

Д.М. Заячук¹, В.І. Микитюк², Є.О. Полигач³, В.Є. Слинько⁴, О.Г. Хандожко²,
В.В. Шлемкевич²

Домішки рідкісноземельних елементів Gd та Eu в кристалах телуриду свинцю: поведінка і вплив на властивості

¹Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна

²Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці, Україна

³Федеральний технологічний інститут ETH Zürich, Швейцарія

⁴Чернівецьке відділення ІППМ НАН України, Чернівці, Україна, zayachuk@polynet.lviv.ua

В температурному інтервалі 77-300 К досліджено температурні залежності коефіцієнта Холла, рухливості вільних носіїв заряду, магнітної сприйнятливості, а також кутові залежності спектрів ЕПР за кімнатної температури кристалів PbTe:Gd і PbTe:Eu. Показано, що легування Європієм не змінює типу провідності кристалів PbTe, тоді як легування гадолінієм може приводити до інверсії типу провідності з діркового на електронний. Показано, що спектри ЕПР іонів домішок Gd³⁺ і Eu²⁺ в легованих кристалах PbTe суттєво відрізняються. Визначено параметри спінового гамільтоніана іонів Gd³⁺ в PbTe:Gd. Встановлено, що в процесі вирощування легованих Gd і Eu кристалів телуриду свинцю в них можуть виникати комплекси на основі оксидів рідкісноземельних елементів.

Ключові слова: PbTe, Європій, гадоліній, рідкісноземельні елементи, домішки, ЕПР, магнітна сприйнятливість, ефект Холла, рухливість.

Стаття постуила до редакції 07.07.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Домішки рідкісноземельних елементів (РЗЕ) давно і успішно використовуються для управління властивостями напівпровідників, зокрема напівпровідників A^{IV}B^{VI}. На сьогодні накопичено чималий фактичний матеріал про поведінку в напівпровідниках A^{IV}B^{VI} і вплив на їхні властивості домішок таких РЗЕ як Gd [1-3], Eu [4,5], Ce, Nd [6] Yb [6,7], Pr [8], Sm [9]. Однак до остаточного вирішення питання щодо особливостей цієї поведінки, її причин і наслідків ще далеко. У даному дослідженні ми продовжуємо системні вивчення поведінки домішок РЗЕ в кристалах телуриду свинцю й акцентуємо увагу на двох із них – гадолінії і Європії.

Gd і Eu як легуючі домішки в кристалах PbTe вибрані для дослідження з таких міркувань. Гадоліній у більшості своїх хімічних сполук знаходиться у зарядовому стані Gd³⁺, віддаючи на хімічні зв'язки 5d¹ і 6s² валентні електрони. В Європії на зовнішній електронній оболонці знаходяться 6s² валентні електрони, тому він переважно створює хімічні сполуки, в яких іони Європії знаходяться у зарядовому стані Eu²⁺ [10]. Основним станом іонів свинцю в PbTe є стан Pb²⁺ [11]. Тому домішки Gd і Eu повинні по різному

впливати на властивості кристалів PbTe в процесі їхнього легування і знання особливостей цього впливу є важливими як в науковому, так і в прикладному аспектах. Крім того, тривалентний іон Gd³⁺ і двовалентний Eu²⁺ знаходяться у S-стані, який є дуже зручним для детектування магнітоактивних центрів методом ЕПР за будь-яких температур.

Відповідно до завдань дослідження в роботі розглядаються й аналізуються такі питання: вплив домішок Gd і Eu на гальваномагнітні параметри і характеристики резонансу кристалів, електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) Gd і Eu і їх магнітна сприйнятливість (МС) в легованих кристалічних зразках телуриду свинцю.

I. Зразки і методика експериментальних досліджень

Монокристали PbTe вирощували з розплаву методом Бріджмена з шихти високоочищеного свинцю і телуру і легували домішками РЗЕ Gd і Eu в процесі росту. Концентрацію легуючої домішки Gd в шихті для росту кристалів змінювали в межах від 3·10¹⁸ до 2·10²⁰ см⁻³, Європії – від 1·10¹⁹ до 1·10²⁰ см⁻³.

Ефект Холла і рухливість носіїв заряду досліджували в інтервалі температур 77-360 К на

зразках у формі прямокутних паралелепіпедів типових розмірів $1 \times 1 \times 8$ мм³, виготовлених із різних ділянок легованих зливків.

Спектри ЕПР досліджували у Х діапазоні в режимі неперервного опромінення зразка. З метою підвищення чутливості використовували типову техніку модуляції магнітного поля для запису першої похідної сигналу резонансного поглинання.

МС зразків досліджували стандартним методом Фарадея.

II. Експериментальні результати

Нелеговані кристали PbTe, вирощені з розплаву методом Бріджмена, завжди володіють дірковою провідністю. Виняток може становити невелика ділянка кінцевої частини зливку, провідність якої може бути електронною [12]. Тип провідності легованих домішками РЗЕ кристалів PbTe залежав від типу домішки і її концентрації N в шихті. У випадку гадолінію за низьких значень N_{Gd} , менших за $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³, можна було отримати леговані зразки як діркової, так електронної провідності. За вищих концентрацій домішки в шихті леговані зразки PbTe:Gd завжди мали електронну провідність. На відміну від кристалів PbTe:Gd, леговані кристали PbTe:Eu у всьому інтервалі використаних концентрацій домішки Eu мали діркову провідність і типову для нелегованих кристалів PbTe концентрацію дірок порядку $(2 \div 3) \cdot 10^{18}$ см⁻³. Кінцеві частини всіх зливків довжиною щонайменше декілька міліметрів мали електронну провідність і концентрацію електронів порядку $1 \cdot 10^{18}$ см⁻³ і менше. Декілька типових температурних залежностей коефіцієнта Холла зразків, виготовлених із легованих зливків, а також, для порівняння, одного

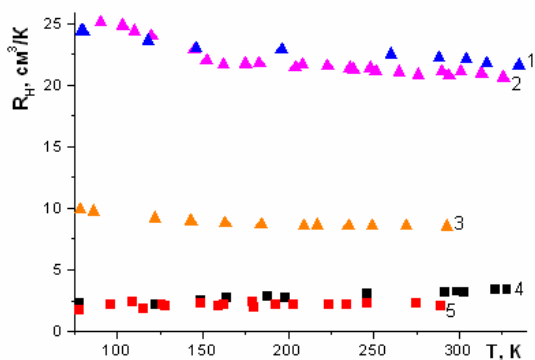


Рис. 1. Температурна залежність модуля коефіцієнта Холла для зразків електронної (1-3) і діркової (4, 5) провідності. Зразки (1-3) виготовлені з кінцевої частини зливків PbTe (1), PbTe:Eu (2) і PbTe:Gd (3). Зразки (4, 5) виготовлені зі зливків PbTe:Eu, вирощених з шихти з вихідною концентрацією домішки Eu $1 \cdot 10^{19}$ (4) і $1 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (5).

нелегованого зразка PbTe, подані на рис. 1.

На рис. 2 показана температурна залежність рухливості вільних носіїв заряду для тих же зразків.

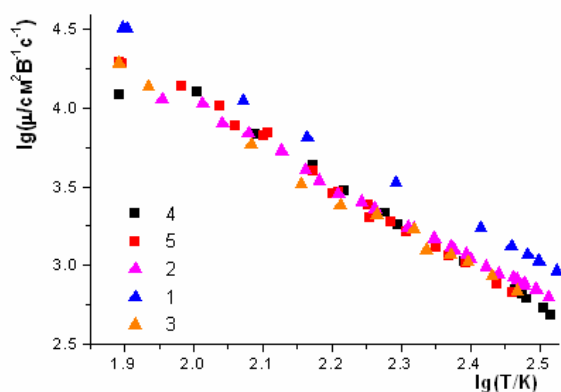


Рис. 2. Температурна залежність рухливості електронів і дірок у зразках, виготовлених із різних кристалів PbTe. Позначення ті самі, що на рис. 1

Як видно, у всьому температурному інтервалі як для легованих, так і для нелегованих кристалів вона добре описується степеневу залежністю $\mu \sim T^\beta$, де $\beta = 2,5 \pm 0,1$. Це свідчить про те, що легування домішками РЗЕ не веде до появи додаткових центрів розсіювання, ефективних у досліджуваній області температур.

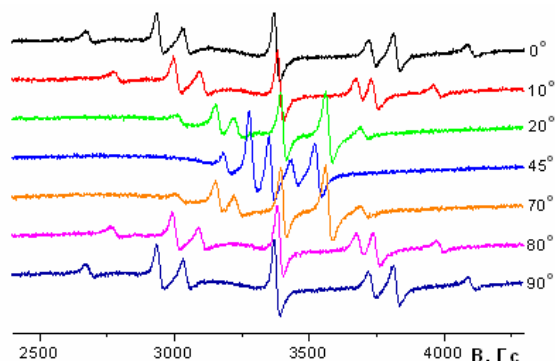


Рис. 3. Спектр ЕПР кристалу PbTe:Gd за кімнатної температури. Частота височастотного електромагнітного поля 9,4 ГГц. Справа від кривих – значення кута між напрямком магнітного поля і кристалографічною віссю [100].

Типові спектри ЕПР іонів гадолінію і європію у вирощених кристалах PbTe:Gd і PbTe:Eu за кімнатної температури показані на рис. 3 і 4. Як видно, ці спектри принципово різні. Для PbTe:Gd спектр ЕПР має яскраво виражену тонку структуру з семи ліній, характерну для іонів Gd^{3+} в кубічному оточенні, положення яких на шкалі магнітного поля залежить від кута між напрямком цього поля і кристалографічними осями кристала. Для зразка PbTe:Eu ми спостерігали спектри ЕПР у вигляді слабо виражених широких ліній, які зовсім не нагадують спектр іонів Eu^{2+} у кубічному оточенні.

Температурні залежності МС в інтервалі температур 78-300 К для кількох із досліджених зразків PbTe:Gd і PbTe:Eu з різною реальною концентрацією домішок показані на рис. 5. Як можна

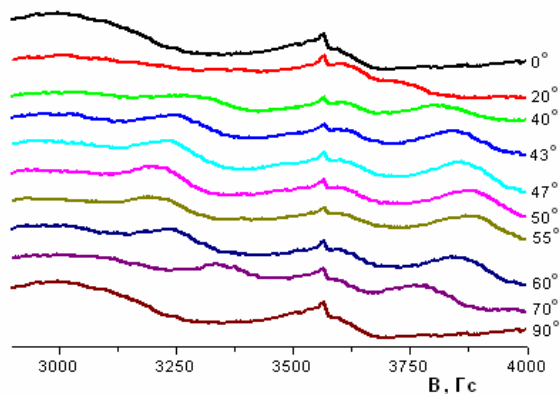


Рис. 4. Спектр ЕПР кристалу PbTe:Eu за кімнатної температури. Частота електромагнітного поля 10 ГГц. Пік на кривих – мітка ДФПГ. Справа від кривих – значення кута між напрямком магнітного поля і кристалографічною віссю [100].

бачити, не залежно від концентрації легуючої домішки гадолінію чи європію, вони є типовими для випадку, коли магнітоактивні елементи в досліджуваній області температур перебувають у парамагнітному стані.

III. Обговорення результатів

Розглянемо спочатку кінетичні властивості досліджуваних зразків. Діркова провідність кристалів PbTe:Eu є цілком природною, оскільки домінуючі зарядові стани іонів європію і свинцю у вузлах кристалічної ґратки PbTe, якого європій заміщає, співпадають – Eu^{2+} і Pb^{2+} відповідно. Очевидно, що електронна провідність кристалів PbTe:Gd зумовлена тим, що Gd на своїй зовнішній оболонці має три слабо зв'язаних електрони $5d^1$ і $6s^2$. Але абсолютна подібність температурної поведінки коефіцієнта Холла легованих гадолінієм і нелегованих кристалів n-PbTe змушує робити висновок, що електронна провідність кристалів PbTe:Gd спричинена не домішкою Gd як донора, а власними дефектами кристалічної ґратки PbTe, якими можуть бути вакансії халькогену або міжвузлові атоми металу [11,13]. Це узгоджується з результатами наших попередніх досліджень [14,15]. Значна кількість власних точкових дефектів донорного типу в кристалах PbTe:Gd може бути зумовлена тим, що для переведення іона гадолінію зі стану Gd^{2+} , притаманного для іонів металу в PbTe, в стан Gd^{3+} , який притаманний гадолінію, відповідно до моделі, запропонованої в [15], необхідна участь донорного центру типу вакансії телуру, яка могла би прийняти на себе зайвий електрон гадолінію.

Звернемося тепер до спектрів ЕПР. З характеру цих спектрів для кристалів PbTe:Gd, наведених на рис. 3, впливає наявність у них центрів Gd^{3+} , оскільки спектри виявляють тонку структуру з семи ліній, типову для іонів Gd^{3+} ($S = 7/2$) в кристалічному полі кубічної симетрії. Кутова залежність положення ліній тонкої структури іонів Gd^{3+} в кристалах

PbTe:Gd при обертанні магнітного поля в кристалографічній площині (001) показана на рис. 6.

Положення ліній тонкої структури спектра ЕПР в магнітному полі \mathbf{B} задається спіновим гамільтоніаном (СГ) [16]:

$$H = g\mu_B BS + f_4 (b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4) + f_6 (b_6^0 O_6^0 + b_6^4 O_6^4), \quad (1)$$

де S – спін, g – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бора, b – параметри розщеплення в нульовому полі, O та f – спінові оператори у представленні Стівенса та

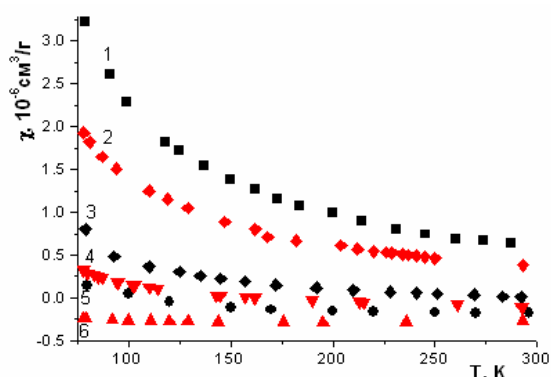


Рис. 5. Температурна залежність МС монокристалічних зразків PbTe:Eu (1, 3, 5) і PbTe:Gd (2, 4, 6) з різною концентрацією домішок.

відповідні нормуючі множники. Підганяючи положення ліній тонкої структури розрахунковими кутовими залежностями, можна визначити параметри СГ. Для обробки кутових залежностей ліній тонкої структури іонів Gd^{3+} використовували програму SIM [17]. Значення параметрів СГ, які уточнюють наші попередні дані [18] і за яких розрахунок найкраще відтворює експеримент (рис. 6), наведено в табл.

Отримані значення параметрів спінового гамільтоніана не тільки прекрасно описують положення ліній тонкої структури, а й дозволяють дуже добре відтворити їхню форму й інтенсивність. Це підтверджує порівняння експериментальних і розрахункових спектрів, отриманих з допомогою

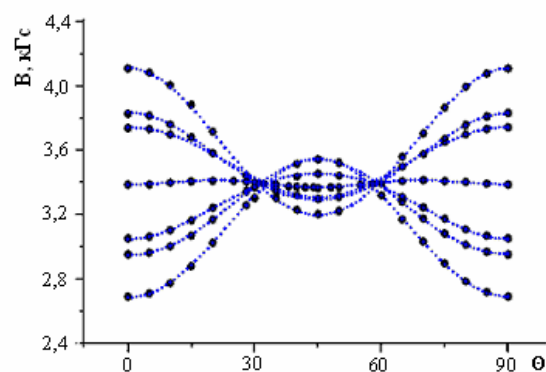


Рис. 6. Кутова залежність ліній тонкої структури спектрів ЕПР іонів Gd^{3+} в кристалах PbTe:Gd при обертанні магнітного поля в кристалографічній площині (001): точки – експеримент, штрихові лінії – розрахункові криві.

програми SIM, наведені на рис. 7 для двох орієнтацій магнітного поля вздовж осі і вздовж діагоналі основи елементарної комірки PbTe.

Щодо спектрів ЕПР кристалів PbTe:Eu, на даний момент важко дати їхнє однозначне пояснення. Ми явно не спостерігали тонкої структури з семи ліній, яка відповідає іонам Eu^{2+} ($S = 7/2$) в кристалічному полі кубічної симетрії і яка спостерігалася, наприклад, у кристалах $Pb_{1-x}Eu_xSe$ [4]. Можна припустити, що в даному разі ми маємо справу не з одиночними центрами Європію, а з їхніми

об'єднаннями, наприклад, парами. Виникнення пар Eu^{2+} у PbTe:Eu виглядає досить імовірним з точки зору деформаційних ефектів.

Іони Eu, заміщаючи Pb, спричиняють локальні стискання ґратки PbTe, оскільки іонний радіус Eu^{2+} ($0,92 \text{ \AA}$) значно менший за такий для Pb^{2+} ($1,26 \text{ \AA}$). Такі стискання ведуть до зростання енергії пружної деформації ґратки. Формування пар іонів Eu могло би зменшити цю енергію. Дійсно. Густина пружної енергії U кубічного кристала можна записати у вигляді [17]:

$$U = \frac{C_{11}}{2}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{C_{44}}{2}(e_{xy}^2 + e_{yz}^2 + e_{zx}^2) + C_{12}(e_{xx}e_{yy} + e_{yy}e_{zz} + e_{zz}e_{xx}), \quad (2)$$

де C_{ij} – модулі пружності, e_{kl} – компоненти тензора деформації. При зближенні іонів Eu і утворенні ними пар в ґратці PbTe:Eu поля пружних деформацій, що створюються домішками, починають перекриватися. Це, природно, призведе до зростання локальних

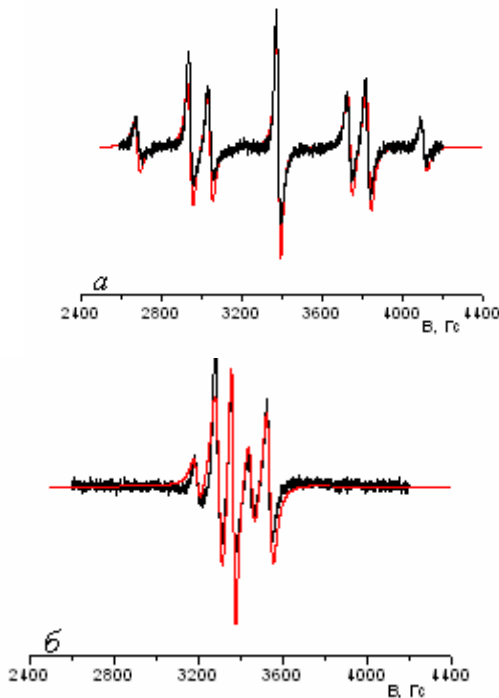


Рис. 7. Спектри ЕПР кристалу PbTe:Gd за температури 293 К. Чорні лінії – експеримент, червоні – розрахунок з використанням параметрів СГ, наведених в табл. а) $B \parallel [100]$; б) $B \parallel [110]$.

деформацій і у відповідності до (2) – до зростання густини енергії пружної деформації. Однак при цьому буде зменшуватися сумарний об'єм області кристалу V , що зазнає деформації. Внаслідок цього питома енергія пружної деформації ґратки, що приходиться на один атом пари $U_1 = UV/2$, може

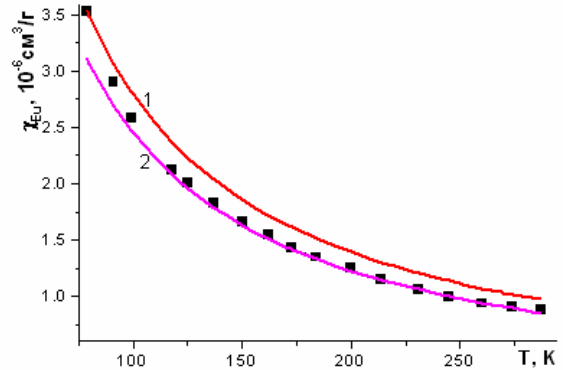


Рис. 8. Температурна залежність МС Європію в зразку PbTe:Eu, виготовленому з початкової частини зливку, вирощеного з шихти з концентрацією домішки $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$: символи – експериментальні результати; суцільні лінії – криві, розраховані відповідно до закону Кюрі (3) і підігнані підбором параметра C до експериментальних даних за найнижчої (1) і найвищої (2) з досліджених температур.

виявитися меншою за таку, що приходиться на один атом неваємодіючих домішок у кристалі.

Іони Gd^{3+} також мають значно менший іонний радіус, ніж іони Pb^{2+} і, відповідно, всі застереження щодо деформаційних ефектів залишаються в силі і для них. Але у випадку гадолінію формування пар іонів Gd^{3+} у кристалічній ґратці PbTe:Gd неможливе, оскільки ці іони електрично заряджені відносно підґратки свинцю, в яку вони входять, а отже між ними існує електростатичне відштовхування, що утримує їх на віддалі один від одного.

Розглянемо нарешті МС кристалів. Експериментальна МС легованих зразків, наведена на рис. 5, є сумою різних складових – МС легуючих домішок, кристалічної ґратки, дефектів структури і вільних носіїв заряду. Виділена з неї МС домішок РЗЕ для найбільш цікавих зразків показана на рис. 8 і 9. Цікавими у даному разі були зразки, виготовлені з початкової і кінцевої частин зливоків PbTe:Eu і PbTe:Gd, оскільки вони допускали аргументований

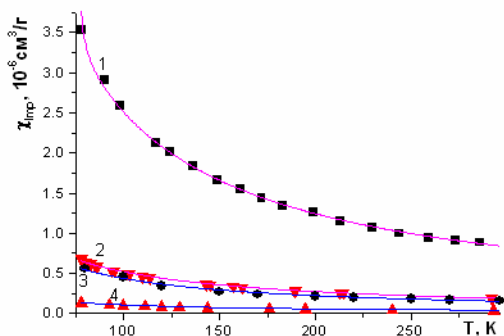


Рис. 9. Температурна залежність МС магнітоактивних домішок у *PbTe:Eu* (1, 3) і *PbTe:Gd* (2, 4). Зразки 1 і 2 виготовлені з початкової, 3 і 4 – кінцевої частин легованих зливків, вирощених з шихти з номінальним вмістом легуючої домішки $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (*PbTe:Eu*) і $5,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (*PbTe:Gd*): символи – експериментальні результати; суцільні лінії – розрахункові залежності. Пояснення в тексті.

порівняльний аналіз.

На рис. 8 показана експериментальна залежність $\chi_{Eu}(T)$ у порівнянні з теоретичними, розрахованими згідно з законом Кюрі для парамагнетиків:

$$\chi_{pm} = \frac{C}{T}. \quad (3)$$

Як можна бачити, розрахункові криві суттєво розходяться з експериментальною залежністю $\chi_{Eu}(T)$, особливо в області низьких температур. Це наводить на думку, що в досліджуваних зразках, окрім парамагнітних центрів Eu, існують додатково магнітоактивні скупчення на основі Eu, які в дослідженій області температур перебувають у парамагнітному стані, але за температур порядку температури кипіння рідкого азоту чи нижче зазнають феромагнітного впорядкування. У такому разі їхня МС за температур, вищих від температури феромагнітного впорядкування, описуватиметься законом Кюрі – Вейса [10, 18]:

$$\chi_{pm}^m = \frac{C'}{T - \Theta_p}, \quad (4)$$

де Θ_p – парамагнітна температура Кюрі, і в інтервалі найнижчих з досліджених нами температур буде зі зміною температури змінюватися набагато швидше, ніж парамагнітна сприйнятливості (3).

Скупченнями, які могли би зазнавати при охолодженні феромагнітного упорядкування, можуть бути комплекси на основі EuO. Оксид європію є

феромагнетиком з $\Theta_p = 76 \text{ K}$ [10]. Якщо вважати, що в кристалах *PbTe:Eu* існують одночасно два різних типи іонів Eu – іони, впроваджені в кристалічну матрицю *PbTe*, а також іони як складові скупчень на основі EuO, то їхня сумарна парамагнітна сприйнятливості в області високих температур матиме вигляд:

$$\chi_{pm} = \frac{C}{T} + \frac{C'}{T - \Theta_p}. \quad (5)$$

Порівняння експериментальних даних з результатами розрахунку за формулою (5) показано на рис. 9. Як можна бачити, експериментальна залежність $\chi_{Eu}(T)$ зразка, що аналізується (крива 1), дуже добре відтворюється розрахунковою згідно з формулою (5) зі значенням $\Theta_p = 76 \text{ K}$, якщо $C = 2,45 \cdot 10^{-4}$, а $C' = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ K} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Якщо вважати, що і в матрицю *PbTe*, і у включення на основі EuO європій входить в зарядовому стані Eu^{2+} , то це відповідає концентрації домішки в зразку $1,55 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Водночас для зразка, виготовленого з кінцевої частини зливка *PbTe:Eu*, залежність $\chi_{Eu}(T)$, розрахована за формулою (5), добре відтворює експеримент за умови, що $C = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, а $C' = 0$. Це відповідає концентрації парамагнітних центрів Eu $2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ і відсутності будь-яких його комплексів.

Так само як залежність $\chi_{Eu}(T)$, аналогічна залежність для іонів гадолінію в зразках *PbTe:Gd* $\chi_{Gd}(T)$ добре описується формулою (5) у припущенні, що в загальному випадку в таких зразках поряд з ізольованими центрами гадолінію в кристалічній матриці *PbTe* існують скупчення на основі оксиду Gd_2O_3 , який є антиферомагнетиком з парамагнітною температурою Кюрі $\Theta_p = -17 \text{ K}$ [10]. Це підтверджує співставлення експериментальних і розрахункових результатів для двох зразків, виготовлених з початкової і кінцевої частини зливку *PbTe:Gd*, показане на рис. 9. Для першого зразка розрахунок дуже добре відтворює експеримент за $\Theta_p = -17 \text{ K}$, якщо $C = 2,8 \cdot 10^{-5}$, а $C' = 2,72 \cdot 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, для другого – за умови, що $C = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, а $C' = 0$. В припущенні, що і в матрицю *PbTe*, і у включення на основі Gd_2O_3 гадоліній входить в зарядовому стані Gd^{3+} це відповідає сумарній концентрації домішки в першому зразку $3,5 \cdot 10^{19}$, в другому – $6,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, причому жодних комплексів за участі гадолінію в ньому не фіксується, як для аналогічного зразка *PbTe:Eu*.

Отримані результати можна пояснити наступним чином. Відомо, що домішки РЗЕ при вирощуванні кристалів $A^{IV}B^{VI}$ з розплаву методом Бріджмена

Таблиця

Параметри спінового гамільтоніана іонів Gd^{3+} в кристалах *PbTe:Gd*

T, K	b_4^0 , MHz	b_4^4 , MHz	b_6^0 , MHz	b_6^4 , MHz	g	Примітка
293	-99.88	-493.13	2.27	-40.04	1.987	
293	-95.5	-477.5	2.00	-42.0	1.991	[18]

концентруються головним чином у початковій частині легованого зливку [1]. З іншого боку, РЗЕ є добрими гетерами різних домішок, зокрема і кисню [19]. Тому імовірність виникнення включень на основі оксидів гадолінію і європію в початкових областях легованих зливків PbTe:Eu і PbTe:Gd є досить високою і зменшується у напрямку до кінця зливку, що і пояснює отримані дані.

На завершення зазначимо, що якщо детальний аналіз спектрів ЕПР підтвердить припущення про те, що іони європію в PbTe:Eu утворюють пари, виникне потреба відповідного уточнення для розрахунку χ_{Eu} . Але таке уточнення не змінить принципового висновку, що в кристалах PbTe, легованих домішками РЗЕ, останні можуть утворювати щонайменше два різні види магнітоактивних центрів: домішок, що розподіляються в кристалічній матриці PbTe, і складових комплексів, що містять оксиди РЗЕ.

Висновки

Введення домішки гадолінію в PbTe дозволяє отримувати леговані кристали як n-, так р-типу провідності, в той час як аналогічне легування телуриду свинцю європієм веде до формування кристалів PbTe:Eu тільки р-типу провідності. За невисокої концентрації домішки гадолінію спектри ЕПР кристалів PbTe:Gd виявляють тонку структуру з

семи ліній, типову для іонів Gd^{3+} ($S = 7/2$) в кристалічному полі кубічної симетрії. Це означає, що іони Gd^{3+} в PbTe:Gd формують одиночні центри. Аналогічна тонка структура спектрів ЕПР іонів Eu^{2+} в легованих кристалах PbTe:Eu не спостерігається. Це може означати, що при легуванні телуриду свинцю європієм іони Eu^{2+} мають схильність входити в його кристалічну матрицю не одиночними центрами, а щонайменше парами. Температурні залежності магнітної сприйнятливості кристалів PbTe:Eu і PbTe:Gd показують, що домішки Eu і Gd, крім магнітоактивних центрів, розподілені у вузлах кристалічної матриці PbTe, утворюють також магнітоактивні центри, що є складовими комплексів, які містять оксиди РЗЕ.

Заячук Д.М. – доктор фізико-математичних наук, професор;

Микитюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук,

старший науковий співробітник;

Полигач Є.О. – кандидат фізико-математичних наук
Федеральний технологічний інститут ETH Zürich;

Сльинько В.Є. – кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник;

Хандоужко О.Г. – доктор фізико-математичних наук,
доцент;

Шлемкевич В.В. – асистент.

- [1] D.M. Zayachuk, E.L. Matulenis, V.I. Mikityuk // *J. Cryst. Growth*, **121**, pp. 235-239 (1992).
- [2] M. Gorska, J.R. Anderson, C. Wolters, A. Lusakowski, T. Story, and Z. Golacki // *Phys. Rev.*, **B 64**, 115210 (2001)
- [3] D. Zayachuk, Ye. Polyhach, E. Slynko, O. Khandozhko, C. Rudowicz // *Spectrochimica Acta*, **Part A 60**, pp. 1247-1256 (2004).
- [4] S. Isber, S. Charar, C. Fau, V. Mathet, M. Averous, and Z. Golacki // *Phys. Rev.*, **B 52**, pp. 1678-1682 (1995).
- [5] M. Gorska, A. Lusakowski, A. Jdrzejczak, Z. Golacki, and R.R. Galazka // *Phys. Rev.*, **B 73**, p. 125201 (2006).
- [6] V. Jovovic, S.J. Thiagarajan, J. West, J.P. Heremans, T. Story, Z. Golacki, W. Paszkowicz, and V. Osinniy // *J. Appl. Phys.*, **102**, 043707 (2007).
- [7] B. Brodowska, I. Kuryliszyn-Kudelska, M. Arciszewska, K. Dybko, V. Domukhovski, W. Dobrowolski, V.E. Slynko, E.I. Slynko, V.K. Dugaev // *Materials Science – Poland*, **26**, pp. 927-932 (2008).
- [8] K. Nouneh, I.V. Kityk, R. Viennois, S. Benet, K.J. Plucinski, S. Charar, Z. Golacki, and S. Paschen // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, pp. 965-973 (2005).
- [9] M.M. Ibrahim, S.A. Saleh, E.M.M. Ibrahim, A.M. Abdel Hakeem // *J. Alloys and Compounds*, **452**, pp. 200-204.(2008).
- [10] К. Тейлор, М. Дарби. *Физика редкоземельных соединений*, Мир, М. (1974).
- [11] G. Nimtz and B. Schlicht. *Narrow-gap semiconductors*. p.1. Springer-Verlag, Berlin, (1985).
- [12] Д.М. Заячук, В.И. Микитюк, В.А. Шендеровский // Доклады АН УССР, Сер. А. Физ.-мат. и техн. науки, (8), pp. 59-62 (1990).
- [13] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський // УФЖ, **36**, сс. 1692-1713 (1991).
- [14] Д.М. Заячук, О.А. Добрянский // ФТП, **32**, сс. 1331-1333 (1998).
- [15] D.M. Zayachuk, V.I. Kempnyk, W. Bednarski, S. Waplak // *JMMM*, **191**, pp. 207-210 (1991).
- [16] C. Rudowicz, Q. Jian // *Computers and Chemistry*, **26**, pp. 149-157 (2002).
- [17] C.J.H. Jacobsen, E. Pedersen, J. Villadsen, and H. Weihe // *Inorg. Chem.*, **32**, pp. 1216-1221 (1993).
- [18] D. Zayachuk, Ye. Polyhach, E. Slynko, O. Khandozhko, C. Rudowicz // *Physica B*, **322**, 270-275 (2002).
- [19] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, М. (1978).
- [20] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*, Наука, М. (1971).
- [21] В.Ф. Мастеров // ФТП, **27**, сс.1435-1452.(1993).

D.M. Zayachuk¹, V.I. Mikityuk², Ye.O. Polyhach³, V.E. Slynko⁴,
O.G. Khandozhko², V.V. Shlemkevych²

The Impurities of Gd and Eu Rare Earth Elements in Telluride Lead Crystals: Behavior and the Effect on Properties

¹*Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine*

²*Yuriy Fedkovych Chernivtsy National University, Chernivtsy, Ukraine*

³*Federal Institute of Technology ETH Zürich, Switzerland*

⁴*Chernivtsy Department of IMSP NAS Ukraine, Chernivtsy, Ukraine*

The temperature dependences of Hall coefficient, free carrier mobility, magnetic susceptibility in the temperature region 77-300 K as well as the angle dependences of EPR spectra under room temperature in PbTe:Gd and PbTe:Eu crystals are investigated. It is shown that doping with europium do not change conductivity type of PbTe crystals whereas doping with gadolinium can lead to inversion of conductivity type from hole to electron. It is shown that EPR spectra of Gd³⁺ and Eu²⁺ impurity ions in PbTe doped crystals to differ. Spin Hamiltonian parameters of Gd³⁺ ions in PbTe:Gd are determined.

It is established that the complexes on a base of REE oxides can arise during growth of PbTe crystals doped with Gd and Eu.