

Зависимости  $\Phi$  от  $\{(\omega_{st}^2)\}^{1/2}$  для немонохроматического поля (1—3) и  $\Phi$  от  $\omega_{st} = \{(\omega_{st}^2)\}^{1/2}$  для монохроматического поля (4—6).

$N, \text{ см}^{-3}$ : 1— $10^{16}$ , 2— $10^{16}$ , 3—0, 4— $10^{16}$ , 5— $10^{16}$ , 6—0.  $V_0, \text{ эВ}$ : 1—0, 2—0.12, 4—0.1, 5—0.12. Другие параметры:  $d=123 \text{ \AA}$ ,  $\Delta=0.05 \text{ эВ}$ ,  $\omega=0.15 \text{ эВ}$ ,  $\omega/\nu=10$ ,  $\nu_r=10^{15} \text{ с}^{-1}$ ,  $\rho_0=10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Bass F. G., Tetervov A. P. // Phys. Reports. 1986. V. 140. N 5. P. 237.
- [2] Ignatov A. A., Romanov Yu. A. // Phys. St. Sol. (b). 1976. V. 73. P. 327—331.
- [3] Игнатов А. А., Романов Ю. А. // Изв. вузов СССР. Радиофизика, 1978. Т. 21. В. 1. С. 132.
- [4] Келдыш Л. В. // ЖЭТФ. 1964. Т. 47. В. 5(11). С. 1945—1957.
- [5] Далоне Н. Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. М., 1989. 280 с.
- [6] Крайнов В. П., Тодиращку С. С. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. В. 1(7). С. 69—74.
- [7] Крючков С. В., Сыродоев Г. А. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 5. С. 857—865.
- [8] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. К теории фотоэлектродвижущей силы в полупроводниках // Ландау Л. В. Собрание трудов. Т. 1. С. 157—180.

Волгоградский педагогический институт

Получено 20.09.1991  
Принято к печати 5.12.1991

ФТП, том 26, вып. 4, 1992

### ПОЛОЖЕНИЕ И ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИМЕСИ ЕВРОПИЯ В РЕШЕТКЕ СЕЛЕНИДА СВИНЦА

Громовой Ю. С., Пляцко С. В., Кадышев С. К.

Возможность практического использования узкощелевых полупроводниковых соединений  $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$  в качестве приемников, источников ИК излучения, а также

термоэлектрогенераторов обуславливает научный интерес в исследовании механизмов легирования, примесных и дефектных состояний и их зависимости от воздействия внешних факторов.

Узкощелевые полупроводники  $A^{IV}B^{VI}$ , выращиваемые из расплава или из паровой фазы, характеризуются значительными концентрациями вакансий металла и халькогена ( $N_m, N_x \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), которые являются электроактивными. Кроме того, независимо от содержания компонент в расплаве вследствие условий технологического процесса в матрице кристалла всегда присутствуют области, обогащенные металлом и халькогеном [1], а введение примеси начиная с концентраций  $N_{пр} > 10^{18} \text{ см}^{-3}$  приводит к образованию дополнительных структурных нарушений довольно сложного состава [2], активно проявляющихся в электрофизических свойствах кристаллов [3, 4].

Ранее [3-5] было показано, что при низкотемпературном ИК лазерном «отжиге» кристаллов  $A^{IV}B^{VI}$  ( $\hbar\omega < E_g$ ) происходит изменение концентрации носителей, их подвижности, структурных и оптических свойств.

Исследование поведения парамагнитных примесей (Mn, Eu) в решетке  $A^{IV}B^{VI}$  показало, что примесь в основном находится во включениях и междоузлиях. Характерной особенностью таких кристаллов являются аномально низкие значения подвижности свободных дырок в области гелиевых температур.

При воздействии ИК лазерного излучения происходит увеличение концентрации узельного марганца и европия, а совместное действие электромагнитной волны лазерного излучения и слабого внешнего электрического поля вызывает направленную миграцию металлических ионов  $M^{2+}$  в направлении внешнего поля [4].

Отметим, что наиболее интенсивно исследования в этом направлении развивались для твердых растворов PbSnTe. Значительно меньшее число работ посвящено исследованию поведения примесей, особенно это относится к примесям переходной и редкоземельной групп, в твердых растворах PbSnTe [6]. Однако именно парамагнитные примеси дают возможность применить метод ЭПР, хорошо зарекомендовавший себя в исследовании структуры примесных центров, установления их зарядового состояния, положения в решетке, механизмов комплексобразования и легирования.

В настоящей работе впервые проведены исследования поведения примеси европия в PbSe, а также влияния ИК лазерного излучения в области прозрачности матрицы на электрофизические свойства и электронный парамагнитный резонанс с целью установления зарядового состояния и местоположения европия в решетке.

Монокристаллы PbSe : Eu выращивались направленной кристаллизацией из расплава. Примесь вводилась непосредственно в расплав. Концентрация европия в расплаве составляла  $N_{Eu} = 0.2 \text{ вес}\%$ . Исследовались кристаллы  $p$ -типа проводимости с концентрацией дырок при температуре жидкого азота  $p_{77} = (2 \div 5) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $\mu_{77} = (2 \div 5) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ .

Образцы подвергались воздействию лазерного излучения ИК диапазона с энергией квантов  $\hbar\omega = 0.118 \text{ эВ}$  при выполнении условия  $\hbar\omega < E_g^{\text{PbSe}}$ , где  $E_g^{\text{PbSe}}(300 \text{ K}) = 0.25 \text{ эВ}$  — ширина запрещенной зоны селенида свинца.

На начальном этапе облучения (время облучения  $t_{обл} < 2 \text{ ч}$ ) в кристаллах PbSe наблюдаются уменьшение концентрации дырок и инверсия типа проводимости. Время достижения инверсии определяется плотностью мощности лазерного излучения, т. е. направление изменения электрофизических свойств такое же, как и для соединения PbSnTe, но скорость преобразований приблизительно на порядок выше (при одинаковых условиях обработки). В области электронной проводимости ( $t_{обл} > 2 \text{ ч}$ ) в отличие от соединений PbSnTe зависимость концентрации носителей от времени облучения имеет более сложный характер. Подвижность носителей при этом в зависимости от предыстории кристалла изменялась на 1—2 порядка.

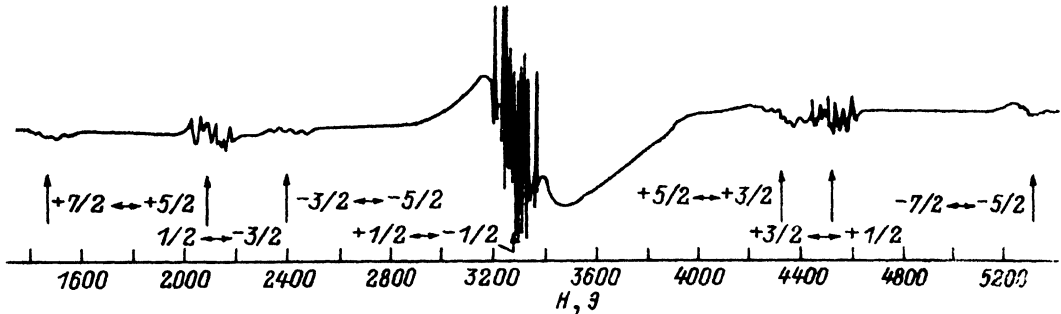


Рис. 1. Спектр ЭПР  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{PbSe}$  при направлении магнитного поля вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ .

Наблюдаемые изменения могут быть связаны с диссоциацией под действием лазерного излучения комплексов, обогащенных металлической компонентой, с последующим заполнением вакантных узлов металлической подрешетки  $\text{PbSe}$ . Такой процесс должен сопровождаться увеличением концентрации изолированных ионов европия в металлических узлах  $\text{PbSe}$ , что в свою очередь приведет к возрастанию сигнала ЭПР от примеси.

Исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились на установке VARIAN-E 12 в области температур 4.2—300 К в диапазоне частот  $\nu = 9$  Гц.

Спектр ЭПР исходных образцов состоял из семи линий тонкой структуры (ТС) малой интенсивности,  $S = 7/2$ , на каждой из которых наблюдались слабо-разрешенные линии сверхтонкой структуры (СТС).

Облучение образцов  $\text{PbSe}:\text{Eu}$  приводило к значительному увеличению интенсивности линий СТС и лучшему их разрешению. Лучше всего СТС разрешалась на самой интенсивной (переход  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$ ) центральной линии спектра.

При удалении от центра спектра интенсивность линий ТС падает (соотношение интенсивностей линий ТС при увеличении поля примерно отвечает 3 : 33 : 10 : 93 : 10 : 33 : 3, хотя теоретическая интенсивность компонент линий тонкой структуры должна быть 7 : 15 : 12 : 16 : 12 : 15 : 7) и СТС становится менее разрешенной. При ориентации магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel \langle 100 \rangle$  ( $\Theta = 0$ ) линии тонкой структуры максимально разнесены по полю. Спектр ЭПР  $\text{PbSe}:\text{Eu}$  при ориентации магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel \langle 100 \rangle$  приведен на рис. 1.

Следует отметить, что в кристаллах  $\text{PbSe}:\text{Eu}$  при отклонении магнитного поля  $\mathbf{H}$  от направления  $\langle 100 \rangle$  наблюдаются сильное уширение линий СТС и падение их интенсивности. По этой причине не удалось детально проследить угловую зависимость спектра ЭПР ( $\Theta = 0 + 90$ ) при вращении магнитного поля в плоскости  $\langle 100 \rangle$ . Полученный ход угловой зависимости для  $\text{PbSe}:\text{Eu}$  на участке  $0 + 30$  соответствует угловой зависимости спектра ЭПР в  $\text{PbTe}:\text{Eu}$  [7], но со значительно большим размахом спектра ЭПР при  $\mathbf{H} \parallel \langle 100 \rangle$ . Это позволило нам заключить, что угловая зависимость спектра ЭПР соответствует кубической симметрии центра.

Наличие семи линий тонкой структуры, соответствующей  $S = 7/2$ , и их угловая зависимость свидетельствуют о том, что примесь  $\text{Eu}$  занимает узльное положение в состоянии  $\text{Eu}^{2+}$ . Селенид свинца имеет структуру  $\text{NaCl}$ , точечная симметрия узла —  $O_h$ . Ионный радиус  $\text{Eu}^{2+}$  несколько меньше ионного радиуса  $\text{Pb}^{2+}$ , поэтому заметного искажения ближайшего окружения при замещении не произойдет, что и подтверждает угловая зависимость спектра. Для точечной симметрии  $O_h$  спиновой гамильтониан (СГ) для спина  $S = 7/2$  имеет вид [8]

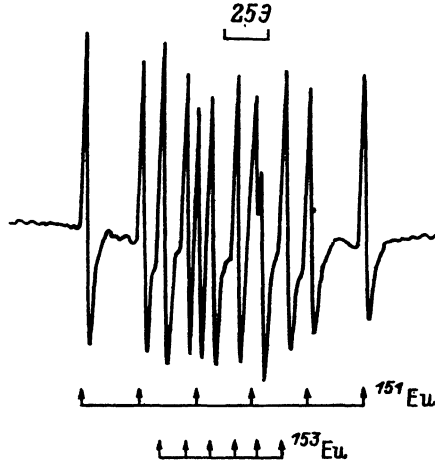


Рис. 2. Фрагмент спектра ЭПР  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{PbSe} : \text{Eu}$ , соответствующий центральному переходу  $+\frac{1}{2}(\leftarrow) - \frac{1}{2}$ .

$$\mathcal{H} = g\beta \bar{H} \bar{S} + b_4 O_4 + b_6 O_6 + A \bar{S} \bar{I}. \quad (1)$$

Основной терм иона  $\text{Eu}^{2+} - {}^8S_{7/2}$  (конфигурация  $4f^7$ ) под действием спин-орбитального, спин-спиновых взаимодействий и кубического кристаллического поля расщепляется на два дублета ( $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$ ) и квартет ( $\Gamma_8$ ). В зависимости от знака и величины констант  $b_4$  и  $b_6$  нижним может быть дублет  $\Gamma_6$  или  $\Gamma_7$ .

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

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

На рис. 2 приведен фрагмент спектра ЭПР  $\text{PbSe} : \text{Eu}$  центральной группы линий, принадлежащей спиновому переходу  $+\frac{1}{2} \leftarrow - \frac{1}{2}$ .

При произвольной ориентации магнитного поля для получения уровней энергии (1) требуется диагонализация матрицы  $8 \times 8$ . Для некоторых случаев, например  $H \parallel \langle 100 \rangle$ , уровни энергии спин-гамильтониана (1) получены в аналитическом виде [9].

Наблюдаемый спектр ЭПР  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{PbSe}$  достаточно хорошо описывается случаем сильного магнитного поля, для которого частоты переходов будут

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \leftarrow + \frac{1}{2} & g\beta H_0, \\ \pm \frac{7}{2} \leftarrow \pm \frac{5}{2} & g\beta H_0 + 20 b_4 p, \\ \pm \frac{5}{2} \leftarrow \pm \frac{3}{2} & g\beta H_0 + 10 b_4 p, \\ \pm \frac{3}{2} \leftarrow \pm \frac{1}{2} & g\beta H_0 + 12 b_4 p, \end{aligned}$$

где  $p = 1 - 5\Phi$ ,  $\Phi = l^2 m^2 + m^2 n^2 + b^2 n^2$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$  — направляющие косинусы поля  $H_0$  в системе кристаллографических осей.

По спектру ЭПР при  $H \parallel \langle 100 \rangle$ , температуре  $T = 20$  К были определены константы спин-гамильтониана (1):  $g = 2.0231 \pm 0.0005$ ;  $b_4 = (99.29 \pm 2.0)$  Э;  $b_6 = (4.07 \pm 2.0)$  Э;  $A(^{153}\text{Eu}) = (31 \pm 0.5)$  Э;  $A(^{151}\text{Eu}) = (13.6 \pm 0.5)$  Э.

Отношение сверхтонких констант  $^{153}\text{A} : A^{151}$ , полученное из данных эксперимента, равно отношению магнитных моментов этих изотопов. Увеличение констант СТС иона Eu в PbSe относительно PbTe [7] указывает на увеличение ионной связи в PbSe по сравнению с PbTe.

Проведенный комплекс исследований позволил нам заключить, что примесь европия в решетке PbSe занимает узельное положение в состоянии  $\text{Eu}^{2+}$ , а также находится в междоузлиях и кластерах и аналогично примесям Mn и Eu в PbTe проявляет «псевдодонорный» характер. Лазерное облучение ( $\hbar\omega < E_g$ ) приводит к диссоциации электронейтральных включений, содержащих металлическую компоненту, с последующим заполнением ионами собственных компонент и примеси вакантных узлов металлической подрешетки в матрице селенида свинца.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Breschi R., Camanzi A., Fano V. J. // *Cryst. Growth*. 1982. V. 58. P. 399—408.
- [2] Дугужев Ш. М., Мошников В. А. // Тез. докл. VI Всес. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. М., 1988. С. 134—135.
- [3] Darchuk S. D., Plyatsko S. V., Sizov F. F., Jakimov E. V. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1990. V. 51. N 11. P. 1333—1338.
- [4] Gromovoj Yu. S., Plyatsko S. V., Sizov F. F., Korovina L. A. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1990. V. 2. P. 10391—10400.
- [5] Громовой Ю. С., Коровина Л. А., Пляцко С. В., Сизов Ф. Ф., Дарчук С. Д., Белоконь С. А. / *ФТП*. 1990. Т. 24. В. 2. С. 250—253.
- [6] Громовой Ю. С., Мисюра И. В. // *Изв. вузов СССР. Физика*. 1988. № 3. С. 120—122.
- [7] Gromovoj Yu. S., Plyatsko S. V., Sizov F. F. // *Mater. Lett.* 1989. V. 8. N 11-12. P. 495—499.
- [8] Title R. S. // *Phys. Rev.* 1964. V. 133A. P. 198.
- [9] Абрагам А., Блини Б. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. М., 1972. 651 с.

Институт полупроводников  
АН Украины  
Киев

Получено 12.11.1991  
Принято к печати 5.12.1991