

УДК 621.315.592

Заячук Д.М., Кемпник В.І.*, Полигач Є.О., 2000

ДУ "Львівська політехніка", кафедра напівпровідникової електроніки
*НВО "Карат", Львів

ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЕГОВАНИХ ГАДОЛІНІЄМ КРИСТАЛІВ ТЕЛУРИДІВ СВИНЦЮ І ОЛОВА МЕТОДОМ ЕПР

© Заячук Д.М., Кемпник В.І., Полигач Є.О., 2000

Методом ЕПР в температурному інтервалі 80-300 К досліджено поведінку домішки гадолінію в кристалах твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe:Gd$ ($0 \leq x \leq 0,3$; $N_{Gd} \leq 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), вирощених методом Бріджмена і легованих Gd в процесі росту. Встановлено, що характер спектрів ЕПР гадолінію в досліджуваних матеріалах залежить від структурної досконалості та складу кристалів, а також від концентрації домішки в них. На основі експериментальних даних розраховано g-фактор домішки Gd і його залежність від складу твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe:Gd$. Встановлено, що g-фактор є величиною ізотропною і не залежить ні від температури, ні від концентрації домішки в кристалах.

The behavior of gadolinium impurity in $Pb_{1-x}Sn_xTe:Gd$ ($0 \leq x \leq 0.3$) solid solution crystals grown by Bridgman method and doped with Gd during growth process is investigated by EPR method. It is ascertained that the character of EPR gadolinium spectra into materials under study depends on both structural perfection and composition of crystals as well as on impurity concentration in them. Gd impurity g-factor and its dependence on composition of $Pb_{1-x}Sn_xTe:Gd$ solid solution is calculated on the base of experimental data. It is ascertained that g-factor is isotropic quantity which depends on neither temperature nor free carrier concentration but increases when the contain of tin telluride in composition of solid solution under study increases too.

Вступ

Останніми роками значну увагу дослідників привертає поведінка домішок рідкісноземельних елементів (РЗЕ) та їх вплив на фізичні властивості різних напівпровідникових матеріалів. Насамперед це стосується кремнію і сполук A^3B^5 [1-3], але багато уваги приділяється також і напівпровідникам групи A^4B^6 (див., наприклад, [4-6]), представниками яких є досліджувані в цій роботі матеріали.

Вивчення впливу РЗЕ на властивості напівпровідникових матеріалів стимулюється різними факторами. Передусім – це практичні потреби. РЗЕ дають можливість створювати випромінювачі ІЧ діапазону, в яких ці елементи є центрами випромінювальної рекомбінації. При цьому, як виявляється, енергія характеристичного випромінювання центрів не залежить ні від того, в якій напівпровідниковій матриці вони знаходяться, ні від температури [7]. Наприклад, такий центр, як Er^{3+} , дає в спектрі люмінесценції вузьку температурно-незалежну лінію при $\lambda = 1,54 \text{ мкм}$, що відповідає мінімуму дисперсії і втрат в системах волоконно-оптичного зв'язку [1]. З технологічного погляду практично важливою особли-

вістю домішок РЗЕ є їх здатність "очищати" матеріали при вирощуванні об'ємних кристалів і епітаксійних шарів методом рідинно-фазної епітаксії [8-10]. Останнє створює значні перспективи поліпшення структурної досконалості напівпровідникових кристалів і плівок під впливом домішок РЗЕ. З іншого боку, дослідження поведінки домішок РЗЕ у напівпровідниках становить не тільки практичний, але й значний самостійний науковий інтерес.

Незважаючи на те, що за роки систематичних досліджень напівпровідників, легованих РЗЕ, значно розширився діапазон експериментальних методик, що застосовують для таких досліджень (наприклад, зворотне резерфордівське розсіювання, фотоелектронна спектроскопія та ін.), одним із основних продовжує залишатися метод ЕПР. Найефективніше він може бути застосований для дослідження основного стану парамагнітного домішкового центру, а саме зарядового стану центру і його локальної симетрії. У цій роботі ми подаємо результати експериментальних досліджень, виконаних методом ЕПР на кристалах телуридів свинцю і олова, легованих домішкою гадолінію. Досліджувані кристали вирощували методом Бріджмена і легували Gd у процесі росту. Діапазон досліджених складів кристалів $Pb_{1-x}Sn_xTe:Gd$ - $0 \leq x \leq 0,3$, концентрацій Gd - $N_{Gd} \leq 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Дослідження спектрів ЕПР проводилося на спектрометрі чутливістю 10^{12} спінів на частоті порядку 9,4 ГГц в температурному інтервалі 80 - 300 К. Типові розміри досліджуваних зразків - $3 \times 3 \times 1,5 \text{ мм}^3$.

Експериментальні результати

Характер експериментальних спектрів ЕПР іонів Gd в досліджуваних матеріалах ілюструють дані, наведені на рис.1. Спектри ЕПР, що спостерігалися, можна розділити на три групи, в межах кожної з яких їх характер різний залежно від структурної досконалості, складу досліджуваних кристалів і концентрації домішки Gd в них.

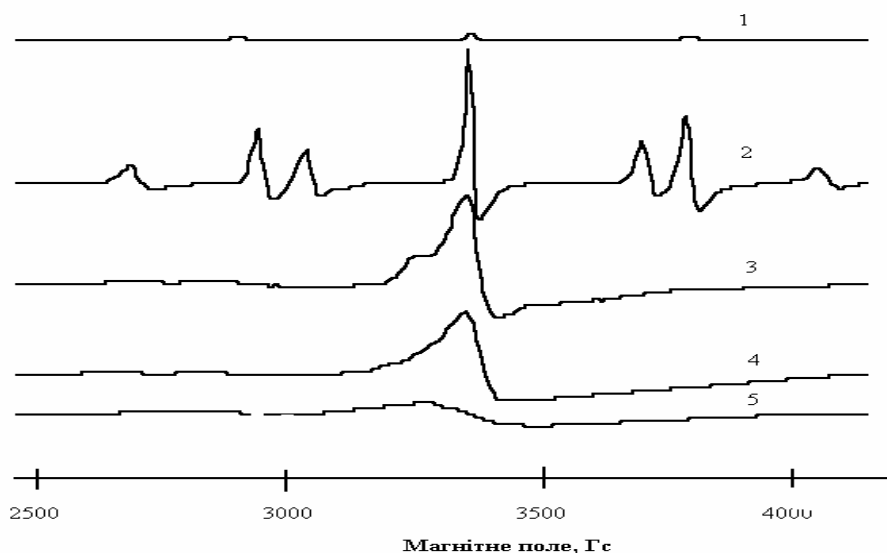


Рис.1. Спектри ЕПР кристалів $Pb_{1-x}Sn_xTe:Gd$ при кімнатній температурі:

x: 1-3 - 0; 4 - 0,05; 5 - 0,16;

N_{Gd} : 1 - $<10^{18} \text{ см}^{-3}$; 2 - $2,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 3 - $1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 4 - $1,1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 5 - $1,47 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$

У зразках $PbTe:Gd$, які за даними рентгеноструктурного аналізу були монокристалічними, а за даними електронно-зондового мікроаналізу та магнітної сприйнятливості містили домішку Gd в кількості менше ніж $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, спостерігається чітко виражена тонка

структура спектра ЕПР у вигляді 7 ліній різної ширини та інтенсивності, характерна для одиночних невзаємодіючих іонів Gd^{3+} ($S=7/2$) в кристалічному полі кубічної симетрії (криві 1,2, рис.1). При цьому в зразках з концентрацією домішки менше 10^{18} см^{-3} при кімнатній температурі і помірних підсиленнях добре фіксуються тільки три найбільш інтенсивні лінії: - центральна, яка відповідає переходам між спіновими станами ($\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$), та дві бокові, які відповідають переходам між спіновими станами ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) (крива 1, рис.1).

Для зразків, які мають немонаокристалічну структуру (є блочними або полікристалічними) і велику (більше ніж 10^{20} см^{-3}) концентрацію домішки гадолінію, спектри ЕПР спотворюються (крива 3, рис.1) і вироджуються в одну широку лінію (криві 4,5, рис.1). На досліджених нами зразках ширина такої лінії спектра ЕПР зростала зі збільшенням процентного вмісту телуриду олова у складі досліджуваного твердого розчину (криві 3-5, рис.1).

Крім згаданих вище факторів, ширина спектральних ліній ЕПР іонів Gd та їх інтенсивність залежить також від температури – при зниженні температури лінії стають вузкими, а їх амплітуди – більшими. На прикладі центральної лінії спектра ЕПР зразка 2 (рис.1) ця залежність показана на рис.2.

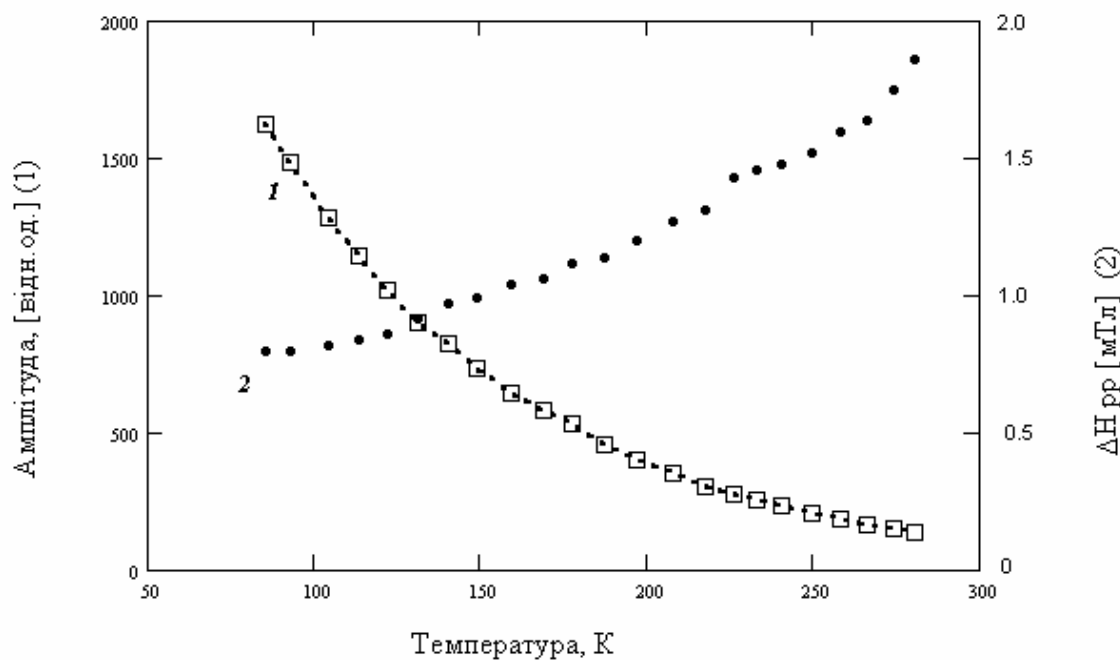


Рис.2. Температурна залежність амплітуди і ширини центральної лінії спектра ЕПР зразка $PbTe:Gd$, представленого кривою 2 на рис.1

Взаємне розташування ліній тонкої структури спектрів ЕПР іонів Gd^{3+} в досліджуваних зразках залежить від взаємної орієнтації між вектором напруженості постійного магнітного поля і кристалографічними осями кристала. Типова кутова залежність спектра ЕПР при кімнатній температурі на прикладі одного із досліджених структурно досконалих зразків $PbTe:Gd$ показана на рис.3. Як видно з рис.3, положення центральної лінії спектра практично не залежить від орієнтації вектора магнітного поля, в той час як бокові лінії спектра істотно зміщуються по шкалі напруженості магнітного поля залежно від його напрямку в кристалі. Крім того, видно, що симетрія одиночних ЕПР центрів іонів гадолі-

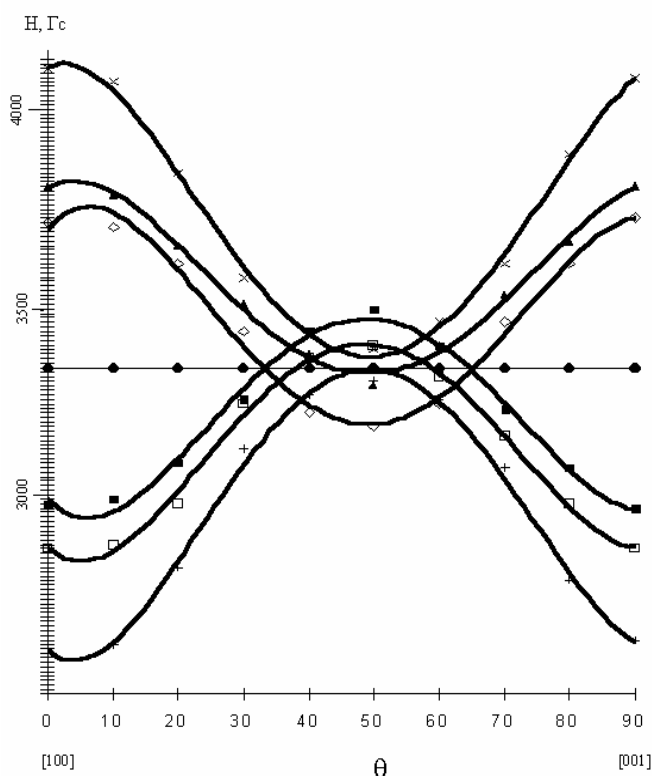


Рис.3. Кутова залежність положення ліній тонкої структури спектра ЕПР структурно досконалого зразка PbTe:Gd. θ - кут між напрямком вектора постійного магнітного поля і кристалографічним напрямком [100]

нію в досліджуваних матеріалах є насправді не строго кубічною, а певною мірою спотвореною.

Обговорення експериментальних результатів

Одержані експериментальні результати дозволяють визначити деякі параметри спектрів ЕПР іонів гадолінію в досліджуваних матеріалах, а також зробити певні висновки щодо механізмів їх формування. Зокрема, вони можуть бути використані для розрахунку g -фактора, величина якого визначає положення центральної лінії спектра ЕПР. Розрахунок проводили за формулою

$$g = \left(\frac{2mc}{e} \right) \frac{\omega_{EPR}}{H} \quad (1)$$

де ω_{EPR} – частота ЕПР, H – напруженість магнітного поля, при якому перша похідна від коефіцієнта поглинання по полю $d\alpha/dH = 0$.

Найдетальніша інформація одержана нами щодо центрів ЕПР гадолінію в кристалах PbTe:Gd, для яких було досліджено 7 зразків. Розрахунки показали, що в дослідженому концентраційному інтервалі домішки $N_{Gd} \leq 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ g -фактор гадолінію в цих кристалах не залежить ні від концентрації самої домішки, ні від температури, ні від кристалографічного напрямку. Усереднена за результатами всіх експериментальних вимірювань його величина становить $1,978 \pm 0,004$. Ця величина непогано узгоджується з відповідним значенням $g = 1,99$ іонів Gd^{3+} , одержаним в роботі [11] на основі досліджень

спектрів ЕПР гадолінію кристалів PbTe:Gd, виконаних при температурі 4,2 К, а також зі значенням $g = 1,985$ іонів Gd^{3+} в кристалах $InP:Gd^{3+}$ [1].

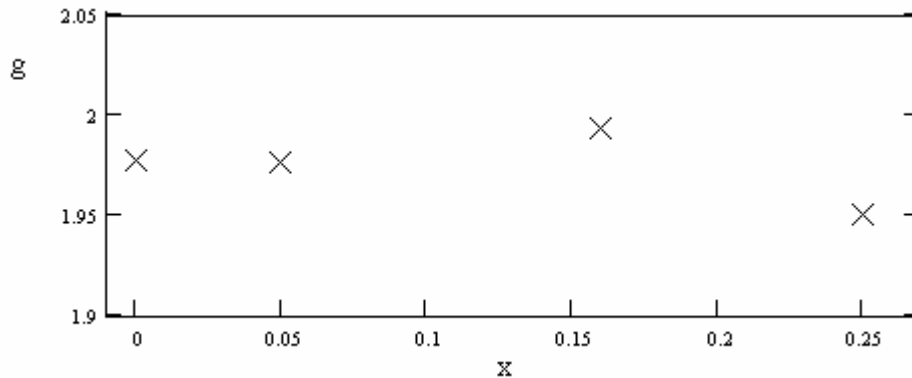


Рис.4. g-фактор іонів гадолінію як функція складу x твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe:Gd$

Поведінку g-фактора домішки гадолінію при зміні складу матриці її кристалічного оточення в досліджуваних матеріалах ілюструють дані, наведені на рис. 4. Як видно з рисунку, при невеликих значеннях процентного вмісту олова у складі твердого розчину ($x \leq 0,16$) g-фактор можна вважати величиною постійною - $g_{сер} = 1,986 \pm 0,009$. При збільшенні x до 0,25 g-фактор зменшується до величини $g = 1,951$. Але наявних експериментальних даних поки що недостатньо, щоб однозначно стверджувати, що збільшення складу твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe:Gd$ при $x > 0,16$ приводить до зменшення g-фактора гадолінію, оскільки для таких великих значень x нам не вдалося отримати чіткої тонкої структури спектрів ЕПР. Останні для таких x являли собою дуже розширені одиночні лінії, що значно збільшує експериментальну похибку визначення g-фактора.

Одержана величина зсуву експериментального значення g-фактора іонів гадолінію в досліджуваних матеріалах відносно його теоретично можливої величини для Gd^{3+} , а також мала ширина ліній ЕПР одиночних його центрів свідчать про малий ступінь гібридизації основного стану f-електронів гадолінію зі станами кристалічної ґратки $Pb_{1-x}Sn_xTe$, в яку він входить як домішка.

Як уже зазначалося вище, ширина ліній ЕПР центрів гадолінію в досліджуваних матеріалах істотно зменшується при зниженні температури. Звідси випливає, що в її формуванні значну роль відіграє спін-ґраткова взаємодія, яка, як відомо з [12], приводить до термічного розширення ліній ЕПР за законом $1/T$. Однак порівняння експериментальної температурної залежності ширини центральної лінії ЕПР іонів гадолінію в структурно досконалих зразках PbTe:Gd з цим законом показує (рис.5), що експериментальна залежність є набагато слабшою за $1/T$. А це означає, що у формуванні спектрів ЕПР іонів гадолінію в досліджуваних матеріалах беруть участь й інші взаємодії, час релаксації для яких значно слабше залежить від температури, ніж для зазначеної. Це може бути спін-спінова взаємодія, релаксація за рахунок якої є істотною при високих частотах $\omega \gg 10^7$ Гц [12], що відповідає умовам постановки експерименту.

І на завершення розглянемо особливості кутових залежностей спектрів ЕПР іонів Gd^{3+} у структурно досконалих зразках PbTe:Gd, які визначаються симетрією локального оточення ЕПР центрів в кристалі. Як випливає з даних рис.3 разом з даними рис.1, ця симетрія має переважно кубічний характер, хоча експеримент фіксує деяке його спотворення. Таке спотворення може бути пояснено на основі моделі виникнення зарядового стану Gd^{3+} в

досліджуваних матеріалах, запропонованої нами в роботі [6]. Як показано в [6], Gd^{3+} , швидше за все, є не самостійним ізольованим домішковим центром, а складовою частиною комплексу "домішка заміщення – вакансія телуру", в якому ці дві його складові здебільшого не є найближчими сусідами в кристалічній ґратці. Останнє і забезпечує кубічну симет-

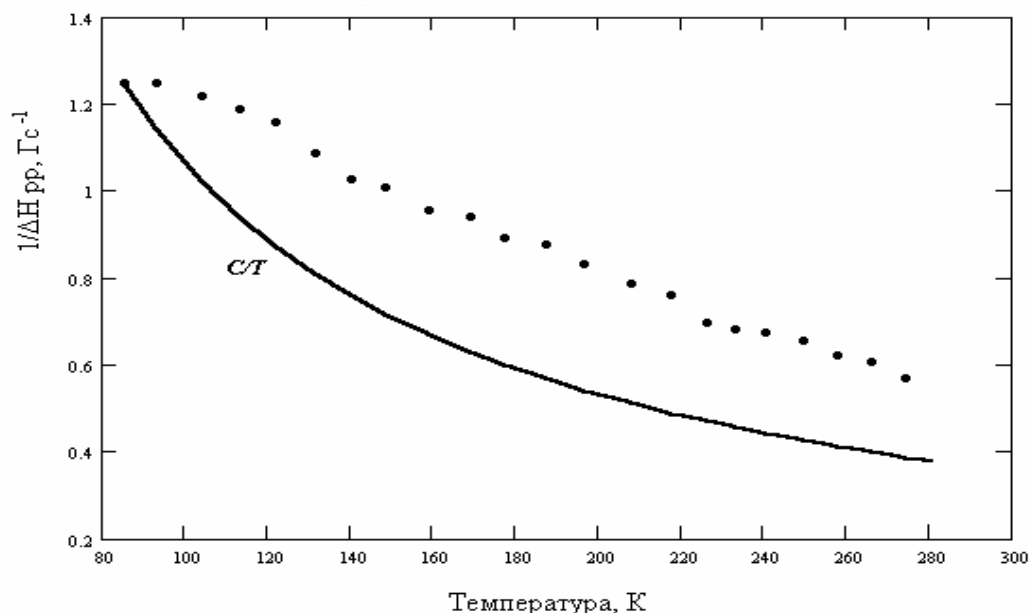


Рис.5. Порівняння оберненої ширини центральної лінії тонкої структури спектра ЕПР зразка 2 (рис.1) з кривою C/T

рію локального оточення іонів Gd^{3+} як складової комплексу, а її спотворення може викликатися або тими вакансіями телуру, які, згідно із статистичним розподілом, все-таки потрапляють в найближче оточення іонів Gd^{3+} , або впливом на останні більш далеких сусідів. Для остаточної відповіді на питання про причини спотворення кубічної симетрії локального оточення іонів Gd^{3+} в досліджуваних матеріалах потрібні детальніші дослідження, виконані на кристалах високої структурної досконалості.

Висновки

Проведені експериментальні дослідження спектрів ЕПР кристалів твердих розчинів телуридів свинцю і олова, легованих домішкою гадолінію, показали, що характер цих спектрів може бути різний залежно від структурної досконалості та складу кристалів, а також концентрації самої домішки. В найбільш структурно досконалих кристалах з невисокою концентрацією домішок спостерігається чітка тонка структура спектра, яка відповідає зарядовому стану іонів Gd^{3+} в кристалічному полі кубічної симетрії. З досліджень кутових залежностей спектрів ЕПР випливає, що ця кубічна симетрія дещо спотворена. Погіршення структури кристалів, а також зростання процентного вмісту телуриду олова у складі досліджуваних твердих розчинів супроводжується зникненням тонкої структури спектрів ЕПР домішки гадолінію і їх виродженням в одиночні широкі лінії.

На основі експериментальних результатів розраховано g -фактор іонів гадолінію в кристалах $Pb_{1-x}Sn_xTe:Gd$ та його залежність від складу твердого розчину, а також зроблено висновок про малий ступінь гібридизації основного стану f -електронів гадолінію зі станами кристалічної ґратки $Pb_{1-x}Sn_xTe$, в яку він входить як домішка.

Подяка

Автори вважають своїм приємним обов'язком висловити щирю подяку професору С. Вапляку і магістру В. Беднарському (Інститут молекулярної фізики АН Польщі, Познань) за допомогу в експериментальних дослідженнях ЕПР та корисні дискусії.

- [1] Мастеров В.Ф. ФТП 27 (1993) 1435-1453.
- [2] Уфимцев В.Б., Арбенина В.В. Неорганические Материалы 32 (1996) 1171-1177.
- [3] Binetti S., Pirrini S., Cavalini A., Fraboni V. ФТП 33 (1999) 642-643.
- [4] Story T., Gorska M., Lusakowski A., Arciszewska M., Dobrowolski W., Grodzicka E., Golacki Z., Galazka R.R. Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 2041-2044.
- [5] Алексеева Г.Т., Ведерников М.В., Гуриева Е.А., Константинов П.П., Прокофьева Л.В., Равич Ю.И. ФТП 32 (1998) 806-810.
- [6] Zayachuk D.M., Kempnyk V.I., Bednarski W., Waplak S. J. Magn. Magn. Mater. 191 (1999) 207-210.
- [7] Favennec P.N., L'Haridon H., Salvi H., Moutonnet D., Le Guillon Y. Electron. Lett. 25 (1989) 718-721.
- [8] Касаткін В.А., Любченко А.В., Макаренко Г.В., Аннаєв А., Целищева Н.С. УФЖ 32 (1987) 1721-1725.
- [9] Rachynska J., Fronc K., Langer J.M., Lischka K., Pesek A. Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 700-707.
- [10] Zayachuk D.M., Matulenis E.L., Mikityuk V.I. J. Cryst. Growth 121 (1992) 235-238.
- [11] Bartowski M., Northcott D.J., Park J.M., Reddoch A.H. Solid State Commun. 56 (1985) 659-662.
- [12] Вонсовский С.В. Магнетизм (Наука, Москва, 1971).

УДК 621. 315.

Цмоць В.М., Штим В.С., Янішевський В.С., Павловський Ю.В.

Спільна науково–дослідна лабораторія матеріалів твердотільної мікроелектроніки НАН та Міністерства освіти і науки України при Дрогобицькому державному педагогічному університеті імені Івана Франка

ОСОБЛИВОСТІ МАГНІТНОЇ СПРИЙНЯТЛИВОСТІ НАМАГНІЧЕНОСТІ ПЛАСТИЧНО ДЕФОРМОВАНИХ МОНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ І ГЕРМАНІЮ

© Цмоць В.М., Штим В.С., Янішевський В.С., Павловський Ю.В., 2000

Обговорюється природа і тип магнітного впорядкування в пластично деформованих монокристалах Si та Ge. Запропоновано інтерпретацію цього явища в рамках моделі про феромагнітне упорядкування обміннозв'язаних спінів на дислокаційних структурах. Виділено феромагнітну складову намагніченості, проаналізовані її польові та температурні залежності. Одержано задовільну збіжність експериментально одержаних значень температури Кюрі T_C фазового переходу