

На правах рукописи



Хушея Такиеддин Абдурахман Наиф

СТРУКТУРА И СПИНОВАЯ ДИНАМИКА ЦЕНТРОВ Mn^{2+} И Gd^{3+}
В ПРЯМОЗОННЫХ УЗКОЩЕЛЕВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ
 $Pb_{1-x}Mn_xS$, $Pb_{1-x-y}Cu_xMn_yS$, $Pb_{1-x}Gd_xS$ И $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_zS$

Специальность: 1.3.11 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань – 2022

Работа выполнена на кафедре «Промышленная электроника» ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»

Научный руководитель: Уланов Владимир Андреевич,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», профессор кафедры «Промышленная электроника»

Официальные оппоненты: Важенин Владимир Александрович,
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник,
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
заведующий лабораторией магнитного резонанса отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук;

Асатрян Гайк Рафаелович,
кандидат физико-математических наук, доцент,
ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»,
старший научный сотрудник лаборатории микроволновой спектроскопии кристаллов

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Защита состоится 23 декабря 2022 г. в 12 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.310.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» (КГЭУ), по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, ауд. Д 224, тел.: (843)5194202, 5194237

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, с указанием контактных данных и заверенных печатью учреждения, просим направлять по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, КГЭУ, Ученому секретарю диссертационного совета 24.2.310.01

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГЭУ по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51 и на официальном сайте КГЭУ <https://kgeu.ru/Diss/Dissertant/198?idDiss=136>

Автореферат разослан «_____» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.ф.-м.н.



Калимуллин Рустем Ирекович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Внедрение в беспримесный диамагнитный полупроводник парамагнитных примесей позволяет получать разбавленные магнитные полупроводники (РМП), в которых спиновые моменты образующихся парамагнитных центров взаимодействуют со спиновыми моментами свободных носителей заряда (электронов или дырок). Благодаря спин-орбитальному взаимодействию [1] состояния свободных носителей, относящиеся к зоне проводимости и к валентной зоне, оказываются перемешанными. В результате в РМП при некоторых условиях могут реализоваться эффекты, зависящие от спиновых моментов свободных носителей заряда и приводящие к появлению у них магнитоуправляемых транспортных свойств [2]. Поэтому одной из основных целей допирования полупроводников парамагнитными примесями является получение новых материалов для создания приборов спинтроники.

К настоящему моменту эффекты, приводящие к магнитоуправляемым транспортным свойствам, достаточно глубоко изучены в двухмерных наноструктурах, созданных в прямозонных полупроводниках с относительно широкой запрещенной зоной [1,2]. Однако роль спиновой динамики примесных парамагнитных ионов в формировании магнитоуправляемых транспортных свойств остается изученной в значительно меньшей степени. Это, по-видимому, объясняется тем, что наиболее эффективным методом изучения динамических свойств парамагнитных центров является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Но в двумерных наноструктурах общее число парамагнитных центров обычно бывает недостаточным для обнаружения сигналов классическим методом ЭПР. В подобных структурах резонансные переходы между спиновыми состояниями магнитных центров в основном изучались путем детектирования сигналов ЭПР по изменениям проводимости [3]. В таком случае очертания сигналов от резонансных переходов оказывались искаженными и малоинформативными.

Очевидно, что при меньшем энергетическом интервале между валентной зоной и зоной проводимости в прямозонных узкощелевых полупроводниках эффекты, связанные со спиновой динамикой примесных парамагнитных ионов, могут также проявиться в спектрах ЭПР трехмерных примесных полупроводников и, возможно, окажутся более информативными. В качестве перспективных объектов изучения таких эффектов методом ЭПР могут быть халькогениды свинца. Перспективы теоретического изучения и практического использования полупроводников этой группы обусловлены тем, что при относительно малой ширине запрещенной зоны ($E_g \approx 0,23 \div 0,42$ эВ) они характеризуются большими величинами статической диэлектрической проницаемости и решеточной поляризуемости, значительным различием между статической и высокочастотной диэлектрическими проницаемостями, малой эффективной массой свободных носителей заряда и их высокой подвижностью [4,5]. Кроме того, до сих пор не все физические свойства халькогенидов свинца, допированных парамагнитными примесями переходных металлов и редкоземельных элементов, изучены в достаточной мере. В частности, в литературе было опубликовано очень мало работ, посвященных изучению спиновой динамики центров Mn^{2+} и Gd^{3+} . Практически неизученными остались эффекты, реализующиеся при двойном или тройном допировании халькогенидов свинца указанными элементами. К моменту начала наших исследований наиболее слабоизученным оказался галенит (PbS), один из представителей группы

халькогенидов свинца. Именно он был выбран нами в качестве кристалла-матрицы. В качестве примесей были выбраны марганец, гадолиний и медь, а в качестве метода исследований – метод ЭПР.

Методология и методы исследования

Объект исследования: прямозонные узкощелевые полупроводники $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$, и $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ с парамагнитными центрами Mn^{2+} и Gd^{3+} .

Предмет исследования: структура и спиновая динамика центров Mn^{2+} и Gd^{3+} .

Цель исследования: Изучение структуры и возможностей управления спиновой динамикой парамагнитных центров Mn^{2+} и Gd^{3+} в кристаллах узкощелевых полупроводников $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$.

Цель достигалась решением следующих задач:

1. Синтез качественных монокристаллических полупроводников $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ с различными концентрациями примесей марганца, гадолиния и меди.

2. Вывод методом теории возмущений формул и создание компьютерных программ для расчета параметров спектров ЭПР центров Mn^{2+} и Gd^{3+} в синтезированных полупроводниках $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$.

3. Получение экспериментальной информации о структуре центров Mn^{2+} и Gd^{3+} в синтезированных полупроводниках и о температурных изменениях их магнитных характеристик.

4. Анализ получаемых зависимостей статических и динамических характеристик центров Mn^{2+} и Gd^{3+} от мощности СВЧ волны в объеме образца ($P_{\text{СВЧ}}$) и температуры с целью описания эффектов, связанных со спиновой динамикой этих центров и взаимодействиями ионов Mn^{2+} и Gd^{3+} со свободными носителями заряда и друг с другом.

Методы исследования

Метод ЭПР. В работе использованы фундаментальные соотношения физики полупроводников, современные спектрометры ЭПР и апробированные методики описания получаемых экспериментальных результатов.

Научная новизна исследования.

1. Впервые методом ЭПР установлено, что в парамагнитных центрах Mn^{2+} в полупроводниках $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ релаксационные процессы на электронных переходах $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ сильно зависят от направления внешнего магнитного поля и концентраций марганца и меди.

2. Впервые наблюдались необычные зависимости параметров формы линий ЭПР центров Gd^{3+} в кристалле $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ от $P_{\text{СВЧ}}$, указывающие на значительное влияние электронов проводимости на спиновую динамику этих центров.

3. Впервые методом ЭПР получены новые экспериментальные факты по трехкратно допированному галениту, $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$, содержащие информацию о механизмах взаимодействия между примесными центрами Gd^{3+} и Mn^{2+} через резервуар электронов проводимости. Эта информация представлена в зависимостях параметров формы линий ЭПР этих ионов от $P_{\text{СВЧ}}$ и температуры.

Теоретическая и практическая значимость работы. Новые экспериментальные факты, полученные в данной диссертационной работе методом ЭПР, могут быть использованы для дальнейшего развития теории релаксационных процессов в прямозонных узкощелевых полупроводниках с парамагнитными примесями и развития теории метода ЭПР с целью придания этому методу более

широких практических возможностей в исследованиях полупроводниковых материалов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. В синтезированных полупроводниковых кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ионы марганца изовалентно замещают базовые катионы Pb^{2+} и образуют парамагнитные центры Mn^{2+} ($S = 5/2$) кубической группы симметрии, демонстрирующие различный характер процессов спиновой релаксации на электронных переходах $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ и $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$.

2. Показано, что примесь меди в синтезированном кристалле $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ приводит к существенному увеличению времени спин-решеточной релаксации центров Mn^{2+} и может быть использована для управления спиновой динамикой этих центров.

3. Установлено, что в синтезированных полупроводниковых кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Gd}_y\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ примесные ионы Gd^{3+} ($S = 7/2$) неизовалентно замещают базовые катионы Pb^{2+} и образуют парамагнитные центры, которые при определенных уровнях допирования демонстрируют новые эффекты взаимодействия с электронами проводимости. Наблюдаемые эффекты могут быть связаны с крайне неоднородным распределением центров Gd^{3+} по объему указанных полупроводников.

4. В трижды допированном полупроводниковом кристалле $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ ($x = 0,003$; $y \approx z = 0,00015$) впервые обнаружено сильное взаимное влияние центров Mn^{2+} и Gd^{3+} на их динамические свойства, приведшее к существенной зависимости процессов спиновой релаксации центров Mn^{2+} и Gd^{3+} от $P_{\text{СВЧ}}$ и температуры.

Достоверность полученных результатов определяется использованием известных теоретических принципов описания спектров ЭПР, а также повторяемостью результатов в серии выполненных экспериментальных исследований.

Апробация работы.

Основные результаты работы обсуждались на международных и всероссийских конференциях: Тинчуринские чтения (Казань, 2021, 2022); Всероссийская конференция «Нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия» (Яльчик, 2021); Международная конференция «Modern development of magnetic resonance» (Kazan, 2021); Научный семинар «Нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия-22» (Казань, 22); XVI-ая международная научно-практическая конференция «Исследования современности: возможности и перспективы развития» (Ростов-на-Дону, 2022)

Публикации.

Основное содержание работы отражено в 11 публикациях: 3 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в МБД SCOPUS, WoS и входящих в перечень ВАК, 1 статье в прочем рецензируемом научном издании, 7 – в тезисах докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Личный вклад автора работы.

Результаты, представленные в диссертации и публикациях по диссертации, получены при непосредственном участии автора работы.

Постановка задач диссертационной работы и обсуждение результатов исследований проводились совместно с научным руководителем. Также совместно с научным руководителем были синтезированы образцы монокристаллических соединений. Соискателем самостоятельно выполнялась регистрация спектров ЭПР

исследуемых соединений при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Низкотемпературные исследования полупроводниковых кристаллов методом ЭПР выполнялись совместно с научным сотрудником Казанского физико-технического института к.ф.-м.н. Яцыком И.В. и доцентом Казанского государственного энергетического университета к.ф.-м.н. Зайнуллиным Р.Р. Рентгеноструктурный фазовый анализ образцов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ был выполнен сотрудником Казанского физико-технического института Шустовым В.А. Соискателем самостоятельно выполнены расчеты величин параметров спиновых гамильтонианов центров Mn^{2+} и Gd^{3+} , обнаруженных методом ЭПР в исследуемых соединениях. Автор принимал участие в анализе и интерпретации полученных экспериментальных данных, в подготовке результатов работы к публикации, а также в оформлении статей.

Соответствие диссертации научной специальности.

Диссертация соответствует специальности 1.3.11 – Физика полупроводников. Представленные в ней результаты соответствуют пункту 2 паспорта специальности «Структурные и морфологические свойства полупроводниковых материалов и композитных структур на их основе» и пункту 3 «Примеси и дефекты в полупроводниках и композитных структурах».

Структура и объем работы.

Диссертация изложена на 142 страницах и состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, включающего 101 наименование. В работе приведено 37 рисунков и 8 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана общая характеристика работы, обоснована ее актуальность, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая ценность полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту диссертации, определен личный вклад автора работы.

В **первой главе** дается обзор литературы по структурным особенностям и физическим свойствам узкощелевых полупроводников типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, относящимся к данному исследованию. Рассматриваются опубликованные другими авторами результаты изучения халькогенидов свинца методами ЭПР. Определяются перспективы изучения методом ЭПР синтезированных полупроводниковых кристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Gd}_y\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$.

Вторая глава посвящена основным результатам изучения методом ЭПР кристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. В первом параграфе обсуждаются угловые зависимости в спектрах ЭПР кристалла $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0,002$). Предварительно отмечается, что при малом уровне допирования марганцем кристаллическая решетка $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ должна оставаться еще подобной решетке NaCl и каждый из ионов $\text{Mn}^{2+}(3d^5, {}^6S, S = 5/2)$, замещающий катион решетки Pb^{2+} , должен находиться под влиянием кристаллического поля кубической группы симметрии. Однако указывается, что вид экспериментальных спектров ЭПР в главных ориентациях внешнего магнитного поля заставляют сомневаться в таком предположении (рис. 1).

Дело в том, что при кубической симметрии центров Mn^{2+} угловые зависимости в их спектрах должны описываться спиновым гамильтонианом (СГ):

$$H_S = \beta_e g [H_{0x} \cdot S_x + H_{0y} \cdot S_y + H_{0z} \cdot S_z] + A[S_x \cdot I_x + S_y \cdot I_y + S_z \cdot I_z] - \beta_N g_N [H_{0x}^{(i)} \cdot I_x + H_{0y}^{(i)} \cdot I_y + H_{0z}^{(i)} \cdot I_z] + B_4(O_4^0 + 5O_4^4). \quad (1)$$

где электронное зеемановское, сверхтонкое и ядерное зеемановское взаимодействия (первый, второй и третий члены суммы) предполагаются изотропными, а

взаимодействие с кристаллическим полем (четвертый член) содержит лишь операторы Стивенса 4-го порядка.

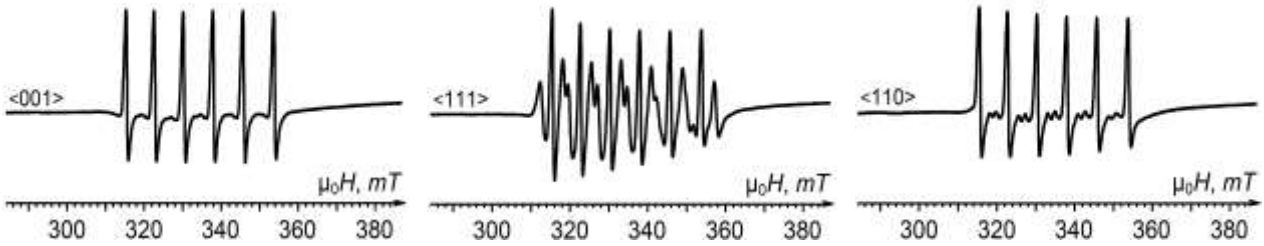


Рис. 1. Вид спектров ЭПР образца $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0,002$) в ориентациях $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$, $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$ и $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ ($f_{\text{ЭПР}} \approx 9,4$ ГГц)

Согласно СГ(1), угловые зависимости положений линий в спектрах ЭПР должны иметь вид, показанный на рис. 2. Сравнивая рис. 1 и 2, можно найти, что экспериментальные спектры не полностью соответствуют тому, что получается в расчете. В действительности на экспериментальных спектрах шесть сверхтонких линий электронного перехода $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ наблюдаются при всех направлениях внешнего магнитного поля \vec{H}_0 и их положения не зависят от направления \vec{H}_0 . Однако линии, соответствующие электронным переходам $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ имеют максимальную интенсивность при $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$, но по мере отклонения \vec{H}_0 от этого направления начинают быстро уширяться и становятся ненаблюдаемыми при отклонениях \vec{H}_0 на 15° .

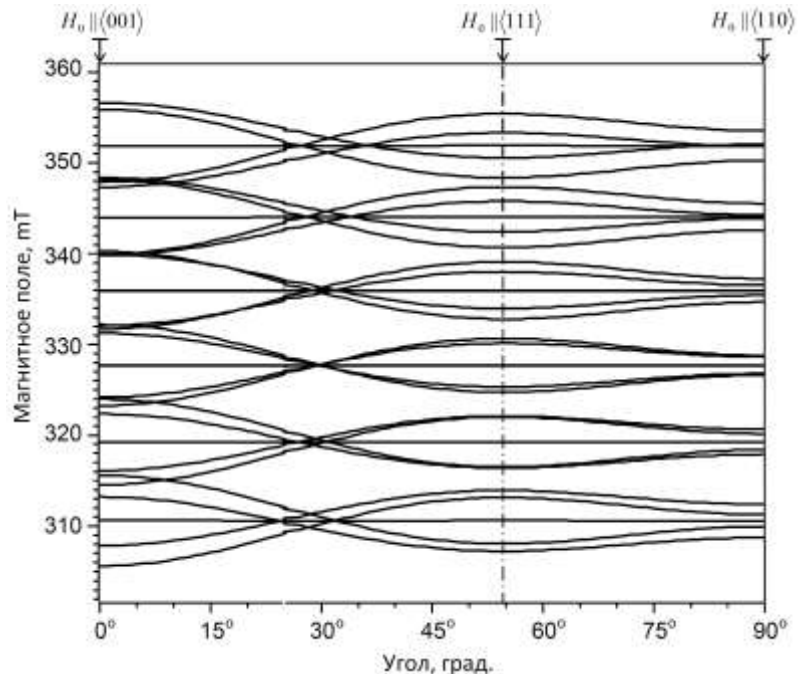


Рис. 2. Теоретические угловые зависимости положений линий в спектре ЭПР центров Mn^{2+} в случае кубической симметрии магнитных свойств

Во втором параграфе представлены температурные зависимости ширины линий ЭПР образца $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0,002$), которые получены для ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$ (см. рис. 1). В этой ориентации наблюдаются все линии тонкой и сверхтонкой структуры. Но на рис.3 представлены температурные зависимости для низкополевой компоненты сверхтонкой структуры перехода $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ и ее левого сателлита, соответствующего наложенным друг на друга переходам $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$.

Как видно из графиков на рис.3, ширины обеих линий почти не меняются в температурном интервале $4,2 \text{ K} < T < 18 \text{ K}$, затем, начиная с температуры 18 K обе линии начинают уширяться примерно по линейному закону. При температурах $T >$

45 К наблюдается экспоненциальное уширение линий. Незменность ширины линий в температурном интервале $4,2 \text{ К} < T < 18 \text{ К}$, по-видимому, определяется двумя конкурирующими эффектами. Первый из них (эффект «узкое горло» [9])

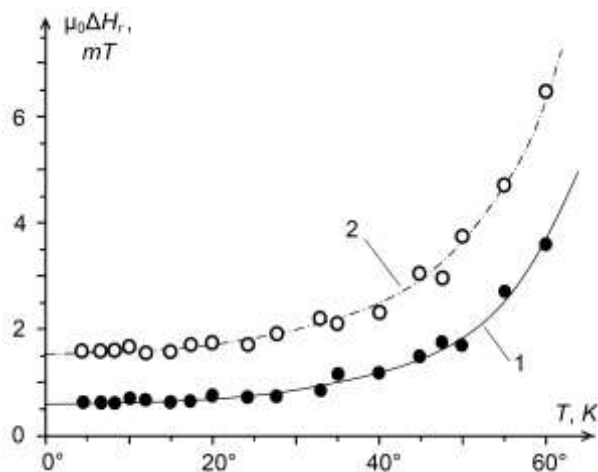


Рис. 3. Температурные зависимости ширины низкополевой компоненты сверхтонкой структуры спектра ЭПР (график 1) и ее левого сателлита (график 2) для образца $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0,002$)

характеризуется сужением линии ЭПР с повышением температуры. Но одновременно с этим при повышении температуры происходит примерно линейное уширение линий по корринговскому механизму спин-решеточной релаксации. Экспоненциальное уширение линий ЭПР при температурах $T > 50 \text{ К}$ может быть связано с температурными изменениями с возрастанием роли фононов в релаксационных процессах.

Третий параграф представляет результаты изучения концентрационных зависимостей в спектрах ЭПР. Были изучены пять образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ с $x_1 = 0,0002$, $x_2 = 0,002$, $x_3 = 0,003$, $x_4 = 0,005$ и $x_5 = 0,011$. Изучение спектров ЭПР этих образцов показало, что в образце с $x_1 = 0,0002$ линии, связанные с переходами $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$

имеют очень низкую относительную интенсивность, но с возрастанием концентрации она растет и достигает максимума при $x_3 = 0,003$. При еще больших концентрациях на фоне рассмотренных линий появляется широкая линия, принадлежащая различным кластерам марганца. Определены параметры СГ спектров ЭПР всех пяти образцов. Например для образца с x_1 : $g = 1,994 \pm 0,001$; $A = 213 \pm 3 \text{ МГц}$; $B_4 = -0,41 \text{ МГц}$. С ростом концентрации g -фактор слабо возрастает до $1,995 \pm 0,001$ (для x_5), A слегка уменьшается до 205 ± 4 , а B_4 практически не меняется.

В параграфе 4 сформулированы основные выводы по главе 2.

Третья глава посвящена основным результатам изучения методом ЭПР эффектов дополнительного допирования кристалла $\text{Pb}_{1-y}\text{Mn}_y\text{S}$ примесями меди. В первом параграфе представлены результаты изучения образца $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ ($x = 0,002$; $y = 0,002$). Изучение было призвано найти ответ на вопрос о возможном влиянии деформаций кристаллической решетки, вызванных примесью меди, на механизмы спиновой релаксации ионов Mn^{2+} . Ответ оказался положительным, что подтверждается видом спектров ЭПР двух образцов, представленных на рис. 4.

В результате изучения найдено, что в образце $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ линии ЭПР центров Mn^{2+} от резонансных переходов $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ проявились именно в тех местах (указаны цифрами 1 и 2), которые были предсказаны в главе 2 на рис. 2.

Такие же линии проявились в соответствующих местах и в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ (указаны цифрами 5 и 6). В ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$ линии 3 и 4 присутствуют, как и в образце $\text{Pb}_{1-y}\text{Mn}_y\text{S}$ (см. рис.4), но они являются неоднородно уширенными из-за деформирующего влияния примесных ионов меди. Сигналов от ионов Cu^{2+} в спектрах образца $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ не видно, что, по-видимому, говорит об

одновалентном состоянии ионов меди. Получена экспериментальная зависимость ширины резонансных линий спектра $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ ($x = 0,002$; $y = 0,002$) в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ от температуры (переход $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$, частота 9414 МГц).

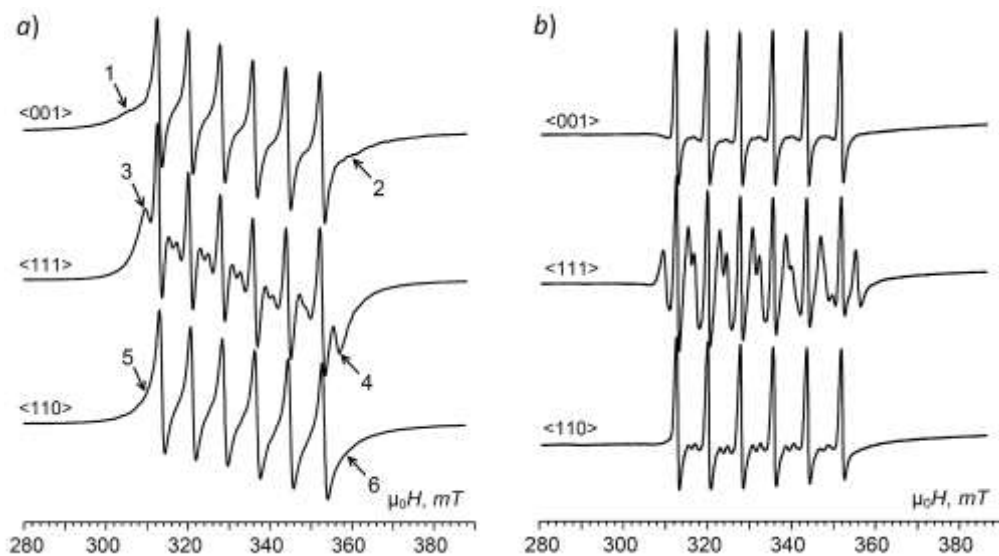


Рис. 4. Спектры ЭПР двух кристаллических образцов при $T = 5\text{ K}$:
 а) $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ ($x = 0,002$; $y = 0,002$); б) $\text{Pb}_{1-y}\text{Mn}_y\text{S}$ ($y = 0,002$)

Эта зависимость примерно пропорциональна T^2 в диапазоне $20\text{ K} < T < 250\text{ K}$. Однако в низкотемпературной области $5\text{ K} < T < 20\text{ K}$ проявился эффект «узкое горло». С целью изучения температурной зависимости интегральной амплитуды линии $A_{\text{int}} = A_{pp} \cdot (\Delta H_r)^2$ от перехода $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ была получена теоретическая функция этой зависимости. Сравнение экспериментальной зависимости A_{int} с теорией показала, что в диапазоне $20\text{ K} < T < 250\text{ K}$ линии ЭПР не были насыщенными. Установлено, что присутствие примеси меди в образце резко увеличило диапазон температур, где спектры ЭПР центров Mn^{2+} наблюдаются. Следовательно, примесь меди влияет на спиновую динамику центров Mn^{2+} .

Во втором параграфе главы 3 представлены результаты изучения методом ЭПР образцов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ ($y = 0,0002$) с повышенными концентрациями меди ($x_1 = 0,003$ и $x_2 = 0,005$). Было установлено, что даже при достаточно низкой концентрации меди ($x_1 = 0,003$) вырастить полностью монокристаллический образец не удастся. По данным ЭПР в объеме выращенных образцов образуются микроскопические включения другой фазы, которые ориентированы относительно кристаллической матрицы произвольным образом и содержат в своем объеме центры двухвалентной меди, Cu^{2+} . В рентгеновской спектрограмме были обнаружены следы включений металлического свинца, но присутствия других инородных фаз там не было обнаружено. Это говорит о том, что объем каждого включения с центрами Cu^{2+} очень мал. Все рефлексы, кроме очень слабых рефлексов от Pb, соответствовали структуре галенита (PbS). Анализ очертаний спектров ЭПР двух образцов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ ($y = 0,0002$; $x_1 = 0,0003$; $x_2 = 0,005$) показал, что в образце с $x_1 = 0$, линии марганца узкие, в то время как в образце с $x_2 = 0,005$ они сильно уширены. Это значит, что большее число ионов меди в образце с x_2 приводят к более сильным искажениям кристаллического поля кубической симметрии в позициях локализации ионов Mn^{2+} . Выполненные расчеты, учитывающие порошкообразный вид спектров,

показали, что в исследуемых образцах присутствуют два ансамбля ионов Cu^{2+} , замесивших катионы решетки Pb^{2+} . Оба вида центров характеризуются аксиальной симметрией. Параметры СГ и ширины линий этих центров следующие: $g_{\parallel}^{\text{Cu1}} = 2,242 \pm 0,005$; $g_{\perp}^{\text{Cu1}} = 2,055 \pm 0,005$; $A_{\parallel}^{\text{Cu1}} = 75 \pm 5$ Э; $A_{\perp}^{\text{Cu1}} \approx 0 \pm 5$ Э; $\Gamma_{G\parallel}^{\text{Cu1}} = 103 \pm 8$ Э; $\Gamma_{G\perp}^{\text{Cu1}} = 84 \pm 6$ Э; $g_{\parallel}^{\text{Cu2}} = 2,137 \pm 0,005$; $g_{\perp}^{\text{Cu2}} = 2,021 \pm 0,005$; $A_{\parallel}^{\text{Cu2}} = 27 \pm 5$ Э; $A_{\perp}^{\text{Cu2}} \approx 0 \pm 5$ Э; $\Gamma_{G\parallel}^{\text{Cu2}} = 98 \pm 5$ Э; $\Gamma_{G\perp}^{\text{Cu2}} = 74 \pm 5$ Э.

В третьем параграфе представлены выводы по главе 3.

Четвертая глава представляет новую информацию о параметрах спиновых гамильтонианов и о необычных зависимостях формы линий спектров ЭПР центров Gd^{3+} в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ от мощности СВЧ волны в резонаторе спектрометра ($P_{\text{СВЧ}}$).

В первом параграфе методом теории возмущений были получены теоретические выражения, которые позволяют достаточно легко получать оценочные значения параметров спинового гамильтониана кубических центров Gd^{3+} в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$. Спиновый гамильтониан (СГ) этих центров был представлен в системе главных осей кристалла-матрицы и имел вид

$$H_S = \beta_e g S \cdot H_0 + \frac{1}{60} b_4 (O_4^0 + 5 \cdot O_4^4) + \frac{1}{1260} b_6 (O_6^0 - 21 \cdot O_6^4). \quad (2)$$

Найдены приближенные выражения для резонансных значений семи линий тонкой структуры ионов Gd^{3+} для любого частотного диапазона и определен вид волновых функций восьми состояний $|M_S\rangle$ и вид теоретического спектра ЭПР для $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$.

Второй параграф посвящен результатам изучения методом ЭПР центров Gd^{3+} в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ с $x_1 = 0.0010$ и $x_2 = 0.0013$. Изучались спектры ЭПР в главных ориентациях для трех значений температуры (5 К, 77 К и 300 К) при уровнях $P_{\text{СВЧ}}$, обеспечивающих ненасыщенный режим регистрации. Целью изучения являлось определение параметров спиновых гамильтонианов центров Gd^{3+} и их изменений с температурой. Вид спектров ЭПР образца $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($x_1 = 0.001$) на краях указанного температурного диапазона показан на рис. 5.

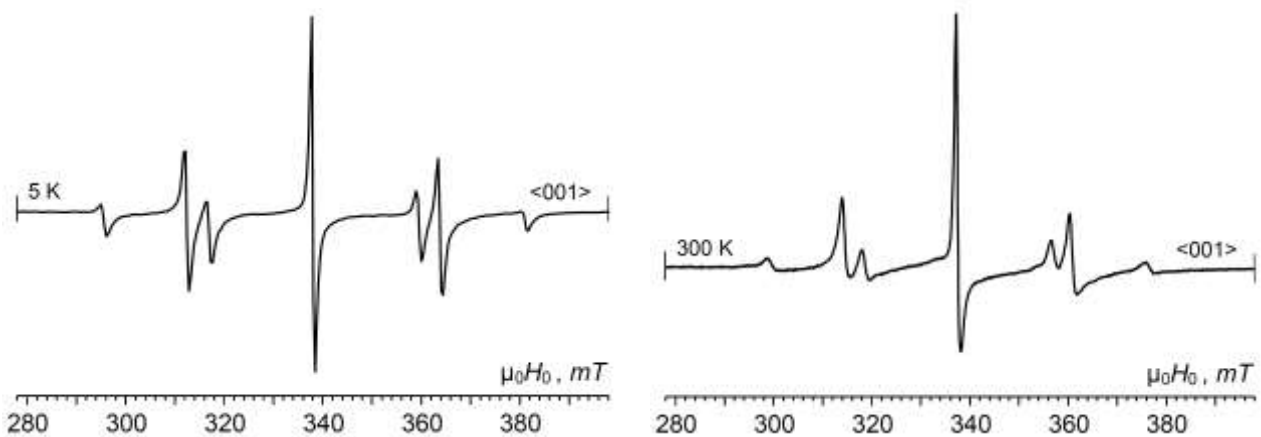


Рис.5. Спектры ЭПР центров Gd^{3+} в $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($x = 0.001$) в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$, зарегистрированные при температурах 5К (слева) и 300К (справа)

Представленные на рис. 5 спектры зарегистрированы в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ на частоте $f = 9418$ МГц. Здесь мощность $P_{\text{СВЧ}}$ в резонаторе спектрометра была равна 0,1 мВт для температуры 5К и 5 мВт для температуры 300К. Эти уровни мощности соответствовали ненасыщенному режиму резонанса. Из рис. 5 видно, что спектры прекрасно наблюдаются даже при температуре 300К. Ширина линий спектров практически линейно зависит от температуры. Проведено тестирование полученных теоретических выражений, предназначенных для оценки затравочных значений параметров СГ(1) в случае кристалла $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($x = 0.001$).

Найденные из спектров затравочные параметры были использованы в дальнейшем в компьютерном расчете угловых зависимостей. Сравнение теоретических зависимостей с экспериментальными позволило с высокой точностью найти параметры СГ. Для температуры 5К они имеют значения: $g = 1,9919$; $b_4 = -59,36$ мТл; $b_6 = 0,07$ мТл. Знак параметра b_4 был определен при $T = 5\text{К}$ по результатам анализа относительных амплитуд первой и седьмой линий спектра ЭПР, показанного на рис.5 (слева). Результаты изучения температурных изменений параметров спиновых гамильтонианов центров Gd^{3+} в кристалле $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($x = 0,001$) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана (2) центров Gd^{3+} в кристалле $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($x = 0,001$) для трех значений температуры

T (K)	Параметры СГ		
	g	b_4 (МГц)	b_6 (МГц)
5	$1,9919 \pm 0,0002$	$-59,36 \pm 0,1$	$0,07 \pm 0,05$
77	$1,9916 \pm 0,0003$	$-58,7 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,1$
305	$1,9913 \pm 0,0005$	$-54,0 \pm 0,3$	~ 0

Температурные изменения ширин семи наблюдаемых линий спектра ЭПР этих центров определялись в температурном диапазоне 5 К – 300 К с шагом изменения температуры 30 К. Для всех этих линий температурные зависимости $\Delta H_r(T)$ имели форму:

$$\Delta H_{r(i)}(T) = \Delta H_{r(i)}(0) + c_i \cdot T, \quad (3)$$

где i – номер линии слева направо; $\Delta H_{r(i)}(0)$ и c_i – константы, не зависящие от температуры. Значения $\Delta H_{r(i)}(0)$ для различных линий оказались разными (для линий 1 и 5 константы $\Delta H_{r(1)}(0) \approx \Delta H_{r(5)}(0) = 0,78 \pm 0,02$ мТл, для средней линии 4 – $\Delta H_{r(4)}(0) = 0,59 \pm 0,02$ мТл, а для остальных линий $\Delta H_{r(i)}(0)$ имела промежуточные значения. Константа c_4 имела значение $c_4 = 0,0024 \pm 0,0003$ мТл/°К. Соотношения между соответствующими константами c_i и $\Delta H_{r(i)}(0)$ для всех семи линий были примерно одинаковыми. Очевидно, что наблюдаемая линейная зависимость ширин линий ЭПР указывает на корринговский механизм спиновой релаксации центров Gd^{3+} в $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($x = 0.001$).

В третьем параграфе представлены результаты изучения зависимости формы линий ЭПР центров Gd^{3+} в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ с $x_1 = 0,001$ и $x_2 = 0,0013$ от $P_{\text{СВЧ}}$. Исследования выполнялись при температуре жидкого гелия (4,2К) на спектрометре «E-12 Varian» ($f \approx 9.3$ ГГц, максимальная мощность клистрона – 200 мВт). Результаты исследования оказались примерно одинаковыми для обоих образцов. Спектры ЭПР

образца $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ с $x = 0,0013$ при $T = 4,2\text{K}$ в ориентации $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$ показаны на рис.6. Обнаружено, что при температуре 4,2K и относительно высоких значениях $P_{\text{СВЧ}}$ каждая из семи линий тонкой структуры спектра ЭПР кубических центров Gd^{3+} может быть представлена как сумма нескольких составляющих. Форма первой составляющей – «инвертированный колокол». Вторая составляющая представлялась в форме дайсоновской линии. В процессе симуляции спектра кроме указанных составляющих рассматривались также две фоновые синглетные линии типа «инвертированный колокол». Весовые коэффициенты четырех составляющих сильно зависели от величины $P_{\text{СВЧ}}$ (на рис.6 величина $P_{\text{СВЧ}}$ выражена величиной коэффициента ослабления мощности клистрона аттенуатором, в Дб).

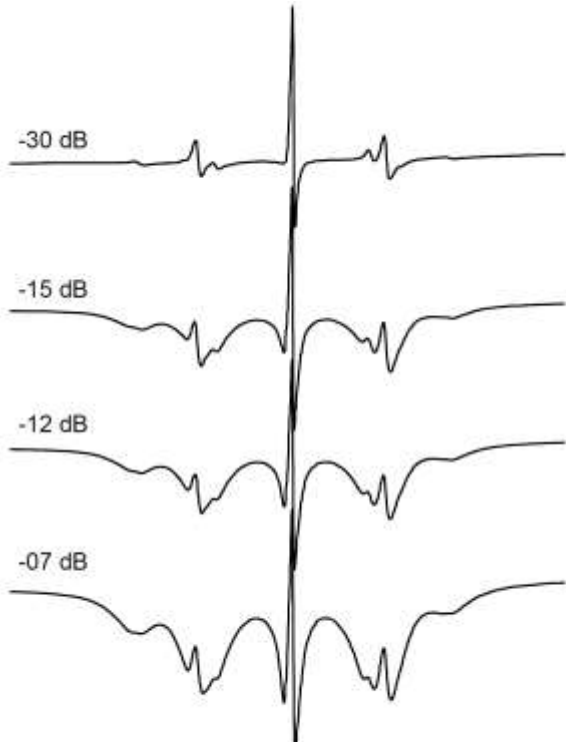


Рис. 6. Спектры ЭПР образца $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ с $x = 0,0013$ ($T = 4,2\text{K}$; $f = 9332\text{ МГц}$; $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$, уровни мощности представлены в Дб)

В симулированном спектре при высоких значениях $P_{\text{СВЧ}}$ преобладали составляющие типа «инвертированный колокол», а при низких составляющие дайсоновской формы. При симуляции экспериментального спектра, зарегистрированного при -7 дБ (34 мВт), каждая составляющая дайсоновского типа представлялась первой производной df_1/dH от функции f_1 :

$$f_1 = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_1 + \alpha(H - H_r)}{\Gamma_1^2 + (H - H_r)^2}, \quad (4)$$

где: Γ_1 – полуширина линии, α – параметр асимметрии, представляющий собой отношение сигналов дисперсии и абсорбции (D/A), H – текущее значение напряженности внешнего магнитного поля, действующего на образец в резонаторе спектрометра, H_r – резонансное значение этого поля. Как оказалось, спектр, соответствующий мощности -30 Дб (0,2 мВт), содержит только дайсоновские составляющие. Расчеты показывают, что этим

составляющим для семи линий верхнего спектра на рис. 6 соответствуют следующие параметры формы: $\Gamma_1(1) = 2,8$; $\Gamma_1(2) = 1,7$; $\Gamma_1(3) = 1,8$; $\Gamma_1(4) = 0,7$; $\Gamma_1(5) = 1,8$; $\Gamma_1(6) = 1,7$; $\Gamma_1(7) = 2,7$ (в мТл); $\alpha(1-7) = 2,5$. Отметим, что здесь использована нумерация линий спектра в порядке «слева направо». Составляющие типа «инвертированный колокол» определяются функцией df_1/dH , но умноженной на -1. Параметры линий этих составляющих следующие: $\Gamma_1(1) = 2,2$; $\Gamma_1(2) = 1,9$; $\Gamma_1(3) = 2,0$; $\Gamma_1(4) = 1,1$; $\Gamma_1(5) = 2,0$; $\Gamma_1(6) = 1,9$; $\Gamma_1(7) = 2,2$ (в мТл); $\alpha(1-7) = 50$. Две дополнительные фоновые составляющие определялись функцией

$$f_2 = -\frac{1}{\pi\Gamma} \cdot \frac{\Gamma_2^2}{\Gamma_2^2 + (H - H_r)^2} \quad (5)$$

с параметрами $\Gamma_2(1) = 45$ мТл и $\Gamma_2(2) = 25$ в мТл. Отношение амплитуд этих двух симметричных кривых равно 2:1. В результате суммирования указанных четырех кривых был получен теоретический спектр, совпадающий с экспериментальным спектром на рис.6, соответствующим $P_{\text{СВЧ}} = -7$ дБ (34 мВт). Предполагается, что

составляющие типа «инвертированный колокол» появляются в спектрах ЭПР благодаря изменениям в проводимости образца, возникающим при резонансных переходах между спиновыми уровнями.

В четвертом параграфе представлены выводы по главе 4.

Пятая глава посвящена изложению результатов изучения образцов двух кристаллов трижды допированного галенита: $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ ($x_1 = 0,003$; $y_1 \approx 0,00001$; $z_1 = 0,00015$) и $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z$ ($x_2 = 0,003$; $y_2 \approx z_2 = 0,00015$), где примесями являются медь, марганец и гадолиний. Целью изучения являлось установление эффектов взаимодействий между центрами указанных примесей через электроны проводимости. Как показано в главе 3, при допировании медь в галените оказывается в позиции базового катиона Pb^{2+} . Поэтому и в данном случае ожидалось, что влияние ионов меди на спектры ЭПР парамагнитных центров Mn^{2+} и Gd^{3+} , образующихся в исследуемых образцах, будет состоять в искажении координационных октаэдров ионов Mn^{2+} и Gd^{3+} . Чтобы эти искажения были достаточно малыми, концентрация меди была выбрана на уровне 0,003. В первом образце концентрация марганца была взята низкой для того, чтобы практически исключить из спектров ЭПР эффекты влияния ионов Mn^{2+} на Gd^{3+} . Но планировалось, что это влияние проявится в образце №2.

В первом параграфе представлены результаты изучения первого образца с низкой концентрацией меди, $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ ($x_1 = 0,003$; $y_1 \approx 0,00001$; $z_1 = 0,00015$). Значения параметров спектров ЭПР этого образца представлены в таблице 2. Эти параметры соответствуют спиновым гамильтонианам (1) и (2).

Таблица 2. Значения параметров спектров ЭПР исследуемого образца $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ ($x = 0,003$; $y \approx 0,00001$; $z = 0,00015$)

T (K)	Параметры СГ центров Gd^{3+}			Параметры СГ центров Mn^{2+}	
	g	b_4 (МГц)	b_6 (МГц)	g	A (МГц)
5	$1,9917 \pm 0,0002$	$-59,31 \pm 0,05$	$0,09 \pm 0,05$	$1,9953 \pm 0,0002$	211 ± 5
77	$1,9913 \pm 0,0003$	$-58,7 \pm 0,1$	$0,12 \pm 0,10$	$1,9951 \pm 0,0005$	210 ± 15
300	$1,9911 \pm 0,0005$	$-54,1 \pm 0,2$	~ 0	-	-

Найдено, что температурная зависимость ширины средней линии спектра ЭПР центров Gd^{3+} , которая соответствует электронному переходу $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ может быть представлена линейной функцией

$$\Delta H_r = \Delta H_{r(0)} + c \cdot T, \quad (5)$$

где: $\Delta H_{r(0)}$ – константа, не зависящая от температуры, $\Delta H_{r(0)} = 1,82 \pm 0,05$ мТл; $c \approx 0,0008$ мТл/°К.

Линейная зависимость ширины рассматриваемой линии от температуры явно указывает на корринговский механизм спиновой релаксации центров Gd^{3+} . Установлено, что, также как и в образце $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($x = 0,0013$) (глава 4), при достаточно низких температурах форма линий спектров ЭПР центров гадолиния (Gd^{3+}) в образце $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ ($x_1 = 0,003$; $y_1 \approx 0,00001$; $z_1 = 0,00015$) очень сильно зависит от $P_{\text{СВЧ}}$. Здесь, при низких температурах и достаточно больших мощностях, каждую линию спектра ЭПР центров Gd^{3+} можно представить в виде суперпозиции двух линий различных форм. Первая из этих составляющих линий имеет форму типа «инвертированный колокол», а вторая имеет дайсоновскую форму. Кроме того, при симуляции спектра появилась необходимость рассмотрения фоновой

кривой вида «перевернутый колокол». При этом весовые коэффициенты указанных составляющих оказались зависящими от мощности СВЧ волны в резонаторе с образцом, $P_{\text{СВЧ}}$. При $P_{\text{СВЧ}} = 0,5\text{--}20$ мВт (15–10 дБ) преобладает первая составляющая, а при $P_{\text{СВЧ}} \sim 0,05\text{--}0,1$ мВт (37–33 дБ) преобладает вторая составляющая. Амплитуда фоновой кривой в данном образце значительно меньше, чем в $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($x = 0,0013$). Кроме того, ширина составляющих типа «перевернутый колокол» здесь примерно в 6 раз меньше, чем в образце $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($x = 0,0013$). Линии ЭПР центров Mn^{2+} в первом образце $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ оказались малоинтенсивными, но при большом усилении можно было видеть, что эти линии имеют дайсоновскую форму при всех значениях мощности $P_{\text{СВЧ}}$. Параметры спиновых гамильтонианов центров Mn^{2+} и Gd^{3+} в первом образце $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ ($x_1 = 0,003$; $y_1 \approx 0,00001$; $z_1 = 0,00015$) практически оказались такими же, как в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0,001$) и $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($x = 0,0013$), соответственно.

Во втором параграфе главы 5 изучались проявления взаимной зависимости динамических свойств центров Mn^{2+} и Gd^{3+} в спектрах ЭПР второго образца $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ ($x_2 = 0,003$; $y_2 \approx z_2 = 0,00015$). В главах 2 и 4 было показано, что динамические свойства отдельно взятых центров Mn^{2+} и Gd^{3+} в значительной степени зависят от кинетических свойств электронов проводимости, с которыми эти примесные ионы взаимодействуют по обменному механизму. Здесь же показано, что в кристалле трижды допированного полупроводника $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$, свойства центров Mn^{2+} и Gd^{3+} модифицируются благодаря их взаимодействию через электроны проводимости. Проявления такого взаимодействия представлены на рис. 7.

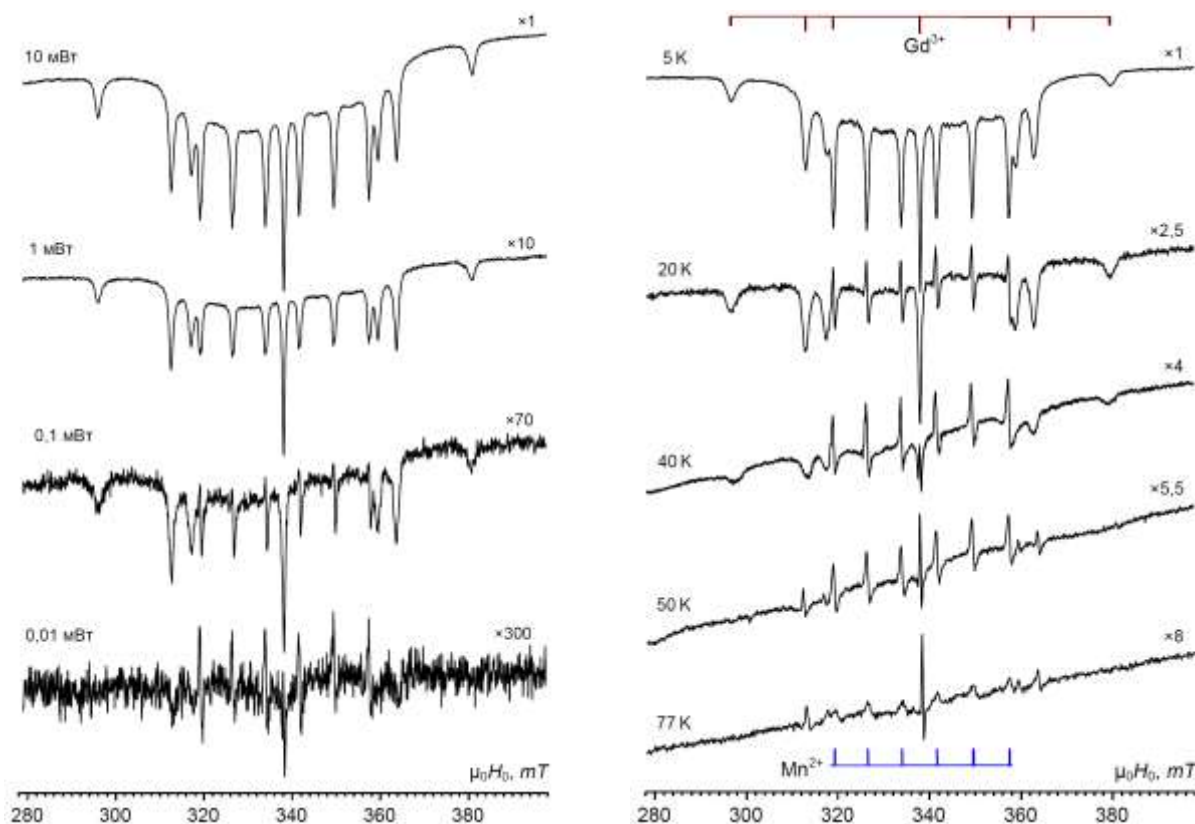


Рис. 7. Трансформации формы линий ЭПР центров Mn^{2+} и Gd^{3+} в образце $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ ($x_2=0,003$; $y_2 \approx z_2 = 0,00015$) с изменением величины $P_{\text{СВЧ}}$ при $T = 10\text{K}$, $f = 9417$ МГц и $H_{\parallel} < 001 >$ (рисунок слева) и с изменением температуры образца при $P_{\text{СВЧ}} = 10$ мВт (рисунок справа)

Параметры СГ и формы линий спектров ЭПР ионов Mn^{2+} и Gd^{3+} представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Параметры формы линий спектров ЭПР центров Mn^{2+}

Параметры	Температура кристалла, К				
	5	20	40	50	77
Γ , мТ	$1,1 \pm 0,1$	$0,45 \pm 0,05$	$0,62 \pm 0,07$	$0,8 \pm 0,1$	$\sim 1,5$
α	$\sim 20^*$	$0 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,3$	$\sim 2,5$
g	1,994(2)	1,994(1)	1,993(9)	1,993(7)	1,993(5)
A , МГц	213 ± 5	213 ± 2	213 ± 3	213 ± 4	213 ± 6

Таблица 4. Параметры формы линий спектров ЭПР центров Gd^{3+} в $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_zS$ ($x = 0,003$, $y = z = 0,00015$)

Параметры	Температура кристалла, К				
	5	20	40	50	77
Γ_1 , мТ	$2,2 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,3$	-	-
α_1	~ 50	~ 50	~ 50	-	-
Γ_2 , мТ	$1,5 \pm 0,2$	$1,6 \pm 2$	$2,2 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,1$	$0,8 \pm 1$
α_2	~ 50	~ 50	~ 50	$1,5 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,4$
Γ_3 , мТ	$1,5 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
α_3	~ 50	~ 50	~ 50	$1,5 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,4$
Γ_4 , мТ	$1,0 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,05$
α_4	~ 50	~ 50	~ 50	$1,3 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,3$
g	1,992(8)	1,992(7)	1,992(5)	1,992(3)	1,992(1)
b_4 , МГц	$59,2 \pm 0,2$	$58,8 \pm 0,3$	$58,3 \pm 0,5$	58 ± 1	-
b_6 , МГц	~ 1	~ 1	-	-	-

В табл. 3 и 4 индекс * указывает на то, что функция формы линии была взята с отрицательным знаком. В табл. 3 все шесть линий марганца имеют примерно одинаковые значения параметров Γ и α . В табл. 4 линии спектра центров Gd^{3+} пронумерованы слева направо, параметры линий 5÷7 подобны параметрам линий 3÷1, соответственно.

На рис. 7 (слева) видны эффекты влияния примесных ионов Gd^{3+} на динамические свойства ионов Mn^{2+} . Они проявились в том, что при мощностях СВЧ волны в диапазоне 10 мВт – 0,5 мВт (12 – 26 дБ) линии сверхтонкой структуры центров Mn^{2+} приобрели форму «перевернутый колокол», а при $P_{СВЧ} = 0,3$ мВт (27 дБ) на фоне «перевернутого колокола» начинала появляться составляющая дайсоновского вида. При $P_{СВЧ} = 0,01$ мВт (40 дБ) линии Mn^{2+} полностью имели дайсоновскую форму. С другой стороны обнаружено, что в образце $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_zS$ ($x_2=0,003$; $y_2 \approx z_2 = 0,00015$) центры Mn^{2+} также очень сильно влияют на свойства центров Gd^{3+} . При температуре 5К линии спектров Gd^{3+} имеют форму типа «перевернутый колокол» во всем диапазоне изменения мощностей СВЧ волны в резонаторе спектрометра (от 10 мВт до 0,01 мВт). При этом дайсоновская составляющая в форме линий ЭПР не обнаруживается, и это количественно отличается от того, что наблюдалось в образце $Pb_{1-x}Gd_xS$ ($x = 0.0013$) (гл.4). Отличия от образца $Pb_{1-x}Gd_xS$ ($x = 0.0013$) также видны и на рис. 7 (справа). Здесь эффекты влияния центров Mn^{2+} на Gd^{3+} проявились в том, что линии ЭПР центров Gd^{3+} наблюдаются лишь при температурах ниже 90К.

В третьем параграфе главы 5 сформулированы выводы по данной главе.

В заключении приводится перечень основных результатов и выводов диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В результате выполнения данного диссертационного исследования были получены следующие результаты.

1. Синтезированы качественные монокристаллические полупроводники $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ с различными концентрациями примесей марганца, гадолиния и меди.

2. С точностью до второго порядка теории возмущений получены приближенные формулы и на их основе созданы компьютерные программы для расчета параметров спектров ЭПР центров Mn^{2+} и Gd^{3+} в синтезированных полупроводниках $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$.

3. Доказан факт кубической симметрии кристаллического поля, действующего в позиции иона марганца в центрах Mn^{2+} , образовавшихся в синтезированном полупроводниковом кристалле $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0,002$), и обнаружена чрезвычайная анизотропия ширин и процессов спиновой релаксации этих центров на электронных переходах $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$.

4. Показано, что неоднородные деформации решетки кристалла $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$, вызванные случайно распределенными центрами меди при $x = 0,002$, привели к тому, что линии тонкой структуры спектра ЭПР центров Mn^{2+} (соответствующие электронным переходам $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$) оказались наблюдаемыми при всех направлениях внешнего магнитного поля, однако ширины этих линий остались сильно зависящими от направления внешнего магнитного поля H_0 .

5. Показано, что синтез монокристаллического полупроводника $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{S}$ ($y = 0,0002$) возможен при условии, что концентрация примесной меди меньше 0,003. В противном случае в объеме синтезированного материала образуются наноскопические включения инородной фазы, ориентированные случайным образом и содержащей центры Cu^{2+} .

6. При значениях температуры 4,2 К, 77 К и 300 К определены величины параметров спиновых гамильтонианов центров Gd^{3+} в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ с $x = 0,0010$. Показано, что спектры ЭПР этих центров наблюдаются в температурном диапазоне 4,2 К – 300 К. Установлено, что в этом диапазоне основным механизмом спиновой релаксации центров Gd^{3+} является корринговский механизм.

7. В монокристаллических образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ с $x_1 = 0,0010$ и $x_2 = 0,0013$ при $T = 4,2$ К в ориентации $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$ обнаружены необычные зависимости формы линий спектров ЭПР центров Gd^{3+} от мощности СВЧ волны в резонаторе спектрометра ($P_{\text{СВЧ}}$). Установлено, что каждая линия спектра ЭПР центров Gd^{3+} может быть представлена как суперпозиция двух линий, первая из которых имеет форму типа «инвертированный колокол», а вторая имеет дайсоновскую форму. Полученный таким образом спектр складывается с фоновой кривой с определенными параметрами формы. Зависящими от $P_{\text{СВЧ}}$ и T оказались весовые коэффициенты этих слагаемых.

8. Показано, что необычные зависимости формы линий ЭПР от мощности $P_{\text{СВЧ}}$, обнаруженные в спектрах ЭПР трижды допированного галенита $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ ($x = 0,003$; $y \approx 0,00001$; $z = 0,00015$), качественно подобны таким же зависимостям в

образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ с $x_1 = 0,0010$ и $x_2 = 0,0013$. Но есть существенные количественные различия.

9. В трижды допированном галените $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$ ($x = 0,003$; $y = z = 0,00015$) обнаружены эффекты взаимного влияния центров Mn^{2+} и Gd^{3+} друг на друга. Сильное влияние центров Gd^{3+} на свойства центров Mn^{2+} проявляется в том, что при низких температурах и достаточно больших значениях $P_{\text{СВЧ}}$ форма линий центров Mn^{2+} приобретает вид «инвертированного колокола» в то время как при малых мощностях СВЧ волны и повышенных температурах линии ЭПР Mn^{2+} приобретают дайсоновскую форму. Сильное влияние центров Mn^{2+} на свойства центров Gd^{3+} выразилось в значительном уменьшении времени спин-решеточной релаксации центров гадолиния.

Таким образом, задачи настоящего диссертационного исследования решены. Полученные в диссертации экспериментальные результаты могут служить основой для дальнейших исследований особенностей спиновой динамики парамагнитных центров Mn^{2+} и Gd^{3+} в прямозонных узкощелевых полупроводниках группы халькогенидов свинца оптическими методами и методами кондуктометрии и квантового эффекта Холла.

Основные публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и SCOPUS и входящих в перечень ВАК

А1. Уланов, В.А. Необычная зависимость формы линий в спектрах электронного парамагнитного резонанса ионов Gd^{3+} в полупроводнике $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ от микроволновой мощности: параметры формы и возможная природа эффекта (текст) / В.А. Уланов, Р.Р. Зайнуллин, Т.А.Н. Хушея, И.В. Яцык // Известия РАН. Серия физическая. 2021. Т. 85. №12. С. 1682-1687.

А2. Уланов, В.А. Взаимная зависимость свойств примесных ионов Mn^{2+} и Gd^{3+} в узкозонном полупроводнике $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z\text{S}$: исследование методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (текст) / В.А. Уланов, Р.Р. Зайнуллин, И.В. Яцык, Т.А.Н. Хушея // Известия РАН. Серия физическая. 2021. Т. 85. №12. С. 1688-1693.

А3. Зайнуллин, Р.Р. Результаты двойного допирования узкозонного полупроводника PbS примесями марганца и меди: данные изучения методом ЭПР (текст) / Р.Р. Зайнуллин, Т.А.Н. Хушея, А.М. Синицин, В.А. Шустов, В.А. Уланов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2022. Т. 65. №2. С. 63-70.

Статья в прочем рецензируемом научном издании

А4. Хушея Т.А.Н. Распределение ионов марганца в кристаллических сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ при различных значениях параметра состава x : данные изучения методом ЭПР (текст) / Т.А.Н. Хушея, В.А. Уланов, Р.Р. Зайнуллин // Современная школа России. Вопросы модернизации. 2022. Т. 40-2. №3. С. 136-139.

В тезисах международных и всероссийских научных конференций

А5. Хушея Т.А.Н. Алгоритм анализа данных контроля методом ЭПР материалов с многоядерными парамагнитными комплексами / Т.А.Н. Хушея // Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Тинчуринские чтения»: тезисы докладов. – Казань, 2021.

А6. Хушея Т.А.Н. Эффекты двойного допирования термоэлектрического кристалла PbS_{1-z} примесями меди и марганца / Т.А.Н. Хушея // Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Тинчуринские чтения»: тезисы докладов. – Казань, 2021.

А7. Ulanov, V.A. EPR of crystalline $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Gd}_y\text{S}:\text{Mn}^{2+}$ semiconductor alloy: unusual dependence of resonant line shapes on microwave power and possible reasons of the effect / V.A.Ulanov, R.R.Zainullin, T.A.N.Housheya, I.V.Yatsyk // International conference: Modern development of magnetic resonance. Book of Abstracts. –Kazan (Russia), 2021 – P. 187-188.

А8. Хушея, Т.А.Н. Электронный парамагнитный резонанс разбавленных магнитных полупроводников $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Cu}_y\text{S}$ ($x = 0.001$, $y = 0.004$) / Т.А.Н. Хушея, В.А.Уланов, Р.Р.Зайнуллин // Материалы XVI международной научно-практической конференции «Исследования современности: возможности и перспективы развития», г. Ростов-на-Дону, 2022-03-31, с.159-163.

А9. Хушея, Т.А.Н. Структура и магнитные свойства парамагнитных центров марганца в полупроводниковом кристалле галенита / Т.А.Н. Хушея, В.А. Уланов, Р.Р. Зайнуллин // Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Тинчуринские чтения»: тезисы докладов. – Казань, 2022.

А10. Хушея Т.А.Н. Эффекты двойного допирования полупроводникового кристалла галенита примесями марганца и меди / Т.А.Н. Хушея, В.А. Уланов, Р.Р. Зайнуллин // Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Тинчуринские чтения»: тезисы докладов. – Казань, 2022.

А11. Уланов, В.А. Гигантская анизотропия ширин линий ЭПР центров Mn^{2+} в узкощелевых прямозонных полупроводниках $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cu}_y\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0,002$; $y = 0,002$) / В.А. Уланов, Р.Р. Зайнуллин, И.В. Яцык, Р.И. Калимуллин, А.М. Синицин, Т.А.Н. Хушея // Сборник тезисов научного семинара «Нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия – 2022». Казань, 11–12 июля 2022 г, с.20-23.

Список цитируемых источников

1. Dyakonov M.I. Spin physics in semiconductors, second edition // Springer Series in Solid-State Sciences, v.157. Springer International Publishing AG (2017).

2. Kossut J. Gaj J.A. Introduction to the physics of diluted magnetic semiconductors. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag. – 2010. – 469 p.

3. Teran F.J., Potemski M., Maude D.K., Wilamowski Z., Hasan A.K., Plantier D., Jaroszynski J., Wojtowicz T., Karczewski G. Coupling of Mn^{2+} spins with a 2DEG in quantum Hall regime // Physica E. – 2003. – V.17. – P. 335-341.

4. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe , PbSe и PbS . – М.: Наука. 1968. – 384 с.

5. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца // УФН. – 2002. – Т. 172. – С. 875-906.

Подписано в печать 21.10.2022. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100. Заказ №

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии «Вестфалика» (ИП Колесов В.Н.)
420111, г. Казань, ул. Московская, 22. Тел.: 292-98-92
e-mail: westfalika@inbox.ru
