

УДК 621.315.592

Д.М. Заячук¹, Є.О. Полигач¹, Є.І. Слинько², О.Г. Хандожко³¹Національний університет “Львівська Політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки²Чернівецьке відділення ІПМ НАН України³Чернівецький Національний Університет, кафедра радіотехніки**ЕПР КРИСТАЛІВ PbTe:GD**D.M. Zayachuk¹, Ye.O. Polyhach¹, E.I. Slynko², O.G. Khandozhko³¹Lviv Polytechnic National University, Semiconductor electronics dept.²Institute of Material Science NASU, Chernivtsy division³Chernivtsy national university, Radio engineering dept.**EPR OF PbTe:GD CRYSTALS**

© Заячук Д.М., Полигач Є.О., Слинько Є.І., Хандожко О.Г., 2001

Досліджено спектри ЕПР монокристалів PbTe:Gd, вирощених методами Бріджмена та парової фази і легованих гадолінієм у процесі росту. Встановлено, що форма та інтенсивність ліній сигналу ЕПР іонів домішки гадолінію залежить від його концентрації, методу вирощування та типу провідності легованих кристалів, а також від способу введення легуючої домішки. Зроблено висновок, що отримані результати свідчать на користь гіпотези про утворення в процесі легування телуриду свинцю гадолінієм структурно-домішкових комплексів “домішка заміщення – вакансія телуру”. Уточнено величину g-фактора домішки гадолінію в досліджуваних кристалах при кімнатній температурі та температурі рідкого азоту.

PbTe:Gd crystals grown by Bridgman and vapour phase methods and doped with Gd while growth process has been investigated. It was ascertained that both shape and intensity of EPR spectrum lines depend on Gd concentration, doping method, type of crystal conductivity and growth method. Conclusion was drawn that EPR spectrum behaviors obtained for crystals under investigation give the seal to our theory about forming of “Gd³⁺-V_{Te}” complexes in PbTe doped with Gd impurity. g-factor value has been specified for both room and liquid nitrogen temperatures.

Вступ. Останніми роками значну увагу дослідників привертає поведінка домішок РЗЕ у різних напівпровідникових матеріалах, зокрема таких, як кремній, сполуки А³В⁵ та А⁴В⁶ [1–4]. Це зумовлено багатьма чинниками. Зокрема, домішки РЗЕ проявляють яскраво виражені гетеруючі властивості [1], що може бути використано для очищення напівпровідникових матеріалів від сторонніх домішок. Із-за специфіки діаграм стану навіть незначні домішки РЗЕ істотно змінюють умови кристалізації напівпровідника, що може знайти застосування для запобігання виникненню у кристалічних матрицях власних неточкових дефектів [2]. Завдяки наявності у РЗЕ незаповнених внутрішніх 4f-оболонки і відповідних їм глибоких рівнів в енергетичних спектрах легованих напівпровідників такі домішки можуть використовуватися для створення нового класу матеріалів з магнітними і випромінювальними властивостями, перспективними для систем спінової електроніки та волоконно-оптичного зв'язку [3].

Ця робота продовжує розпочатий нами цикл досліджень поведінки домішок рідкісноземельних елементів (на прикладі гадолінію) у напівпровідникових матеріалах групи A^4B^6 [2, 5, 6]. Як неізовалентна домішка, гадоліній у цих напівпровідниках може виявляти змінну валентність, існуючи в різних зарядових станах – Gd^{3+} та Gd^{2+} [6–8]. Перший із них ЕПР є активний і може бути легко зафіксований у спектрах ЕПР, другий ЕПР є пасивний і в спектрах ЕПР не виявляється [6]. Наразі не існує одностайної думки щодо природи зарядового стану Gd^{3+} іонів домішки гадолінію у досліджуваних матеріалах [6–8]. В одній із попередніх робіт [6] нами була запропонована комплексна модель існування іонів Gd^{3+} у $PbTe$, згідно з якою такий іон є складовою комплексу “домішка заміщення гадолінію – вакансія телуру”. Показані у цій роботі експериментальні дослідження структурно досконалих монокристалів $PbTe:Gd$ проаналізовані саме у сенсі пошуку нових доказів на підтвердження запропонованої комплексної моделі.

Експериментальні результати. Кристали для досліджень вирощували методами Бріджмена та парової фази і легували гадолінієм у процесі росту. Останній вводили двоюко: як надстехіометричну домішку у шихту стехіометричного $PbTe$ та як домішку заміщення у $Pb_{1-x}Gd_xTe$. Верхня межа концентрації Gd , яка досліджувалась, становила $4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Експерименти проводились при кімнатній температурі (T_{room}) та температурі рідкого азоту (T_{nit}).

На рис. 1 показані результати експериментальних досліджень спектрів ЕПР іонів Gd при різних значеннях його концентрації у кристалах $Pb_{1-x}Gd_xTe$. Зразки, на яких проводились дослідження, виготовляли з монокристалічного зливка $Pb_{1-x}Gd_xTe$, вирощеного методом Бріджмена із шихти номінального складу $x = 0,005$ (розподіл концентрації гадолінію вздовж зливка показано на рис. 2). Товщина досліджуваних зразків не перевищувала 0,5 мм, що давало змогу нехтувати можливим градієнтом концентрації гадолінію в них.

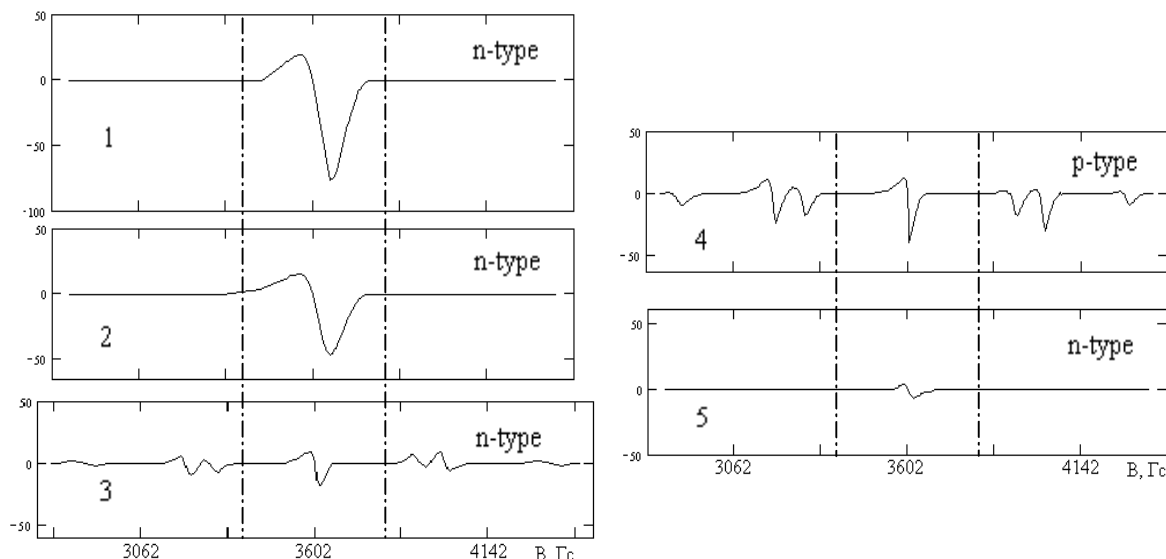


Рис. 1. Спектри ЕПР кристалів $Pb_{1-x}Gd_xTe$ при кімнатній температурі:
 1 – $N_{Gd} = 1,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; ; 2 – $N_{Gd} = 2,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$;
 3 – $N_{Gd} = 3,4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$;
 4 – $N_{Gd} = 7,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 5 – “Сатебах” не фіксує Gd

У спектрах ЕПР зразків, концентрація домішки Gd у яких за даними електроннозондового мікроаналізу нижча від $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, спостерігаються вузькі лінії, кількість яких,

що фіксується експериментально, залежить від концентрації домішки. Якщо $10^{18} \leq N_{\text{Gd}} \leq 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, то при кімнатній температурі спостерігається чітко виражений спектр тонкої структури із семи спектральних ліній, характерний для поодинокого невзаємодіючого іона Gd^{3+} ($S = 7/2$) в оточенні кубічної симетрії (рис. 1. криві 3 і 4). При зниженні концентрації Gd у досліджуваних зразках із спектра ЕПР поступово зникають бокові лінії. Слабкоінтенсивна центральна лінія фіксується навіть при дуже низьких концентраціях гадолінію, які вже не можуть бути виявлені електронно-зондовим аналізатором “Сатебах” (рис.1, крива 5). У зразках із концентраціями Gd вище 10^{20} см^{-3} спектр ЕПР являє собою одну лінію значної ширини та інтенсивності (рис. 1, криві 1, 2).

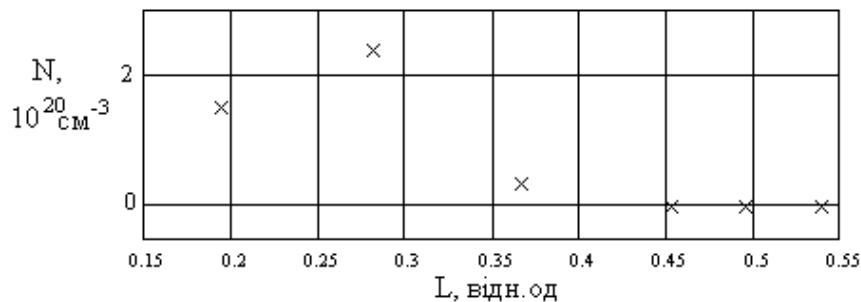


Рис. 2. Розподіл гадолінію вздовж зливка $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$, вирощеного з шихти складу $x = 0,005$ (за даними електронно-зондового аналізу на аналізаторі Сатебах)

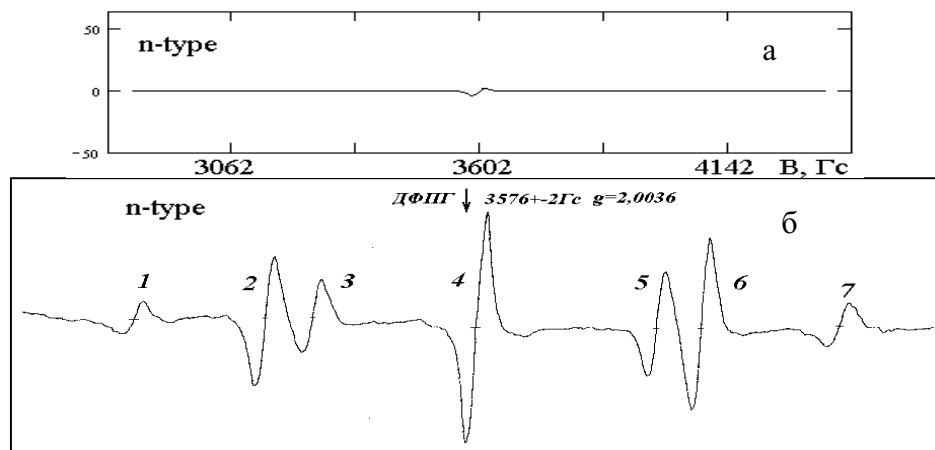


Рис. 3. Спектри ЕПР зразків $\text{PbTe}:\text{Gd}$ вирощених парофазним методом (а) та методом Бріджмена (б): а– $N_{\text{Gd}} = 2,16 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$; б – $N_{\text{Gd}} = 2,2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$

Значення магнітного поля (Гс) за даними ЯМР для міток (рис. 3)

T, K / мітка	1	2	3	4	5	6	7
293К	2930	3181	3277	3602	3944	4026	4293
77К	2844	3128	3243	3599	3988	4081	4379

На рис. 3 показані результати порівняльного аналізу знятих при кімнатній температурі спектрів ЕПР монокристалічних зразків, вирощених парофазним методом (крива а) та методом Бріджмена (крива б) із приблизно однаковою ($2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) концентрацією гадолінію в них. Як видно із цих даних, характер спектрів ЕПР для порівнюваних кристалів дуже відрізняється: у “парофазному” зразку (а) спостерігається тільки одна слабо-

інтенсивна центральна лінія тонкої структури, тоді як у “бліджменівському” (б) присутні усі 7 характерні лінії спектра.

В процесі досліджень було виявлено також, що при інших рівних умовах вигляд спектрів ЕПР кристалів телуриду свинцю з гадолінієм залежить також і від способу введення домішки. Так, в [6] при дослідженні монокристалічних зразків $\text{PbTe}:\text{Gd}$ діркової провідності, у які Gd вводився як надстехіометрична домішка, було встановлено, що спектри ЕПР у таких зразках не спостерігаються. З іншого боку, результати проведених у цій роботі досліджень монокристалів $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$ діркової провідності, у які Gd вводився як домішка заміщення, взята із дотриманням стехіометрії кристала, засвідчили, що при такому способі введення гадолінію його спектри ЕПР фіксуються (рис. 1, крива 4).

Обговорення експериментальних результатів. З одержаних експериментальних результатів випливає, що, по-перше, характер спектрів ЕПР домішки Gd у кристалах телуриду свинцю істотно залежить від його концентрації, а, по-друге, концентрація Gd не є єдиним чинником, який визначає характер його спектрів ЕПР.

Спектр являє собою серію нерозширених ліній при концентраціях $\text{Gd} \leq 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Коли N_{Gd} перевищує величину приблизно в $1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, сім ліній тонкої структури вироджуються в одну широку інтенсивну лінію. Це однозначно говорить про те, що таке розширення ліній спектра ЕПР зумовлене взаємодією між іонами Gd. Якщо прийняти концентрацію $1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ за критичну N_{cr} для такого розширення, то звідси випливає, що взаємодія між іонами Gd стає істотною для розмиття спектрів ЕПР одиничних іонів, коли віддаль між ними $d_{\text{сер}} \approx 1/N_{\text{cr}}^{-1/3}$ стає приблизно 21 \AA . Ця величина більш ніж утричі переважає сталу ґратки PbTe (a_{PbTe} становить $6,461 \text{ \AA}$ [9]). Це означає, що якщо гадоліній розподіляється у кристалі статистично однорідно, то взаємодія, яка приводить до розширення ліній його спектра ЕПР, не є прямою. Якщо ж причиною розширення є пряма взаємодія, то це можливо тільки за умови утворення гадолінієвих пар або більш складних комплексів за участю гадолінію. Для остаточної відповіді на питання про природу розширення ліній спектра ЕПР гадолінію при високих ($> 10^{20} \text{ см}^{-3}$) його концентраціях у кристалах телуриду свинцю вимагає додаткових, детальніших досліджень.

Інтенсивність ліній тонкої структури спектра ЕПР іонів Gd^{3+} при їх однаковій концентрації виявляється нижчою у кристалах, вирощених парофазним методом по відношенню до аналогів, вирощених методом Бліджмена. Такий результат добре узгоджується із запропонованою нами в [6] моделлю, згідно з якою стан Gd^{3+} в досліджуваних матеріалах – це стан складової комплексу “домішка заміщення Gd – вакансія телуру”. Загальновідомим є той факт, що кристали, вирощені парофазним методом, мають найвищу структурну досконалість. Це означає, що у таких кристалах концентрація вакансій телуру буде значно (можливо на порядки) нижчою від аналогічного параметра в кристалах, вирощених із розплаву, а, відповідно, значно нижчою повинна бути і концентрація комплексів “ $\text{Gd}^{3+} - \text{V}_{\text{Te}}$ ” при фіксованій концентрації Gd.

Наявність спектрів ЕПР іонів Gd^{3+} у кристалах досконалих матеріалів діркової провідності, які вирощені із стехіометричних розплавів $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$, та їх відсутність у кристалах, вирощених із розплавів $\text{PbTe}:\text{Gd}$, в які та сама незначна кількість Gd вводиться як надстехіометрична домішка (при значній, більшій ніж $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ його концентрації тип провідності кристалів $\text{PbTe}:\text{Gd}$ інвертує з діркового на електронний), теж може бути

пояснена на основі згаданої комплексної моделі. Оскільки тип і концентрація вільних носіїв заряду в досліджуваних матеріалах визначається різницею концентрацій власних точкових дефектів (вакансій металу і халькогену [9]), то при одній і тій самій концентрації дірок концентрація перших і других у зразках, одержаних за різних технологічних умов, може виявитись істотно різною. Результати з інтенсивностей ліній спектрів ЕПР Gd^{3+} в зразках р-типу, одержаних за різних способів введення домішки гадолінію, можна пояснити тим, що Gd як надстехіометрична домішка значно сильніше знижує сумарну концентрацію точкових дефектів у досліджуваних матеріалах, ніж Gd, введений як складовий елемент твердого розчину. Цей результат добре узгоджується з останніми даними месбауерівських досліджень кристалів $Pb_{1-x}Sn_xTe:Gd$ [10].

Отримані експериментальні результати були використані також для уточнення величини g-фактора іонів Gd в досліджуваних матеріалах. Для такого уточнення було застосовано стандартний метод порівняння з еталоном [11]. Як еталон був використаний стандарт концентрації парамагнітних центрів ДФПГ. Порівняння спектрів ДФПГ та одного з досліджених зразків $PbTe:Gd$ показані на рис. 3. Мітки зовнішнього магнітного поля ставилися по ядерному магнітному резонансу. У таблиці наведені числові значення магнітного поля для кожної із резонансних ліній, одержані за допомогою таких міток. Поле спрямовувалося нормально до площини сколу (напрямок [100]). Вимірювання проводилися при кімнатній температурі та температурі рідкого азоту.

За цією методикою розрахунок проводився за формулою [11]

$$g_x - g_s = \frac{-\Delta H}{H_s} \times g_s,$$

де g_s – g-фактор еталона, що дорівнює для ДФПГ 2,0036; H_s – значення магнітного поля центральної лінії для еталона, Гс; $\Delta H = H_x - H_s$ – різниця значень магнітного поля центральних ліній досліджуваного та еталонного зразків, відповідно, Гс.

Одержані величини g-фактора $g_{room} = 1,989$ та $g_{nitr} = 1,991$ для кімнатної температури та температури рідкого азоту, відповідно, добре узгоджуються із уже відомими даними [7].

Висновки. Результати експериментальних досліджень спектрів ЕПР монокристалів телуриду свинцю, легованого гадолінієм в процесі росту, показали, що вигляд спектрів залежить від концентрації гадолінію, способу його введення, методу вирощування кристалів, а також типу їх провідності.

Наведені результати експериментальних досліджень підтверджують модель, згідно з якою стан Gd^{3+} у легованих кристалах телуриду свинцю є станом складової частини комплексу “домішка заміщення гадолінію – вакансія телуру”. Вони також свідчать про те, що структурна досконалість кристалів, вирощених методом Бріджмена, є вищою у тому випадку, коли Gd вводиться у розплав як надстехіометрична домішка, ніж при введенні його як домішки заміщення.

Автори висловлюють щирю подяку Кемпнику В.І. за проведення електронно-зондових досліджень монокристалів.

1. Уфимцев В.Б., Арбенина В.В. // *Неорганические материалы*, 1996. – 32. – с. 1171–1177.
2. Zayachuk D.M., Matulenis E.L., Mikityuk V.I. // *J.Cryst.Growth*, 1992. – 121. – P. 235–239.
3. Мастеров В.Ф. // *ФТП*, 1993 – 27. – С. – 1435–1453.
4. Cavallini A., Fraboni B., Binetti S., Pizzini S., Lazzarini L., Salviati G. // *Phys. stat. sol. (a)*, 1999. – 171. – P. 347–351.

5. Заячук Д.М., Кемпник В.І. Полигач Є.О. // Вісник НУ “Львівська політехніка”, 2000. – №401. – С. 86–92. 6. Zayachuk D.M., Kempnyk V.I., Bednarsky W., Waplak S. // *J. Magnet. Magnet. Materials*, 1999. – 191. – P. 207–210. 7. Bartkowski M., Northcott D.J., Park J.M., Reddoch A.H. // *Sol. St. Commun*, 1985. – 56. – P. 659–662. 8. Story T., Gorska M., Lusakowski A., Arciszewska M., Dobrowolski W., Grodzicka E., Golacki Z., Galazka R.R., // *Phys. Rev. Lett*, 1996. – 77. – P. 3447–3451. 9. Nimtz G. and Schlicht B., *Narrow-gap semiconductors* (Berlin: Springer), 1985. 10. Zayachuk D.M., Polyhach Ye.O., Mikityuk V.I., Baltrunas D., // *Phys. stat. sol. (b)*, 2001. – 225. – P. 311–316. 11. Верту Дж., Болтон Дж. *Теория и практические применения метода ЭПР.* – М., 1975.

УДК 535.36

З.М. Микитюк, О.Є. Сушинський, В.В. Черпак, В. Г. Іваницький, Б. Даланбаяр
Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра електронних приладів

СЕЛЕКТИВНЕ РОЗСІЮВАННЯ НА КОНФОКАЛЬНИХ ДОМЕНАХ ІНДУКОВАНИХ ХОЛЕСТЕРИКІВ

Z.M. Mykytyuk, O.E. Sushynskyu, V.V. Cherpak, V.G. Ivanytskyu, B. Dalanbayar
Lviv Polytechnic National University, Electronic device dept.

SELECTIVE SCATTERING ON CONFOCAL DOMAINS OF INDUCED CHOLESTERICIS

© Микитюк З.М., Сушинський О.Є., Черпак В.В., Іваницький В. Г., Даланбаяр Б., 2001

Проведено теоретичні та експериментальні дослідження процесу розсіювання лазерного випромінювання для зразків індукованих холестериків. Одержані індикатрисы розсіювання індукованих холестериків із фіксованим значенням кроку спіралі для різних довжин хвиль випромінювання (0.63, 1.15 і 3.39 мкм), які свідчать про зміну характеру розсіювання та збільшення вкладу селективної компоненти в загальне розсіювання.

The theoretical and experimental investigations of laser light radiation scattering for induced cholesterics samples are carried out. The light scattering indicatrix of induced cholesterics that have fixed pitch value for different wave length of radiation light (0.63, 1.15 і 3.39 μm) are obtained. These indicatrix shown scattering character changes and increasing selective component contribution in total scattering.

Вступ. Сучасний стан розвитку приладів оптоелектроніки нерозривно пов'язаний з розвитком рідкокристалічних приладів. Це пояснюється різноманітними електрооптичними ефектами в рідких кристалах (РК). Рідкі кристали використовують для створення таких приладів, як модулятори, дефлектори, оптичні перемикачі тощо. У видимому діапазоні випромінювання найчастіше використовуються “твіст” і “супертвіст” ефекти [1]. Прилади на ефекті холестерико-нематичного переходу (ХНП) мають багато істотних переваг, однак незначний контраст є однією з проблем у подальшому використанні цих приладів. Величина контрасту безпосередньо пов'язана з процесом розсіювання світла індукованим холестериком, тому метою цієї роботи було дослідження процесу розсіювання світла в зразку