, що характеризуються багатьма корисними для практичного використання взаємопов'язаними електричними, магнітними і оптичними властивостями.

Серед величезної кількості публікацій, присвячених дослідженню напівпровідників A^4B^6 і, зокрема, телуриду свинцю, легованих домішками РЗЕ, майже відсутні роботи, присвячені дослідженню властивостей цих матеріалів у випадку малих доз легування, тому дисертація направлена на вивчення поведінки домішки *Eu* в кристалах *PbTe* за малих доз легування та встановлення фізико-технологічних можливостей керування параметрами кристалів *PbTe* за допомогою малих доз домішки *Eu*.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету «Львівська політехніка». Основні наукові результати дисертаційного дослідження отримано в ході виконання держбюджетної теми кафедри «Моделювання процесів електромагнітного відклику в модульованих нанорозмірних метал-діелектричних та напівпровідникових структурах» (номер державної реєстрації 013U001354).

Мета роботи полягала у встановленні на прикладі кристалів *PbTe* і домішки *Eu* можливостей цілеспрямованого модифікування параметрів напівпровідникових кристалів шляхом використання малих доз легуючих домішок хімічних елементів з яскраво вираженими магнітними і гетеруючими властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати наступні **завдання**:

- Дослідити характер поперечних і поздовжніх розподілів домішки рідкісноземельного елемента Європію у кристалічних зливках *PbTe*, вирощених з легованих розплавів при малих дозах легування, та встановити його залежність від концентрації легуючого елемента.
- У широкому діапазоні магнітних полів провести дослідження польових залежностей намагніченості кристалів *PbTe*, легованих малими дозами домішки Європію.
- У широкому діапазоні температур від криогенних до кімнатних провести дослідження температурних залежностей магнітної сприйнятливості кристалів *PbTe*, легованих малими дозами домішки Європію.
- Провести теоретичну обробку польових залежностей намагніченості і температурних залежностей магнітної сприйнятливості легованих кристалів *PbTe:Eu* на предмет встановлення механізмів формування їх магнітних властивостей і пошуку кореляцій цих властивостей з величиною дози легуючого елемента.

Об'єкт дослідження – поведінка домішок рідкісноземельних елементів у напівпровідникових кристалах.

Предмет дослідження – закономірності формування параметрів напівпровідникових кристалів *PbTe* малими дозами рідкісноземельного елемента Європію.

Методи досліджень. Вирішення поставлених у роботі завдань базується на використанні комплексу експериментальних методів і модельних розрахунків, які включають дослідження поздовжніх і поперечних розподілів домішки, що виконувалися методом рентгено-флуоресцентного аналізу та методом вторинної нейтральної мас спектроскопії; створення фізико-математичних моделей поведінки домішки в кристалі, а також дослідження намагніченості та магнітної сприйнятливості легованих Європієм і нелегованих кристалів *PbTe*. Експериментальні дослідження доповнювалися результатами теоретичного аналізу та комп'ютерних розрахунків.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Вперше показано, що при малих дозах легування домішкою Європію характер її розподілу в кристалах телуриду свинцю, вирощуваних з легованих розплавів, кардинально залежить від рівня вихідної концентрації домішки в розплаві. Коли остання знаходиться на рівні 10^{20} см^{-3} , домішка входить в об'єм легованого зливку, модифікуючи фізичні параметри початкової його частини протяжністю близько двох третин. Коли вихідна концентрація легуючої домішки в розплаві знижується до рівня 10^{19} см^{-3} , домішка виштовхується на поверхню легованого зливку, модифікуючи фізичні характеристики тільки поверхневих шарів кристалу.

2. Вперше показано, що не тільки поздовжній (у випадку концентрації легуючої домішки *Eu* на рівні 10^{20} см^{-3}), але й поперечний (у випадку концентрації легуючої домішки *Eu* на рівні 10^{19} см^{-3}) розподіли легуючої домішки в типових легованих зливках *PbTe:Eu* суттєво немонотонні і мають вигляд кривих залежності концентрації легуючої домішки від координати з яскраво вираженим максимумом.

3. Запропоновано і модельними розрахунками вперше обґрунтовано можливий механізм формування немонотонних розподілів домішки *Eu* у вирощуваних з легованих розплавів кристалах *PbTe:Eu* як результат суперпозиції двох різних механізмів її входження з рідкої в тверду фазу. Відповідно до нього спостережувані розподіли є результатом суперпозиції входження легуючої домішки Європію в кристал з легованого розплаву атомарно, з коефіцієнтом сегрегації, який є більшим за одиницю, сильно залежить від концентрації домішки в розплаві і зростає зі зменшенням цієї концентрації, та в складі дрібних комплексів з Киснем, які формуються внаслідок гереруючої дії Європію на межі розділу фаз і в процесі легування ведуть себе як домішки з коефіцієнтом сегрегації, меншим за одиницю.

4. Вперше показано, що відносний вклад одиночних центрів та дрібних комплексів *Eu* у формування магнітних властивостей легованих малими дозами домішки кристалів *PbTe:Eu* є різним для об'єму і поверхні легованих зливків і

протилежним для випадків низької і високої початкової концентрації домішки $N_{\text{int}}(\text{Eu})$ в розплаві. Для високої початкової концентрації домішки $N_{\text{int}}(\text{Eu})$ порядку 10^{20} см^{-3} , коли легуюча домішка входить в об'єм кристалу, імовірність формування комплексів максимальна на початку зливу і зменшується в напрямку до його кінця. Для низької початкової концентрації домішки порядку 10^{19} см^{-3} , коли легуюча домішка виштовхується на поверхню кристалу, імовірність формування домішкових комплексів мінімальна на початку легованого зливу і зростає в напрямку до його кінця.

5. Вперше виявлено надпровідність поверхневих шарів кристалів телуриду свинцю, вирощуваних з розплаву. Показано, що у випадку кристалів PbTe:Eu , вирощуваних з розплавів з малою, порядку 10^{19} см^{-3} , вихідною концентрацією легуючої домішки, яка в процесі росту кристалів виштовхується на їх поверхню, ймовірність формування надпровідних включень у поверхневих шарах зростає в напрямку до кінця легованого зливу. Встановлено кореляції у формуванні надпровідних включень і дрібних магнітних комплексів у поверхневих шарах таких кристалів, які проявляються в узгодженому їх розподілі вздовж бокових поверхонь легованого зливу. Показано, що формування включень, які при охолодженні переходять у надпровідний стан, значно підсилює польові залежності намагніченості поверхневих шарів кристалів PbTe:Eu у слабких магнітних полях, а також істотно збільшує їх сумарну магнітну сприйнятливість, аж до інверсії її знаку з від'ємного на додатний. Виявлена надпровідність поверхневих шарів кристалів телуриду свинцю пояснена впливом включень на основі Свинцю, які формуються у поверхневих шарах злиwkів у процесі їх росту, переходять в надпровідний стан при охолодженні і мають властивості так званих надпровідників III роду, тобто сумішей надпровідника II роду і нормальної фази.

Практичне значення одержаних результатів. Виявлену у роботі властивість Європію локалізуватись у поверхневих шарах кристалів PbTe , вирощених з розплавів з початковою концентрацією на рівні $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ і менше, яка дозволяє отримувати майже бездомішковий об'єм кристалу від початку до кінця кристалічного зливу, може бути використана як ефективний спосіб отримання якісного підкладкового матеріалу високого ступеню структурної досконалості з низьким вмістом неконтрольованих фонових домішок і дефектів для потреб мікро- і наноелектроніки.

Отримані в роботі знання про закономірності формування магнітних властивостей кристалів PbTe:Eu можуть бути застосовані для отримання напівмагнітних шарів на основі напівпровідників A^4B^6 , а це, в свою чергу, може бути корисно при створенні напівмагнітних надграток або інших структур магнітоелектроніки, для яких необхідні матеріали з наперед відомими магнітними властивостями.

Особистий внесок автора. Дисертантом проведено пошук, аналіз та систематизацію науково-технічної літератури, присвяченої фізико-хімічним властивостям телуриду свинцю та проблематиці легування цього матеріалу; підготовлено зразки для досліджень хімічного складу методами рентгено-

флуоресцентного аналізу (РФА) та вторинної нейтральної мас спектроскопії (ВНМС) [2, 3, 7,9], а також для проведення магнітних досліджень [1-10]; проведено дослідження поздовжніх та поперечних розподілів домішки Європію в зливках *PbTe:Eu* методом рентгено-флуоресцентного аналізу [2, 3, 7, 9]; проведено фізико-математичне моделювання розподілів домішки Європію в кристалах *PbTe:Eu*, за різних концентрацій та механізмів входження домішки в кристал [2, 3, 7, 9]; проведено аналітичну обробку результатів РФА, ВНМС [2, 3, 7, 9] та магнітних вимірювань [1-10]; разом зі співавторами проведено підготовку статей до друку [1-5]; разом з науковим керівником сформульовано постановку наукових задач для досліджень у оригінальних наукових працях та дисертації в цілому, а також основні положення, що виносяться на захист, та висновки дисертації.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації було апробовано на семінарах кафедри електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету «Львівська політехніка», а також на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях та семінарах:

- XV-й відкритій науково-технічній конференції Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету «Львівська політехніка» з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем (Україна, Львів, 2012);
- XIV-й міжнародній конференції «Interational conference on physics and technology of thin films and nanosystems» (Україна, Івано-Франківськ, 2013);
- XVI-й відкритій науково-технічній конференції Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету «Львівська політехніка» з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем (Україна, Львів, 2013);
- 42-й міжнародній школі та конференції International School & Conference on the Physics of Semiconductors «Jaszowiec 2013» (Poland, Wisla, 2013);
- VI-й Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (Україна, Чернівці, 2013).

Публікації. Основний зміст дисертації викладено у 5 наукових статтях, опублікованих у фахових наукових журналах, а також 5 тезах і матеріалах наукових конференцій.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, основних результатів і висновків та списку використаної літератури. Загальний обсяг роботи становить 145 сторінок, зокрема містить 58 рисунків, 9 таблиць, 134 бібліографічних посилання.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання роботи, описано об'єкт та предмет дослідження, сформульовано наукову новизну результатів та їхню практичну цінність. Подано інформацію про апробацію результатів та особистий внесок здобувача.

Перший розділ має оглядовий характер і присвячений аналізу експериментальних і теоретичних робіт за тематикою дисертації. Розглянуто фізико-хімічні властивості телуриду свинцю. Проаналізовано вплив власних дефектів кристалічної ґратки і сторонніх домішок на властивості телуриду свинцю, а також піднята проблематика легування напівпровідникових кристалів A^4B^6 . На основі проведеного аналізу обґрунтовано вибір теми дисертаційного дослідження та формулюється його мета: встановити на прикладі кристалів $PbTe$ і домішки Eu можливості цілеспрямованого модифікування параметрів напівпровідникових кристалів шляхом використання малих доз легуючих домішок хімічних елементів з яскраво вираженими магнітними і гетеруючими властивостями.

Другий розділ присвячений дослідженню проблеми розподілу домішки Європію в кристалах $PbTe$, вирощуваних з легованих розплавів. Дається коротка характеристика досліджуваних кристалів, вирощуваних методом Бріджмена з легованих Європієм розплавів, експериментальних методик, які використовувалися для ідентифікації реального вмісту домішки в легованих зливках – рентгенофлуоресцентного аналізу та вторинної нейтральної мас спектроскопії, представлені експериментальні поздовжні та поперечні концентраційні профілі домішки Eu в кристалах $PbTe:Eu$, які формуються при використанні різних вихідних рівнів початкової концентрації домішки в розплаві, та результати їх аналізу.

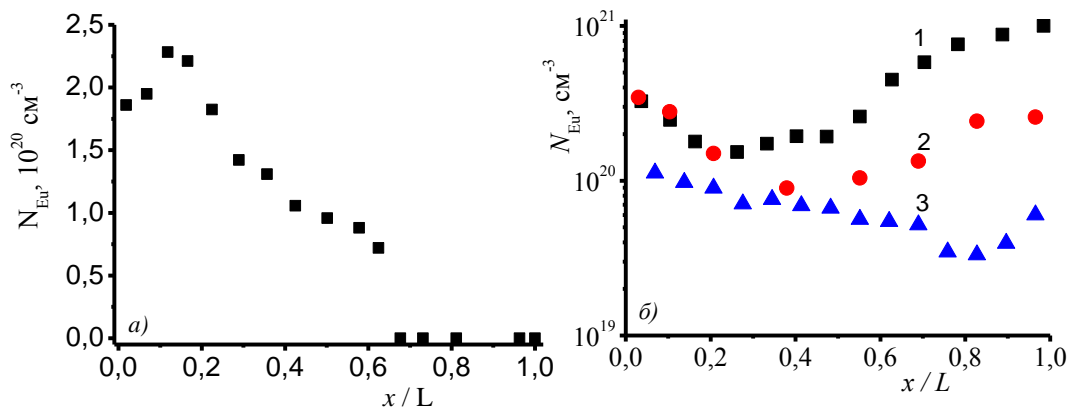


Рис. 1 Поздовжній, вздовж осі росту, розподіл домішки Eu в зливку $PbTe:Eu$, вирощеному з легованого розплаву з вихідною концентрацією домішки $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (а); поздовжній, вздовж бокової поверхні, розподіл домішки Eu в різних зливках $PbTe:Eu$, вирощених з легованих розплавів з однаковою вихідною концентрацією Європію $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (б).

За малих доз легування характер розподілу легуючої домішки Eu в легованих кристалах $PbTe:Eu$ істотно залежить від початкової концентрації домішки в розплаві. Якщо концентрація домішки Eu знаходиться на рівні 10^{20} cm^{-3} , Eu входить в об'єм легованого кристалу $PbTe:Eu$, концентруючись при цьому в початковій частині зливку протяжністю близько двох третин його довжини (Рис.1а). Якщо вихідна концентрація легуючої домішки Eu в розплаві знижується до рівня 10^{19} cm^{-3} , домішка повністю виштовхується на поверхню легованого зливку $PbTe:Eu$, розподіляючись при цьому по всій його довжині від початку і до кінця (Рис.1б). При

цьому Eu концентрується у дуже тонкому приповерхневому шарі порядку 7 – 10 мкм, товщина якого зменшується в напрямку до кінця зливку (Рис.2).

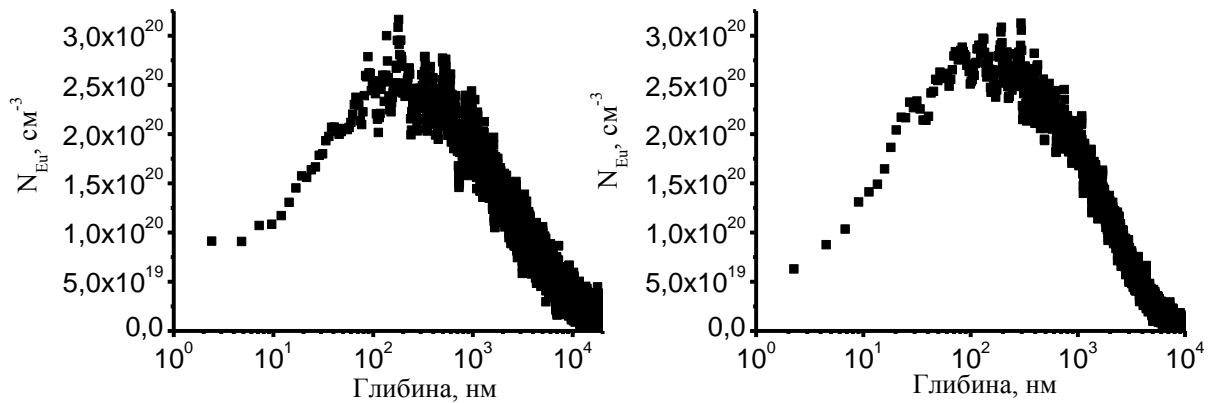


Рис. 2 Розподіл Eu по глибині від поверхні легованого зливку з

$N_{Eu}^{int}(ml) = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ на прикладі зливку 2 з Рис.1б на відстані порядку 15 (а) і 25 мм (б) від початку росту зливку.

Як поздовжні, у випадку концентрації легуючої домішки Eu на рівні 10^{20} см^{-3} , так і поперечні, у випадку концентрації легуючої домішки Eu на рівні 10^{19} см^{-3} , розподіли легуючої домішки Eu в легованих зливках $PbTe:Eu$ є суттєво немонотонними і мають вигляд кривих залежності концентрації легуючої домішки від координати з яскраво вираженим максимумом.

Очевидним результатом отриманих експериментальних концентраційних профілів домішки Eu в легованих кристалічних зливках $PbTe:Eu$ є те, що коефіцієнт сегрегації домішки Європію є більшим за одиницю. З іншого боку, отриманий концентраційний профіль домішки в легованому зливку для випадку $N_{Eu}^{int}(ml) = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а саме те, що концентрація в об'ємі зливку на спадній ділянці розподілу домішки вздовж його осі круто прямує до нуля, не фіксуючись в кінцевій третині зливку, однозначно вказує, що коефіцієнт сегрегації Eu в $PbTe$ суттєво залежить від концентрації домішки в розплаві, зростаючи при її зменшенні. Така залежність виникає у випадку нелінійності діаграми стану системи “легована матриця – легуюча домішка”. Наприклад, у квадратичному наближенні залежності температури ліквідусу T_L і солідусу T_S від вмісту домішки x :

$$\begin{aligned} T_S(x_S) &= T_0 + ax_S + bx_S^2 \\ T_L(x_L) &= T_0 + cx_L + dx_L^2 \end{aligned} \quad (1)$$

коефіцієнт сегрегації K_S набуває вигляду:

$$K_S = \frac{a}{2bx_L} \left(\sqrt{1 + \frac{4b}{a} \left(\frac{c}{a} x_L + \frac{d}{a} x_L^2 \right)} - 1 \right), \quad (2)$$

а характер його залежності від концентрації домішки буде визначатися значеннями параметрів діаграми стану (1).

Залежність $K_S(x_L)$ здатна пояснити експериментальні спадні ділянки концентраційних профілів домішки Eu в $PbTe$, проте, як доведено модельними розрахунками, як би сильно T_L і T_S не залежали від x_{imp} , профіль розподілу не може бути немонотонним. Тому в роботі висунуто припущення, що реальні як поздовжні, так поперечні розподіли домішки Eu в досліджуваних кристалах є результатом суперпозиції щонайменше двох різних фізичних процесів. Одним з них є власне сегрегація Eu і її вклад у кінцевий результат є домінуючим на спадних ділянках концентраційних профілів розподілу домішки в кристалах $PbTe:Eu$. Іншим з двох процесів, які визначають результуючий характер розподілу домішки Eu в досліджуваних кристалах, є формування в процесі кристалізації комплексів легуючої і неконтрольованих фонових домішок, перш за все комплексів Європію з Киснем. Таке комплексоутворення може зумовлюватися, зокрема, високою хімічною активністю і яскраво вираженими гетеруючими властивостями РЗЕ.

Імовірність формування комплексів повинна бути пропорційною як до концентрації Європію, так до концентрації Кисню в розплаві на фронті кристалізації. Якщо комплекс Європію з Киснем формується у рідкій фазі перед фронтом кристалізації, він буде погано вбудовуватися в матрицю, що кристалізується, і отже вестиме себе на фронті кристалізації подібно до домішки з коефіцієнтом сегрегації, меншим за одиницю. У процесі формування комплексів Європій очищає від Кисню розплави, що залишається. Очищення розплаву зменшує імовірність формування наступних комплексів при кристалізації легованого розплаву, в результаті чого вклад атомарного Європію в сумарну концентрацію домішки в шарі, що кристалізується, зростає в процесі кристалізації, а вклад Європію в комплексах з Киснем зменшується. Щоб змоделювати можливі профілі розподілу домішки як результату суперпозиції зазначених процесів її входження в кристалічну матрицю з розплаву, долю атомарного Європію у розплаві m на фронті кристалізації задавали співвідношенням:

$$m(x/L) = 1 + A \left[1 - \exp\left(\frac{1-x/L}{B}\right) \right], \quad (3)$$

де x – координата вздовж напрямку росту зливку, яка змінюється від 0 до довжини зливку L . Різні значення параметра B у співвідношенні (3) відповідають різному вмісту неконтрольованого Кисню в розплаві – коли останній збільшується, параметр B зростає.

При моделюванні суперпозиція двох різних механізмів входження Європію з розплаву в кристал повинна була якісно відтворити найпринциповіші особливості експериментальної кривої розподілу концентрації домішки вздовж легованого зливку – висоту максимуму і його приблизне розташування на координатній осі. Результат моделювання в порівнянні з експериментом ілюструють дані Рис. 3.

Бачимо, що якісне відтворення характеру концентраційного профілю легуючої домішки є досить добрим і може бути досягнуто за різних наборів параметра m і K_{compl} . Цей результат ми розглядаємо як підтвердження запропонованої моделі механізму легування зливків $PbTe$ Європієм у процесі їх вирощування з легованих розплавів, відповідно до якої результат легування визначається суперпозицією двох

різних механізмів входження домішки в кристал з легованого розплаву – атомарного входження Eu як легуючої домішки з коефіцієнтом сегрегації, більшим за одиницю, що сильно залежить від концентрації домішки в розплаві і зростає, коли ця концентрація зменшується, та входження Eu з рідкої в тверду фазу в складі комплексів з Киснем, які формуються внаслідок гетеруючої дії Європію на межі розділу фаз і в процесі легування ведуть себе як домішки з коефіцієнтом сегрегації, меншим за одиницю.

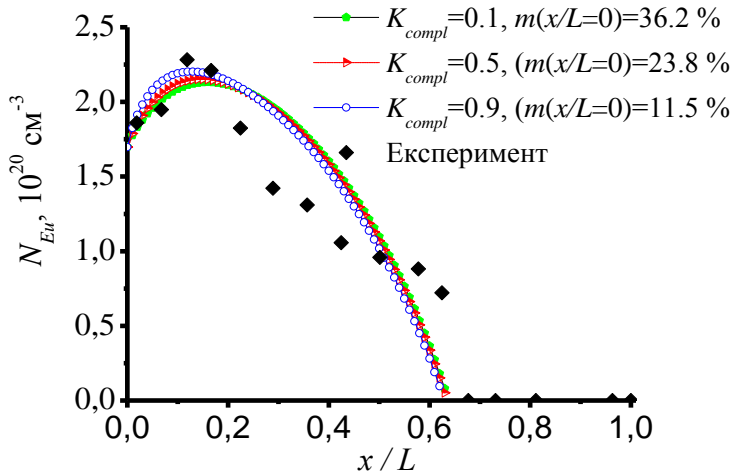


Рис. 3 Порівняння експериментального розподілу концентрації Eu вздовж осі легованого зливку, вирощеного з розплаву з вихідною концентрацією домішки $N_{Eu}^{int}(ml) = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, з модельними кривими, розрахованими для різних комбінацій параметрів m (доля атомарного Європію у розплаві на фронті кристалізації) і K_{compl} (коефіцієнт сегрегації комплексів Європію з Киснем).

Третій розділ присвячено аналізу впливу домішки Європію на магнітні властивості легованих кристалів телуриду свинцю. Дослідження польових залежностей намагніченості і температурних залежностей магнітної сприйнятливості об'єму та поверхневих шарів легованих зливків $PbTe:Eu$, вирощених методом Бріджмена з розплавів з різною початковою концентрацією домішки Eu $N_{Eu}^{int}(ml)$ в інтервалі від $5 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, проводились методом SQUID у температурному діапазоні від 1.7 до 400 К та в магнітних полях від 0 до 5 Тл.

Встановлено, що як польові залежності намагніченості, так і температурні залежності магнітної сприйнятливості об'єму легованих зливків $PbTe:Eu$ в досліджених польовому і температурному діапазонах є монотонними, характерними для кристалів, легованих магнітними домішками (Рис. 4 і 5).

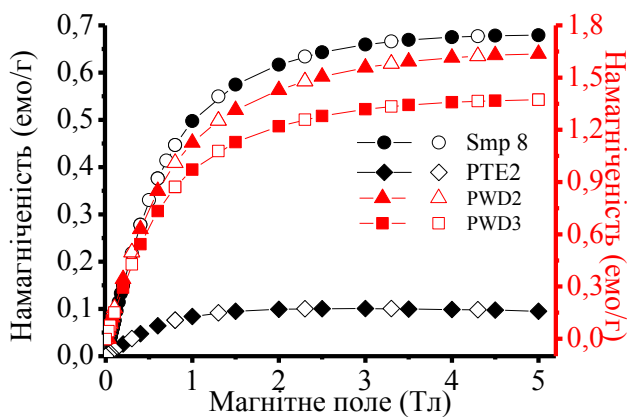


Рис. 4 Магнітопольова залежність намагніченості зразків, виготовлених із зливків $PbTe:Eu$, вирощених з розплавів з початковою концентрацією домішки $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. $T=1.72 \text{ К}$. Темні і відкриті символи – зростання і спадання напруженості магнітного поля відповідно.

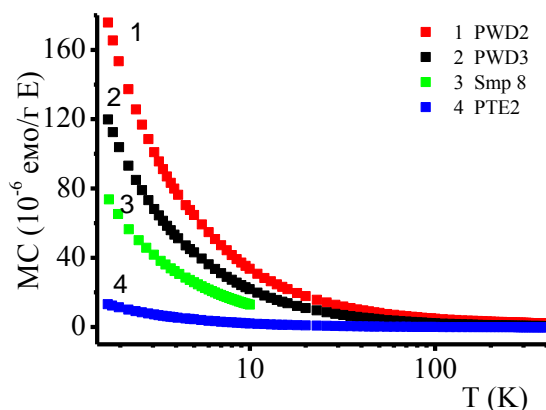


Рис. 5 Температурна залежність магнітної сприйнятливості зразків, виготовлених із зливків $PbTe:Eu$, вирощених з розплавів з початковою концентрацією домішки $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Для Smp8 та PTE2 $B=0.03 \text{ Тл}$, для PWD 2 та PWD 3— $B=0.1 \text{ Тл}$.

На протизагагу зразкам з об'єму легованих зливків, на аналогічних залежностях магнітних характеристик поверхневих шарів виявлено особливості, що проявляються у появі сильного діамагнетизму поверхні при охолодженні кристалів нижче температури порядку 6 К у магнітних полях, менших приблизно 0.07 Тл (Рис.6 і 7). Так для зразків, представлених на Рис. 6, тільки у випадку одного із них (Spс4), який містить найменшу кількість легууючої домішки, намагніченість додатна починаючи з нульового поля і в слабких магнітних полях лінійно зростає з ростом напруженості поля, як і намагніченість кристалів $PbTe:Eu$, вирощених з розплавів з початковою концентрацією домішки $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Намагніченість решти зразків, представлених на Рис.6, у слабких магнітних полях веде себе не так тривіально. Найбільш несподіваною особливістю їх поведінки в цій області магнітних полів є, як зазначалося, сильний діамагнетизм при в цілому парамагнітних зразках, який, крім того, супроводжується яскраво вираженим гістерезисом намагніченості при зміні індукції магнітного поля вверх-вниз (Рис.7). Крім того, при зміні магнітного поля як вверх, так і вниз намагніченість зразка як функція напруженості магнітного поля змінюється по кривій з яскраво вираженим мінімумом.

Так само як і за польовою залежністю намагніченості, за температурною залежністю магнітної сприйнятливості зразки, виготовлені з поверхневих шарів зливків $PbTe:Eu$, вирощених з розплавів з початковою концентрацією домішки на рівні $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, розділяються на дві групи. Зразок Spс4, який володів плавною польовою залежністю намагніченості, володіє також і плавною температурною залежністю MS. Решта зразків, на польових залежностях яких спостерігався перехід в діамагнітний стан (Рис. 7), мають особливості і на температурній залежності MS. Ці особливості по-різному проявляються в різних магнітних полях. Зразок Spс5, MS якого була виміряна в магнітному полі 0.03 Тл, в діапазоні від 1.72 до 4.6 К володіє від'ємною магнітною сприйнятливістю, як і можна було очікувати, виходячи з польової залежності його намагніченості при 1.72 К. У цьому температурному інтервалі MS зразка слабо зменшується з ростом температури. При подальшому нагріванні зразка в околі температури 5К його MS стрибком зростає, змінює свій знак на додатній і далі слабо змінюється з ростом T. MS Зразків Pwd 1a і Pwd 1b, виміряна в магнітному полі 0.1 Тл, не демонструє такого переходу, але в околі тієї ж температури порядку 5К проявляє характерний злам (Рис.8).

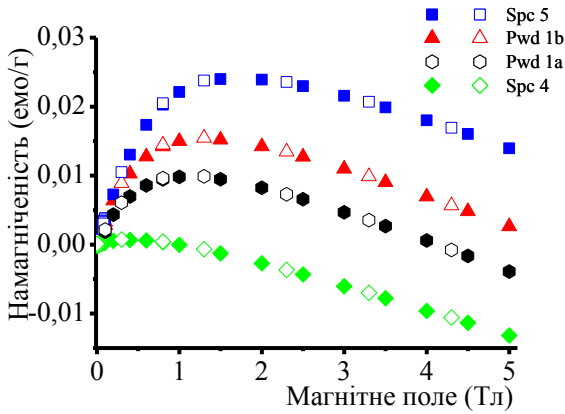


Рис. 6 Польова залежність намагніченості зразків, виготовлених із зливків $PbTe:Eu$, вирощених з розплавів з початковою концентрацією домішки $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. $T=1.72 \text{ К}$. Темні і відкриті символи – зростання і спадання напруженості магнітного поля відповідно.

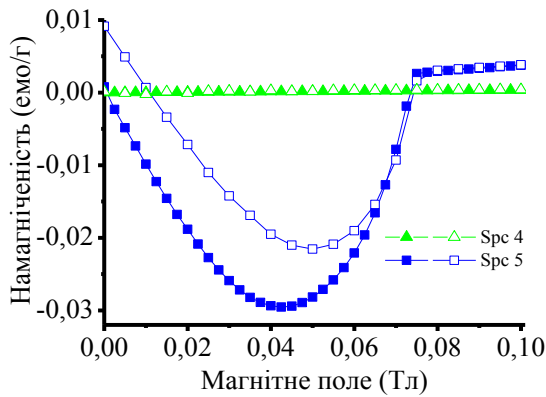


Рис. 7 Намагніченість зразків, виготовлених із зливків $PbTe:Eu$, вирощених з розплавів з початковою концентрацією домішки $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в слабких полях. $T=1.72 \text{ К}$. Темні і відкриті символи – зростання і спадання напруженості магнітного поля відповідно.

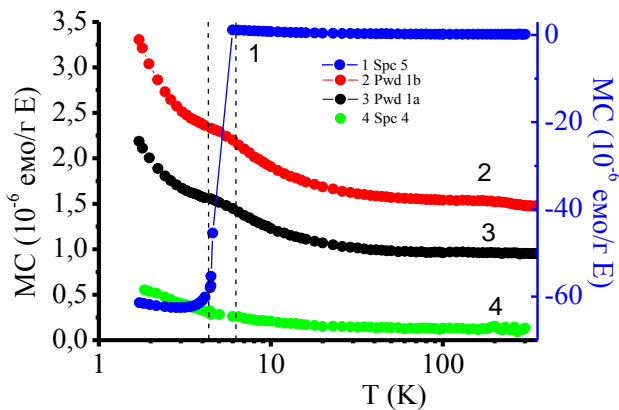


Рис. 8 Температурна залежність магнітної сприйнятливості зразків, виготовлених із зливків $PbTe:Eu$, вирощених з розплавів з початковою концентрацією домішки $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ у магнітному полі 0.03 Тл для зразків Spc 4 та Spc 5 і у магнітному полі 0.1Тл для зразків Pwd 1a та Pwd 1b.

Аналізом експериментальних польових залежностей намагніченості і температурних залежностей магнітної сприйнятливості показано, що за малих доз легування кристалів $PbTe$ домішкою Eu , остання впливає на магнітні властивості легованих зливків $PbTe:Eu$, головним чином, через формування ізольованих одиночних центрів домішки та її пар з феро- і антиферомагнітною взаємодією.

Характер розподілу одиночних центрів і дрібних комплексів пар домішок є різним в об'ємі і на поверхні легованих зливків $PbTe:Eu$. За концентрації легуючої домішки Eu у вихідному розплаві порядку $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, коли вся легуюча домішка виштовхується на поверхню зливку $PbTe:Eu$, що кристалізується, імовірність утворення пар домішок є мінімальною на початку зливку і зростає в напрямку до його кінця. І навпаки, якщо початкова концентрація Європію в легуючому розплаві знаходиться на рівні $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, тобто домішка входить в об'єм легованого кристалу,

імовірність формування домішкових пар максимальна на початку зливку і зменшується в напрямку до його кінця.

Дослідження кристалів $PbTe:Eu$, легованих мінімальною дозою Eu порядку $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, виявили існування в них додаткових парамагнітних центрів, названих нами X-центрами, не зв'язаних безпосередньо з легуючою магнітною домішкою, а спричинених, імовірно, власними дефектами кристалічної ґратки телуриду свинцю. Передбачається, що магнітна сприйнятливість виявлених парамагнітних X-центрів не залежить від температури і описується експоненціальним законом типу $\chi_x = A \exp\left(-\frac{H}{B}\right)$ з незалежними від температури параметрами A і B . Вклад таких центрів у намагніченість кристалів $PbTe:Eu$, легованих мінімальною дозою Eu , ілюструють дані Рис. 9.

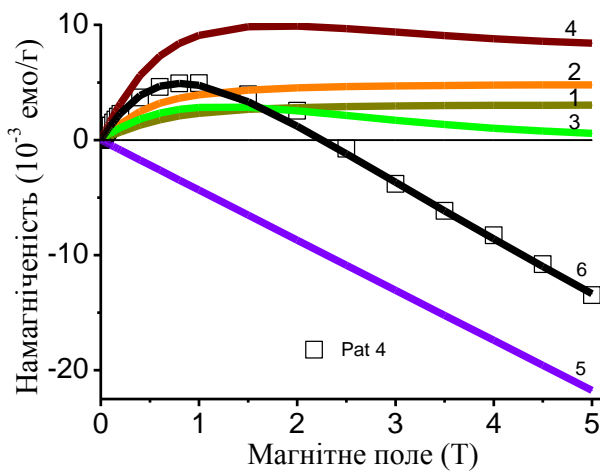


Рис. 9 Експериментальна і розрахункові залежності намагніченості зразка Pat 4 при температурі 1,72 К. Символи – експеримент; криві – розрахунок для: 1 – одиночних центрів іонів Eu^{2+} ($N_{Eu} = 3,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$); 2 – пар найближчих сусідів ($N_{Eu}(\text{ФП}) = 6,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$); 3 – X-центрів (параметри $A = 0,63 \cdot 10^6 \text{ емо/Гл}$, $B = 1,25 \text{ Тл}$); 4 – суми вкладів 1, 2 і 3; 5 – кристалічної матриці; 6 – сумарного вкладу всіх зазначених чинників.

З Рис. 9 бачимо, що вклад X-центрів у загальну намагніченість представленого зразка $PbTe:Eu$ особливо суттєвий в області малих магнітних полів, де він домінує над вкладом одиночних центрів іонів Eu^{2+} . Водночас в області великих значень магнітних полів домінуючим є вже вклад різних магнітних центрів іонів Eu^{2+} . Разом це веде до немонотонної залежності з максимумом сумарної сприйнятливості всіх парамагнітних складових з ростом магнітного поля (крива 4, Рис. 9).

Виявлені, в ході дисертаційних досліджень, надпровідні властивості поверхневих шарів кристалів телуриду свинцю розглядаються в **четвертому розділі** роботи.

Поверхневі зразки кристалічних зливків $PbTe:Eu$, вирощених з розплаву з низькою концентрацією легуючої домішки, коли вся вона виштовхується на поверхню в процесі росту кристалу з розплаву, в цілому парамагнітні, як і повинно бути у випадку напівпровідника, легованого домішкою рідкісноземельного елемента, що володіє великим некомпенсованим спіновим моментом. На прикладі двох таких зразків парамагнітну поведінку їх магнітної сприйнятливості ілюструють дані, представлені на Рис. 10. Особливістю МС представлених зразків є практично повна незалежність високотемпературної МС від температури в дуже широкому діапазоні температур вище 30 К та високі додатні значення МС. Водночас за низьких температур у слабких магнітних полях $B \leq 0,07 \text{ Тл}$ ті ж поверхневі зразки

виявляють сильний діаманетизм. Перехід парамагнетик-діаманетик за температури 1.72 К відбувається в діапазоні магнітних полів $0.07\text{Тл} < B < 0.1\text{Тл}$ (Рис. 11).

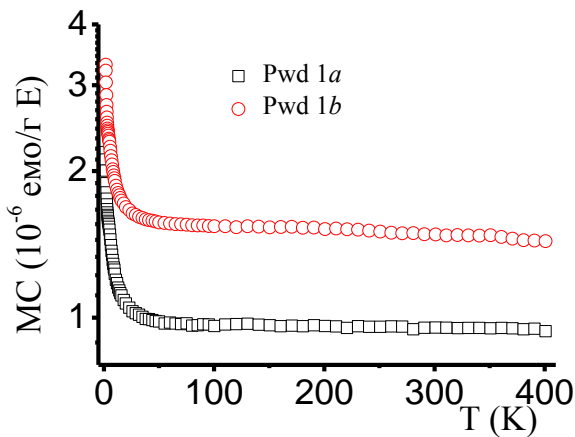


Рис. 10 Температурна залежність МС поверхневих шарів кристалів $PbTe:Eu$, вирощених методом Бріджмена з розплаву з вихідною концентрацією $Eu\ 1 \cdot 10^{19}\text{см}^{-3}$, на прикладі зразків Pwd 1a і Pwd 1b $B = 0.1\text{Тл}$.

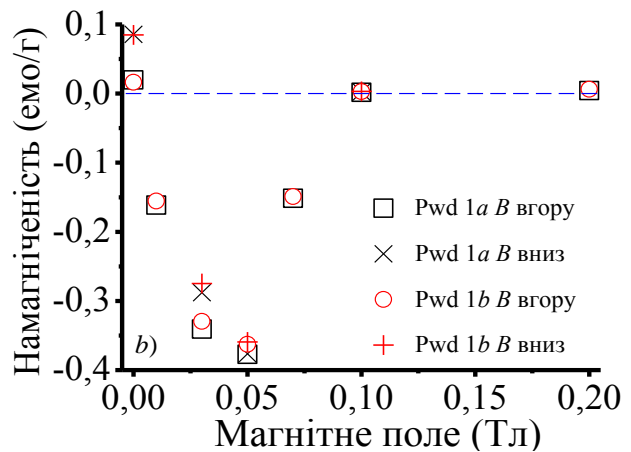
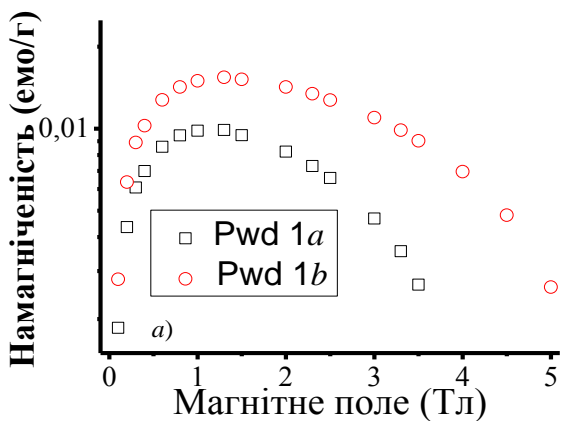


Рис. 11 Магнітопольова залежність намагніченості тих же зразків Pwd 1a і Pwd 1b, що і на Рис.10, у діапазоні магнітних полів до 5Тл (а) та в діапазоні слабких магнітних полів $B < 0.2\text{Тл}$ (б). $T = 1.72\text{К}$.

Зміну стану з парамагнітного на діаманетичний при охолодженні кристалів ми пояснюємо впливом включень на основі свинцю, які формуються в поверхневих шарах зливків у процесі їх росту, переходять у надпровідний стан при охолодженні і мають властивості так званих надпровідників III роду, тобто сумішей надпровідника II роду і нормальної фази.

Теоретичною обробкою експериментальних результатів показано, що магнітна сприйнятливність, спричинювана включеннями, які викликають надпровідність поверхневих шарів кристалів $PbTe:Eu$ в області низьких температур, при температурах $T < 5\text{К}$ у магнітних полях, вищих за критичне поле для чистого свинцю, зменшується з ростом температури за експоненційним законом.

Для з'ясування закономірностей формування включень, які при охолодженні переходять у надпровідний стан, у поверхневих шарах кристалів $PbTe:Eu$, вирощених методом Бріджмена з легованих розплавів з низькою початковою концентрацією домішки Eu , були проведені дослідження зміни магнітних властивостей поверхневих шарів по довжині одного з легованих зливків. На

прикладі польової залежності намагніченості результати таких досліджень показані на Рис. 12. Зміни характеру польового гістерезису намагніченості різних зразків однозначно засвідчує, що ймовірність формування таких включень на різних ділянках поверхні різна і зростає у напрямку до кінця легованого зливку.

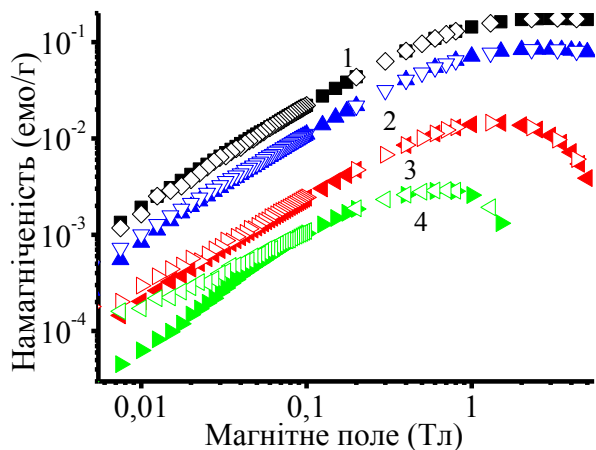


Рис.12 Магнітопольова залежність намагніченості поверхневих шарів кристалів $PbTe:Eu$, вирощених методом Бріджмена з легованих розплавів з низькою вихідною концентрацією Eu при температурі 1.72 К.

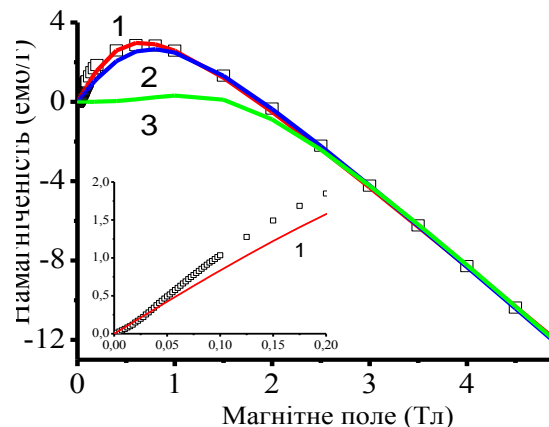


Рис.13 Магнітопольова залежність намагніченості Зразка 4 (Рис. 12). Символи – результати експерименту; суцільні лінії – розрахунок для: 1 – $\Phi\Pi$ 2 – одиночні центри Eu ; 3 – $A\Pi\Pi$. Вставка: те саме в слабких полях до 0.2 Тл.

Формування включень на основі Свинцю, що переходять у надпровідний стан при охолодженні, і дрібних комплексів Європію у поверхневих шарах зливків $PbTe:Eu$ є взаємозв'язаними. Даний взаємозв'язок проявляється в узгодженому розподілі дрібних магнітних комплексів і надпровідних включень вздовж бокових поверхонь кристалу $PbTe:Eu$, де ймовірність їх формування зростає в напрямку до кінця легованого зливку. Формування таких свинцевих включень значно підсилює польові залежності намагніченості поверхневих зразків $PbTe:Eu$ у слабких магнітних полях (Рис. 13), а також викликає дуже сильний загальний парамагнетизм зразків в області температур поза межами надпровідного стану зразків.

На завершення розділу показано, що парамагнітні центри, які суттєво модифікують польові залежності намагніченості і температурні залежності МС кристалів $PbTe:Eu$, вирощених з розплавів з малими дозами легуючої домішки Європію, а також включення, що переходять у надпровідний стан при низьких температурах, які виникають у поверхневих шарах таких зливків, виникають також у нелегованих кристалах телуриду свинцю. Цей результат розглядається як незалежне підтвердження висновку, що легуюча домішка Європію є не причиною формування зазначених парамагнітних і надпровідних утворень, а чинником, який впливає тільки на кількісні характеристики й імовірність їх формування.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Експериментально досліджено поздовжні та поперечні розподіли домішки Європію в кристалах $PbTe$, вирощених методом Бріджмена з легованих малими дозами домішки розплавів, магнітні властивості об'єму та поверхні легованих кристалів, проведено аналіз та теоретичну обробку результатів експериментальних досліджень. Встановлено низку закономірностей формування параметрів напівпровідникових кристалів $PbTe$ малими дозами рідкісноземельного елемента Європію, на основі яких продемонстровано можливості цілеспрямованого модифікування фізичних властивостей напівпровідникових кристалів шляхом використання легуючих домішок хімічних елементів з яскраво вираженими магнітними та гетеруючими властивостями, тобто розв'язано наукове завдання дисертаційного дослідження, та зроблено такі основні висновки:

1. Європій, як рідкісноземельний елемент з незаповненою внутрішньою $4f$ оболонкою, кардинальним чином змінює при легуванні магнітні властивості кристалів телуриду свинцю. Характер модифікування магнітних властивостей кристалів телуриду свинцю, вирощуваних з легованих малими дозами домішки Європію розплавів, істотно залежить від початкової концентрації домішки в розплаві і визначається, з одного боку, особливостями сегрегації Європію як легуючої домішки при переході з рідкої у тверду фазу в процесі кристалізації легованого зливку, а з іншого – особливостями формування магнітних центрів Європію в кристалічній матриці $PbTe$.

2. За малих доз легування рівень початкової концентрації домішки Eu в розплаві визначальним чином впливає на характер розподілу домішки в легованих кристалах $PbTe:Eu$. Якщо концентрація домішки знаходиться на рівні 10^{20} см^{-3} , Eu входить в об'єм легованого кристалу $PbTe:Eu$, концентруючись при цьому в початковій частині зливку протяжністю близько двох третин його довжини. У кінцевій частині зливку домішка не фіксується методами кількісного аналізу ні в його об'ємі, ні на поверхні. Коли вихідна концентрація легуючої домішки Eu в розплаві знижується до 10^{19} см^{-3} , домішка виштовхується на поверхню легованого зливку, розподіляючись при цьому по всій його довжині.

3. Як поздовжні розподіли легуючої домішки Європію, коли домішка входить в об'єм легованого зливку, так і поперечні її розподіли, коли домішка виштовхується на поверхню легованого зливку, в кристалах $PbTe:Eu$ суттєво немонотонні і мають вигляд кривих залежності концентрацій легуючої домішки від координати з яскраво вираженим максимумом.

4. Запропоновано і кількісними розрахунками обґрунтовано модельний механізм формування немонотонних розподілів домішки Eu у вирощуваних з легованих розплавів кристалах $PbTe:Eu$. Згідно із запропонованою моделлю, розподіли легуючої домішки з яскраво вираженим максимумом є результатом суперпозиції двох різних механізмів її входження з рідкої в тверду фазу. Одним з них є входження легуючої домішки Європію в кристал з легованого розплаву атомарно, з коефіцієнтом сегрегації, більшим за одиницю. Для атомарного Eu

коефіцієнт сегрегації сильно залежить від його концентрації в розплаві і зростає при її зменшенні. Іншим механізмом впровадження домішки в кристал є її входження в тверду фазу як складової дрібних комплексів з Киснем, які формуються внаслідок гетеруючої дії Європію на межі розділу фаз і в процесі легування ведуть себе як домішки з коефіцієнтом сегрегації, меншим за одиницю.

5. За малих доз легування телуриду свинцю домішкою Європію модифікування магнітних властивостей легованих зливків *PbTe:Eu* відбувається, головним чином, через формування ізольованих одиночних центрів домішки та її пар з феро- і антиферомагнітною взаємодією. Відносний вклад одиночних центрів та дрібних комплексів *Eu* у формування магнітних властивостей легованих кристалів *PbTe:Eu* є різним для об'єму і поверхні легованих зливків і протилежним для випадків низької і високої початкової концентрації домішки в розплаві. Для високої концентрації домішки порядку 10^{20} см^{-3} , коли легуюча домішка входить в об'єм кристалу, імовірність формування комплексів максимальна на початку зливку і зменшується в напрямку до його кінця. Для низької початкової концентрації *Eu* порядку 10^{19} см^{-3} , коли домішка виштовхується на поверхню легованого зливку, імовірність формування домішкових пар в напрямку до кінця зливку зростає.

6. У слабких магнітних полях, нижче ~ 0.07 Тл, за низьких температур, нижче ~ 6 К, виявлено сильний діамagnetизм поверхневих шарів кристалічних зливків телуриду свинцю, вирощуваних з розплавів. Перехід кристалів у сильний діамagnetизм при охолодженні пояснено впливом включень на основі Свинцю, які формуються в поверхневих шарах зливків у процесі їх росту, переходять у надпровідний стан при охолодженні і мають властивості так званих надпровідників III роду, тобто сумішей надпровідника II роду і нормальної фази. У випадку кристалів *PbTe:Eu*, вирощуваних з розплавів з малою, порядку 10^{19} см^{-3} , вихідною концентрацією легуючої домішки, яка в процесі росту кристалів виштовхується на їх поверхню, ймовірність формування надпровідних включень у поверхневих шарах зростає в напрямку до кінця легованого зливку. Розподіл надпровідних включень на основі Свинцю у поверхневих шарах таких кристалів корелює з розподілом дрібних магнітних комплексів на основі Європію. Формування включень, які при охолодженні переходять у надпровідний стан, значно підсилює польові залежності намагніченості поверхневих шарів кристалів *PbTe:Eu* у слабких магнітних полях, а також істотно збільшує їх сумарну магнітну сприйнятливність, аж до інверсії її знаку з від'ємного на додатний.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В ТАКИХ ПРАЦЯХ:

1. Zayachuk D.M. Superconductivity of the surface layers of the doped *PbTe:Eu* crystals / D.M. Zayachuk, V.I. Mikityuk, V.V. Shlemkevych, D. Kaczorowski, **O.S. Pyina** // Physica C: Superconductivity and it's applications. – V. 483. – 2012. – P. 1–4.
2. Заячук Д.М. До проблеми сегрегації домішок рідкісноземельних елементів у кристалах $A^{IV}B^{VI}$, вирощуваних з легованих розплавів / Д.М. Заячук, **О.С. Ільїна** // Фізика і хімія твердого тіла. Т. 14, №1 – 2013. – С.54-61.

3. Zayachuk D.M. Segregation of the Eu impurity as function of its concentration in the melt for growing of the lead telluride doped crystals by the Bridgman method / D.M. Zayachuk, **O.S. Pyina**, A.V. Pashuk, V.I. Mikityuk, V.V. Shlemkevych, A. Csik, D. Kaczorowski // *Journal of Crystal Growth*. – V. 376. – 2013.– P. 28–34.
4. Zayachuk D.M. Small Eu complexes into the bulk and the surface layers of *PbTe:Eu* crystals doped with different impurity concentration / D.M. Zayachuk, **O.S. Pyina**, A.V. Pashuk, V.I. Mikityuk, V.V. Shlemkevych, D. Kaczorowski, A. Csik // *Physics and Chemistry of Solid State*. -V. 14, № 4. - 2013. - P. 726-729.
5. Zayachuk D.M. Magnetic-ordered and superconducting units within the surface layers of *PbTe:Eu* crystals grown from melt by the Bridgman method / D.M. Zayachuk, **O.S. Pyina**, D. Kaczorowski, V.I. Mikityuk, V.V. Shlemkevych // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*.- V. 16, № 4. – 2013. - P. 336-343.
6. Заячук Д.М. Надпровідні стани в кристалах телуриду свинцю, легованих Європієм / Д.М. Заячук, В.І. Микитюк, В.В. Шлемкевич, Д. Кaczorowski, **О.С. Ільїна**, А.В. Пашук // Програма та тези доповідей П'ятнадцятої відкритої науково-технічної конференції Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем. – Львів, Україна, 3-5 квітня 2012. – С. 66.
7. Заячук Д.М. Особливості сегрегації домішки Європію в кристалах *PbTe:Eu* / Д.М. Заячук, **О.С. Ільїна**, А.В. Пашук, В.І. Микитюк, В.В. Шлемкевич // Програма та тези доповідей Шістнадцятої відкритої науково-технічної конференції Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем. – Львів, Україна, 2-4 квітня 2013. – С. 36.
8. Zayachuk D.M. Segregation of Rare-Earth Impurity of *Eu* in the *PbTe:Eu* Crystals Grown From Doped Melts / D.M. Zayachuk, **O.S. Pyina**, A.V. Pashuk, V.I. Mikityuk, V.V. Shlemkevych, K.S. Ulyanitsky, A. Csik, D. Kaczorowski // *Book of abstracts XIV Interational conference on physics and technology of thin films and nanosystems, Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 20-25, 2013*. – P. 81.
9. Zayachuk D. M. Concentration of *Eu* Impurity and Magnetic Properties of *PbTe:Eu* Doped Crystals / D.M. Zayachuk, **O.S. Pyina**, A.V. Pashuk, V.I. Mikityuk, V.V.Shlemkevych, D. Kaczorowski, A. Csik // *Book of abstracts 42-nd International School & Conference on the Physics of Semiconductors «Jaszowiec 2013»*, Wisla, Poland, June 22-27, 2013. – P. 251.
10. Заячук Д.М. Магнітні і надпровідні поверхневі стани в кристалах *PbTe:Eu* / Д.М. Заячук, **О.С. Ільїна**, Д. Кaczorowski, В.І. Микитюк, В.В. Шлемкевич // *Збірник тез VI Української наукової конференції з фізики напівпровідників*. – Чернівці, Україна, 30 вересня – 4 жовтня 2013. – С.274-275.

АНОТАЦІЯ

Ільїна О.С. Модифікування параметрів кристалів $PbTe$ малими (до 0.5 ат.%) дозами Eu для елементів електронної техніки. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла (технічні науки). – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2014.

Дисертація присвячена дослідженню закономірностей формування параметрів напівпровідникових кристалів $PbTe$ малими дозами рідкісноземельного елемента Європію.

Встановлено, що характер модифікування магнітних властивостей досліджуваних кристалів $PbTe:Eu$ залежить від початкової концентрації домішки в розплаві. Виявлено, що як поздовжні, так і поперчені розподіли легуючої домішки Eu в кристалах $PbTe:Eu$ суттєво немонотонні. Запропоновано і модельними розрахунками обґрунтовано механізм формування немонотонних розподілів Eu у кристалах $PbTe:Eu$ як результат суперпозиції двох різних механізмів його входження з рідкої в тверду фазу – атомарно, з коефіцієнтом сегрегації, більшим за одиницю, що збільшується при зменшенні концентрації домішки в розплаві, та в складі дрібних комплексів з Киснем, з коефіцієнтом сегрегації, меншим за одиницю.

Встановлено, що відносний вклад одиночних центрів та дрібних комплексів Eu у формування магнітних властивостей досліджуваних кристалів $PbTe:Eu$ є різним для об'єму і поверхні легованих зливків і протилежним для випадків низької і високої початкової концентрації домішки в розплаві.

Виявлено формування надпровідних включень у поверхневих шарах кристалів $PbTe$, вирощуваних з розплаву. Виявлена надпровідність поверхневих шарів кристалів $PbTe$ пояснена впливом включень на основі Свинцю, які мають властивості так званих надпровідників III роду.

Ключові слова: телурид свинцю, Європій, сегрегація, намагніченість, магнітна сприйнятливість, власні дефекти, надпровідність.

АННОТАЦИЯ

Ильина Е.С. Модификация параметров кристаллов $PbTe$ малыми (до 0.5 ат.%) дозами Eu для элементов электронной техники. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 – физика твёрдого тела (технические науки). – Национальный университет «Львовская политехника» Министерства образования и науки Украины, Львов, 2014.

Диссертация посвящена исследованию закономерностей формирования параметров полупроводниковых кристаллов $PbTe$ малыми дозами редкоземельного элемента Европия.

Установлено, что характер модифицирования магнитных свойств исследуемых кристаллов $PbTe:Eu$ зависит от начальной концентрации легирующей примеси в расплаве. Обнаружено, что как продольные, так и поперечные

распределения легирующей примеси *Eu* в кристаллах *PbTe:Eu*, являются существенно немонотонными. Предложен и модельными расчётами обоснован механизм формирования немонотонных распределений *Eu* в кристаллах *PbTe:Eu*. Подобные распределения являются результатом суперпозиции двух разных механизмов вхождения Европия из жидкой в твёрдую фазу – атомарно, с превышающим единицу и увеличивающимся при уменьшении концентрации примеси в расплаве коэффициентом сегрегации, и в составе мелких комплексов с Кислородом, с коэффициентом сегрегации, меньшим единицы.

Установлено, что относительный вклад одиночных центров и мелких комплексов *Eu* в формирование магнитных свойств исследуемых кристаллов *PbTe:Eu* отличается для объёма и поверхности легированных слитков и обратным для случаев низкой и высокой начальной концентрации примеси в расплаве.

Обнаружено формирование сверхпроводимости поверхностных слоёв кристаллов *PbTe*, выращиваемых из расплавов. Обнаруженная сверхпроводимость поверхностных слоёв кристаллов *PbTe* объясняется влиянием включений на основе Свинца, обладающих свойствами, так называемых, сверхпроводников III рода.

Ключевые слова: теллурид свинца, Европий, сегрегация, намагничённость, магнитная восприимчивость, собственные дефекты, сверхпроводимость.

ABSTRACT

Ilyina O. S. Modifying parameters of *PbTe* crystal by small (up to 0.5 at.%) doses of *Eu* for electronic equipment elements. – Manuscript.

Thesis for the Candidate's of Sciences Degree (Technical Sciences). 01.04.07 – Solid State Physics. – Lviv Polytechnic National University Ministry of education and science of Ukraine, Lviv, 2014.

This thesis deals with studying the regularity of modifying parameters of the semiconductor Lead Telluride crystals by small doses of the rare earth impurity of Europium, on the basis of which were demonstrated the possibilities of the direct modifying the physical properties of the semiconductor crystals by using the doping impurities of the chemical elements with the vividly exhibited magnetic and getter properties.

There were experimentally studied the longitudinal and transversal distributions of the Europium impurity in the crystals of Lead Telluride that were grown by Bridgman method, from the melts doped by small doses of impurity, the magnetic properties of the volume and the surface of the doped crystals, as well as the analysis and the theoretical processing of the results of the experimental investigations were executed.

It has been proved that with the small doses of the doping by the Europium impurity the character of the modification of the magnetic properties of the Lead Telluride crystals grown from the doped melts is drastically dependent on the initial concentration of the impurity in the melt. When the latter is at the level of 10^{20} cm^{-3} , the impurity enters the volume of the doped ingot modifying the magnetic parameters of its initial part of about 2/3 of its length. When the initial concentration of the doping impurity in the melt descends to the level of 10^{19} cm^{-3} , the impurity is being pushed out onto the surface of the doped ingot modifying the magnetic properties of the surface crystal layers only.

It has been ascertained that not only the longitudinal (with the Europium concentration at the level of 10^{20} cm^{-3}), but also the transversal (with the Europium concentration at the level of 10^{19} cm^{-3}) distributions of the doping impurity in the typical doped ingot of *PbTe:Eu* are essentially non-monotonic and look like the curve of the concentration dependence of the doping impurity on the coordinate with the vividly exhibited maximum.

The possible mechanism of forming non-monotonic distributions of the doping Europium impurity as caused by superposition of two different mechanisms of its entry into crystal from the doped melt has been suggested and for the first time substantiated by model calculations. One of them is the entry of single Europium atoms with segregation coefficient more than unity, which strongly depends on the impurity concentration in the melt and increases when this concentration decreases. The other one is the entry of Europium as a constituent of complexes with Oxygen, which are formed at the solid-liquid interface in front of crystallization. When entering the solid phase, these complexes behave as impurity with segregation coefficient less than unity.

It has been ascertained that the relative contribution of the single Europium centers and its small complexes into the formation of the magnetic properties of the doped by small doses of *Eu* impurity *PbTe:Eu* crystals is different for the volume and surface of the doped ingot and contrary to the cases of low and high initial concentration of $N_{\text{int}}(\text{Eu})$ in the melt. For the high concentration of *Eu* (10^{20} cm^{-3}), when the doping impurity enters the volume of crystal the probability of forming the complexes is maximal at the beginning of ingot and decreases towards its end. For the low initial concentration of *Eu* (10^{19} cm^{-3}), when the doping impurity is pushed out on to the surface of crystal, the probability of forming impurity complexes is minimal at the beginning of the doped ingot and increases towards its end.

There has been discovered the forming of the superconducting inclusions in the surface layers of the Lead Telluride crystals grown from the melts. It has been exhibited that in the case when *PbTe:Eu* crystals grown from the melts with the low initial impurity concentration (10^{19} cm^{-3}), ever all dopant is pushed out on to the surface of the crystals in the process of growth, the probability of forming the superconducting inclusions in the surface layers increases towards the end of the doped ingot. There have been proved the correlations in the forming of the superconducting inclusions and small magnetic complexes in the surface layers of such crystals that are exhibited in their correlated distribution along the lateral surface doped ingot. It was revealed that the forming of the inclusions, which pass into a superconducting state while being cooled, sufficiently magnifies field dependencies of magnetization of the surface layers of *PbTe:Eu* crystals in the weak magnetic fields as well as essentially enlarges their total magnetic susceptibility as far as the inversion of its sign. The revealed superconductivity of the surface layers of the *PbTe* crystals can be explained by the influence of the inclusions based on Lead that are formed in the surface layers of the ingots in the process of growth, pass into the superconductive state while cooled and have the properties of the so-called superconductors III type that is of the superconductor II type and normal phase mixture.

Keywords: Lead Telluride, Europium, segregation, magnetization, magnetic susceptibility, native defects, superconductivity.