

центрами марганца в кластере. При  $T > 80$  К ход температурной зависимости определяется, по-видимому, предвыделениями второй фазы, которые нами не идентифицированы.

Тот факт, что независимо от концентрации марганца  $\Theta = -6$  К, свидетельствует в пользу образования кластера из центров марганца, занимающих определенные (ближайшие) позиции вакансий в структуре  $Ga_2S_3$ . Высокотемпературный длительный отжиг образцов приводит к более равномерному распределению марганца по решетке кристалла, так что в спектре ЭПР проявляются только одиночные центры кубической симметрии.

Кристаллы  $Ga_2Se_3$  имеют кубическую структуру типа сфалерита с неупорядоченным распределением вакансий. Поэтому можно ожидать, что спектр ЭПР будет близок к спектру  $Mn^{2+}$  в стеклах. Действительно, как видно из рис. 1, спектр центров марганца в этом случае близок по форме и по значениям  $g$ -фактора к спектру, наблюдаемому в неупорядоченных системах (см., например, [5]). Можно предположить, что и поведение примеси в этом случае будет таким же, как и в стекле.

#### Список литературы

- [1] Askerov I. M., Mekhrabov A. O., Aslanov G. K. et al. // Phys. St. Sol. (a). 1988. V. 105. P. K151.
- [2] Аллазов М. Р., Бабаева П. К., Рустамов П. Г. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1979. Т. 15. В. 7. С. 1177—1181.
- [3] Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М., 1968. 268 с.
- [4] Медведева З. С. Халькогениды элементов IIIБ подгруппы периодической системы. М., 1968. 212 с.
- [5] Griskom D. L. // J. Non-Cryst. Sol. 1980. N 40. P. 211—272.

Ленинградский  
политехнический институт  
им. М. И. Калинина

Получено 5.12.1988  
Принято к печати 9.03.1989

ФТП, том 23, вып. 7, 1989

### О СОСТОЯНИИ ПРИМЕСИ ЕВРОПИЯ В ДЕФЕКТНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ $A_2^{III}B_3^{VI}$ ПО ДАННЫМ ЭПР И ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

Аскеров И. М., Кобелев В. Ф., Мастеров В. Ф.,  
Тагиев О. Б., Штельмах К. Ф., Лихолит Л. Ф.

Электронная структура примесных атомов редкоземельных элементов (РЗЭ) в полупроводниках со структурой алмаза и цинковой обманки изучается свыше 10 лет. Известно, что в основном в этих соединениях РЗЭ является примесью замещения [1]. Представляет интерес изучение состояния центров, образуемых РЗЭ, в соединениях типа  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , имеющих дефектную кристаллическую структуру. Высокая концентрация собственных дефектов (вакансий) в этих соединениях [2] позволяет предположить иное по сравнению с исследованными ранее полупроводниками поведение примеси РЗЭ.

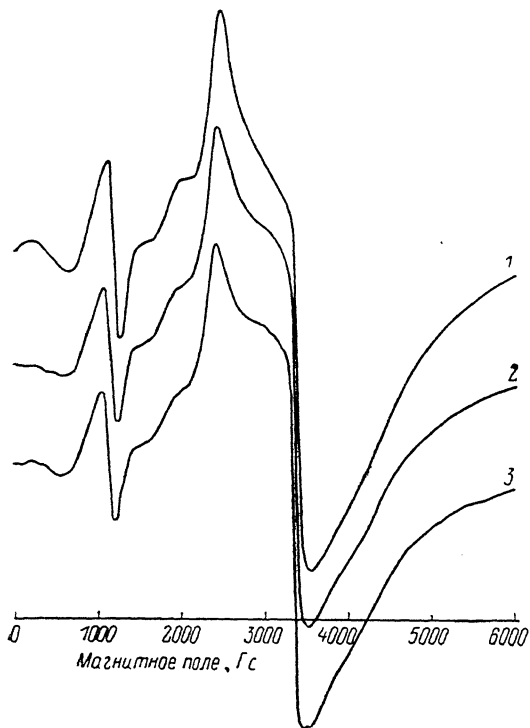
В настоящей работе методами ЭПР и ЯГР исследовались состояния атомов европия и иттербия в соединениях  $Ga_2S_3$  и  $Ga_2Se_3$ . Примеси выбирались из тех соединений, что в определенных зарядовых состояниях они легко могут быть зарегистрированы методом ЭПР ( $Eu^{2+}$ ,  $Yb^{3+}$ ). Кроме того, о состоянии европия можно получить дополнительную информацию из измерений эффекта Мессбауэра.

Исследовались поликристаллические образцы указанных соединений. Синтез образцов проводился по стандартной методике [3, 4]. При этом металлический европий (образцы типа  $Ga_2Se_3 \langle Eu \rangle$ ) предварительно растворялся в жидком гал-

ли при  $T=1100^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Содержание примеси контролировалось методами атомно-адсорбционного и рентгено-флуоресцентного анализа, и в пределах массы одного синтеза изменялось от 0.37 до 2 ат% состава всего соединения. Перед измерениями поликристаллическая буля измельчалась и порошок перемешивался.

Измерения ЭПР проводились на спектрометрах SE/X-2543 и ER-220D в интервале температур  $4\div 290\text{ K}$ . Мессбауэровские спектры получены при температурах 77 и 290 K на установке MS-700M.

Спектры ЭПР образцов  $\text{Ga}_2\text{S}_3\langle\text{Eu}\rangle$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\langle\text{Eu}\rangle$  наблюдались во всем использованном интервале температур и практически совпадали по форме. В качестве примера на рисунке приведены спектры  $\text{Ga}_2\text{S}_3\langle\text{Eu}\rangle$  при различных температурах. Интенсивность сигнала ЭПР при этом коррелирует с концентрацией европия в образцах. Спектр иттербия в исследованных образцах обнаружить не удалось. Мессбауэровский спектр образцов  $\text{Ga}_2\text{S}_3\langle\text{Eu}\rangle$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\langle\text{Eu}\rangle$  представляет собой одиночную линию Лоренцевой формы, параметры которой (изомерный сдвиг  $\delta$  и ширина линии  $\Gamma$ ) приведены в таблице.



Вид спектров ЭПР соединений  $\text{Ga}_2\text{S}_3\langle\text{Eu}\rangle$  при различных температурах ( $K$  — коэффициент усиления).

К: 1 —  $K_0$ , 2 —  $6.25 K_0$ , 3 —  $12.5 K_0$ . Т, К: 1 — 3.8, 2 — 40, 3 — 80.

Возможность наблюдения спектра ЭПР европия вплоть до комнатных температур указывает на то, что центр находится в  $S$ -состоянии. С другой стороны, сложный вид спектра (см. рисунок) характерен для парамагнитного центра европия, находящегося в сильно кристаллическом поле некубической симметрии, и подобен виду спектра европия в стеклообразных полупроводниках [5]. Тот факт, что в мессбауэровском спектре наблюдается одиночная линия, позволяет сделать предположение о преобладании одного типа центров. Таким образом, мы приходим к выводу о том, что, несмотря на различную кристаллическую структуру  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (моноклинная) и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (типа сфалерита) [6], европий создает одинаковые низкосимметричные центры. Это можно объяснить тем, что обе кристаллические структуры являются дефектными с неупорядоченным распределением вакансий и в этом смысле схожи со стеклами. Очевидно, что наиболее вероятным положением атома европия является его положение на месте вакансии. Однако, будучи большим по размерам, он смещается относительно центра вакансии, создавая таким образом несимметричный «двойной» центр  $\text{Eu}-V_{\text{Ga}}$ . Остается определить зарядовое состояние европия. Очевидно, что  $S$ -состояние может быть реализовано двумя путями: нейтральным атомом  $\text{Eu}^0 (4f^7 6s^2)$  или ионом  $\text{Eu}^{2+} (4f^7)$ ; в обоих случаях полный спин  $S=7/2$ . Однозначный ответ на этот вопрос дает величина изомерного сдвига  $\delta$  (см. таблицу) мессбауэровской линии.

Параметры спектра ЯГР европия, введенного в соединения  $\text{A}_2\text{B}_3\text{B}_3^{\text{IV}}$

Соединение	Сдвиг относительно $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , $\delta$ , мм/с	$\Gamma$ , мм/с
$\text{Ga}_2\text{S}_3\langle\text{Eu}_2\text{O}_3\rangle$	$-13.5 \pm 0.3$	$4.0 \pm 0.2$
$\text{Ga}_2\text{S}_3\langle\text{EuS}\rangle$	$-14.0 \pm 0.6$	$3.4 \pm 0.7$
$\text{Ga}_2\text{S}_3\langle\text{Eu}\rangle$	$-14.2 \pm 0.1$	$3.4 \pm 0.7$
$\text{Ga}_2\text{Se}_3\langle\text{EuSe}\rangle$	$-13.4 \pm 0.5$	$3.4 \pm 0.5$

Поскольку для нейтрального атома  $\text{Eu}^0$  ( $4f^7 6s^2$ )  $\delta \sim 5$  мм/с [7], можно утверждать, что в соединениях  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  европий находится в состоянии  $\text{Eu}^{2+}$  ( $4f^7$ ). Так как легирование европием не приводит к изменению типа проводимости соединений  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (исходный  $n$ -тип) и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (исходный  $p$ -тип) [6, 8], следует предположить, что атом европия в этих соединениях не создает электрически активных уровней в запрещенной зоне кристалла. Это является дополнительным аргументом в пользу того, что европий не является примесью замещения в исследованных соединениях.

Таким образом, мы приходим к следующему заключению. В отличие от полупроводников с бездефектной структурой в соединениях  $\text{Al}^{\text{III}}\text{V}_3^{\text{VI}}$  европий не замещает атом решетки, а взаимодействует с вакансией, образуя «двойной» центр типа  $(\text{Eu}^{2+} - \text{V}_{\text{Ga}}^2)^0$ . Это, в свою очередь, может приводить к появлению энергетических уровней в запрещенной зоне, ответственных за линию люминесценции в области 0.54 мкм [9, 10]. Очевидно, что это состояние в запрещенной зоне сформировано из зонных, т. е. отщелчено от разрешенных зон вследствие снятия вырождения за счет сильных локальных напряжений.

По-видимому, и другие РЗЭ могут вести себя подобным же образом. В частности, отсутствие спектра ЭПР иттербия указывает на то, что и эта примесь не является примесью замещения в  $\text{Al}^{\text{III}}\text{V}_3^{\text{VI}}$ , поскольку во всех изученных полупроводниках, где она является таковой, ее состояние  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) (см., например, [1]), в то время как ион  $\text{Yb}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $4f^{14}$ , т. е. диамагнитен.

#### Список литературы

- [1] Мастеров В. Ф. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 1. С. 3—23.
- [2] Manolikas C. // Phys. St. Sol. (a). 1982. V. 69. P. 393—405.
- [3] Аллазов М. Ф., Бабаева П. К., Рустамов П. Г. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1979. Т. 15. В. 7. С. 1177—1181.
- [4] Finkman E., Tauc J., Kershaw R., Wold A. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 10. P. 3785—3794.
- [5] Griscom D. L. // J. Non-Cryst. Sol. 1980. V. 40. P. 211—272.
- [6] Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М., 1968. 268 с.
- [7] McNab T. K., Micklitz H., Barret P. H. // Messbauer isomer shifts // Ed. by G. K. Shenoy. Amsterdam, 1978. P. 223—250.
- [8] Рустамов П. Г. Халькогениды галлия. Баку, 1967. 130 с.
- [9] Donohue P. C., Hanlon J. E. // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. N 1. P. 137—142.
- [10] Золин В. Ф., Корнева Л. Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М., 1980. 349 с.

Ленинградский  
политехнический институт  
им. М. И. Калинина

Получено 5.12.1988  
Принято к печати 9.03.1989

ФТП, том 23, вып. 7, 1989

## ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Назаренкова Т. И., Сальков Е. А., Сочинский Н. В.

Полумангнитный полупроводник  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  образует непрерывный ряд гомогенных твердых растворов со структурой сфалерита в области составов  $0 \leq x \leq 0.35$  мол. долей [1]. Повышенный интерес, проявляющийся в последние годы к этому материалу, обусловлен перспективой его широкого применения в ИК фотоэлектронике [2, 3].

Вопросы получения и исследования свойств эпитаксиальных слоев (ЭС)  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  рассмотрены в работах [4—6]. Основным недостатком ЭС, сдерживающим их практическое использование, является обусловленная особенностями технологии получения слабая фоточувствительность. Вследствие этого фотоэлектрические свойства эпитаксиального  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  в литературе не рассматривались.