

УДК 538.9

# ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ $Gd^{3+}$ В УЗКОЗОННОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$ : ЭФФЕКТЫ ВЛИЯНИЯ РЕЗОНАНСНЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ПРОВОДИМОСТЬ

© 2024 г. В. А. Уланов<sup>1,2</sup>, Р. Р. Зайнуллин<sup>2,\*</sup>, И. В. Яцык<sup>1</sup>, А. В. Шестаков<sup>3</sup>, А. М. Синицин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» Казань, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», Казань, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук», Москва, Россия

\*E-mail: rrza7@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

В кристаллах узкозонного полупроводника  $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$  ( $x = 1.1 \cdot 10^{-3}$ ;  $y = 2.5 \cdot 10^{-3}$ ) при температурах  $T = 5$ –300 К обнаружены необычные зависимости формы линий спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) парамагнитных центров  $Gd^{3+}$  от температуры и уровня микроволновой мощности в резонаторе спектрометра. На основе анализа параметров формы резонансных линий, зарегистрированных в  $X$ -диапазоне, обнаружено, что одной из причин необычных изменений в наблюдаемых спектрах ЭПР центров  $Gd^{3+}$  является неравномерное распределение акцепторной примеси меди с образованием областей с различными концентрациями свободных носителей заряда. По-видимому, в этих областях резонансные переходы между спиновыми состояниями центров  $Gd^{3+}$  по-разному влияют на величины кинетических характеристик свободных носителей заряда, что приводит к различным вкладам к квазирезонансному поглощению микроволновой мощности.

**Ключевые слова:** халькогенид свинца, узкозонный полупроводник, электронный парамагнитный резонанс, ион  $Gd^{3+}$ , форма линий ЭПР, электроны проводимости

DOI: 10.31857/S0367676524120129, EDN: EWESUL

## ВВЕДЕНИЕ

Базовым компонентом исследуемого полупроводникового соединения  $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$ , определяющим его физические свойства, является галенит ( $PbS$ ). Он относится к группе халькогенидов свинца ( $A^{IV}B^{VI}$ ), представленной узкощелевыми прямозонными полупроводниками  $PbS$ ,  $PbTe$  и  $PbSe$  со структурой каменной соли ( $NaCl$ ). Физические свойства материалов этой группы [1] (узкая запрещенная зона (0.23–0.42 эВ), малая эффективная масса, высокая подвижность свободных носителей заряда при малой эффективной массе и большая величина статической диэлектрической проницаемости) являются предпосылками создания на их основе материалов с новыми свойствами.

В частности, внедрение в кристаллическую решетку халькогенидов свинца парамагнитных ионов 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 [2,3] состояния свободных носителей, относящиеся к зоне проводимости и к валентной зоне, оказываются перемешанными.

В результате в синтезированных РМП при некоторых условиях могут реализоваться эффекты, зависящие от спиновых моментов свободных носителей заряда и приводящие к появлению у них магнитоуправляемых транспортных свойств.

К настоящему моменту эффекты, приводящие к магнитоуправляемым транспортным свойствам, достаточно глубоко изучены в двухмерныхnanoструктурах, созданных в прямозонных полупроводниках с относительно широкой запрещенной зоной [3]. Однако роль спиновой динамики примесных парамагнитных ионов в формировании магнитоуправляемых

транспортных свойств объемных материалов 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 [4]. В таком случае очертания сигналов от резонансных переходов оказывались искаженными и не позволяли в достаточной мере точно определять параметры наблюдаемых взаимодействий. Можно было ожидать, что в халькогенидах свинца, при высоких подвижностях свободных носителей заряда и меньшем энергетическом интервале между валентной зоной и зоной проводимости, эффекты спиновой динамики в спектрах ЭПР могут проявиться и в трехмерных системах. Действительно, в синтезированных нами кристаллах галенита с примесью гадолиния,  $(1.1 \cdot 10^{-3} \leq x \leq 1.5 \cdot 10^{-3})$  [5], была обнаружена необычная зависимость формы линий спектра ЭПР кубических центров  $Gd^{3+}$  ( $S = 7/2$ ) от микроволновой мощности в резонаторе спектрометра. При достаточно низких температурах ( $T < 15$  К) и высоких мощностях электромагнитной волны кроме относительно узких семи линий, характерных для ионов  $Gd^{3+}$ , наблюдались значительно более широкие дополнительные линии, положения которых практически совпадали с положениями указанных узких линий. Эти дополнительные линии имели необычную форму «перевернутого колокола» и могли быть вызваны резонансными переходами между спиновыми состояниями лишь некоторой части центров  $Gd^{3+}$ , находящихся под влиянием рассеивающихся на этих центрах электронов проводимости. Дело в том, что в кристаллах группы халькогенидов свинца  $Gd^{3+}$  является ионом неизовалентного катионного замещения и привносит в решетку допирируемого полупроводника избыточный положительный заряд. Компенсация этого заряда в халькогенидах свинца может происходить различным образом. Наиболее эффективным является механизм, приводящий к образованию донорных дефектов с нулевой энергией активации (в галените такими дефектами оказываются вакансии серы, поставляющие в зону проводимости два свободных электрона [1]). Именно поэтому авторы [6, 7] пришли к выводу, что примесь гадолиния в кристаллах теллурида свинца проявляет донорные свойства. По аналогии можно предположить, что в галените примесь гадолиния будет вести себя примерно также. Это означает, что в окрестностях примесного иона  $Gd^{3+}$  присутствуют слабо связанные с ним электроны, которые, вероятно, влияют на процессы рассеяния свободных электронов. В этой связи в данной работе наряду с примесью гадолиния

в галенит была дополнительно внедрена примесь меди, выступающая здесь как акцепторная примесь [8]. Целью внедрения дополнительной примеси акцепторного типа являлось изучение возможных изменений формы наблюдаемых сигналов ЭПР под влиянием появившихся в кристалле  $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$  дырок и получение дополнительной информации о механизмах процессов, ответственных за наблюдавшиеся в работе [5] эффекты.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемые монокристаллы  $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$  ( $x = 1.1 \cdot 10^{-3}$ ;  $y = 2.5 \cdot 10^{-3}$ ) были выращены вертикальным методом Бриджмена в индукционной установке для выращивания кристаллов «Донец-2» в кварцевых тиглях с конической формой нижнего конца. Примеси гадолиния и меди вводилась в шихту в виде тонких металлических порошков. Для обеспечения стехиометрии в приготавливаемую шихту вводилось необходимое количество серы. Шихта указанного состава загружалась в кварцевый тигель, отжигалась при  $T = 250$  °C в условиях откачки вакуумным насосом ( $2.3 \cdot 10^{-4}$  мм. рт. ст.), после чего тигель запаивался. Система нагревателей обеспечивала градиент температур в зоне кристаллизации 250 град/см. Скорость движения фронта кристаллизации равнялась 1.0 см/час.

Образцы для исследований выкалывались из выращенных кристаллических буль с помощью скальпеля и имели размеры  $4 \times 2 \times 2$  мм<sup>3</sup>. Поверхности скола у приготовленных образцов были блестящими и плоскими и совпадали с кристаллографическими плоскостями (001). Эти образцы укреплялись на вертикальном кварцевом держателе так, чтобы повороты держателя вокруг оси позволяли устанавливать образец в резонаторе спектрометра в трех главных направлениях, соответствующих случаям  $\vec{H}_0 \parallel [001]$ ,  $\vec{H}_0 \parallel [110]$  и  $\vec{H}_0 \parallel [111]$ .

Исследования были выполнены методом ЭПР в  $X$ -диапазоне при температурах 5–300 К на спектрометре ER200SRC (EMX/plus, Bruker), оснащенном контроллером температуры ITC503S (Oxford instruments).

Экспериментальные спектры ЭПР исследуемого монокристаллического образца  $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$ , зарегистрированные в диапазоне значений внешнего постоянного магнитного поля  $0 \leq H_0 \leq 700$  мТл в двух ориентациях ( $<001> \parallel \vec{H}_0$  и  $<111> \parallel \vec{H}_0$ ), представлены на рис. 1. Обе записи выполнены в диапазоне значений постоянного внешнего магнитного поля  $0 \leq H_0 \leq 700$  мТл при температуре  $T = 5$  К и микроволновой мощности  $P_{mw} = 2$  мВт на частоте  $f_{mw} = 9419 \pm 1$  МГц. На данном рисунке в средней части каждой записи видна группа из семи линий, которая и представляет спектр ЭПР парамагнитных центров гадолиния в исследуемом образце  $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$ . Число линий, их взаимное

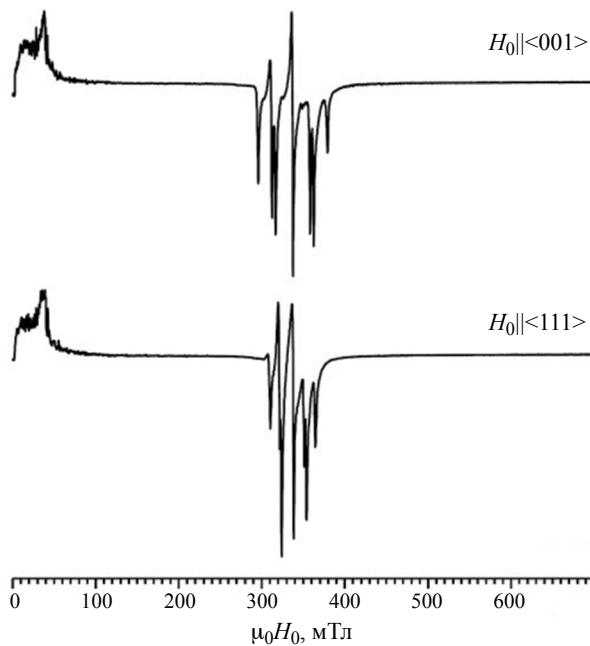


Рис. 1. Спектры ЭПР монокристаллического образца  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Cu}_y\text{S}$ , зарегистрированные в ориентациях  $\langle 001 \rangle \parallel \vec{H}_0$  и  $\langle 111 \rangle \parallel \vec{H}_0$  ( $f_{\text{mw}} = 9419 \pm 1$  МГц;  $T = 5$  К;  $P_{\text{mw}} = 2$  мВт).

расположение и относительные интенсивности указывают на то, что они принадлежат ионам  $\text{Gd}^{3+}$  ( $S = 7/2$ ), заменившим катион  $\text{Pb}^{2+}$  и оказавшимся в центре координационного октаэдра из шести ионов серы  $\text{S}^-$ . В слабополевой части каждой записи видны всплески нерезонансного поглощения, которые указывают на присутствие в объеме исследуемого образца микроскопических включений металлического свинца [9].

На рис. 2 приведены спектры ЭПР образца  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Cu}_y\text{S}$ , зарегистрированные в ориентации  $\langle 001 \rangle \parallel \vec{H}_0$  при некоторых выбранных значениях микроволновой мощности в резонаторе спектрометра и температуры образца. В правой части рис. 2 показаны зависимости вида спектров ЭПР от  $P_{\text{mw}}$  при  $T = 14$  К, в левой части — от температуры образца при  $P_{\text{mw}} = 5$  мВт. Вертикальный масштаб представления спектров в каждой из групп спектров свой, но одинаковый для спектров данной группы. Здесь на рис. 2 видно, что форма каждой из семи линий спектра очень сильно зависит как от мощности  $P_{\text{mw}}$ , так и от температуры. При достаточно низкой мощности ( $P_{\text{mw}} \leq 0.05$  мВт) и достаточно высокой температуре ( $T \geq 42$  К) форма линий оказывается дайсоновской. Однако при  $P_{\text{mw}} \geq 0.2$  мВт и  $T \leq 30$  К

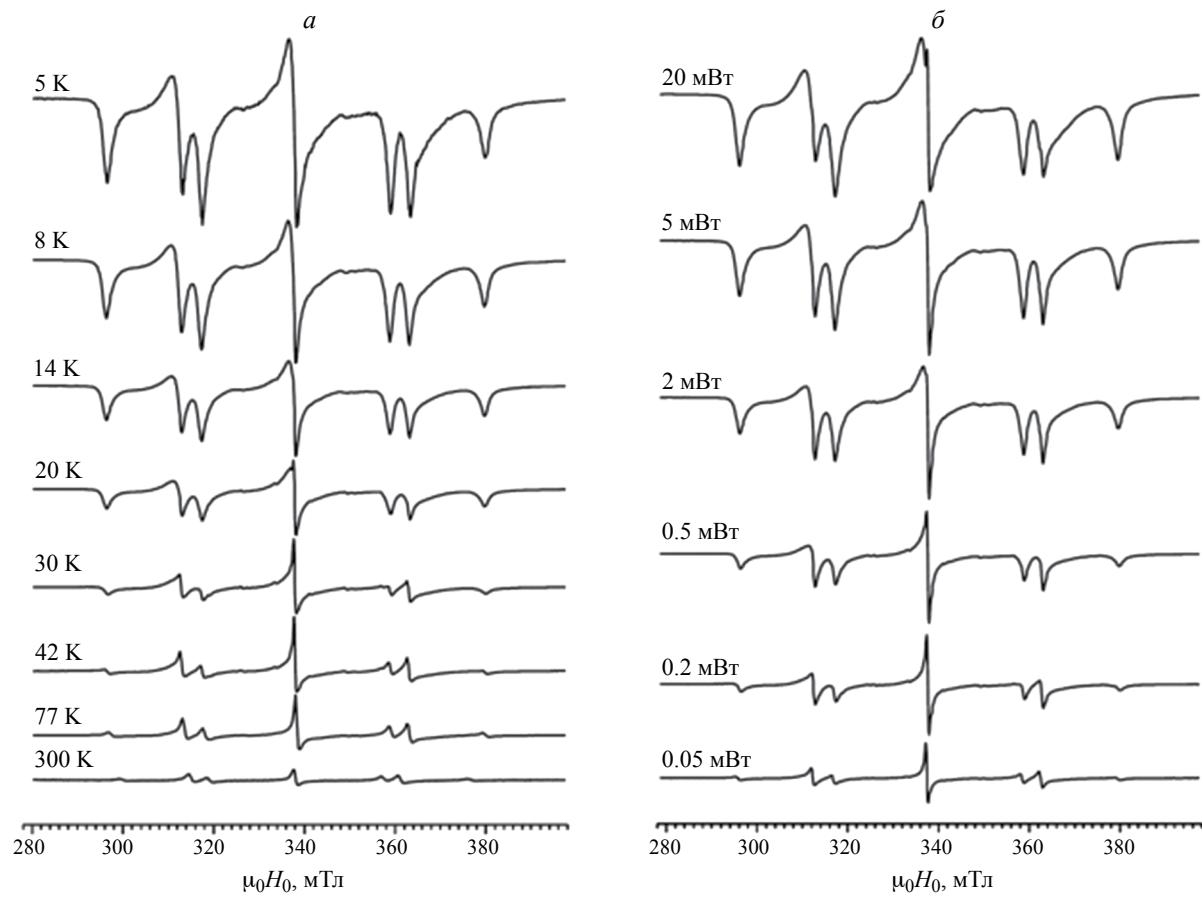


Рис. 2. Спектры ЭПР монокристаллического образца  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Cu}_y\text{S}$ , зарегистрированные в ориентации  $\langle 001 \rangle \parallel \vec{H}_0$  ( $f_{\text{mw}} = 9419 \pm 1$  МГц; спектры группы (а) получены при  $P_{\text{mw}} = 5$  мВт, спектры группы (б) — при  $T = 14$  К).

форма линий оказывается более сложной, причем в верхнем спектре правой группы на центральной линии можно заметить присутствие, как минимум, двух линий (широкой и узкой).

Естественно, что, глядя на формы линий, представленных на рис. 2, возникает подозрение о неправильной настройке системы автоматической подстройки частоты (АПЧ) резонатора спектрометра. Поэтому здесь были выполнены тестовые регистрация спектров при целенаправленной расстройке системы АПЧ в пределах, которая оказалась возможным для используемого спектрометра ЭПР. Однако, заметных изменений в спектрах ЭПР, зарегистрированных при значениях мощности и температуры в соответствии с рис. 2, не было обнаружено. Более того, в записях при отключенной системе АПЧ были обнаружены небольшие изменения только в случаях высокого значения микроволновой мощности  $P_{\text{mw}} = 20$  мВт.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Известно [10], что спектр ионов  $\text{Gd}^{3+}$  ( $4f^7$ ,  $S = 7/2$ , основной мультиплет  $^8S$ ) в кристаллическом поле кубической группы симметрии состоит из семи линий ЭПР с относительными интегральными интенсивностями, приблизительно соответствующими ряду 7:15:12:16:12:15:7. Положения этих линий меняются в зависимости от ориентации кристалла относительно направления внешнего постоянного магнитного поля  $\vec{H}_0$ . Угловые зависимости

положений линий тонкой структуры (ТС) спектра ЭПР центров  $\text{Gd}^{3+}$  кубической симметрии описываются спиновым гамильтонианом (СГ)

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

представленным в декартовой системе координат с осями, параллельными кристаллографическим осям  $\langle 001 \rangle$ . В СГ (1):  $\beta_e$  — величина магнетона Бора;  $g$  — фактор спектроскопического расщепления ( $g$ -фактор);  $b_4$  и  $b_6$  — параметры тонкой структуры спектра ЭПР. В данной работе для исследуемого центра  $\text{Gd}^{3+}$  при  $P_{\text{mw}} \leq 0,05$  мВт получены значения параметров СГ(1), представленные в табл. 1. Эти параметры с высокой точностью описывают экспериментальные угловые зависимости, представленные на рис. 3 кружочками. Данные угловые зависимости соответствуют вращению вектора внешнего магнитного поля  $\vec{H}_0$  в кристаллографической плоскости  $[110]$ . Здесь  $\vartheta$  определяет угол между вектором  $\vec{H}_0$  и кристаллографическим направлением  $\langle 001 \rangle$ , при чем  $\vartheta = 0^\circ$  соответствует ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ , а  $\vartheta = 54.3^\circ$  — ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$ . Линии спектра помечены цифрами 1—7.

Сравнивая параметры из табл. 1 с теми, что были получены в работе [5], можно сделать вывод, что присутствие примеси меди в исследуемом здесь кристалле  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Cu}_y\text{S}$  не привело к сильному изменению параметров тонкой структуры в СГ(1). Однако

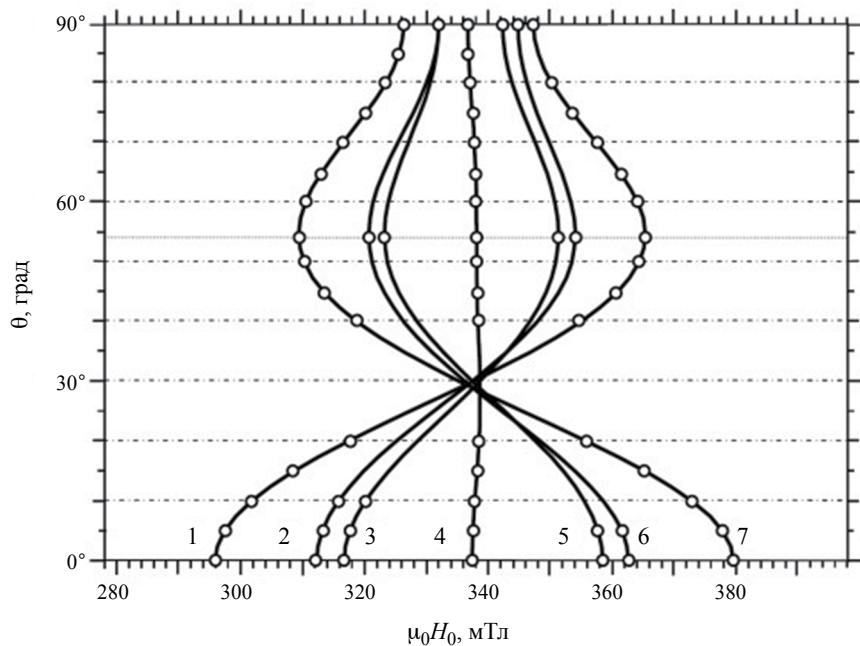


Рис. 3. Угловые зависимости резонансных значений внешнего магнитного поля в исследуемом образце  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Cu}_y\text{S}$ , вычисленные со спиновым гамильтонианом (1):  $T = 5$  К;  $f_{\text{mw}} = 9419$  МГц;  $P_{\text{mw}} = 0.05$  мВт.

заметный рост  $g$ -фактора говорит об уменьшении средней концентрации свободных электронов [11] в исследуемом образце.

**Таблица 1.** Параметры спинового гамильтониана (1) центров  $Gd^{3+}$  в кристалле  $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$  для трех значений температуры.

$T, K$	Параметры СГ		
	$g$	$b_4$ (МГц)	$b_6$ (МГц)
5	$1.9957 \pm 0.0002$	$-60.1 \pm 0.1$	$0.08 \pm 0.05$
77	$1.9952 \pm 0.0003$	$-58.9 \pm 0.2$	$0.1 \pm 0.1$
305	$1.9936 \pm 0.0005$	$-56.8 \pm 0.3$	$\sim 0$

В данной работе наибольший интерес вызывают зависимости форм наблюдаемых линий ЭПР от мощности и температуры образца. Известно, что форма линий спектра ЭПР парамагнитного центра зависит от процессов, влияющих на время жизни этого центра в спиновых состояниях его основного спинового мультиплета, возбужденных в результате резонансного поглощения мощности СВЧ волны в резонаторе. В спектрах ЭПР бездефектных ионных кристаллов обычно наблюдается лоренцева форма линий, представленная как первая производная от симметричной функции Лоренца,

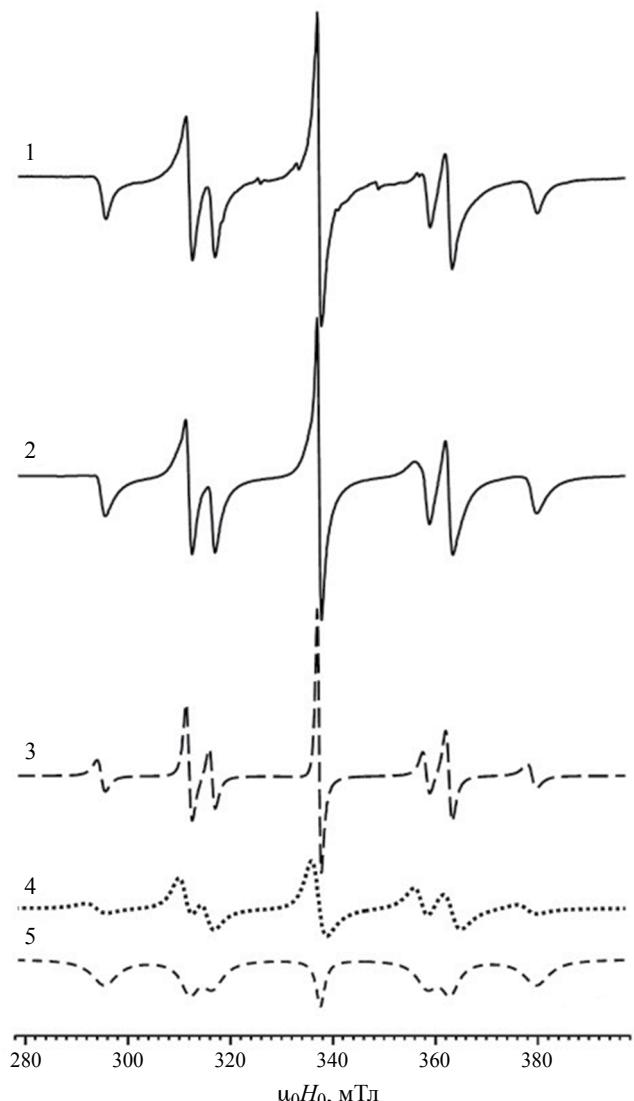
$$f_L = \frac{1}{\pi \Gamma_L} \cdot \frac{\Gamma_L^2}{\Gamma_L^2 + (H - H_r)^2}, \quad (2)$$

где  $\Gamma_L$  — полуширина линии,  $H_r$  — резонансное значение внешнего магнитного поля, относящееся к данной линии. В кристаллах полупроводников с заметной проводимостью наблюдаются линии ЭПР дайсоновой формы, соответствующей первой производной от функции Дайсона,

$$f_D = \frac{d}{dH} \left[ \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_D + \alpha(H - H_r)}{\Gamma_D^2 + (H - H_r)^2} \right], \quad (3)$$

где  $\alpha$  — параметр асимметрии, представляющий собой отношение сигналов дисперсии и абсорбции. Эта асимметрия линий ЭПР в проводящих материалах чаще всего обусловлена «скин-эффектом» и неоднородным распределением микроволнового поля в их объемах.

На рис. 4 представлены результаты симуляции форм линий спектра ЭПР образца  $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$ , зарегистрированного при температуре 15 К, микроволновой мощности в резонаторе 5 мВт и в ориентации  $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$ . На этом рисунке цифрой 1 отмечен экспериментальный спектр, а цифрой 2 — симулированный спектр. Кроме семи линий иона  $Gd^{3+}$  в экспериментальном спектре присутствуют шесть слабых линий сверхтонкой структуры иона  $Mn^{2+}$ , вошедшей в исследуемый кристалл в малом количестве вместе с примесью меди.



**Рис. 4.** Результат симуляции спектра ЭПР образца  $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$  ( $T = 15$  К;  $f = 9418.7$  МГц,  $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$ ).

Компонентами симулированного спектра 2 являются три теоретических спектра, потребовавшихся для описания очертаний наблюдаемого спектра 1. Линии спектров 3 и 4 построены в соответствии с формулой (3). Линиям спектра 5 соответствует не первая производная функции Лоренца, а сама эта функция, но взятая с отрицательным знаком (форма «перевернутый колокол»). Параметры формы линий спектров 3—5 приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 свидетельствуют о наличии в исследуемом полупроводниковом кристалле, по крайней мере, трех областей. По-видимому, в этих областях динамика спиновых состояний ионов  $Gd^{3+}$ , подверженных воздействию резонансного высокочастотного поля, оказывается различной. В частности, об этом говорит повышенное значение  $g$ -фактора центров  $Gd^{3+}$ , указывающее

**Таблица 2.** Параметры формы линий теоретических спектров 3—5, представленных на рис. 4.

Спектр	Параметр	Номер линии (в соответствии с рис. 3)						
		1	2	3	4	5	6	7
3	$H_{\text{res}}$ , мТл	294.8	311.8	316.2	337.2	358.1	362.6	378.8
	$\alpha$	0.02	0.39	0.01	0.5	0.1	0.05	0
	$\Gamma_D$ , мТл	1.4	1.0	1.05	0.68	1.2	1.1	1.6
4	$H_{\text{res}}$ , мТл	293.8	311.0	315.4	316.8	357.6	363.1	377.8
	$\alpha$	0.02	0.39	0.01	0.5	0.1	0.05	0
	$\Gamma_D$ , мТл	3.5	2.5	2.6	2.5	2.6	3.2	3.5
5	$H_{\text{res}}$ , мТл	295.3	312.2	316.3	337.5	358.6	362.7	379.6
	$\Gamma_L$ , мТл	6.0	4.0	5.0	2.0	5.0	4.0	6.0

на меньшее значение средней концентрации свободных электронов в исследуемом образце. Учитывая, что акцепторная примесь меди обычно распределяется по объему галенита неравномерно [8], то повышенное значение  $g$ -фактора говорит о присутствии в образце областей с различными концентрациями свободных носителей заряда. Очевидно, что кинетические параметры свободных носителей заряда в этих областях должны быть различными. Следовательно, в этих областях передача энергии возбуждения ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в решетку кристалла по механизму «флип-флоп»-переходов будет происходить по-разному. Совершенно необычная форма линий теоретического спектра 5 (особенно отрицательный знак перед функцией (2)) может указывать на то, что поглощение мощности электромагнитной волны в резонаторе спектрометра происходит не только благодаря магнитно-дипольному механизму, но существует другой механизм, который специфически влияет на динамику спиновых состояний ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и зависит от величин кинетических характеристик свободных носителей заряда. И наоборот, поскольку свободные носители связаны с ионами  $\text{Gd}^{3+}$  обменным взаимодействием, их кинетические характеристики могут оказаться зависящими от процессов резонансного возбуждения спиновых состояний центров  $\text{Gd}^{3+}$  и последующей их релаксации в основное состояние. Последнее может привести к квазирезонансному поглощению микроволновой мощности [12].

Работа авторов из Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского выполнена при финансовой поддержке в рамках темы государственного задания КФТИ — обособленного структурного подразделения ФИЦ «Казанский научный центр РАН». Измерения методом ЭПР выполнены с использованием оборудования Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойства веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и Pb S.M.: Наука, 1968. 384 с.
2. Dyakonov M.I. // In: Springer Series in Solid-State Sciences. V. 157. Springer International Publishing AG, 2017.
3. Kossut J., Gaj J.A. Introduction to the physics of diluted magnetic semiconductors. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. 469 р.
4. Teran F.J., Potemski M., Maude D.K. et al. // Physica E. 2003. V. 17. P. 335.
5. Уланов В.А., Зайнуллин Р.Р., Хушея Т.А.Н., Яцых И.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 12. С. 1682; Ulanov V.A., Zainullin R.R., Housheya T.A.N., Yatsyk I.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. 2021. V. 85. No. 12. P. 1337.
6. Алексеева Г.Т., Веденников М.В., Гуриева Е.А. и др. // ФТП. 1998. Т. 32. № 7. С. 806; Alekseeva G.T., Vedenikov M.V., Gurieva E.A. // Semiconductors. 1998. V. 32. No. 7. P. 716.
7. Заячук Д.М., Добрянский О.А. // ФТП. 1998. Т. 32. № 11. С. 1331; Zayachuk D.M., Dobryanski O.A. // Semiconductors. 1998. V. 32. No. 11. P. 1185.
8. Голенищев-Кутузов В.А., Синицын А.М., Лабутина Ю.В., Уланов В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 7. С. 852; Golenishchev-Kutuzov V.A., Sinitzin A.M., Labutina Yu.V., Ulanov V.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 7. P. 761.
9. Уланов В.А., Зайнуллин Р.Р., Синицын А.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1773; Ulanov V.A., Zainullin R.R., Sinitzin A.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. 2023. V. 87. No. 12. P. 1856.
10. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир, 1972. 652 с.
11. Story T. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. No. 13. P. 2802.
12. Vladimirova M., Cronenberger S., Barate P. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. Art. No. 081305(R).

## Electronic paramagnetic resonance of $\text{Gd}^{3+}$ ions in a $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Cu}_y\text{S}$ narrow-gap semiconductor: effects of resonance transitions on conductivity

V. A. Ulanov<sup>1,2</sup>, R. R. Zaynulin<sup>1,\*</sup>, I. V. Yatsyk<sup>2</sup>, A. V. Shestakov<sup>3</sup>, A. M. Sinitzin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia*

<sup>2</sup>*Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420029 Russia*

<sup>3</sup>*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

\*e-mail: rrza7@yandex.ru

In a crystals of the narrow-band semiconductor  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Cu}_y\text{S}$  ( $x = 1.1 \cdot 10^{-3}$ ;  $y = 2.5 \cdot 10^{-3}$ ) at temperatures  $T = 5$ –300 K, unusual dependences of the shape of the lines of the EPR spectra of paramagnetic centers  $\text{Gd}^{3+}$  on the temperature and microwave power level in the resonator of EPR-spectrometer were discovered by the electron paramagnetic resonance method. Based on the results of the analysis of the shape parameters of the resonance lines recorded in the  $X$ -range, it was concluded that one of the reasons for the unusual changes in the observed EPR spectra of  $\text{Gd}^{3+}$  centers is the uneven distribution of the acceptor impurity of copper with the formation of regions with different concentrations of free charge carriers. Apparently, in these regions, resonant transitions between the spin states of  $\text{Gd}^{3+}$  centers have different effects on the values of the kinetic characteristics of free charge carriers, which lead to different contributions to the quasi-resonant absorption of microwave power.

**Keywords:** lead chalcogenide, narrow-gap semiconductor, electron paramagnetic resonance,  $\text{Gd}^{3+}$  ion, EPR line shape, conduction electrons