

# Электронная структура сплавов на основе теллурида свинца, легированных ванадием

Е.П. Скипетров, А.Н. Голованов

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

*Ленинские горы, 1, г. Москва, 119992, Россия*

E-mail: skip@mig.phys.msu.ru

Е.И. Слынько, В.Е. Слынько

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины*

*ул. Вильде, 5, г. Черновцы, 58001, Украина*

Статья поступила в редакцию 3 октября 2012 г.

Исследованы кристаллическая структура, состав, гальваномагнитные свойства в слабых магнитных полях ( $4,2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ ,  $B \leq 0,07 \text{ Тл}$ ) и эффект Шубникова–де Гааза ( $T = 4,2 \text{ K}$ ,  $B \leq 7 \text{ Тл}$ ) в сплавах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$  ( $x = 0, 0,05\text{--}0,18$ ), синтезированных методом Бриджмена, при вариации концентрации примеси ванадия. Показано, что увеличение содержания ванадия приводит к появлению областей с повышенным содержанием ванадия и микроскопических включений соединений, близких по составу к  $\text{V}_3\text{Te}_4$ . В  $\text{Pb}_{1-y}\text{V}_y\text{Te}$  обнаружены стабилизация уровня Ферми глубоким уровнем ванадия, переход диэлектрик–металл и увеличение концентрации свободных электронов с ростом содержания ванадия. Сопоставляется кинетика изменения концентрации свободных носителей заряда при увеличении концентрации примеси ванадия в  $\text{Pb}_{1-y}\text{V}_y\text{Te}$  и сплавах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$  ( $x = 0,05\text{--}0,18$ ). Обсуждаются возможные модели перестройки электронной структуры сплавов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$  при легировании.

Досліджено кристалічну структуру, склад, гальваномагнітні властивості в слабких магнітних полях ( $4,2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ ,  $B \leq 0,07 \text{ Тл}$ ) та ефект Шубнікова–де Гааза ( $T = 4,2 \text{ K}$ ,  $B \leq 7 \text{ Тл}$ ) в сплавах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$  ( $x = 0, 0,05\text{--}0,18$ ), які синтезовано методом Бриджмена, при варіації концентрації домішки ванадію. Показано, що збільшення вмісту ванадію призводить до появи областей з підвищеним вмістом ванадію і мікроскопічних включень з'єднань, які близькі за складом до  $\text{V}_3\text{Te}_4$ . В  $\text{Pb}_{1-y}\text{V}_y\text{Te}$  виявлено стабілізацію рівня Фермі глибоким рівнем ванадію, перехід діелектрик–метал та збільшення концентрації вільних електронів із зростанням вмісту ванадію. Зіставляється кінетика зміни концентрації вільних носіїв заряду при збільшенні концентрації домішки ванадію в  $\text{Pb}_{1-y}\text{V}_y\text{Te}$  та сплавах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$  ( $x = 0,05\text{--}0,18$ ). Обговорюються можливі моделі перебудови електронної структури сплавів  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$  при легуванні.

PACS: 71.20.Nr Полупроводниковые соединения;

71.55.-i Уровни дефектов и примесей;

72.20.Mu Гальваномагнитные и другие магнитотранспортные эффекты;

75.50.Pp Магнитные полупроводники.

Ключевые слова: полупроводники  $\text{A}^4\text{B}^6$ , примеси переходных металлов, гальваномагнитные эффекты, осцилляции Шубникова–де Гааза, глубокий уровень ванадия, переход диэлектрик–металл, электронная структура.

## 1. Введение

Твердые растворы на основе соединений  $\text{A}^4\text{B}^6$  с примесями переходных металлов составляют особую группу разбавленных магнитных полупроводников, в которых примесные ионы, замещая ионы в подрешетке металла, могут находиться в двух разных зарядовых и

магнитных состояниях. Среди этих полупроводников наиболее исследованными являются материалы, легированные марганцем. Марганец обладает максимальной (до 20%) растворимостью и большим спиновым магнитным моментом ( $S = 5/2$ ), но находится в электрически нейтральном состоянии  $\text{Mn}^{2+}$  и не приводит к обра-

зованию глубоких примесных уровней в окрестности запрещенной зоны. Все остальные примеси  $3d$ -переходных элементов электрически активны и, по-видимому, индуцируют возникновение глубоких уровней вблизи краев энергетических зон. Однако полупроводники, легированные этими примесями, изучены гораздо хуже или вообще ранее не исследовались.

На рис. 1 представлена схема расположения известных в настоящее время глубоких примесных уровней переходных металлов в теллуриде свинца. Уровни скандия, титана и хрома являются резонансными и расположены достаточно высоко в зоне проводимости [1–8]. Растворяясь в подрешетке свинца, ионы примеси первоначально находятся в состоянии  $2+$ . Однако если уровень Ферми в нелегированном кристалле расположен ниже уровня примеси, то при легировании электроны с уровня примеси заполняют лежащие ниже состояния (сначала в валентной зоне, затем в зоне проводимости), что соответствует самоионизации примеси ( $\text{Im}^{2+} \rightarrow \text{Im}^{3+} + e_{\text{band}}$ ) и переходу иона  $2+$  в

состояние  $3+$ . При достаточно высоких концентрациях примеси уровень Ферми достигает резонансного уровня и стабилизируется внутри примесной полосы, концентрация свободных электронов выходит на насыщение, а концентрации занятых и пустых состояний в примесной полосе соответствуют концентрациям ионов примеси в состояниях  $2+$  и  $3+$  соответственно [9,10].

Примесный уровень ванадия был обнаружен совсем недавно. Установлено, что в теллуриде свинца ванадий также является донором, а введение небольшого (до нескольких десятых процента) количества ванадия приводит к заполнению пустых состояний в валентной зоне,  $p$ - $n$ -инверсии типа проводимости и стабилизации уровня Ферми глубоким уровнем ванадия, расположенным под дном зоны проводимости ( $\Delta E_V = E_C - E_V = 15\text{--}20$  мэВ) [11–15]. При увеличении ширины запрещенной зоны с ростом содержания марганца в сплавах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{V}_y\text{Te}$  ( $x \approx 0,05$ ) уровень ванадия остается в верхней половине запрещенной зоны и, по-видимому, почти не меняет своего положения относительно середины щели [16]. В то же время в сплавах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$ , в которых ширина запрещенной зоны уменьшается как с ростом концентрации олова, так и при гидростатическом сжатии, происходят монотонное изменение энергии активации уровня ванадия  $\Delta E_V$  и переход уровня ванадия из запрещенной зоны в валентную зону при  $x > 0,25$  [17,18] или при некотором критическом значении давления, зависящем от состава сплава ( $P \approx 7$  кбар при  $x = 0,2$  [19]). При этом переход уровня ванадия в нижнюю половину запрещенной зоны приводит к  $n$ - $p$ -инверсии типа проводимости, а пересечение уровня с потолком валентной зоны индуцирует переход диэлектрик–металл, связанный с перетеканием электронов из валентной зоны на уровень.

Таким образом, ванадий является пока единственной примесью из группы переходных металлов, индуцирующей появление глубокого уровня в пределах запрещенной зоны сплавов на основе теллурида свинца. Вариация концентрации ванадия, состава матрицы и гидростатическое сжатие вызывают изменение степени заполнения зонных и примесных состояний, меняют их взаимное расположение и индуцируют перераспределение электронов между ними. Используя модели перестройки электронной структуры при изменении состава матрицы, температуры и под давлением, удастся качественно объяснить все экспериментально обнаруженные эффекты ( $p$ - $n$ - и  $n$ - $p$ -инверсии типа проводимости, переходы типа металл–диэлектрик). В то же время характер изменения электронной структуры при легировании пока остается не до конца ясным. В частности, для непротиворечивого количественного объяснения ряда экспериментальных данных в работах [15,17–19] использованы предположения о существенном уширении уровня ванадия при легировании, зависимости ширины запрещенной зоны и энергии

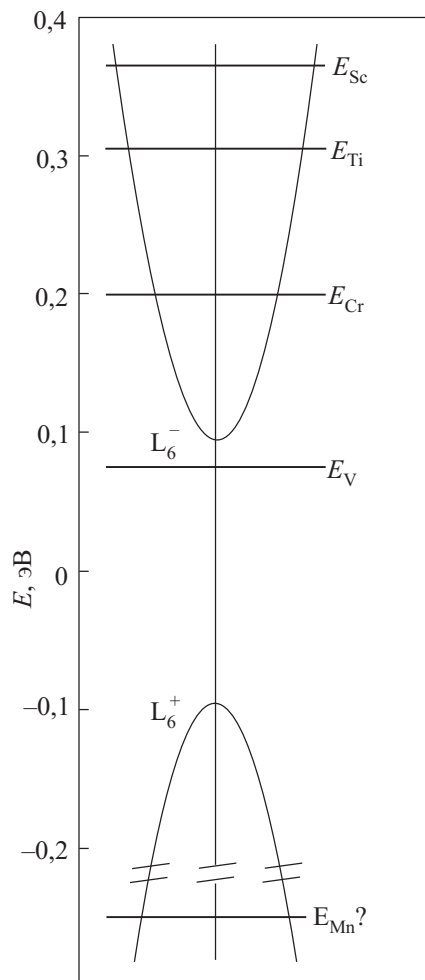


Рис. 1. Схема расположения глубоких уровней переходных элементов в энергетическом спектре носителей заряда теллурида свинца.

активации уровня ванадия от концентрации ванадия и существовании второго примесного уровня ванадия, который в теллуриде свинца может находиться в зоне проводимости.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования структуры, состава и гальваномагнитных свойств теллурида свинца с высокими концентрациями примеси ванадия. Полученные результаты сопоставляются с данными о кинетике изменения концентрации носителей заряда при легировании и перестройке электронной структуры при вариации концентрации примеси и состава матрицы в исследованных ранее сплавах  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  ( $x = 0,05-0,18$ ) [18]. Основными целями были установление характера влияния сильного легирования на электрофизические свойства  $Pb_{1-y}V_yTe$  и построение общей модели перестройки электронной структуры сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  при легировании.

## 2. Структура и состав образцов, методика измерений

Монокристаллические слитки  $Pb_{1-y}V_yTe$  (1047) и  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  (1048) с номинальным содержанием ванадия  $y = 0,01$  и олова  $x = 0,08$  в исходных твердых растворах синтезировались вертикальным методом Бриджмена. С помощью струнной резки их разрезали

перпендикулярно оси роста, примерно совпадающей с кристаллографическим направлением  $\langle 111 \rangle$ , на 28–30 шайб толщиной около 1,5 мм, из которых затем изготавливали образцы для измерений.

Для получения информации о кристаллическом совершенстве и составе синтезированных сплавов при комнатной температуре был проведен рентгенофазовый анализ порошкообразных образцов на рентгеновских дифрактометрах ДРОН 4-07 и Rigaku Smart Lab (Japan) в интервале углов  $2\theta = 20-80^\circ$ . На всех дифрактограммах наблюдались только характерные для ГЦК решетки типа NaCl рефлексы вплоть до рефлекса (511). Таким образом, все образцы оказались однофазными (без признаков включений вторых фаз), и только в специально синтезированном слитке с высоким содержанием ванадия в шихте был обнаружен дополнительный пик, указывающий на появление неизвестной второй фазы при концентрациях ванадия примерно 5%. К сожалению, этот результат, скорее всего, говорит лишь о низкой чувствительности рентгенофазового анализа для контроля однофазности легированных ванадием сплавов.

Структуру и состав сплавов контролировали также на поверхностях сколов исследованных образцов на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Germany) с системой микроанализа Oxford Instruments INCA Energy + (England). На рис. 2 приведены микро-

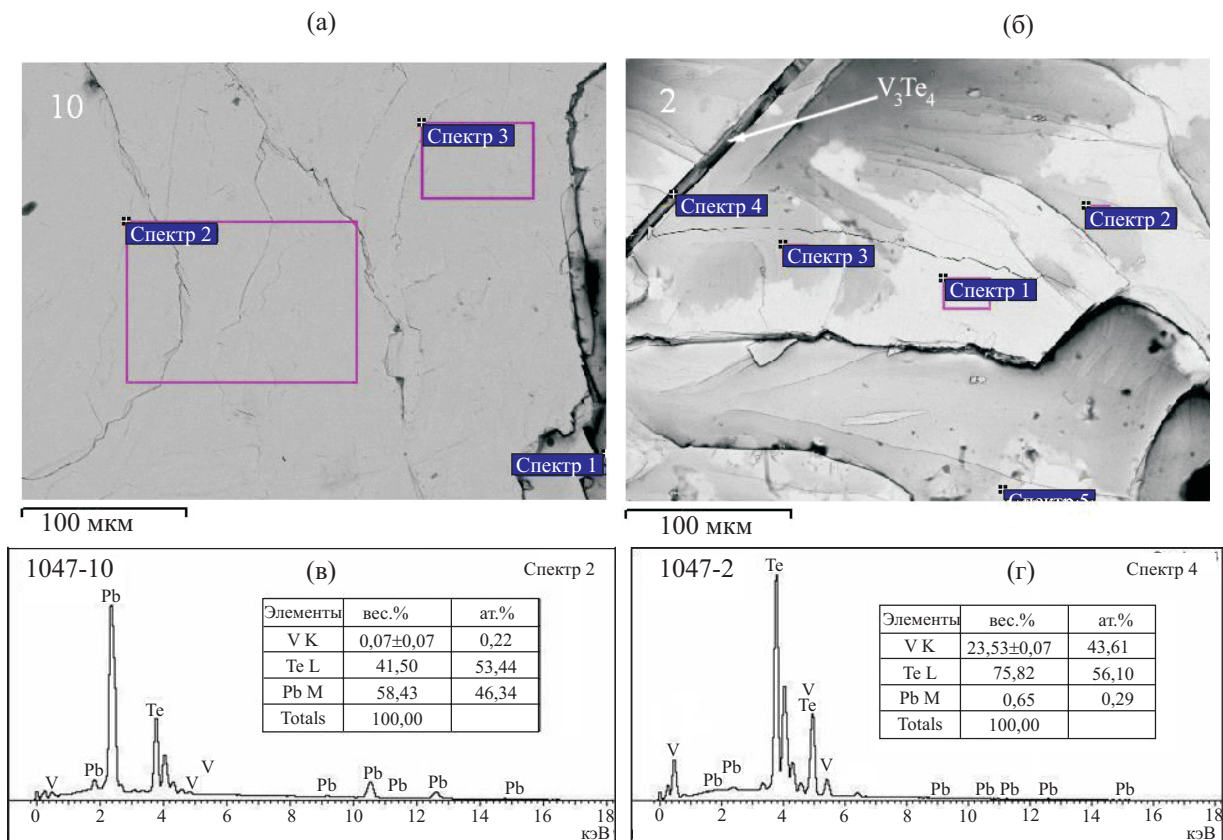


Рис. 2. Фотографии поверхностей сколов и рентгеноэмиссионные спектры образцов  $Pb_{1-y}V_yTe$ , полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

фотографии поверхностей сколов для образцов из середины и конца одного из исследованных слитков (номера на фотографиях соответствуют номерам шайб). Под фотографиями представлены рентгеноэмиссионные спектры для выделенных на них областей. Установлено, что образцы из начальной и средней частей слитков (с номерами шайб от 30 до 6) не содержат включений вторых фаз. В сплавах  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  (слиток 1048) однофазность и однородность распределения олова и ванадия сохранялись почти до конца слитка [18]. В то же время в  $Pb_{1-y}V_yTe$  в конечной части слитка 1047 (шайбы 5–2) обнаружены области с повышенным содержанием примеси ванадия, а затем и микроскопические включения второй фазы, близкие по составу к соединению  $V_3Te_4$ .

Состав основной фазы определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. В соответствии с предварительными прогнозами, основанными на данных работ [20,21], концентрация олова  $x$  в сплавах  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  монотонно увеличивается при движении от начала к концу слитка, а распределение олова по длине слитка 1048 удовлетворительно описывается суммой двух экспонент (рис. 3):

$$x = x_0 + A_1 \exp\left(\frac{L-L_0}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{L-L_0}{t_2}\right), \quad (1)$$

где  $L = h/h_0$  — относительная координата шайбы,  $h$  — расстояние от начала слитка до шайбы,  $h_0$  — полная длина слитка,  $x_0, L_0, A_1, A_2, t_1, t_2$  — безразмерные подгоночные параметры.

При этом в конце обоих слитков в основной фазе не наблюдалось заметного увеличения концентрации ванадия, подобного росту концентрации олова в сплавах  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  и соответствующего прогнозу (штриховые линии на рис. 3). Возможными объяснениями этого могут быть как достижение предела растворимости примеси в конце слитка, так и большая величина ошибки в определении концентрации ванадия, которая даже в конце слитка оказалась сопоставимой с величиной концентрации ванадия, а в большинстве образцов, по видимому, превышала реальное содержание ванадия.

Исследование температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента Холла в слабых магнитных полях ( $B \leq 0,07$  Тл,  $4,2 \text{ К} \leq T \leq 300 \text{ К}$ ), а также эффекта Шубникова–де Гааза в квантующих магнитных полях ( $B \leq 7$  Тл,  $T = 4,2 \text{ К}$ ) проводилось четырехзондовым методом на постоянном токе. Для этого из шайб с помощью электроэрозионного станка вырезали образцы в виде прямоугольных параллелепипедов с характерными размерами  $4,0 \times 0,7 \times 0,7$  мм. Затем образцы травили в растворе брома в бромистоводородной кислоте, после чего их поверхность тщательно промывали в этиловом спирте и дистиллированной воде. Токовые контакты изготавливали из луженой индием медной проволоки диаметром 0,05 мм и припаивали микропаяльником к торцам образцов сплавом  $In+4\%Ag+1\%Au$ . Потенциальные и холловские контакты изготавливали из платиновой или медной проволоки диаметром 0,03–0,05 мм и приваривали к образцам с помощью электроискровой установки. Размеры образцов и расстояния между потенциальными и холловскими контактами измеряли под микроскопом.

### 3. Переход диэлектрик–металл при легировании теллурида свинца ванадием

Исследование гальваномагнитных эффектов в слабых магнитных полях показало, что даже образцы  $Pb_{1-y}V_yTe$  из начала слитка с низкими концентрациями ванадия характеризуются активационной проводимостью  $n$ -типа (рис. 4): на температурных зависимостях удельного сопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$  присутствуют протяженные участки примесной ионизации, угол наклона которых определяется энергией активации примеси ванадия  $\Delta E_V = E_c - E_V \approx 20$  мэВ (кривые 20,24,26 на рис. 4). При понижении температуры рост удельного сопротивления замедляется и происходит плавный переход к активационному участ-

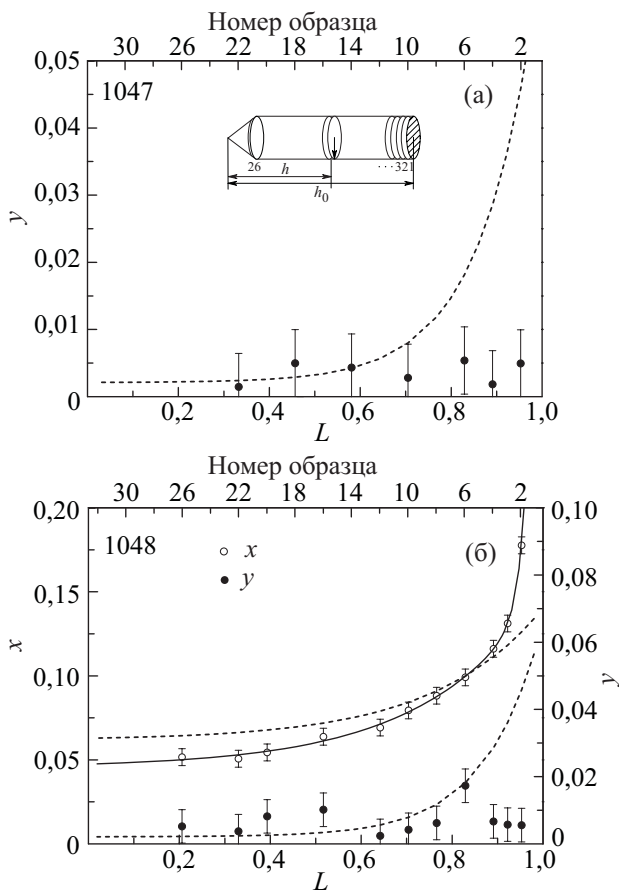


Рис. 3. Распределения ванадия и олова по длине слитков  $Pb_{1-y}V_yTe$  и  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  (штриховые линии — предварительные прогнозы по формуле (1), точки — данные рентгенофлуоресцентного микроанализа).

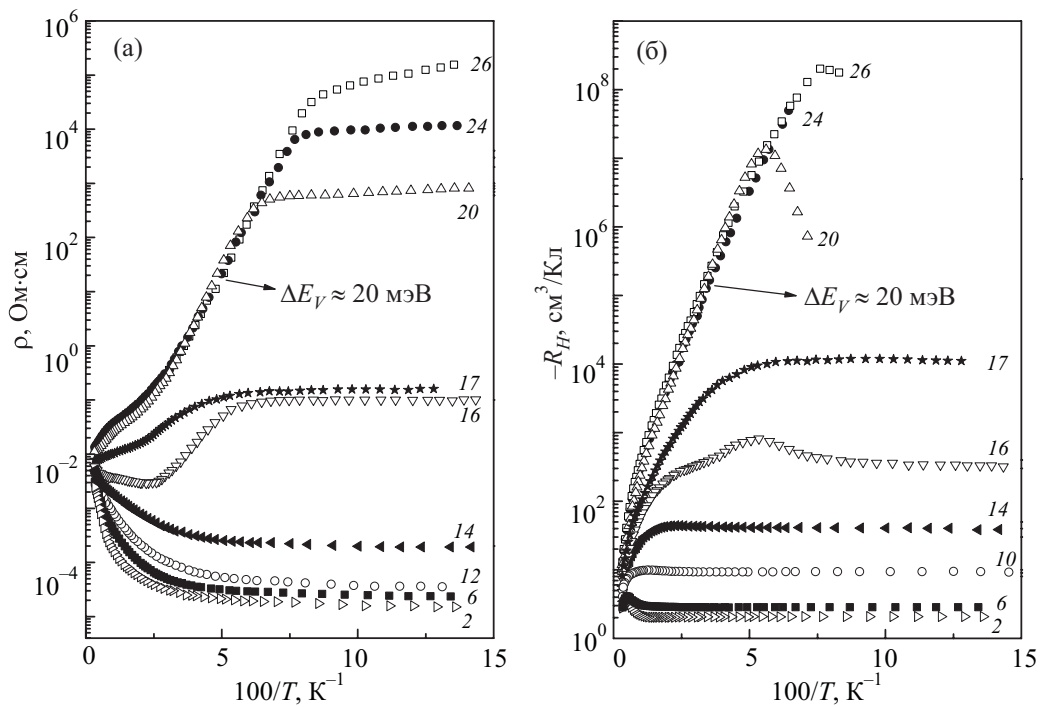


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла в  $\text{Pb}_{1-y}\text{V}_y\text{Te}$  (номера кривых соответствуют номерам шайб в слитке 1047).

ку с существенно меньшей энергией активации ( $\Delta E_i \approx 1$  мэВ), а коэффициент Холла в переходном температурном интервале проходит через максимум. Так же, как и в ранее исследованных монокристаллах  $\text{Pb}_{1-y}\text{V}_y\text{Te}$  [11–15], эти экспериментальные данные указывают на существование глубокого уровня ванадия под дном зоны проводимости, стабилизацию уровня Ферми внутри примесной полосы и переход к проводимости по примесной зоне при понижении температуры.

До сих пор считалось, что дальнейшее легирование не должно изменять электрофизические свойства таких кристаллов, находящихся при низких температурах в диэлектрическом состоянии. Однако нам, по-видимому, удалось существенно увеличить концентрацию введенной в кристалл примеси ванадия и наблюдать переход в металлическую фазу при легировании. По мере увеличения концентрации ванадия (при движении от начала к концу слитка, т.е. от образца 26 к образцу 2) абсолютные значения удельного сопротивления и коэффициента Холла при низких температурах монотонно уменьшаются на 10 и 8 порядков соответственно (рис. 4). При этом в узком диапазоне концентраций примеси (кривые 17–14 на рис. 4) характер зависимостей  $\rho(1/T)$ ,  $R_H(1/T)$  быстро меняется от «полупроводникового» к «металлическому», а холловская подвижность электронов в области низких температур почти скачкообразно увеличивается на несколько порядков и достигает значений  $\mu_H = (1-4) \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  (рис. 5). Важно отметить, что характер температурных зависи-

моостей подвижности и ее абсолютные величины в металлической фазе типичны для совершенных нелегированных монокристаллов  $\text{PbTe}$ : степенная зависимость подвижности от температуры в широком интервале температур ( $\mu_H \propto T^{-\alpha}$ ) объясняется преимущественным рассеянием электронов на акустических фоновых, а выход подвижности на насыщение при понижении температуры — рассеянием на заряженных точечных дефектах, ограничивающем величину подвижности при гелиевых температурах. Таким образом, указанные факты однозначно свидетельствуют о переходе от проводимости по примесной полосе к зонной проводимости при гелиевых температурах в сильно легированных ванадием образцах.

Высокие значения подвижности электронов в металлической фазе позволили нам наблюдать отчетливые осцилляции поперечного магнитосопротивления (эффект Шубникова–де Гааза) в сильно легированных сплавах. На рис. 6 приведена серия осцилляционных кривых для образцов  $\text{Pb}_{1-y}\text{V}_y\text{Te}$  (номера у кривых соответствуют номерам шайб из слитка 1047). В диэлектрической фазе (в образцах 26–16) осцилляции не обнаружены, а затем (в образцах 14–2) качество осцилляционных кривых даже несколько повышается при движении к концу слитка, шубниковские осцилляции наблюдаются даже в образцах с максимальными концентрациями примеси. Это означает, что, так же, как и в исследованных ранее сплавах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Cr}_y\text{Te}$  [22], сильное легирование не нарушает высокого структур-



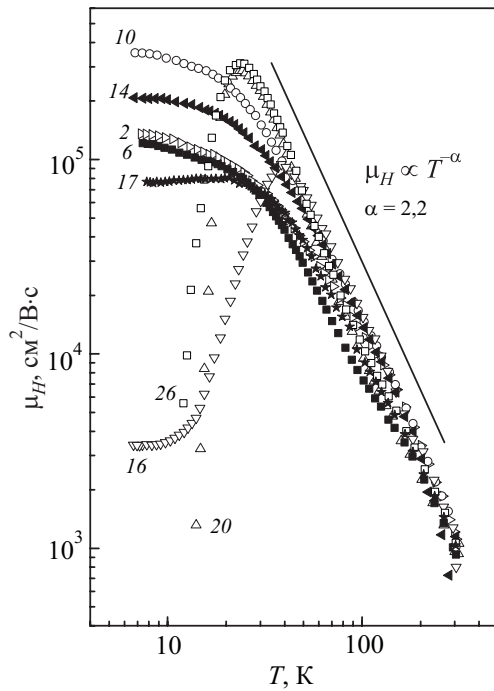


Рис. 5. Температурные зависимости холловской подвижности в  $Pb_{1-y}V_yTe$  (номера кривых соответствуют номерам шайб в слитке 1047).

ного совершенства основной фазы, а микроскопические включения других фаз (соединений ванадия с теллуром) не оказывают существенного влияния на гальваномагнитные и осцилляционные параметры исследованных образцов.

Во всех образцах осцилляции немонохроматичны и представляют собой суперпозицию не менее чем двух различных осцилляционных частот. Дело в том, что поверхность Ферми теллурида свинца состоит из четырех близких к эллипсоидам вращения поверхностей, вытянутых вдоль направлений типа  $\langle 111 \rangle$ . Поэтому наблюдение монохроматических осцилляций возможно только при направлении магнитного поля вдоль осей типа  $\langle 100 \rangle$ , когда экстремальные сечения всех четырех эллипсоидов поверхности Ферми совпадают. В нашем случае направление магнитного поля примерно (с точностью до нескольких угловых градусов) совпадало с осями типа  $\langle 111 \rangle$  или  $\langle 110 \rangle$ , что приводило к присутствию в осцилляциях суперпозиции от двух до четырех частот, соответствующих разным экстремальным сечениям эллипсоидов поверхности Ферми. Это обстоятельство существенно затрудняло определение характерных осцилляционных частот, для оценки которых использовали зависимости номера осцилляционного пика от его положения на шкале обратной магнитной индукции или быстрое преобразование Фурье с помощью программы Origin. Затем эту информацию использовали для определения объема эллипсоидов поверхности Ферми в импульсном пространстве и концентрации свободных электронов в зоне проводимости (методика определения перечисленных параметров подробно описана в [22]). Для большинства образцов величины концентраций электронов, определенные по периодам Шубниковских осцилляций, согласуются с величинами, рассчитанными по коэффициенту Холла при гелиевых температурах, с точностью не хуже 10–15%.

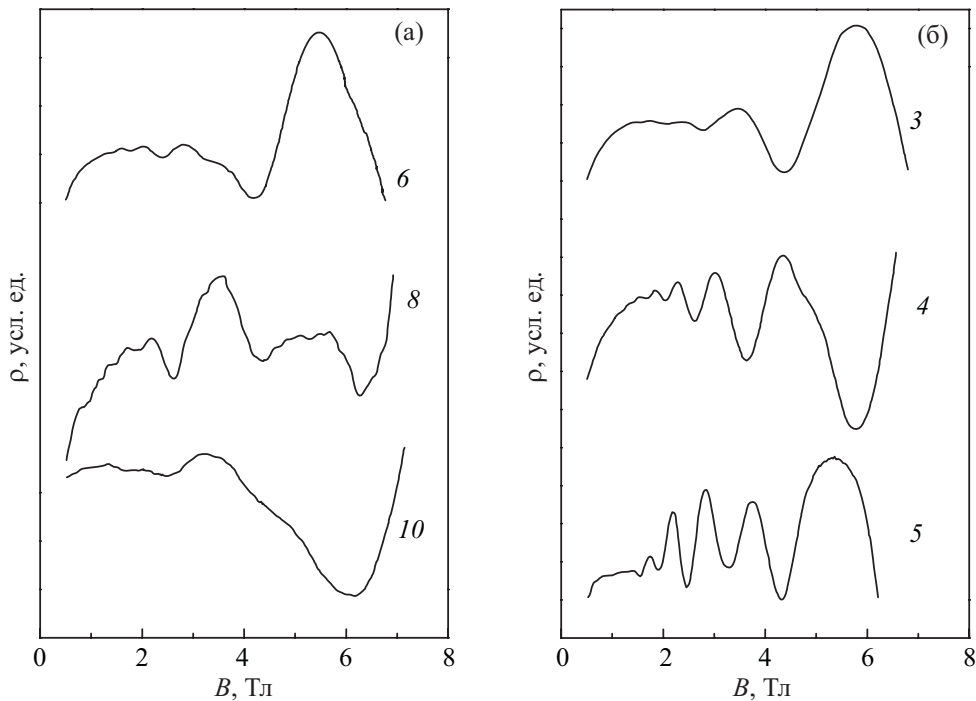


Рис. 6. Осцилляции Шубникова–де Гааза в  $Pb_{1-y}V_yTe$  при  $T = 4,2$  К (номера кривых соответствуют номерам шайб в слитке 1047).

#### 4. Кинетика изменения концентрации носителей заряда при легировании и модели электронной структуры $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты использованы для построения зависимостей концентрации свободных электронов и энергии Ферми при  $T = 4,2$  К в металлической фазе  $Pb_{1-y}V_yTe$  от содержания ванадия в сплавах (рис. 7). Концентрацию электронов определяли по величине коэффициента Холла при гелиевой температуре:  $n = 1/e|R_H|$ . Положение уровня Ферми относительно дна зоны проводимости  $E_F$  рассчитывали по величине концентрации электронов в рамках шестизонной модели Диммока [23] с параметрами, приведенными в [24] для нелегированного теллурида свинца. Несмотря на то, что большая величина экспериментальной ошибки в определении концентрации примеси ванадия методом рентгенофлуоресцентного анализа не позволила нам получить надежную экспериментальную кривую распределения ванадия по длине слитка (см. рис. 3), мы считали, что монотонное изменение электрофизических параметров исследованных образцов свидетельствует о постепенном увеличении содержания ванадия при движении вдоль слитка и при построении зависимостей  $n(y)$ ,  $E_F(y)$  использовали данные предварительного прогноза распределения ванадия в  $Pb_{1-y}V_yTe$  (штриховая линия на рис. 3).

Хорошо видно, что после перехода в металлическую фазу ( $y > 0,002$ ) с ростом содержания ванадия концентрация электронов в  $Pb_{1-y}V_yTe$  растет, а уровень Ферми постепенно поднимается по зоне проводимости,

достигая значений, заметно превосходящих энергию активации примеси в слаболегированных кристаллах. При этом постепенно увеличивается и ошибка экспериментального определения этих величин, связанная с заметным разбросом значений в нескольких образцах из одной и той же шайбы. Эти результаты коррелируют с данными растровой электронной микроскопии, согласно которым в конце слитка однородность распределения примеси нарушается. Вместе с тем появление при некоторой пороговой концентрации примеси свободных электронов в зоне проводимости и увеличение их концентрации при дальнейшем легировании противоречат существовавшей до сих пор простой модели электронной структуры сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ , предполагающей стабилизацию уровня Ферми уровнем ванадия, расположенным под дном зоны проводимости, в сильно легированных сплавах [11–15,17,18].

Для обсуждения этого противоречия на рис. 8 в одинаковых масштабах приведены зависимости концентрации носителей заряда при гелиевой температуре от содержания ванадия для образцов  $Pb_{1-y}V_yTe$  и сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  ( $x = 0,05–0,18$ ) [18]. Сопоставление этих кривых позволяет сделать три важных вывода. Во-первых, находит свое подтверждение известный экспериментальный факт: концентрация собственных дефектов акцепторного типа (вакансий в подрешетке металла), определяющая концентрацию дырок в нелегированных кристаллах, растет при увеличении содержания олова в сплавах  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  [24,25]. По этой причине в  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  для компенсации этих де-

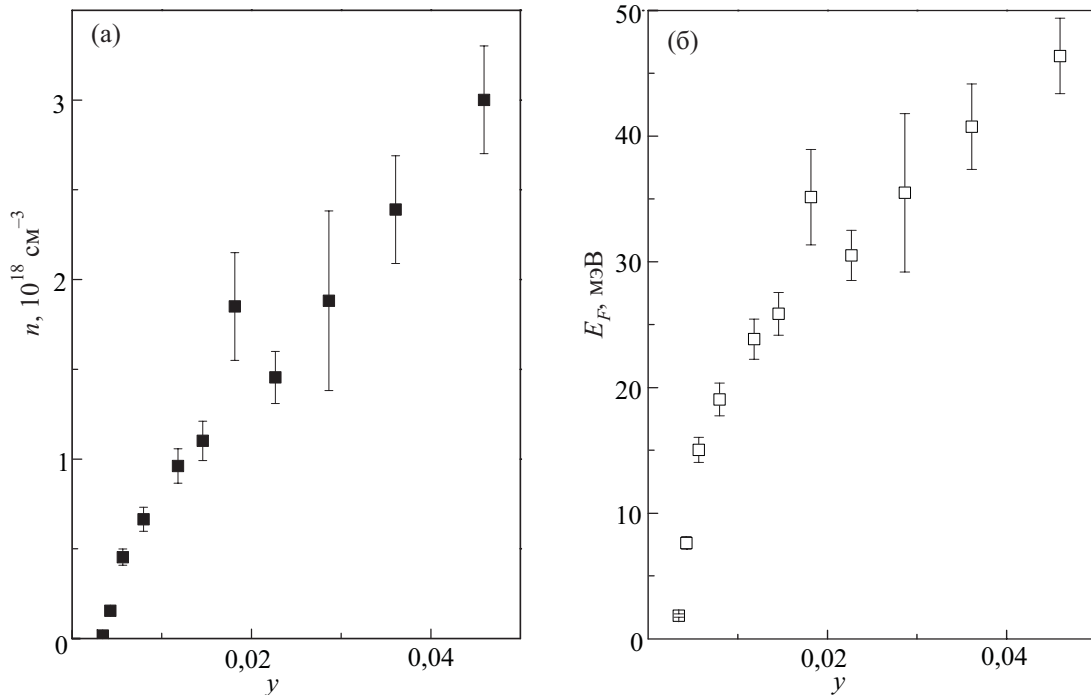


Рис. 7. Зависимости концентрации электронов (а) и положения уровня Ферми (б) относительно дна зоны проводимости при  $T = 4,2$  К от концентрации примеси ванадия в  $Pb_{1-y}V_yTe$ .

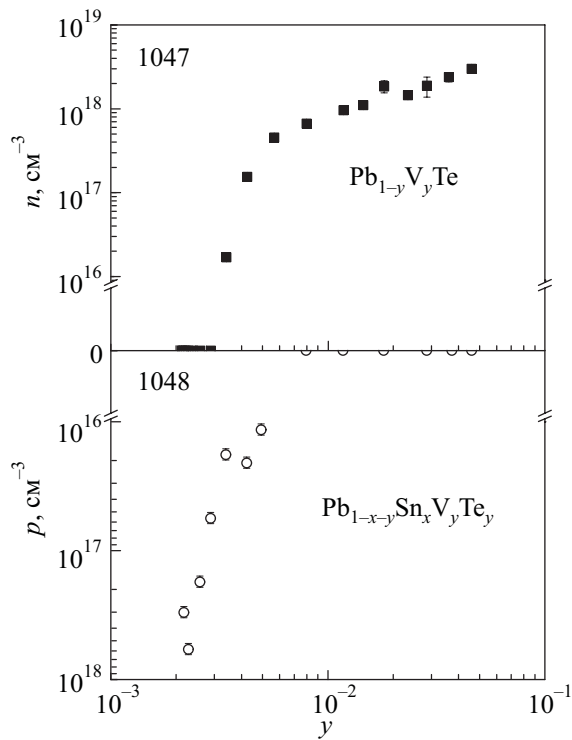


Рис. 8. Зависимости концентрации свободных носителей заряда при  $T = 4,2$  К от концентрации примеси ванадия в  $Pb_{1-y}V_yTe$  и сплавах  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ .

фехтов и перехода в диэлектрическое состояние требуется значительно большая, чем в  $Pb_{1-y}V_yTe$ , концентрация донорной примеси ванадия. По мере увеличения концентрации примеси наблюдается монотонное уменьшение концентрации дырок и переход в диэлектрическое состояние, но переход в металлическую фазу в исследованном диапазоне концентраций ванадия не происходит. В то же время введение в  $PbTe$  небольшого ( $y \sim 0,001$ ) количества примеси ванадия уже приводит к компенсации акцепторного действия вакансий свинца (к заполнению пустых состояний в валентной зоне), стабилизации уровня Ферми глубоким уровнем ванадия и переходу в диэлектрическое состояние.

Во-вторых, если учесть существенное различие в величинах исходных концентраций вакансий в подрешетке металла в двух исследованных слитках и объединить эти зависимости, сдвинув верхнюю кривую вправо по оси абсцисс до перекрытия участков стабилизации уровня Ферми на обеих зависимостях, то кинетика изменения концентрации носителей заряда при легировании ванадием принимает законченный вид, вполне соответствующий всем известным экспериментальным фактам. При увеличении концентрации примеси сначала происходит уменьшение концентрации дырок за счет компенсации дефектов акцепторного типа, характерное для сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ , затем следует протяженный участок диэлектрического состояния, в котором уровень Ферми стабилизируется

внутри примесной полосы, и, наконец, переход в металлическую фазу и рост концентрации свободных электронов, которые мы обнаружили в  $Pb_{1-y}V_yTe$ . Интересно отметить, что подобная зависимость концентрации свободных носителей заряда была обнаружена недавно при легировании теллурида свинца титаном [8], с теми лишь особенностями, что все легированные титаном образцы имели  $n$ -тип проводимости, а протяженный участок стабилизации уровня Ферми, соответствующий, по-видимому, положению резонансного уровня титана, находился при конечной концентрации электронов в зоне проводимости.

И, наконец, в третьих, очевидно, что для объяснения перехода  $Pb_{1-y}V_yTe$  в металлическое состояние и увеличения концентрации электронов при легировании необходимо допустить наличие в электронном спектре дополнительного источника свободных электронов, обеспечивающего заполнение зоны проводимости в сильно легированных образцах. Можно предположить, что ванадий индуцирует появление двух различных донорных уровней (рис. 9). Первый из них находится под дном зоны проводимости и стабилизирует уровень Ферми в конечном интервале концентраций примеси.

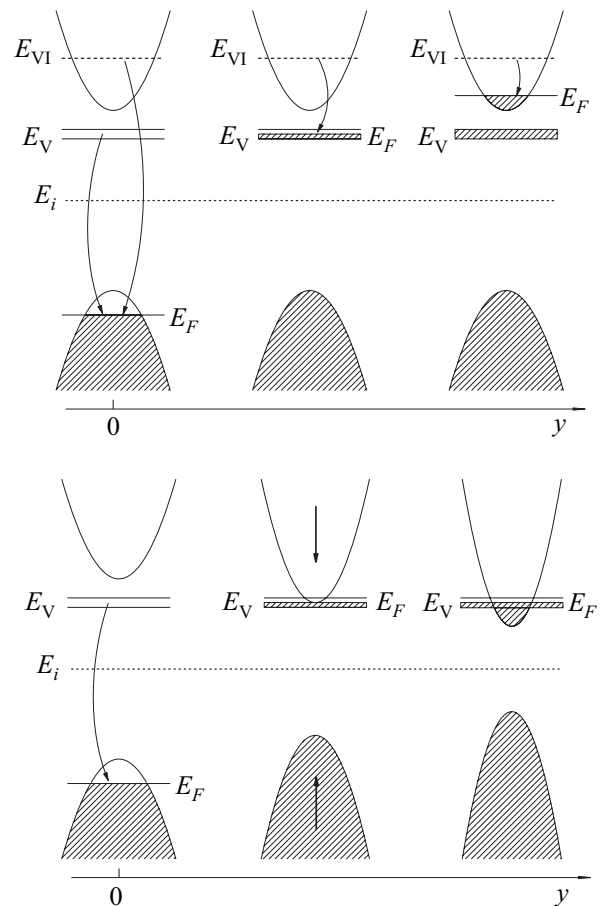


Рис. 9. Возможные модели перестройки электронной структуры  $Pb_{1-y}Sn_xV_yTe$  с ростом концентрации примеси, предполагающие возникновение двух глубоких уровней ванадия или уменьшение ширины запрещенной зоны при легировании.



Второй уровень расположен высоко в зоне проводимости и приводит к заполнению первого уровня, а затем и зоны проводимости при высоких концентрациях ванадия. Ранее подобная модель электронной структуры, предполагающая формирование при легировании двух глубоких уровней галлия, была предложена для сплавов  $Pb_{1-x}Ge_xTe:Ga$  [26], а затем была подтверждена и успешно использовалась при интерпретации экспериментальных данных в  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , легированных галлием [27,28].

Принципиально возможно и другое объяснение: ширина запрещенной зоны исследованных сплавов может уменьшаться при легировании ванадием (рис. 9). В результате этого примесная полоса ванадия конечной ширины, стабилизирующая уровень Ферми, может постепенно смещаться в глубь зоны проводимости, вызывая перетекание электронов с примесных состояний в зону и рост концентрации свободных электронов. Однако эта модель выглядит менее вероятной. С одной стороны, возможность небольшого ( $\sim 10$  мэВ/мол.%) уменьшения ширины запрещенной зоны  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  с ростом концентрации ванадия уже допускалась нами при обсуждении экспериментальных данных в [19]. Но, с другой стороны, до сих пор неизвестно, как влияет ванадий на ширину запрещенной зоны теллурида свинца, и экспериментально не обнаружено плавного уменьшения энергии активации уровня ванадия в окрестности перехода диэлектрик–металл при легировании. В любом случае можно заключить, что обе предложенные модели электронной структуры имеют определенные недостатки и требуют дополнительного экспериментального подтверждения.

В заключение вернемся к вопросу о растворимости примеси ванадия в  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  и характере ее распределения вдоль исследованных нами слитков. Хотя на рис. 7,8 при отсутствии надежного экспериментального распределения ванадия мы и использовали прогноз по распределению ванадия вдоль слитков, сейчас уже трудно предполагать, что концентрация ванадия в основной фазе исследованных образцов может достигать 4–5 мол.%. Скорее всего, так же, как и в сплавах  $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$ , в соответствии с единичными данными по изменению постоянной кристаллической решетки при легировании Cr и V [1,11] и немногочисленными результатами рентгенофлуоресцентного анализа [22,29,19], она не превышает 1,5 мол.%. С другой стороны, при движении вдоль слитка  $Pb_{1-y}V_yTe$  наблюдаются монотонные изменения электрофизических параметров и концентрации электронов в металлической фазе при сохранении высоких значений подвижности в образцах. Даже появление в конце слитка включений, представляющих собой соединения ванадия с теллуrom, указывающее на достижение предела растворимости примеси, не останавливает их. Более того, если в сплавах  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  после наступления

стабилизации уровня Ферми имелась возможность объяснить изменения параметров образцов только увеличением содержания олова в матрице, то в случае  $Pb_{1-y}V_yTe$  такой возможности нет. Остается только предположить, что монотонное изменение параметров  $Pb_{1-y}V_yTe$  в металлической фазе все-таки связано с дальнейшим ростом содержания ванадия.

Интересно отметить, что совсем недавно на основе данных рентгенофлуоресцентного анализа и просвечивающей электронной микроскопии [29], а также ядерного магнитного резонанса [30] уже обсуждался вопрос о растворении примеси хрома в  $Pb_{1-y}Cr_yTe$  в условиях формирования включений соединений хрома с теллуrom ( $Cr_3Te_4$ ,  $Cr_2Te_3$ ), т.е. формально после достижения предела растворимости примеси. При этом скорость увеличения концентрации хрома, растворяющегося в подрешетке свинца при легировании, замедлялась. Максимальные концентрации хрома в основной фазе достигали 2 и 0,4 мол.% соответственно, а в качестве механизма увеличения концентрации в [29] рассматривалось вытеснение свинца из узлов решетки с последующим образованием дополнительных наноразмерных (от 2 до 13 нм) включений атомов свинца, имеющих сферическую форму.

Таким образом, можно предположить, что характер распределения электрически активных примесей переходных металлов, в частности ванадия, вдоль слитков, выращенных методом Бриджмена, может существенно отличаться от распределения электрически нейтральных и хорошо растворяющихся в подрешетке металла ионов германия, олова и даже марганца. При этом в условиях формирования включений второй фазы (соединений ванадия с теллуrom) продолжается, но существенно замедляется растворение ионов ванадия в основной фазе. Поэтому диапазон изменения концентрации примеси в основной фазе и максимальная концентрация примеси ванадия в конце слитка оказываются значительно меньше, чем предсказывают прогнозы распределения, основанные на результатах, полученных для хорошо растворяющихся примесей замещения.

## 5. Заключение

По данным рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что синтезированные методом Бриджмена монокристаллы  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  ( $x = 0, 0,05-0,18$ ) обладают высоким структурным совершенством и не содержат заметных микроскопических включений вторых фаз в начале и середине слитков. В то же время в конце слитка  $Pb_{1-y}V_yTe$  при увеличении концентрации ванадия обнаружено появление областей с повышенным содержанием ванадия и микроскопических включений второй фазы, близких по составу к  $V_3Te_4$ , указывающих на достижение предела растворимости примеси.

Установлено, что слабелегированные образцы  $Pb_{1-y}V_yTe$  находятся в диэлектрической фазе, в которой уровень Ферми оказывается стабилизированным глубоким уровнем ванадия, расположенным под дном зоны проводимости ( $\Delta E_V = E_C - E_V \approx 20$  мэВ), а основным механизмом проводимости при низких температурах является проводимость по примесной полосе ванадия. При увеличении концентрации ванадия обнаружены переход диэлектрик–металл и монотонное увеличение концентрации электронов в зоне проводимости.

По результатам изучения эффекта Холла и эффекта Шубникова–де Гааза при гелиевых температурах определены концентрации электронов и энергии Ферми относительно дна зоны проводимости в металлической фазе  $Pb_{1-y}V_yTe$ . Проведено сопоставление зависимостей концентрации носителей заряда от содержания ванадия в  $Pb_{1-y}V_yTe$  и сплавах  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  ( $x = 0,05-0,18$ ). Показано, что они в целом не противоречат друг другу, но кинетику изменения концентрации носителей заряда во всех легированных ванадием сплавах не удается непротиворечиво объяснить в рамках существовавшей до сих пор простой модели электронного спектра  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ .

Предложены возможные модели перестройки электронной структуры сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  при легировании, учитывающие возможности возникновения дополнительного резонансного уровня ванадия в зоне проводимости и уменьшения ширины запрещенной зоны сплавов с ростом концентрации ванадия. На основании полученных экспериментальных данных (монотонного изменения электрофизических параметров и увеличения концентрации электронов при сохранении высоких значений подвижности электронов в металлической фазе) сделано предположение об увеличении концентрации примеси в основной фазе даже в условиях образования включений соединений ванадия с теллуридом в образцах.

Авторы благодарны А.В. Кнотько, А.А. Винокурову и С.А. Ибрагимову (химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова) за исследование образцов на растровом электронном микроскопе и предоставление данных рентгеновских исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-02-01298) и Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт № 14.740.11.0051).

1. V.D. Vulchev, L.D. Borisova, and K. Dimitrova, *Phys. Status Solidi A* **97**, K79 (1986).
2. V.D. Vulchev and L.D. Borisova, *Phys. Status Solidi A* **99**, K53 (1987).
3. Л.М. Каширская, Л.И. Рябова, О.И. Тананаева, Н.А. Широкова, *ФТП* **24**, 1349 (1990).

4. М.Н. Виноградова, Е.А. Гуриева, В.И. Жарский, С.В. Зарубо, Л.В. Прокофьева, Т.Т. Дедегкаев, И.И. Крюков, *ФТП* **12**, 663 (1978).
5. Ф.Ф. Сизов, В.В. Тетеркин, Л.В. Прокофьева, Е.А. Гуриева, *ФТП* **14**, 1788 (1980).
6. M. Ratuszek and M.J. Ratuszek, *Acta Phys. Polon. A* **67**, 577 (1985).
7. E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, B.B. Kovalev, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, E.I. Slynko, and V.E. Slynko, *AIP Conf. Proc.* **1416**, 131 (2011).
8. J.D. König, M.D. Nielsen, Y. Gao, M. Winkler, A. Jacquot, H. Böttner, and J.P. Heremans, *Phys. Rev. B* **84**, 205126 (2012).
9. T. Story, E. Grodzicka, B. Witkowska, G. Gorecka, and W. Dobrowolski, *Acta Phys. Polon. A* **82**, 879 (1992).
10. E. Grodzicka, W. Dobrowolski, T. Story, Z. Wilamowski, and B. Witkowska, *Cryst. Res. Technol.* **31**, 651 (1996).
11. А.А. Винокуров, С.Г. Дорофеев, О.И. Тананаева, А.И. Артамкин, Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов, *Неорг. матер.* **42**, 1445 (2006).
12. А.А. Винокуров, А.И. Артамкин, С.Г. Дорофеев, Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов, *Неорг. матер.* **44**, 666 (2008).
13. E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, A.E. Primenko, O.A. Savelieva, N.A. Pichugin, A.N. Golovanov, V.V. Gorbachev, V.P. Zlotmanov, and A.A. Vinokurov, *Mold. J. Phys. Sci.* **8**, 63 (2009).
14. А.И. Артамкин, А.А. Добровольский, А.А. Винокуров, В.П. Зломанов, С.Ю. Гаврилкин, О.М. Иваненко, К.В. Мицен, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, *ФТП* **44**, 1591 (2010).
15. А.И. Артамкин, А.А. Добровольский, А.А. Винокуров, В.П. Зломанов, С.Н. Данилов, В.В. Бельков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, *ФТП* **47**, 293 (2013).
16. А.А. Dobrovolsky, A.I. Artamkin, P. Dziawa, T. Story, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko, L.I. Ryabova, and D.R. Khokhlov, *Semicond. Sci. Technol.* **23**, 055004 (2008).
17. E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, E.A. Zvereva, E.I. Slyn'ko, and V.E. Slyn'ko, *Physica B: Condensed Matter* **404**, 5262 (2009).
18. Е.П. Скипетров, А.Н. Голованов, А.В. Кнотько, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько, *ФТП* **46**, 761 (2012).
19. E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, B.B. Kovalev, A.V. Knotko, E.I. Slyn'ko, and V.E. Slyn'ko, *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 015019 (2012).
20. В.Е. Слынько, *Вестник Львов. Университета, Сер. Физич.* **34**, 291 (2001).
21. В.Е. Слынько, W. Dobrowolski, *Вестник Нац. Университета «Львовская политехника», Электроника* № 681, 144 (2010).
22. Е.П. Скипетров, Н.А. Пичугин, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько, *ФНТ* **37**, 269 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 202 (2011)].
23. J.O. Dimmock, *J. Phys. Chem. Sol. (Suppl.)* **32**, 319 (1971).
24. R. Dornhaus, G. Nimtz, and B. Schlicht, *Narrow-Gap Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin (1983).
25. *Lead Chalcogenides: Physics and Application*, D.R. Khokhlov (ed.), ser. *Optoelectronic Properties of Semi-*

- conductors and Superlattices*, vol. 183, Taylor and Francis, New York, London (2003).
26. E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, L.A. Skipetrova, V.V. Belousov, and A.M. Mousalitin, *J. Cryst. Growth* **210**, 292 (2000).
  27. E. Skipetrov, E. Zvereva, B. Kovalev, and E. Slyn'ko, *Phys. Status Solidi B* **241**, 120 (2004).
  28. Е.П. Скипетров, Е.А. Зверева, Н.Н. Дмитриев, А.В. Голубев, В.Е. Слынько, *ФТП* **40**, 922 (2006).
  29. Biplap Paul, and P. Banerji, *J. Appl. Phys.* **109**, 103710 (2011).
  30. M.D. Nielsen, E.M. Levin, C.M. Jaworski, K. Schmidt-Rohr, and J.P. Heremans, *Phys. Rev. B* **85**, 045210 (2012).

### Electronic structure of lead telluride-based alloys, doped with vanadium

E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, E.I. Slynko, and V.E. Slynko

The crystal structure, composition, galvanomagnetic properties in weak magnetic fields ( $4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ ,  $B \leq 0.07 \text{ T}$ ) and the Shubnikov–de Haas effect ( $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $B \leq 7 \text{ T}$ ) are studied for  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$  ( $x = 0, 0.05-0.18$ ) alloys, synthesized by the Bridgman

technique, of vanadium impurity concentration being varied. It is shown that an increase of vanadium impurity content brings into existence the regions enriched with vanadium and microscopic inclusions of compounds with a composition close to  $\text{V}_3\text{Te}_4$ . In  $\text{Pb}_{1-y}\text{V}_y\text{Te}$  a pinning of the Fermi level by the vanadium deep level, an insulator–metal transition and an increase of free electron concentration with vanadium content are found out. The kinetics of changes in free charge carrier concentration with increasing vanadium impurity concentration in  $\text{Pb}_{1-y}\text{V}_y\text{Te}$  and  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$  ( $x = 0.05-0.18$ ) alloys is compared. Possible models of electronic structure rearrangement under vanadium doping for  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$  alloys are discussed.

PACS: 71.20.Nr Semiconductor compounds;  
**71.55.-i** Impurity and defect levels;  
 72.20.My Galvanomagnetic and other magnetotransport effects;  
 75.50.Pp Magnetic semiconductors.

Keywords: IV–VI semiconductors, transition metal impurities, galvanomagnetic effects, Shubnikov–de Haas oscillations, deep vanadium level, insulator–metal transition, electronic structure.