

## МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА, ЛЕГИРОВАННОГО ГАДОЛИНИЕМ

Заячук Д. М., Иванчук Д. Д., Иванчук Р. Д.,  
Микитюк В. И., Старик П. М.

Исследована магнитная восприимчивость монокристаллов PbTe, выращенных методом Бриджмена и легированных гадолинием в процессе роста. Установлено, что в исследованном диапазоне концентраций примеси  $3 \cdot 10^{18} - 5.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  гадолиний может переводить кристаллы теллурида свинца в парамагнитное состояние. Выделена составляющая магнитной восприимчивости, связанная с гадолинием. Показано, что в исследованном температурном интервале 77—300 К она хорошо описывается законом Кюри  $\chi_{\text{Gd}} = C/T$ . Используя экспериментальные значения постоянных  $C$  для различных образцов и исходные данные по концентрации вводимой примеси, мы установили, что наилучшее согласие исходных и расчетных результатов по концентрации гадолиния получается в предположении, что последний в теллуриде свинца в исследованном температурном интервале находится в состоянии  $\text{Gd}^{2+}$ .

В работах последнего времени, посвященных исследованию систем на основе  $\text{A}^{IV}\text{B}^{VI}$ , одно из основных мест занимает вопрос о поведении инородных примесей в этих материалах. Это связано как с необычностью физических свойств легированных материалов, так и со значительными перспективами их практического применения [1]. Данная работа посвящена исследованию влияния гадолиния как примеси на магнитные свойства теллурида свинца.

### Приготовление образцов и методика исследований

Монокристаллы для исследований выращивали из расплава методом Бриджмена и легировали гадолинием в процессе роста. Соотношение между свинцом и теллуридом в исходной шихте соответствовало стехиометрическому составу, концентрация вводимой в шихту примеси варьировалась в пределах  $3 \cdot 10^{18} - 5.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Магнитную восприимчивость (МВ) измеряли методом Фарадея в слабых магнитных полях на образцах в форме куба размерами  $3 \times 3 \times 3 \text{ мм}$  с погрешностью не выше 1 % от измеряемой величины. Контролировались также параметр кристаллической решетки исследуемых кристаллов, который определяли на рентгеновской установке ДРОН-2.0 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении, плоскость отражения с индексами Миллера (800), концентрация и подвижность свободных носителей заряда.

### Экспериментальные результаты

Характеристики исследовавшихся образцов приведены в табл. 1, результаты магнитных исследований — на рис. 1. Вертикальными отрезками прямых при 77 и 292 К показаны пределы изменений МВ нелегированных кристаллов PbTe [2], вызываемых влиянием свободных носителей заряда ( $N \sim 10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) и неконтролируемых примесей.

Как видно из рис. 1, многие изучаемые образцы парамагнитны во всем исследованном диапазоне температур, некоторые — только при низких  $T$ , часть же кристаллов во всем исследованном температурном интервале диамагнитна. Результат зависит от того, из какой части слитка изготовлен образец и какова

Таблица 1  
Характеристики исследованных образцов РbTe

Шифр слитка	Концентрация вводимой в шихту примеси, $10^{18} \text{ см}^{-3}$	№ образ- ца	Среднее расстояние образца от начала слитка, мм	Тип прово- димости	Концентрация носителей, $10^{18} \text{ см}^{-3}$	$C, 10^{-8}$ $\text{см}^2 \cdot \text{К}/\text{г}$	Концентрация Gd в пред- положении, что он нахо- дится в состоянии, $10^{18} \text{ см}^{-3}$		
							Gd <sup>2+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Gd <sup>4+</sup>
M7	52.9	1	24	n	40	179	114	83	68
		2	19	n	40	169	107	78	64
		4	6	n	25	56	36	26	21
		6	29	n	10				
M6	13.4	8	34	n	1.0				
M1	5.0	3	7	n	30	122	77	57	46.5
M2	3.2	5	7	n	3.9	37.0	23	17	14
		7	12	p	2.9				

концентрация примеси гадолиния, вводимого в шихту для выращивания кристалла. Чем меньше величина этой концентрации, тем больше длина конечного участка слитка, который полностью диамагнитен.

Измерения параметра элементарной ячейки кристаллов показали, что для всех слитков эта величина имела типичное для РbTe значение, не зависела от концентрации вводимой примеси и в пределах экспериментальной погрешности оставалась неизменной по длине слитков. Это говорит о том, что в исследован-

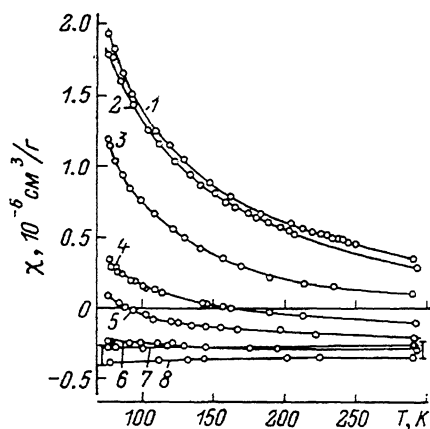


Рис. 1. Магнитная восприимчивость монокристаллов РbTe, легированных гадолинием.

Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

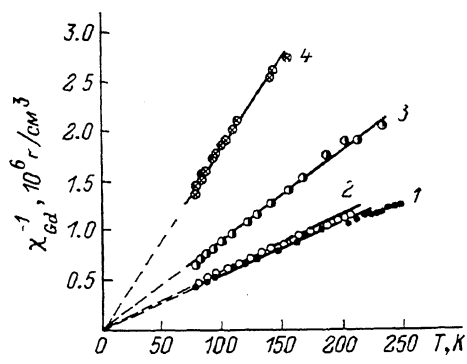


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости гадолиния.

Обозначения те же, что на рис. 1.

шемся диапазоне концентраций гадолиний в РbTe ведет себя как примесь и не образует с ним твердого раствора.

Измерения электрофизических параметров изучаемых кристаллов показали, что в исследуемом интервале температур коэффициент Холла, а следовательно, и концентрация электронов от температуры не зависят, а подвижность находится на уровне максимальных значений, известных в литературе для соответствующих концентраций носителей заряда, или близка к ним.

### Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1, легирование гадолинием приводит к инверсии типа проводимости кристаллов РbTe, т. е. по отношению к нему Gd ведет себя как донорная примесь. Используя его, электрофизические параметры исследуемого материала можно изменять в гораздо более широких пределах, чем простым регулированием степень отклонения состава кристалла от стехиометрии. Од-

нако полное отсутствие зависимости концентрации электронов от температуры указывает на то, что Gd в PbTe не создает собственных донорных центров. По-видимому, наличие свободных электронов, как и в нелегированных кристаллах, обусловлено вакансиями Te, а донорный характер гадолиния обусловлен залеживанием вакантных узлов в подрешетке свинца PbTe.

Парамагнетизм легированных кристаллов обусловлен вкладом гадолиния, который относится к элементам с незаполненными внутренними  $d$ - и  $f$ -оболочками. Диамагнетизм некоторых образцов, изготовленных из слитков, выращенных из содержащей примесь шихты, и полная идентичность их МВ как по величине, так по характеру температурной зависимости таковым для нелегированного PbTe [2, 3] свидетельствуют о том, что гадолиний в них не содержится (образцы 2, 8, табл. 1).

Связанная с гадолинием часть МВ  $\chi_{Gd}$ , определенная как разность между МВ исследуемого образца и МВ образца 8, представлена на рис. 2. Учитывая ранее полученные данные [2-4], можно надеяться на то, что максимальная погрешность в определении  $\chi_{Gd}$  при таком подходе не будет превышать величину порядка  $(1.5 \div 2.5) \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup>/г. Определить ее с большей точностью ввиду отмеченных ранее [2-4] трудностей на данный момент не представляется

Т а б л и ц а 2

Сопоставление исходной концентрации гадолиния  $N_{Gd}$  с ее усредненными значениями, определенными по результатам магнитных исследований в предположении различного зарядового состояния Gd для слитка М7

Предполагаемая длина гадолинийсодержащего участка $l$ , мм	$N_{Gd}$ , $10^{19}$ см <sup>-3</sup>	$N_{Gd}^{+}$ , $10^{19}$ см <sup>-3</sup>	$N_{Gd}^{2+}$ , $10^{19}$ см <sup>-3</sup>	$N_{Gd}^{3+}$ , $10^{19}$ см <sup>-3</sup>
28	6.55	5.4	6.55	7.73
30	5.97	5.39	6.53	8.0

возможным. Попытка учесть разность в концентрации носителей образцов путем теоретического расчета связанной с ними МВ вряд ли поправит дело, ввиду того что нет прямых данных о характере температурного изменения в исследуемой области параметров диммоковского спектра, от значения которых очень сильно зависят результаты расчета. По-видимому, это тем более не оправдано, так как изменения МВ PbTe, возникающие из-за наличия неконтролируемых дефектов, перекрывают ее изменения, связанные с вкладом свободных носителей заряда [2, 3].

Как видно из рис. 2, МВ гадолиния в PbTe в пределах указанной точности хорошо описывается законом Кюри  $\chi_{Gd} = C/T$ . Значения постоянной  $C$  и вытекающие из нее значения концентрации гадолиния  $N_{Gd}$  для различных его зарядовых состояний приведены в табл. 1.  $N_{Gd}$  рассчитывали, исходя из выражения [5]

$$\chi_{Gd} = N_{Gd} p_{\phi\phi}^2 \mu_B^2 / 3kT, \quad (1)$$

$$p_{\phi\phi}^2 = 4S(S+1) + L(L+1). \quad (2)$$

Как видно из табл. 1, для любых возможных зарядовых состояний гадолиния его концентрация значительно превышает концентрацию свободных электронов в образцах. Это может служить дополнительным подтверждением высказанного выше положения о том, что Gd в PbTe не создает собственных донорных центров. Истинное зарядовое состояние гадолиния как примеси в исследуемом материале можно определить путем сопоставления усредненной по слитку его концентрации с исходным содержанием гадолиния в шихте. Результаты такого сравнения на примере слитка М7, для которого получена наиболее детальная информация по распределению его МВ по длине слитка, приведены в табл. 2. Усредненное значение концентрации гадолиния  $N_{cp}^{Gd}$  на некотором участке кристалла длиной  $l$  определялось как

$$N_{cp}^{Gd} = \frac{1}{V} \int_0^l N_{Gd}(x) S(x) dx, \quad (3)$$

где  $V$  — объем кристалла длиной  $l$ ,  $N_{Gd}(x)$  и  $S(x)$  — концентрация гадолиния и сечение кристалла на расстоянии  $x$  от начала слитка. Исходя из данных табл. 1, длину участка кристалла, содержащего гадолиний, принимали равной  $28 \div 30$  мм (общая длина кристалла 36 мм). Значения исходной концентрации гадолиния, приведенные в табл. 2, получены перенормированием ее величины из табл. 1 на соответствующий объем слитка, содержащий гадолиний. Как видно из табл. 2, исходные данные по концентрации гадолиния лучше согласуются с соответствующими ее значениями, полученными из магнитных исследований в предположении, что в  $PbTe$  в исследованном диапазоне температур гадолиний находится в состоянии  $Gd^{2+}$ . Это отличается от обычного состояния редкоземельных элементов в химических соединениях, где они, как правило, отдают в кристаллические связи не только  $6s^2$ , но и  $5d^1$ -электроны [5].

Полученный вывод о зарядовом состоянии гадолиния хорошо согласуется и с фактом высокой подвижности носителей в легированных кристаллах, и с предположением, что  $Gd$  в  $PbTe$  не является непосредственно донорной примесью в традиционном понимании, так как узельный свинец в  $PbTe$ , вакантные места которого предположительно занимает гадолиний, также находится в состоянии  $Pb^{2+}$  [6].

#### Список литературы

- [1] Кайданов В. П., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. В. 1. С. 57—86.
- [2] Старик П. М., Заячук Д. М., Микитюк В. И. // Тез. докл. II Всес. конф. по материаловедению халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников. Черновцы, 1986. Т. 2. С. 191.
- [3] Заячук Д. М., Микитюк В. И., Старик П. М. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 9. С. 1679—1684.
- [4] Старик П. М., Микитюк В. И., Заячук Д. М., Иванчук Р. Д. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 11. С. 2101—2104.
- [5] Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1975. 4032 с.
- [6] Калужная Г. А., Киселева К. В. // Стехиометрия в кристаллических соединениях и ее влияние на их физические свойства. Тр. ФИ АН СССР. Т. 177. М., 1987. С. 5—84.

Черновицкий государственный университет

Получена 1.02.1989  
Принята к печати 18.05.1989