

под действием положительного давления в ТГСел реализуется трикритическая точка и затем при давлениях, больших чем ~ 5 кбар, — фазовые переходы первого рода, естественно предположить, что в рассматриваемом случае система эволюционирует в сторону фазовых переходов второго рода, что и наблюдается в эксперименте.

Авторы выражают глубокую благодарность В. М. Варикашу за предоставленные для исследований монокристаллы триглицинселената.

Л и т е р а т у р а

- [1] Todo I. // J. Phys. Soc. Jap. 1975. V. 39. N 6. P. 1538—1542.
- [2] Струков Б. А., Тараскин С. А., Варикаш В. М. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 6. С. 1836—1842.
- [3] Минаева К. А., Барышникова Е. В., Струков Б. А., Варикаш В. М. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 3. С. 646—649.
- [4] Струков Б. А., Кханна С. К., Минаева К. А., Варикаш В. М. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 4. С. 1180—1182.
- [5] Минаева К. А., Леванюк А. П., Струков Б. А., Коцник В. А. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 4. С. 1220—1226.
- [6] Струков Б. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47. № 3. С. 548—557.
- [7] Струков Б. А., Спиридонов Т. П., Минаева К. А. и др. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 2. С. 313—319.
- [8] Stepien-Damm J. A., Suski T., Meysner I. et al. // Bull. l'academ Polon. Sciences. 1974. V. 22. N 8. P. 685—688.
- [9] Впхнин В. С., Рахимов И. К., Сарнацкий В. М. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 6. С. 1671—1674.
- [10] Струков Б. А., Спиридонов Т. П., Минаева К. А. // ПТЭ. 1980. № 6. С. 154—156.
- [11] Иона Ф., Шираке Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., 1965.
- [12] Струков Б. А., Поландов И. Н., Черненко В. А., Новик В. К. // Вестник МГУ, сер. 3. 1981. Т. 22. № 3. С. 65—71.
- [13] Yamashita H., Takeuchi Y., Tatsuzaki I. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. N 5. P. 1874—1880.

Московский
государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
15 сентября 1988 г.

УДК 621.315.592

Физика твердого тела, том 31, в. 3, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 3, 1989

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА ЭПР $\text{PbSe}\langle\text{Mn}\rangle$ С МАЛОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ПРИМЕСИ

Ю. С. Грозовой, И. В. Мисюра

В последнее время большое внимание уделяется исследованию поведения магнитных примесей в узкощелевых полупроводниках. Наиболее эффективными методами, позволяющими получить информацию о состоянии магнитной примеси в диамагнитной матрице, являются бесконтактные методы: электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и относительный метод Фарадея для измерения магнитной восприимчивости (МВ). В настоящем сообщении приводятся первые результаты исследований температурных зависимостей спектров ЭПР и МВ кристаллов $\text{PbSe}\langle\text{Mn}\rangle$, в которых при $T_f \approx 200$ К обнаружен фазовый переход (ФП) первого рода [1].

Измерения ЭПР проводились на спектрометре VARIAN-E12 в температурном интервале 5—300 К. На рис. 1 показаны типичные температурные зависимости g -фактора для четырех монокристаллических образцов. Образцы 1 и 2, вырезанные из одной пластины, различались тем, что последний подвергался отжигу в парах с избытком свинца с целью пониже-

ния концентрации носителей тока (НТ). Как видно из (рис. 1), ниже T_0 ($T_0 \approx 130$ К — температура расщепления спектра ЭПР) для образцов [1-3] наряду с основной группой линий появляется дополнительный, обладающий большей полушириной спектр одиночного марганца. Для основного и дополнительного спектров ЭПР отсутствуют угловые зависимости в интервале 60—130 К. Линии основного спектра расположены в области более слабых магнитных полей. Суммарное количество Mn, который является ответственным за основной и дополнительный спектры ЭПР, равно количеству примеси выше температуры T_0 . В образцах с аналогичным количеством Mn, которые получены при других технологических условиях, дополнительная группа линий в спектре ЭПР отсутствовала, а g -фактор Mn (образец 4) не зависит от температуры. При температуре $T \approx 30$ К на зависимостях $g(T)$ для образцов 1, 2 наблюдается максимум (рис. 1).

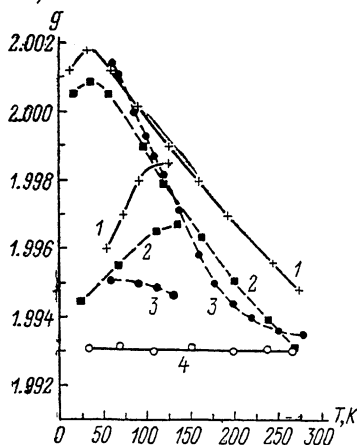


Рис. 1. Температурные зависимости g -фактора марганца (5—300 К), легированного марганцем селенида свинца.

1 — $p_1 = 6 \cdot 10^{18}$, 2 — $p_2 = 2 \cdot 10^{17}$, 3 — $p_3 = 5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$, 4 — $n_4 = 8.4 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$, $N_{Mn} = 3.2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. Концентрация носителей p приводится при 77 К.

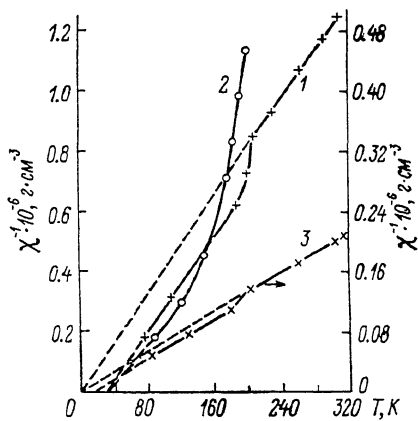


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости PbSe(Mn).

Обозначения кривых те же, что и на рис. 1

МВ исследовалась в диапазоне температур 80—300 К с помощью электронных микровесов. Исследовались те же образцы, что и для ЭПР, приготовленные в виде прямоугольных параллелепипедов. Экспериментальные зависимости $\chi_p^{-1}(T)$ для ионов Mn (рис. 2) выше 200 К имеют вид, типичный для магниторазбавленных твердых растворов. Для образца 2 высокотемпературный участок зависимости $\chi_p^{-1}(T)$ корректно выделить не представилось возможным из-за близости МВ легированного и нелегированного образцов. Для образцов 1—3 на зависимостях $\chi_p^{-1}(T)$ ниже температуры T_ϕ наблюдается отклонение от закона Кюри. При экстраполяции низкотемпературных участков кривых $\chi_p^{-1}(T)$ в сторону низких температур на температурной оси отсекается положительная величина T_e , значение которой приблизительно совпадает с температурой максимума на $g(T)$ (рис. 1). Количество Mn в образцах определялось из высокотемпературных участков зависимостей и соответственно составляло (см $^{-3}$): $N_{1,2} = 1.18 \cdot 10^{18}$, $N_3 = 1.6 \cdot 10^{19}$. Даже при максимальном количестве Mn в образце (период решетки ~ 6 Å) среднее расстояние между ионами составляет 15 периодов решетки, что исключает обменное взаимодействие между ионами Mn. Поскольку для Mn характерно двухвалентное состояние, а ионный радиус Mn^{2+} меньше Pb^{2+} , Mn, легко замещая свинец, играет роль донора. Донорное действие Mn в PbSe можно объяснить смещением точки фазового равновесия в сторону избытка вакансий селена. Действительно, легирование Mn приводит только к изменению типа проводимости PbSe (образец 4). Экспериментальная величина g -фактора Mn для

этого образца не зависит от температуры (рис. 1), а зависимость $\chi_p^{-1}(T)$ подчиняется закону Кюри в исследуемом интервале температур [2]. Зависимости $\sigma(T)$ и $R(T)$ практически совпадают с аналогичными кривыми для нелегированного PbSe *n*- и *p*-типа проводимости. Это свидетельствует о том, что присутствие Mn в матрице не влияет на поведение носителей, т. е. *s-d*-обменное взаимодействие между свободными носителями и локализованными на ионах *d*-электронами в PbSe не является эффективным.

В кристаллах PbSe $\langle \text{Mn} \rangle$, полученных при определенных условиях легирования, наблюдается дополнительный спектр одиночного Mn [3]. Наличие двух спектров одиночного Mn дает основания предположить, что Mn, ответственный за эти спектры, может находиться в неэквивалентных условиях, которые в ЭПР проявляют себя при $T \leq T_0$. Поскольку спектры ЭПР принадлежат только изолированным ионам Mn, увеличение парамагнитного вклада на зависимостях $\chi_p^{-1}(T)$ ниже T_ϕ есть основания связать с «аномальным» Mn, ответственным за дополнительный спектр. В такого типа кристаллах зависимость $\sigma(T)$ имеет глубокий минимум при $T \approx T_0$, а коэффициент Холла $R(T)$ меняет знак при $T \approx T_\phi$ [4]. Со стороны высоких температур аномальный сдвиг края оптического поглощения начинается еще до достижения температуры T_0 и практически зависит от температуры по тому же закону, что и $\chi_p^{-1}(T)$ (рис. 2) [5]. Аналогичное поведение $\sigma(T)$ и края оптического поглощения наблюдалось, в частности, в легированных ферромагнитных полупроводниках в окрестности точки Кюри, когда спектр носителей зависит не от параметра дальнего порядка, а от характеристик ближнего порядка [6].

Наблюдаемый эффект можно качественно объяснить эффективным обменом между носителями и «аномальным» Mn, который в отличие от Mn является электрически активным магнитным дефектом [4], т. е. имеет уровень в запрещенной зоне [5], энергия связи которого определяется электростатическим и обменным вкладом [7]. Таким образом, переход уровня из зоны разрешенных энергий в запрещенную зону при $T \leq T_\phi$ приводит к изменению и эффективного магнитного момента центра и степени поляризации НТ. Отклонение от закона Кюри на зависимости $\chi_p^{-1}(T)$ и излом с изменением знака наклона на зависимости $\sigma(T)$ [4] можно объяснить спиновой поляризацией НТ, возникающим самопроизвольным локальным магнитным моментом в решетке при $T \leq T_\phi$, т. е. спектр НТ становится зависимым от степени магнитного порядка в окрестности «аномального» Mn. При этом T_0 — температура, ниже которой из-за сильной обменной связи примесного носителя и *5d*-электронов локальные магнитные поля на ионах Mn и «аномального» Mn достаточно различаются для проявления в спектре ЭПР дополнительного спектра.

Есть основания считать, что обменное взаимодействие НТ с комплексом (ион Mn плюс примесный носитель) должно быть большим, чем контактный *s-d*-обмен с индивидуальным локализованным спином Mn [7, 8].

Л и т е р а т у р а

- [1] Мисюра И. В. // Тез. докл. сов. по физике узкозонных полупроводников (16—18 апр. 1985 г.). М., 1985. С. 52.
- [2] Мисюра И. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1221—1224.
- [3] Мисюра И. В. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Состояние и перспективы развития методов получения монокристаллов» (3—4 окт. 1985 г.). Черкассы, 1985. С. 84.
- [4] Мисюра И. В. // УФЖ. 1987. Т. 32. № 8. С. 1254—1256.
- [5] Бахтинов А. П., Мисюра И. В. // Тез. докл. II Всесоюз. науч.-техн. конф. «Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников» (сент., 1986 г.). Черновцы, 1986. Т. 1. С. 101.
- [6] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М., 1979. 419 с.
- [7] Mauger A. // Phys. Rev. B. Condense Matter. 1983. V. 27. N 4. P. 2308—2324.
- [8] Dietl T., Spalek J. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. N 5. P. 355—358.

Институт проблем материаловедения
АН УССР
Черновицкое отделение
Черновцы

Поступило в Редакцию
25 апреля 1988 г.
В окончательной редакции
20 сентября 1988 г.