

УДК 621.315.6

## ОСОБЕННОСТИ В СПЕКТРАХ ЭПР РАЗБАВЛЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА $Pb_{1-x}Mn_xS$ ( $0,0001 < x < 0,008$ )

<sup>1</sup>Зайнуллин Р.Р., <sup>1,2</sup>Уланов В.А.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет»,  
Казань, e-mail: rrza7@yandex.ru;

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт Казанского научного центра РАН, Казань

Методом ЭПР (9320 GHz; 4,2 K < T < 90 K) изучены изменения локальной структуры центров  $Mn^{2+}$  в кристаллах разбавленного магнитного полупроводника  $Pb_{1-x}Mn_xS$ , происходящие с возрастанием концентрации марганца от  $x = 0,0001$  до  $x = 0,008$ . Обнаружено, что при  $x < 0,0002$  каждый ион марганца замещает катион свинца и оказывается в кристаллическом поле кубической симметрии, создаваемом шестью ближайшими к марганцу ионами серы. Повышение концентрации марганца в твердом растворе  $Pb_{1-x}Mn_xS$  приводит к неоднородному распределению ионов  $Mn^{2+}$  и к образованию микроскопических объемов с относительно высокой концентрацией этих ионов. Анализ угловых и температурных зависимостей спектров ЭПР исследуемых ионов  $Mn^{2+}$  привел к выводу о том, что в этих объемах центры  $Mn^{2+}$  оказываются дипольно неустойчивыми (псевдо-эффект Яна – Теллера). Этот эффект сопровождается смещением каждого из ионов марганца в одно из восьми нецентральных положений тригонального типа. В таких центрах ионы  $Mn^{2+}$  находятся в температурно-зависимом туннельном и надбарьерном молекулярном движении между этими восемью нецентральными позициями.

**Ключевые слова:** разбавленный магнитный полупроводник, узкощелевой полупроводник, PbS, марганец, ЭПР, дипольная неустойчивость, псевдо-эффект Яна – Теллера, туннельное движение

## PECULIARITIES IN EPR SPECTRA OF THE $Pb_{1-x}Mn_xS$ SEMIMAGNETIC SEMICONDUCTORS ( $0,0001 < x < 0,008$ )

<sup>1</sup>Zaynullin R.R., <sup>1,2</sup>Ulanov V.A.

<sup>1</sup>Kazan State Power Engineering University, Kazan, e-mail: rrza7@yandex.ru;

<sup>2</sup>Kazan E.K. Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan

Changes of the local structure of  $Mn^{2+}$  centers in the semimagnetic  $Pb_{1-x}Mn_xS$  crystalline solid solutions with increasing of manganese concentration from  $x = 0.0001$  to  $x = 0.008$  were investigated by EPR method (9320 GHz; 4.2 K < T < 90 K). It was revealed that, for  $x < 0.0002$ , each  $Mn^{2+}$  ion substituted for a lead cation and found itself in a cubic crystal field induced by six nearest sulfur ions. Increasing of manganese concentration in the  $Pb_{1-x}Mn_xS$  solid solution gave a non-uniform distribution of  $Mn^{2+}$  ions and a formation of some microscopic regions with relatively high concentration of the ions under consideration. By analysis of the angular and temperature dependencies of the  $Mn^{2+}$  EPR spectra it was shown that the dipolar instability of  $Mn^{2+}$  centers was realized in these regions (pseudo-Jahn-Teller effect). This effect was accompanied with a displacement of each manganese ion to one of the eight non-central positions of a trigonal type. The  $Mn^{2+}$  ions in such centers took part in the temperature depending tunneling and overbarrier molecular motion between these eight non-central positions.

**Keywords:** semimagnetic semiconductor, narrow gap semiconductor, PbS, manganese, EPR, dipolar instability, pseudo-Jahn-Teller effect, tunneling motion

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) в настоящее время привлекают внимание исследователей тем, что эти материалы могут быть использованы для создания электронных приборов с магнитно зависимыми характеристиками. РМП изготавливаются из диамагнитных полупроводниковых материалов путем замещения части атомов базового материала элементами с незаполненными *d*- или *f*-оболочками. В настоящее время большой интерес исследователей продолжают вызывать РМП на базе узкощелевых полупроводников группы  $A^{IV}B^{VI}$  (PbS, PbTe, PbSe, SnTe, GeTe) и их твердых растворов. В качестве магнитной компоненты в таких РМП выступают марганец, хром, европий, гадолиний и другие переходные

и редкоземельные ионы. Повышенный интерес к данной группе материалов связан с их не совсем обычными свойствами: существенная непараболичность зоны проводимости, большие спин-орбитальные расщепления уровней свободных носителей заряда, а также малая эффективная масса, высокая подвижность носителей и длинные времена их жизни. Важно и то, что путем смешивания базовых соединений можно варьировать ширину запрещенной зоны получаемого таким образом твердого раствора. Такие твердые растворы в настоящее время широко используются в качестве материалов для создания электронных и оптоэлектронных приборов, работающих в средней и дальней инфракрасных областях: светоизлучающих

и лазерных диодов, высокочувствительных и быстродействующих детекторов инфракрасного излучения и высокодобротных термоэлектрических генераторов (см., например, [8, 10, 17]).

Сегодня наиболее изученными считаются РМП, синтезированные на базе полупроводников PbTe, PbSe, SnTe и легированные нейтральной парамагнитной примесью  $Mn^{2+}$ . Кристаллы РМП  $Pb_{1-x}Mn_xS$  долгое время оставались в тени вследствие хрупкости этого материала и высокой упругости паров серы при температурах выращивания, хотя в последние годы интерес к ним резко возрос из-за открывшихся возможностей практического использования гетероструктур из чередующихся тонких слоев родственных кристаллов  $Pb_{1-x}Me_xS$  и  $Pb_{1-x}Me_xTe$  (где Me – магнитная примесь). До настоящего времени остались открытыми вопросы относительно структуры парамагнитных центров  $Mn^{2+}$  в кристаллической решетке PbS и их влияния на решетку матрицы. Ответы на эти вопросы могли быть получены в явной форме методом ЭПР. Однако в двух статьях [14, 16], найденных нами в известных научных журналах и посвященных исследованиям кристаллов  $Pb_{1-x}Mn_xS$  методом ЭПР, необходимой информации о структуре примесных центров марганца не было получено из-за недостаточно высокого качества исследуемых кристаллов.

В данной работе нами была поставлена цель – получить качественные кристаллы  $Pb_{1-x}Mn_xS$  с различными концентрациями марганца и, добившись разрешения линий тонкой структуры спектров ЭПР, получить экспериментальную информацию о структуре магнитных центров  $Mn^{2+}$  и их свойствах.

### Материалы и методы исследования

Кристаллы  $Pb_{1-x}Mn_xS$  выращивались методом направленной кристаллизации (методом Бриджмена) в запаянных кварцевых ампулах конической формы, протягиваемых в вертикальном направлении в тепловом поле цилиндрического графитового нагревателя. Для выращивания кристаллов была использована шихта, полученная путем предварительного плавления в запаянной кварцевой ампуле смеси из порошкообразного реактива PbS и металлической марганцевой пудры (оба компонента смеси – марки ОСЧ). На этой стадии подготовки шихты для гомогенизации расплава кварцевая ампула с расплавленной шихтой вращалась с переменной скоростью вокруг вертикальной оси. После остывания содержание кварцевой ампулы перемалывалось в осушенной атмосфере до мелкодисперсного состояния и тщательно перемешивалось. Перед герметизацией на каждом этапе объем кварцевой ампулы с шихтой откачивался диффузионным насосом при температуре  $85^\circ C$  в течение 5 часов с помощью масляного диффузионного насоса, снабженного ловушкой мас-

ляных паров на жидком азоте. На стадии выращивания кристалла скорость перемещения тигля в тепловое поле нагревателей составляла 2 мм/ч.

Наблюдения эффекта Холла при комнатной и азотной температурах показали, что все исследуемые кристаллы имели проводимость типа  $n$ . Удельное сопротивление выращенных образцов  $Pb_{1-x}Mn_xS$  ( $x = 0,0001$ ), определенное четырехзондовым методом при температуре жидкого азота, равнялось  $0,11 \pm 0,01$  Ом·см и с повышением концентрации марганца уменьшалось (в образцах с  $x = 0,008$  оно равнялось  $0,07 \pm 0,01$  Ом·см).

Изучение угловых, температурных и концентрационных зависимостей в спектрах ЭПР проводилось на спектрометре E-12 фирмы «Varian» в X-диапазоне при температурах 4,2–90 К. Выше  $T = 85$  К спектры ЭПР не наблюдались. В исследованиях методом ЭПР были использованы образцы с типичными размерами –  $3,5 \times 3,5 \times 8,0$  мм<sup>3</sup>.

### Результаты исследования и их обсуждение

В кристаллах  $Pb_{1-x}Mn_xS$ , содержащих марганец в небольших концентрациях ( $x = 0,0001$ ), методом ЭПР наблюдаются 6 линий одинаковой интенсивности, имеющих форму Дайсона и возникающих благодаря сверхтонкому взаимодействию между электронным магнитным моментом иона  $Mn^{2+}$  ( $3d^5$ ,  $^6S$ ;  $S = 5/2$ ) с его ядерным магнитным моментом ( $I = 5/2$ ). Наблюдаемые линии соответствуют электронным переходам с сохранением  $z$ -проекции ядерного спинового момента ( $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$ , разрешенным переходам). ТС спектров ЭПР не наблюдалась, что могло свидетельствовать о малой величине параметра ТС (т.е. линии тонкой структуры находятся в пределах ширины наблюдаемых линий сверхтонкой структуры). Такой спектр обычно описывается упрощенным спиновым гамильтонианом [14, 16]

$$\hat{H}_S = g\beta_e \vec{H} \cdot \hat{S} + A \hat{S} \cdot \hat{I}, \quad (1)$$

где  $\vec{H}$  – напряженность внешнего магнитного поля;  $\hat{S}$  и  $\hat{I}$  – операторы электронного и ядерного спиновых моментов примесного иона  $Mn^{2+}$ ;  $g$  – фактор спектроскопического расщепления электронных спиновых уровней ( $g$ -фактор);  $A$  – параметр сверхтонкой структуры спектра ЭПР.

Параметры спинового гамильтониана, определенные из экспериментальных спектров ЭПР образцов  $Pb_{1-x}Mn_xS$  ( $x = 0,0001$ ), имеют следующие значения:  $g = 1,994 \pm 0,003$ ;  $A = 7,63 \pm 0,05$  мТ. Эти величины близки к тем, что были получены в работах [14, 16].

При описании ширины и формы шести линий ТС рассматривался случай объемного образца, в котором  $T_T \gg T_D$  и  $T_T \gg T_2$

(где:  $T_T$  – время, затрачиваемое электроном проводимости для прохождения сквозь объем образца;  $T_D$  – время диффузии электрона сквозь скин-слой  $\delta$ ;  $T_2$  – время электронной спин-решеточной релаксации [4]). Ширины наблюдаемых линий определялись параметром [4]:

$$\Delta B = \mu_0 \cdot \Delta H = \mu_0 \frac{\hbar}{\beta_e g} \frac{1}{T_2}. \quad (2)$$

При температуре 4,2 К величина  $\Delta B$  для слабополевой компоненты СТС спектра ЭПР образца  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  ( $x = 0,0001$ ) оказалась примерно равной  $0,72 \cdot 10^{-3}$  мТ. Форма линий соответствовала параметру  $(T_D/T_2) \approx 98$ .

С повышением концентрации марганца ширины шести линий СТС (назовем их основными) уменьшаются до величины  $\Delta B \approx 0,65 \cdot 10^{-3}$  мТ при  $x = 0,004$  и  $T = 4,2$  К. Но при дальнейшем росте концентрации ширина этих линий начинает возрастать; например,  $\Delta B \approx 0,83 \cdot 10^{-3}$  мТ при  $x = 0,008$  и  $T = 4,2$  К. Форма указанных линий при изменениях концентрации марганца менялась незначительно,  $(T_D/T_2 \approx 74)$ . Было также обнаружено, что с повышением концентрации марганца величина  $g$ -фактора уменьшается и для образца с  $x = 0,004$  при  $T = 4,2$  К оказывается равной  $1,987 \pm 0,003$ , однако величина параметра СТС  $A$  в пределах точности измерений не меняется. При этом с обеих сторон каждой из шести линий СТС появляются дополнительные линии (спутники), относительная амплитуда которых растет по мере увеличения значения  $x$ . Положения и ширины этих спутников меняются в зависимости от направления внешнего магнитного поля. На рис. 1 представлены спектры ЭПР образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  с различной концентрацией марганца ( $x$ ), зарегистрированные в ориентации  $\langle 111 \rangle \parallel \vec{H}_0$  при температуре  $T = 4,2$  К на частоте 9320 МГц, где видно появление и рост интенсивности спутников по мере возрастания величины  $x$ .

Изучение температурных зависимостей ширин линий ЭПР производилось в образце кристалла  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  ( $x = 0,004$ ) на низкополевой части спектра ЭПР в ориентации  $\langle 111 \rangle \parallel \vec{H}_0$ . На рис. 2 представлены графики изменений ширин низкополевого спутника и соответствующей ему основной линии спектра ЭПР в зависимости от температуры. Как следует из графи-

ков, сначала ширины линий практически не меняются, но затем, начиная с температуры 15 К, линии начинают уширяться. В диапазоне температур  $15 \text{ К} < T < 50 \text{ К}$  наблюдается примерно линейный рост ширин указанных линий, но при температурах  $T > 50 \text{ К}$  уширение линий начинает происходить по экспоненте.

Угловые зависимости в экспериментальных спектрах ЭПР образца  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  ( $x = 0,004$ ), зарегистрированные при температуре 4,2 К на частоте 9320 МГц при вращении вектора внешнего магнитного поля  $\vec{H}_0$  в кристаллографической плоскости (110), представлены на рис. 3, а. На этом рисунке углу  $\Omega = 0^\circ$  соответствует ориентация  $\langle 001 \rangle \parallel \vec{H}_0$ , углу  $\Omega \approx 34,7^\circ$  – ориентация  $\langle 111 \rangle \parallel \vec{H}_0$ , а углу  $\Omega = 90^\circ$  –  $\langle 110 \rangle \parallel \vec{H}_0$ . Из рис. 3 а видно, что любая из четырех ориентаций образца  $\langle 111 \rangle \parallel \vec{H}_0$  является особой ориентацией, поскольку здесь спутники оказываются в экстремальных положениях (интервалы между соответствующими линиями СТС и их спутниками становятся максимальными). Видно также, что положения шести основных линий СТС от угла практически не зависят, что обычно является признаком изотропии электронного зеемановского и сверхтонкого взаимодействий. Однако в то время как ширина основных линий спектра ЭПР от угла не меняются, у спутников она оказывается чрезвычайно анизотропной. В частности, ширина указанных спутников минимальна в ориентации  $\langle 111 \rangle \parallel \vec{H}_0$ , но резко начинает расти с увеличением угла между соответствующей кристаллографической осью  $\langle 111 \rangle$  и направлением вектора  $\vec{H}_0$ . Кроме того, в спектрах ЭПР, записанных в ориентациях  $\langle 001 \rangle \parallel \vec{H}_0$  и  $\langle 110 \rangle \parallel \vec{H}_0$ , между шестью основными линиями СТС присутствуют по паре линий существенно меньшей интенсивности, положения которых от угла не зависят. По всем внешним признакам их можно отнести к так называемым запрещенным линиям, возникающим вследствие резонансных переходов между уровнями с отличающимися значениями проекций ядерного спина ( $\Delta m_I = \pm 1$ ) [1, 9]. Следует отметить, что появление таких запрещенных линий в спектрах ЭПР свидетельствует о низкой симметрии кристаллического поля в позиции парамагнитного иона.

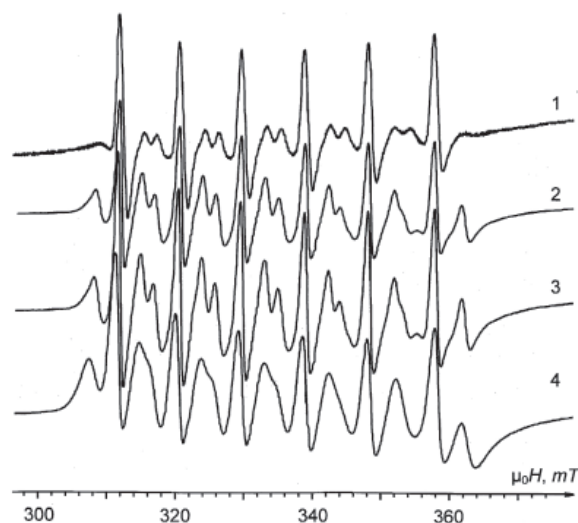


Рис. 1. Концентрационные зависимости в спектрах ЭПР кристаллов  $Pb_{1-x}Mn_xS$ , зарегистрированных на частоте 9320 МГц в ориентации  $\langle 111 \rangle \parallel \vec{H}_0$  при температуре 4,2 К ( $1 - x = 2,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $2 - x = 8,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $3 - x = 4,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $4 - x = 8,0 \cdot 10^{-3}$ )

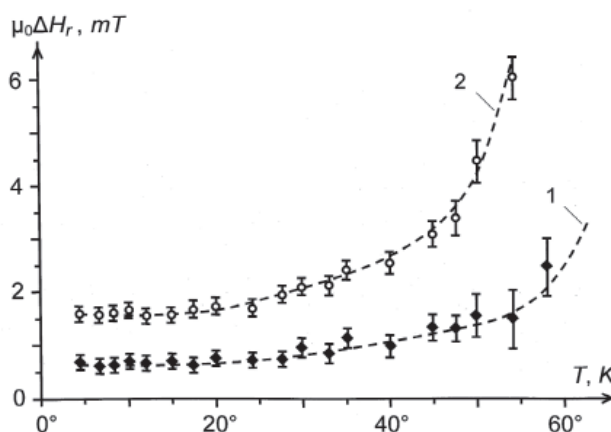


Рис. 2. Температурные зависимости ширины низкополевой компоненты сверхтонкой структуры спектра ЭПР (график 1) и ее левого спутника (график 2) для образца  $Pb_{1-x}Mn_xS$  ( $x = 4,0 \cdot 10^{-3}$ ) в ориентации  $\langle 111 \rangle \parallel \vec{H}_0$  при температуре 4,2 К

В качестве причин появления указанных выше спутниковых линий нами рассматривались следующие:

- 1) образование пар ионов  $Mn^{2+}$ , оказавшихся в позициях наиболее близких друг к другу базовых катионов решетки;
- 2) образование точечного дефекта структуры, расположенного от примесного  $Mn^{2+}$  в направлении кристаллографической оси  $\langle 111 \rangle$ ;
- 3) внедрение исследуемых ионов  $Mn^{2+}$  в междоузельные положения тригонального типа;

- 4) нарушение стабильности кубической симметрии кристаллической решетки PbS вокруг примесного марганца, локализовавшегося в позиции базового катиона (такой эффект предсказан и обнаружен авторами работ [5–7, 11, 13, 18] для кристалла PbTe, изоморфного кристаллу PbS). В любом из этих случаев мы могли рассматривать параметрическую систему тригональной симметрии и, описывая экспериментальные угловые зависимости, представленные на рис. 3 а, могли использовать спиновый гамильтониан следующего вида:

$$H_S^{(i)} = \beta_e g \{ H_{0x}^{(i)} \cdot S_x^{(i)} + H_{0y}^{(i)} \cdot S_y^{(i)} + H_{0z}^{(i)} \cdot S_z^{(i)} \} + A \{ S_x^{(i)} \cdot I_x^{(i)} + S_y^{(i)} \cdot I_y^{(i)} + S_z^{(i)} \cdot I_z^{(i)} \} - \beta_N g_N \{ H_{0x}^{(i)} \cdot I_x^{(i)} + H_{0y}^{(i)} \cdot I_y^{(i)} + H_{0z}^{(i)} \cdot I_z^{(i)} \} + H_{CF}^{(i)} \quad (3)$$

где  $H_{CF}^{(i)}$  – оператор, описывающий взаимодействие электронного спинового момента парамагнитного центра  $Mn^{2+}$  с кристаллическим полем, реализующееся через спин-орбитальное взаимодействие; верхний индекс  $i$  при компонентах вектора напряженности внешнего магнитного поля ( $\vec{H}_0$ ) и операторов  $H_{CF}^{(i)}$ ,  $S$  и  $I$  соответствует номеру ансамбля, с которым связана локальная система координат и к которому принадлежит рассматриваемый центр ( $i = 1-4$ ). В данном случае оператор взаимодействия с кристаллическим полем может быть представлен в следующем виде:

$$H_{CF}^{(i)} = B_2^0(i) \cdot \hat{O}_2^0(i) \quad (4)$$

где операторы четвертого ранга не рассматриваются, поскольку они не проявили себя в кристаллах с низким уровнем марганца.

найлены представления вектора  $\vec{H}_0$  в четырех локальных системах координат.

Далее, перебирая указанные выше причины появления спутных линий и опираясь на классическую теорию спинового гамильтониана, с точностью 3-го порядка теории возмущений нами были получены выражения для резонансных значений магнитного поля для всех электронных переходов, реализующихся при различных направлениях вектора  $\vec{H}_0$  в кристаллографической плоскости (110). При этом допускалось, что линии ЭПР от электронных переходов между состояниями с высокими значениями проекций электронного спинового момента могут быть сильно уширенными и практически не наблюдаемыми. Оказалось, что для описания экспериментальных угловых зависимостей необходимо дополнительное

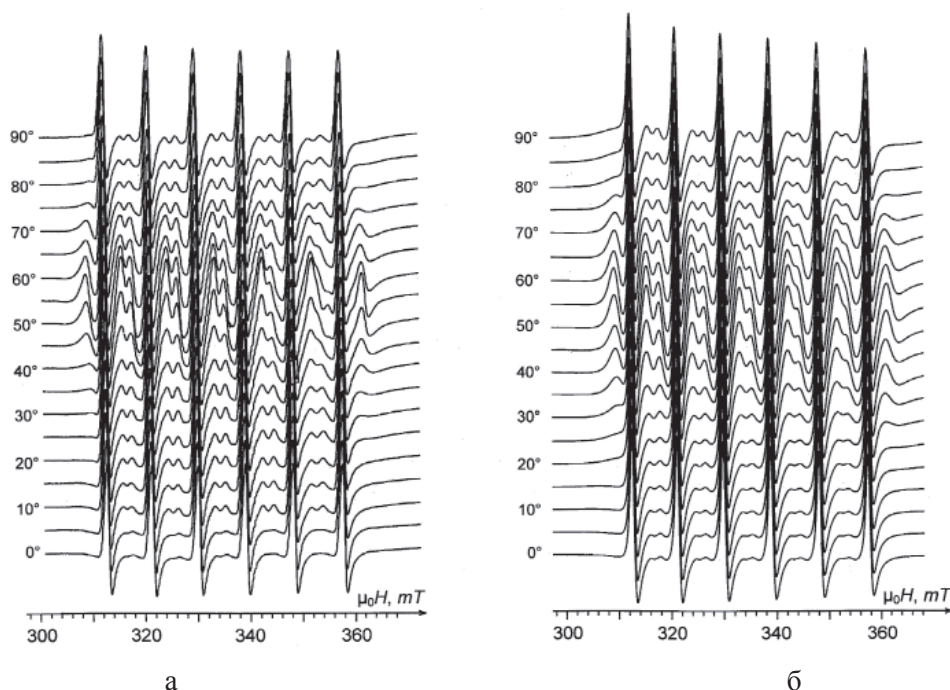


Рис. 3. Изменения вида спектра ЭПР образца кристалла  $Pb_{1-x}Mn_xS$  ( $x = 4,0 \cdot 10^{-3}$ )

при поворотах вектора  $\vec{H}_0$  в кристаллографической плоскости (110):

а – экспериментальные спектры ЭПР, зарегистрированные при различных значениях угла  $\Omega$ ;

б – спектры ЭПР, вычисленные со спиновым гамильтонианом (3) с добавочными предположениями о характере анизотропии ширин линий

Первоначально вектор напряженности внешнего магнитного поля  $\vec{H}_0$  был представлен нами в так называемой лабораторной системе координат. В данном случае в качестве осей лабораторной системы координат были выбраны кристаллографические оси симметрии 4-го порядка:  $X_0 \rightarrow \langle 100 \rangle$ ,  $Y_0 \rightarrow \langle 010 \rangle$ ,  $Z_0 \rightarrow \langle 001 \rangle$ . Затем были

предположение, выходящее за рамки классической теории спинового гамильтониана. Нам пришлось искусственно ввести анизотропию ширин наблюдаемых линий ЭПР. Без такого предположения полное описание угловых зависимостей в спектрах кристалла  $Pb_{1-x}Mn_xS$  ( $x = 0,004$ ) оказалось невозможным. В нашем случае удовлетворительное согласие симулированных спектров ЭПР

с экспериментальными (см. рис.3 б) было получено при условии, что ширины линий сателлитов  $\Delta B_{sl}$  зависят от угла  $\alpha$  между направлением вектора  $\vec{H}_0$  и осью  $z$  соответствующей локальной системы координат согласно равенству

$$\Delta B_{sl}(\alpha) = \frac{\Delta B_{sl}(0)}{\cos^3 \alpha}, \quad (5)$$

где  $\Delta B_{sl}(0) = 1,58 \cdot 10^{-3}$  мТ. Ширина линий СТС, соответствующих электронному переходу  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ , от угла  $\alpha$  не зависела и определялась равенством

$$\Delta B_{sl}^0 \approx 0,65 \cdot 10^{-3} \text{ мТ.}$$

Величина параметра тонкой структуры спектра ЭПР, использованного в расчетах, оказалась равной

$$B_2^0 = 0,48 \cdot 10^{-3} \text{ мТ}$$

Подробный анализ всех возможных моделей исследуемого центра  $Mn^{2+}$ , выполненный с учетом литературных данных [2, 3, 5–7, 11–13, 15, 18], позволил исключить (как маловероятные) три из четырех указанных выше причин появления сателлитных линий в спектрах ЭПР, оставив в качестве наиболее вероятной – нарушение стабильности кубической симметрии кристаллической решетки PbS в окрестностях ионов  $Mn^{2+}$  при превышении концентрации марганца некоторого критического уровня. Только в этом случае удалось непротиворечиво объяснить качественно высокую анизотропию ширин сателлитных линий и резкое уширение линий ЭПР при температурах  $T > 60$  К.

Таким образом, у нас есть основания считать, что в кристалле  $Pb_{1-x}Mn_xS$  ион  $Mn^{2+}$  замещает базовый катион  $Pb^{2+}$  и оказывается в центре координационного октаэдра (рис. 4), образованного шестью ближайши-

ми ионами серы. Марганец и шесть ближайших к нему ионов серы представляют собой примесный центр, который (согласно предположению авторов работ [7, 13]) с повышением концентрации примеси Mn может оказаться дипольно неустойчивым (псевдо-эффект Яна – Теллера). В результате ион  $Mn^{2+}$  смещается из центра своего координационного многогранника в одно из восьми нецентральных положений (на рис. 4 эти положения показаны заштрихованными пунктирными кружками, отмеченными как Y). В таком случае адиабатический потенциал примесного центра  $Mn^{2+}$  в кристалле  $Pb_{1-x}Mn_xS$  будет содержать восемь эквивалентных ям, причем при не очень высоких барьерах между ними ион  $Mn^{2+}$  может переходить из ямы в яму благодаря возможности туннелирования или надбарьерных перескоков [2]. В то время как вероятности туннельных переходов с основного колебательного состояния в одной яме в основное состояние в соседней яме не должны сильно зависеть от температуры кристалла, вероятности надбарьерных перескоков будут расти экспоненциально с повышением температуры. Переходы между потенциальными ямами могут происходить как с сохранением проекции электронного спинового момента, так и без сохранения. Очевидно, что в последнем случае время спин-решеточной релаксации будет резко сокращаться с повышением частоты междуямных переходов (в литературе этот процесс называют туннельно-контролируемой спин-решеточной релаксацией [3, 12]). Отметим, что наличие дополнительного канала спин-решеточной релаксации в нашем случае подтверждается тем, что спектры ЭПР становятся ненаблюдаемыми при достаточно низких температурах ( $T \sim 85$  К), что является необычным для иона  $Mn^{2+}$ .

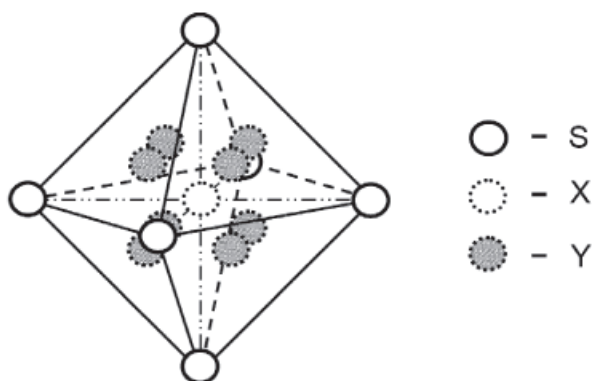


Рис. 4. Координационный октаэдр примесного иона  $Mn^{2+}$  в кристалле  $Pb_{1-x}Mn_xS$  (незаштрихованным пунктирным кружком X указано исходное положение  $Mn^{2+}$ ; заштрихованными пунктирными кружками Y указаны его нецентральные положения, в одно из которых он переходит при достаточно высокой концентрации)

В условиях, соответствующих частым междуямным переходам марганца, можно ожидать резкого повышения вероятности переходов без сохранения проекции электронного спинового момента из состояний  $|\pm 5/2\rangle$  и  $|\pm 3/2\rangle$  (поскольку резкие флуктуации кристаллического поля будут особенно сильно возмущать именно эти состояния). Следовательно, ширины линий ЭПР иона  $Mn^{2+}$ , обусловленных электронными резонансными переходами  $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ , могут значительно превышать ширины линий от переходов  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ , и такие линии могут оказаться ненаблюдаемыми. В таких случаях резонансные линии  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$  будут наиболее узкими, а рядом с ними с двух сторон могут наблюдаться более широкие линии от переходов  $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ .

### Заклучение

Сопоставление полученных в настоящем исследовании экспериментальных фактов с известными литературными данными (см. перечень приведенной литературы) приводят к следующим выводам:

1. Ионы  $Mn^{2+}$  в кристаллах  $Pb_{1-x}Mn_xS$  замещают базовый катион свинца, образуя ионно-ковалентные связи с шестью ближайшими анионами серы.

2. Так как распределение примесных ионов марганца по объему кристалла  $Pb_{1-x}Mn_xS$  оказывается неравномерным, образуются области с повышенной концентрацией примеси, где высокосимметричная конфигурация кристаллической решетки  $PbS$  становится энергетически невыгодной. В этих областях происходят смещения анионов серы и примесного иона марганца в новые равновесные положения, соответствующие тригональной симметрии примесных центров  $[MnS_6]$  с нецентральной позицией иона  $Mn^{2+}$  (симметрия  $C_{3v}$ ). Чем выше концентрация марганца, тем большая часть этих ионов оказывается в областях с нарушенной структурой решетки.

3. Обнаруженная нами сильная зависимость ширины линий ЭПР от направления внешнего магнитного поля  $H_0$  связана, по-видимому, с частыми туннельными переходами центра между восемью ямами его адиабатического потенциала, происходящими без сохранения величины электронного спинового момента и сопровождаемыми сильными флуктуациями кристаллического поля, действующего на ион  $Mn^{2+}$ .

### Список литературы

1. Абрагам А., Блинн Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. – М.: Мир, 1972. – Т.1. – 652 с.
2. Берсукер И.Б. Эффект Яна – Теллера и вибранные взаимодействия в современной химии. – М.: Наука, 1987. – 344 с.
3. Вихнин В.С. Реориентационная и спин-решеточная релаксация, обусловленная туннельно-контролируемым процессом // ФТТ. – 1978. – Т. 20. – С. 1340–1346.
4. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. – М.: Изд. Мир, 1970. – 557 с.
5. Трофимов В.Т., Аббасов Г.З., Спрингхольц Г., Бауэр Г., Засавицкий И.И. Энергетическая диаграмма гетероперехода  $Pb_{1-x}Mn_xTe/PbTe$  // ФТП. – 1993. – Т. 27, вып. 7. – С. 1158–1164.
6. Bozin E.S., Malliakas C.D., Souvatzis P., Proffen T., Spaldin N.A., Kanatzidis M.G., Billinge S.J.L. Entropically stabilized local dipole formation in lead chalcogenides // Science. – 2010. – Vol. 330. – P. 1660–1663.
7. Bukala M., Sankowski P., Buczko R., Kacman P. Structural and electronic properties of  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  and  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  ternary alloys // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. – P. 085205.
8. Chu J., Sher A. Physics and properties of narrow gap semiconductors // Springer Science + Business Media, LLC. – 2008. – 605 p.
9. Gisbergen S.J.C., Godlewski M., Gregorkiewicz T., Ammerlan C.A.J. Magnetic-resonance studies of interstitial Mn in GaP and GaAs // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 44. – № 7. – P. 3012–3019.
10. Hicks L.D., Harman T.C., Sun X., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53. – P. R10493.
11. Jensen K.M.O., Bozin E.S., Malliakas C.D., Stone M.B., Lumsden M.D., Kanatzidis M.G., Shapiro S.M., Billinge S.J.L. Lattice dynamics reveals a local symmetry breaking in the emergent dipole phase of  $PbTe$  // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. – P. 085313.
12. Lee K.P., Walsh D. Theory of tunneling assisted electron-spin-lattice relaxation // Canadian Journal of Physics. – 1971. – Vol. 49. – P. 1620–1629.
13. Mahendra A., Sanyal S.P. Effect of doping on dynamical properties of diluted magnetic semiconductors // Indian Journal of Pure and Applied Physics. – June 2004. – Vol. 42. – № 6. – P. 440–444 (2004).
14. Nistor S.V. Properties of artificially grown single crystals of galena // Journal of materials science. – 1983. – Vol. 18. – P. 1625–1628.
15. Oseroff S.B., Calvo R. Anisotropy and field dependence of the electron-paramagnetic-resonance linewidth of  $Ag:Dy$  // Phys. Rev. B. – 1978. – Vol. 18. – P. 3041–3047.
16. Pifer J. H. Magnetic Resonance of  $Mn^{2+}$  in  $PbS$ ,  $PbSe$ , and  $PbTe$  // Phys. Review. – 1967. – Vol. 157. – № 2. – P. 272–276.
17. Ralstone R.W., Walpole J.N., Calawa A.R., Harman T.C., McVittie J.P. High CW output power in stripe-geometry  $PbS$  diode laser // Journal of Applied Physics. – 1974. – Vol. 45. – № 3. – P. 1323–1325.
18. Yi Zhang, Xuezhi Ke, Kent P.R.C., Jihui Yang, Changfeng Chen. Anomalous Lattice Dynamics near the Ferroelectric Instability in  $PbTe$  // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 107. – P. 175503.

### References

1. Abragam A., Blinn B. Jelektronnyj paramagnitnyj rezonans perehodnyh ionov. M.: Mir, 1972. T.1. 652 p.
2. Bersuker I.B. Jefferkt Jana-Tellera i vibronnye vzaimodejstviya v sovremennoj himii. M.: Nauka, 1987. 344 p.
3. Vihnin V.S. Reorientacionnaja i spin-reshetochnaja relaksacija, obuslovlennaja tunnel'no-kontroliruемым processom // FTT. 1978. T. 20. pp. 1340–1346.

4. Pul Ch., Tehnika JePR-spektroskopii. M.: Izd. Mir, 1970. 557 p.
5. Trofimov V.T., Abbasov G.Z., Springholc G., Baujer G., Zasavickij I.I. Jenergeticheskaja diagramma geteroperehoda Pb<sub>1-x</sub>MnxTe/PbTe // FTP. 1993. T. 27, vyp. 7. pp. 1158–1164.
6. Bozin E.S., Malliakas C.D., Souvatzis P., Proffen T., Spaldin N.A., Kanatzidis M.G., Billinge S.J.L. Entropically stabilized local dipole formation in lead chalcogenides // Science. 2010. Vol. 330. pp. 1660–1663.
7. Bukała M., Sankowski P., Buczko R., Kacman P. Structural and electronic properties of Pb<sub>1-x</sub>CdxTe and Pb<sub>1-x</sub>MnxTe ternary alloys // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 86. pp. 085205.
8. Chu J., Sher A. Physics and properties of narrow gap semiconductors // Shpringer Science + Business Media, LLC. 2008. 605 p.
9. Gisbergen S.J.C., Godlewski M., Gregorkiewicz T., Ammerlan C.A.J. Magnetic-resonance studies of interstitial Mn in GaP and GaAs // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44. no. 7. pp. 3012–3019.
10. Hicks L.D., Harman T.C., Sun X., Dresselhauss M.S. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. pp. R10493.
11. Jensen K.M.O., Bozin E.S., Malliakas C.D., Stone M.B., Lumsden M.D., Kanatzidis M.G., Shapiro S.M., Billinge S.J.L. Lattice dynamics reveals a local symmetry breaking in the emergent dipole phase of PbTe // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 86. pp. 085313.
12. Lee K.P., Walsh D. Theory of tunneling assisted electron-spin-lattice relaxation // Canadian Journal of Physics. 1971. Vol. 49. pp. 1620–1629.
13. Mahendra A., Sanyal S.P. Effect of doping on dynamical properties of diluted magnetic semiconductors // Indian Journal of Pure and Applied Physics. June 2004. Vol. 42. no. 6. pp. 440–444 (2004).
14. Nistor S.V. Properties of artificially grown single crystals of galena // Journal of materials science. 1983. Vol. 18. pp. 1625–1628.
15. Oseroff S.B., Calvo R. Anisotropy and field dependence of the electron-paramagnetic-resonance linewidth of Ag:Dy // Phys. Rev. B. 1978. Vol. 18. pp. 3041–3047.
16. Pifer J. H. Magnetic Resonance of Mn<sup>++</sup> in PbS, PbSe, and PbTe // Phys. Review. 1967. Vol. 157. no. 2. pp. 272–276.
17. Ralstone R.W., Walpole J.N., Calawa A.R., Harman T.C., McVittie J.P. High CW output power in stripe-geometry PbS diode laser // Journal of Applied Physics. 1974. Vol. 45. no. 3. pp. 1323–1325.
18. Yi Zhang, Xuezi Ke, Kent P.R.C., Jihui Yang, Changfeng Chen. Anomalous Lattice Dynamics near the Ferroelectric Instability in PbTe // Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. 107. pp. 175503.

**Рецензенты:**

Еремина Р.М., д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики Института физики, ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань;  
 Жихарев В.А., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой высшей математики, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань.

Работа поступила в редакцию 09.02.2015.