

Электронная структура разбавленных магнитных полупроводников на основе теллурида свинца с примесью хрома

Е.П. Скипетров, Н.А. Пичугин

*Московский государственный университет им. 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 24 сентября 2010 г.

Исследованы кристаллическая структура, состав, гальваномагнитные и осцилляционные свойства сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$ ($x = 0; 0,05-0,30; y \leq 0,01$) при вариации состава матрицы и концентрации примеси хрома. Показано, что примесные атомы хрома растворяются в решетке в количестве не менее 1 мол.%, а дальнейшее увеличение концентрации хрома приводит к появлению микроскопических областей с повышенным содержанием хрома и включений соединений хрома с теллуrom. Обнаружены уменьшение концентрации дырок, p - n -конверсия типа проводимости и стабилизация уровня Ферми резонансным уровнем хрома при увеличении содержания хрома. Определены начальные скорости изменения концентрации носителей заряда при легировании. В рамках двухзонного закона дисперсии Кейна рассчитаны зависимости концентрации электронов и уровня Ферми от концентрации олова и предложена диаграмма перестройки электронной структуры легированных хромом сплавов при изменении состава матрицы.

Досліджено кристалічну структуру, склад, гальваномагнітні й осциляційні властивості сплавів $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$ ($x = 0; 0,05-0,30; y \leq 0,01$) при варіації складу матриці й концентрації домішки хрому. Показано, що домішкові атоми хрому розчиняються в ґратці в кількості не менш 1 мол.%, а подальше збільшення концентрації хрому приводить до появи микроскопічних областей з підвищеним вмістом хрому й включень сполук хрому з теллуrom. Виявлено зменшення концентрації дірок, p - n -конверсія типу провідності й стабілізація рівня Фермі резонансним рівнем хрому при збільшенні вмісту хрому. Визначено початкові швидкості зміни концентрації носіїв заряду при легуванні. У рамках двозонного закону дисперсії Кейна розраховані залежності концентрації електронів і рівня Фермі від концентрації олова й запропонована діаграма перебудови електронної структури легуваних хромом сплавів при зміні складу матриці.

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: примесь хрома, гальваномагнитные эффекты, осцилляции Шубникова–де Гааза, глубокий уровень хрома, электронная структура.

Введение

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе узкощелевых соединений A^4B^6 с примесями с переменной валентностью (редкоземельными: Eu, Gd, Yb и др.; переходными: Ti, V, Cr, Fe и др. элементами) существенно отличаются по своим свойствам от традиционных РМП с примесью марганца. Примесные ионы в них электрически активны и могут существовать в решетке в двух зарядовых состояниях ($2+$ и $3+$). Легирование вызывает изменение концентрации свободных носителей заряда и появление глубоких уровней (примесных зон) в непосредственной близости от запрещенной зоны, а вариация концентрации примеси, состава матрицы, а также давления могут приводить к пересечению примесных уровней с краями зон и резким изменениям свойств кристаллов (инверсии типа проводимости, переходам металл–диэлектрик) [1,2]. И наконец, электрическая и магнитная активности примесных ионов оказываются непосредственно связанными с их зарядовым состоянием, которое зависит от энергетического положения примесного уровня относительно краев энергетических зон и уровня Ферми, а также степени заполнения уровня электронами [3,4]. Поэтому магнитные свойства таких РМП должны определяться не только содержанием магнитной примеси, но и их электронной структурой, открывая принципиально новые по сравнению с традиционными РМП возможности управления магнитными свойствами, а именно путем управления параметрами электронной структуры.

Примесный уровень хрома в теллуриде свинца является резонансным и находится примерно на 100 мэВ выше дна зоны проводимости [5–9]. При гидростатическом сжатии монокристаллов $PbTe:Cr$ [7] и $Pb_{1-x}Ge_xTe:Cr$ [10] положение уровня хрома относительно середины запрещенной зоны практически не меняется. При этом в условиях стабилизации уровня Ферми глубоким уровнем хрома наблюдается перераспределение электронов между примесными и зонными состояниями, приводящее к переходу диэлектрик–металл в сплаве $Pb_{1-x}Ge_xTe:Cr$ ($x = 0,10$) и в обоих случаях — к росту концентрации незаполненных электронами состояний в примесной полосе хрома, отвечающих электрически и магнитоактивным состояниям ионов хрома Cr^{3+} . Известно также, что при изменении состава немагнитной матрицы в сплавах $Pb_{1-x}Ge_xTe:Cr$ происходят противоположные изменения — уменьшение концентрации незаполненных состояний в примесной полосе и концентрации свободных электронов вплоть до перехода металл–диэлектрик при увеличении содержания германия [9]. В то же время экспериментальные данные о перестройке электронной структуры других твердых растворов на основе соединений A^4B^6 с примесями переходных элементов при измене-

нии состава матрицы и легировании практически отсутствуют.

Поэтому основные задачи настоящей работы — исследование структуры, состава, гальваномагнитных и осцилляционных свойств сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$ в широких диапазонах изменения концентрации примеси хрома и содержания олова с целью определения характера изменения электрофизических параметров при легировании и построения диаграммы перестройки электронной структуры легированных хромом сплавов при изменении состава матрицы.

1. Структура и состав образцов. Методика измерений

Монокристаллы составов $Pb_{1-y}Cr_yTe$ (слиток 1034) и $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$ (слитки 1040 и 1038) с номинальным содержанием олова $x = 0; 0,08; 0,15$ и хрома $y = 0,01$ в исходных твердых растворах синтезированы методом Бриджмена и с помощью струнной резки разрезаны перпендикулярно оси слитка, примерно совпадающей с кристаллографическим направлением $\langle 111 \rangle$, на 24–28 шайб толщиной 1,0–1,5 мм.

Для получения информации о кристаллическом совершенстве исследуемых кристаллов проведен рентгенофазовый анализ ряда порошкообразных образцов. Анализ проводился при комнатной температуре на дифрактометре Rigaku Smart Lab X-ray (Japan) в интервале углов $2\theta = 20\text{--}80^\circ$. На дифрактограммах всех исследованных образцов наблюдались ярко выраженные рефлексы от всех характерных для ГЦК решетки типа NaCl атомных плоскостей вплоть до рефлекса (511). Все образцы оказались однофазными, и на дифрактограммах обнаружено слабое смещение пиков, связанное с изменением постоянной решетки при изменении состава сплавов.

Состав немагнитной матрицы и содержание примеси хрома в образцах определялись методом рентгенофлуоресцентного анализа на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO SUPRA 50VP (Germany) с системой микроанализа INCA Energy (Oxford Instruments, England). На рис. 1 представлены примеры микрофотографий поверхностей сколов для ряда образцов одного из слитков при движении от начала к концу слитка (номера на фотографиях соответствуют номерам шайб). Установлено, что образцы из начальной и средней частей слитков не содержат заметных включений вторых фаз. Но в образцах 4, 3 и 2 в результате быстрого увеличения содержания олова и хрома, оттесняемых в процессе роста монокристалла к концу слитка, на отдельных участках поверхностей сколов обнаружены микроскопические включения трех сортов. Сначала регистрируется появление областей с повышенным (до 20 ат.%) содержанием примеси хрома. Трудно представить себе, что в этих локальных областях рас-

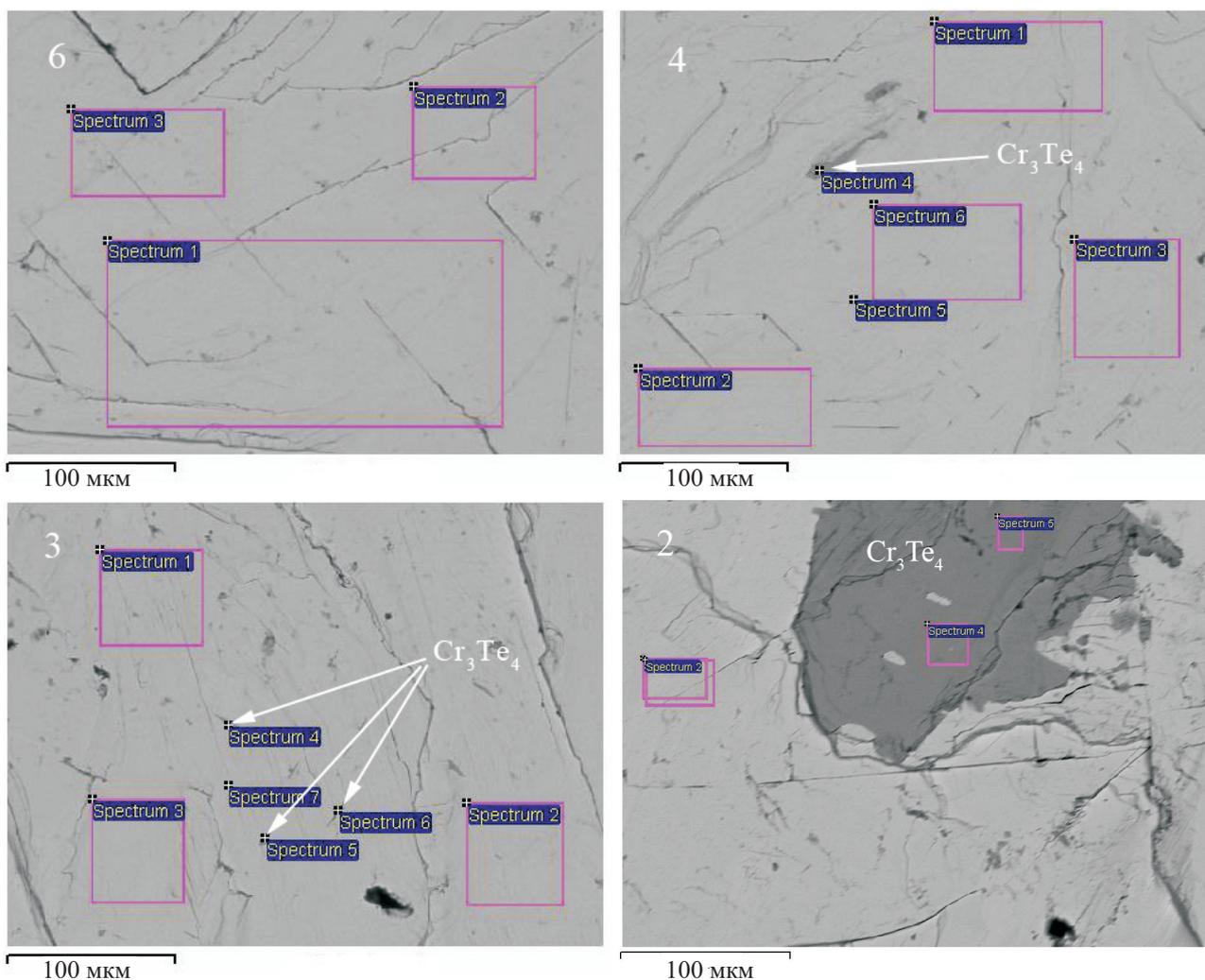


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей сколов ряда образцов $Pb_{1-x-y}Sn_xCrTe$ (серия 1040), полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

творимость примеси хрома увеличивается более чем на порядок. Поэтому мы предполагаем, что в этом случае соединения хрома с теллуrom ($CrTe$, Cr_2Te_3 , Cr_3Te_4 и т.д.) образуют на поверхности скола тонкий слой, толщина которого меньше глубины области, возбуждаемой электронным пучком РЭМ. Затем появляются участки, содержащие «точки» или короткие «иголки», близкие по составу к соединению Cr_3Te_4 . Интересно отметить, что о включениях, имеющих игольчатую форму (“needle-like” precipitates) и состав близкий к Cr_3Te_4 , в кристаллах $PbTe:Cr$, выращенных методом Бриджмена, сообщалось еще в работе [11]. Было показано, что они имеют ширину не более 3 мкм и содержат смесь соединений $CrTe$ и Cr_2Te_3 . В самых концах слитков (шайбы 3, 2) наблюдались четко очерченные протяженные участки, близкие по составу к Cr_3Te_4 и без признаков присутствия в них свинца и олова.

Измерения состава основной фазы $Pb_{1-x-y}Sn_xCrTe$ показали, что в соответствии с предварительными прогнозами, основанными на анализе распределения примесей редкоземельных элементов, марганца и компо-

нентов матрицы (Sn, Ge) в сплавах на основе $PbTe$ и $SnTe$ [12], концентрация олова увеличивается при движении от начала к концу слитка, перекрывая широкий диапазон изменения x от 0,05 до почти 0,30 (рис. 2). Зависимости концентрации олова x от относительной координаты шайбы $L = h/h_0$ хорошо описываются экспонентой или суммой двух экспонент [12]:

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

где x_0 , L_0 , A_1 , A_2 , t_1 , t_2 — безразмерные подгоночные параметры.

Эти зависимости согласуются с предварительными прогнозами почти во всем диапазоне изменения состава и лишь на самых концах слитков отклоняются от них.

К сожалению, нам не удалось получить надежные экспериментальные кривые распределения примеси хрома по длине исследованных слитков и сопоставить их с прогнозами по распределению хрома. Дело в том, что ошибка в определении концентрации хрома

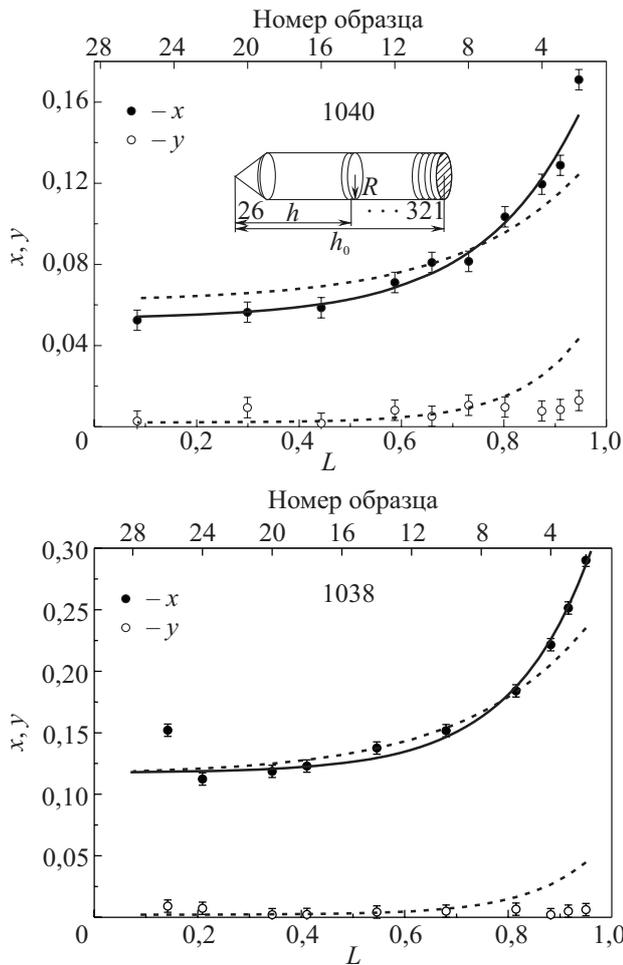


Рис. 2. Распределения олова и хрома по длине слитков $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$ (штриховые линии — предварительный прогноз, точки — данные рентгенофлуоресцентного микроанализа, сплошные линии проведены методом наименьших квадратов по формуле (1), $L = h/h_0$).

($\pm 0,5$ мол.%) оказалась сопоставимой, а во многих образцах, по-видимому, даже превышала реальное содержание хрома. Тем не менее можно утверждать, что на конце слитков концентрация хрома в несколько раз меньше прогноза и, скорее всего, не превышает 1 мол.%. Этот результат указывает на достижение предела растворимости хрома, не противоречит известным литературным данным по растворимости примеси хрома в $PbTe$ [5] и объясняет появление включений соединений хрома с теллурием в конце слитков. В дальнейшем при обсуждении результатов будем считать, что концентрация примеси хрома увеличивается при движении от начала к концу слитка в соответствии с прогнозом (штриховые линии на рис. 2) вплоть до значения $y = 0,010$, а затем почти не меняется.

Для исследования гальваномагнитных эффектов в слабых и квантующих магнитных полях из шайб с помощью электроэрозионного станка вырезали образцы в виде прямоугольных параллелепипедов с размерами $4,0 \times 0,7 \times 0,7$ мм. Перед монтажом образцы травили в

растворе брома в бромистоводородной кислоте и 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.

Для каждого образца измеряли температурные зависимости удельного сопротивления ρ и коэффициента Холла R_H при температурах $4,2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ и в магнитных полях $B \leq 0,08 \text{ Тл}$, а также осцилляции поперечного магнитосопротивления (эффект Шубникова–де Гааза) при $T = 4,2 \text{ K}$, $B \leq 8 \text{ Тл}$.

2. Инверсия типа проводимости и стабилизация уровня Ферми при легировании

Исследование гальваномагнитных эффектов в слабых магнитных полях показало, что все образцы $Pb_{1-y}Cr_yTe$ и $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$ ($x = 0,05-0,30$) характеризуются металлическим типом проводимости, а характер изменения их электрофизических параметров при увеличении концентраций хрома и олова одинаков.

В качестве наиболее яркого примера рассмотрим экспериментальные данные для одного из исследованных слитков, в котором параметры носителей заряда изменяются в широких пределах (рис. 3–5). В слаболегированных образцах коэффициент Холла R_H при гелиевых температурах положителен и слабо меняется в

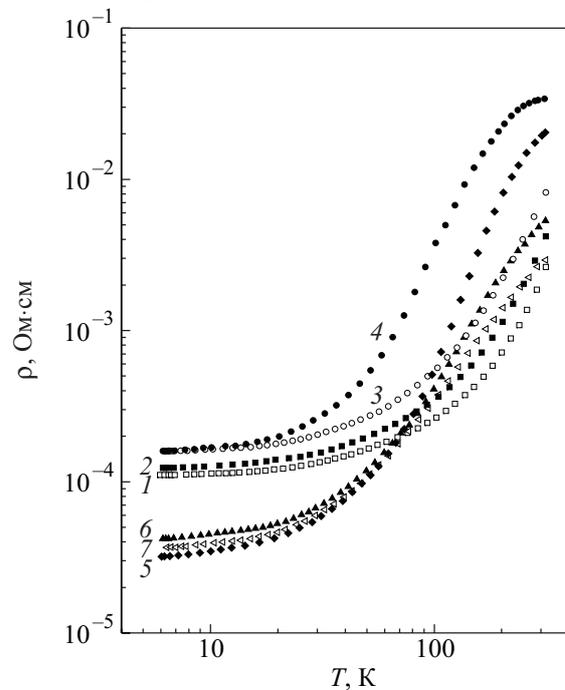


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$. x, y : 0,120, 0,002 (1); 0,130, 0,004 (2); 0,147, 0,007 (3); 0,154, 0,008 (4); 0,174, 0,010 (5); 0,226, $\approx 0,010$ (6); 0,286, $\approx 0,010$ (7).

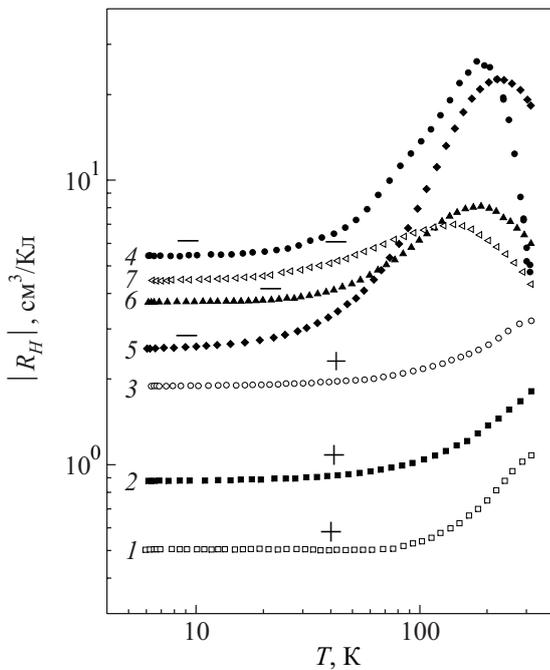


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента Холла $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Cr}_y\text{Te}$. x, y : 0,120, 0,002 (1); 0,136, 0,005 (2); 0,147, 0,007 (3); 0,154, 0,008 (4); 0,174, $\approx 0,010$ (5); 0,226, $\approx 0,010$ (6); 0,253, $\approx 0,010$ (7).

исследованном интервале температур, что типично для нелегированных сплавов p -типа. По мере увеличения концентраций олова и хрома удельное сопротивление ρ и коэффициент Холла R_H при низких температурах монотонно увеличиваются. Затем происходят инверсия знака коэффициента Холла и уменьшение абсолютной величины R_H , указывающие на смену типа проводимости и увеличение концентрации свободных электронов в зоне проводимости. В области максимальных концентраций олова и хрома наблюдаются выход на насыщение удельного сопротивления и медленное увеличение абсолютной величины коэффициента Холла при низких температурах.

Интересно отметить, что даже в окрестности области p - n -конверсии зависимости $\rho(T)$ и $R_H(T)$ имеют металлический характер. Это обстоятельство указывает на скачкообразный переход уровня Ферми из валентной зоны в зону проводимости и свидетельствует об отсутствии локальных уровней в запрещенной зоне сплавов. В то же время после p - n -конверсии на зависимостях $R_H(T)$ появляется характерный для легированного хромом теллурида свинца максимум коэффициента Холла в области температур выше 100 К. Такой характер температурной зависимости коэффициента Холла является типичным для твердых растворов на основе теллурида свинца, легированных примесями с переменной валентностью и резонансным уровнем примеси в зоне проводимости [1,2], и указывает на стабилизацию уровня Ферми глубоким резонансным уровнем хрома, расположенным на фоне состояний зоны проводимости.

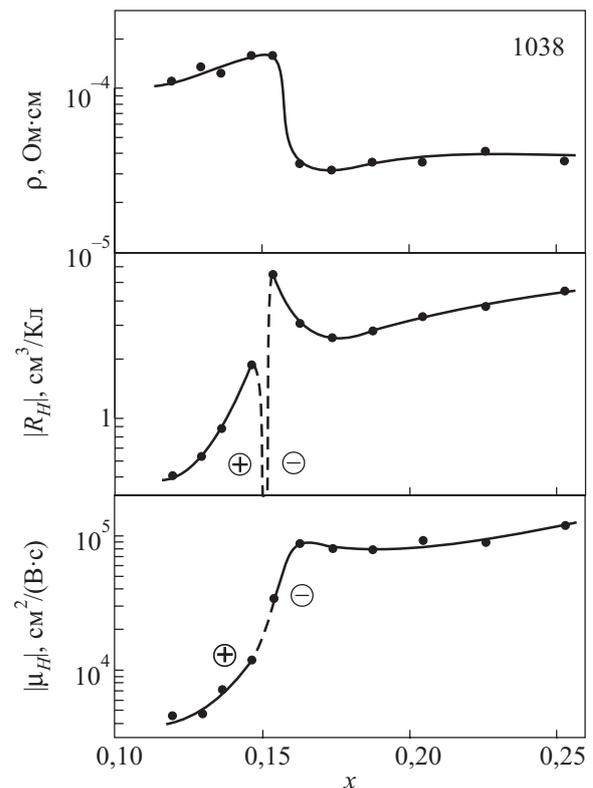


Рис. 5. Зависимости удельного сопротивления, коэффициента Холла и холловской подвижности носителей заряда при $T = 4,2$ К от концентрации олова в сплавах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Cr}_y\text{Te}$.

Температурные зависимости холловской подвижности в исследованных образцах типичны для полупроводников A^4B^6 , в которых рост подвижности при понижении температуры в основном обусловлен рассеянием носителей заряда на акустических фоновых, а величина подвижности при низких температурах определяется концентрациями собственных дефектов (дефектов нестехиометрии) и примесей. В слаболегированных сплавах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Cr}_y\text{Te}$ p -типа сначала холловская подвижность при гелиевых температурах невелика (менее $10^4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$), но в окрестности точки p - n -конверсии она быстро увеличивается более чем на порядок, достигает значений примерно $10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ и затем почти не меняется (см. рис. 5). Отметим, что высокие значения подвижности носителей заряда типичны для всех полупроводников A^4B^6 , легированных примесями с переменной валентностью, в области стабилизации уровня Ферми глубоким примесным уровнем.

Величины коэффициента Холла при гелиевой температуре были использованы для построения зависимостей концентрации свободных носителей заряда от содержания легирующей примеси $N(y)$ для каждой серии исследованных сплавов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Cr}_y\text{Te}$ (рис. 6). В целом эти зависимости с учетом их сдвига по составу матрицы подобны друг другу. С ростом содержания примеси концентрация носителей заряда как до, так и после p - n -конверсии изменяется практически линейно,

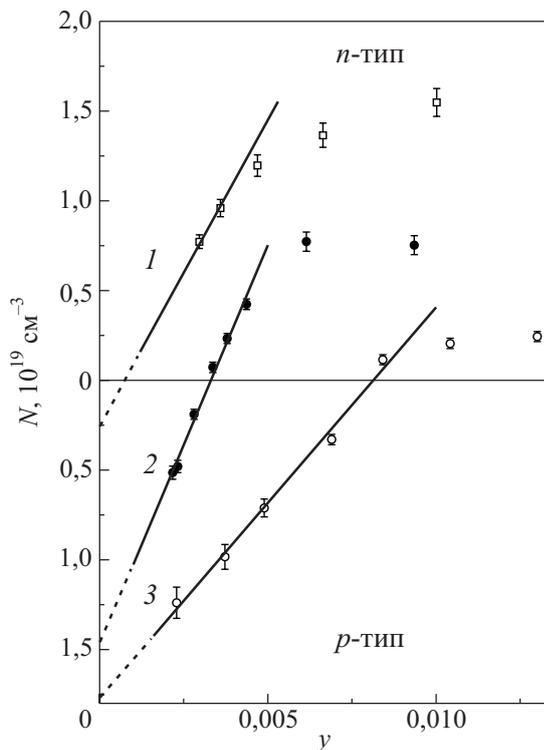


Рис. 6. Зависимости концентрации свободных носителей заряда при $T = 4,2$ К от содержания хрома в $Pb_{1-y}Cr_yTe$ (1) и $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$ (2, 3): 1 — $x = 0$, $p_0 = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $dN/dy \approx 3,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}/\text{мол.}\%$; 2 — $x = 0,05-0,07$, $p_0 = 1,47 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $dN/dy \approx 4,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}/\text{мол.}\%$; 3 — $x = 0,12-0,15$, $p_0 = 1,77 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $dN/dy \approx 2,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}/\text{мол.}\%$.

а затем выходит на насыщение. Мы считаем, что достижение насыщения на этих зависимостях обусловлено стабилизацией уровня Ферми резонансным уровнем хрома, а изменение уровня насыщения при изменении состава немагнитной матрицы — следствие движения уровня хрома, стабилизирующего уровень Ферми, относительно дна зоны проводимости при изменении состава матрицы.

Начальные линейные участки зависимостей $N(y)$ позволили оценить начальные скорости изменения концентрации носителей заряда dN/dy при легировании и исходные концентрации дырок p_0 , определяемые концентрациями собственных дефектов в нелегированных кристаллах. Оказалось, что в полном соответствии с известными экспериментальными данными [13,14], исходная концентрация дырок p_0 в $PbTe$ составляет примерно $2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и быстро увеличивается с ростом содержания олова в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ до $1,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в результате увеличения концентрации собственных дефектов (вакансий в подрешетке металла), концентрации которых в основном определяют концентрацию свободных дырок в нелегированных сплавах. Скорость изменения концентрации носителей заряда при легировании находится в интервале $(2,2-4,5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}/\text{мол.}\%$ и, по-видимому, уменьшает-

ся с ростом содержания олова в сплавах. Определенные таким образом величины примерно совпадают с начальной скоростью увеличения концентрации электронов в $PbSe$, легированном хромом ($dn/dy \approx 3,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}/\text{мол.}\%$) [15] и оказываются несколько ниже значения, характерного для легированного хромом $PbTe$ [8]. Этот результат также указывает на увеличение концентрации вакансий в подрешетке металла, частично компенсирующих донорное действие примеси хрома при увеличении концентрации олова в сплавах.

Характер изменения электрофизических параметров и концентрации носителей заряда в исследованных твердых растворах при легировании позволяет сделать важные выводы. Во-первых, увеличение концентрации электронов до насыщения при легировании, а также характер температурной зависимости коэффициента Холла в легированных сплавах типичны для теллурида свинца с примесью хрома и указывают на стабилизацию уровня Ферми резонансным уровнем хрома, расположенным на фоне состояний зоны проводимости. Во-вторых, p - n -конверсия и монотонное, происходящее практически по линейному закону изменение концентрации носителей заряда при легировании однозначно указывают на то, что атомы примеси проявляют электрическую активность, находятся в состоянии Cr^{3+} и растворяются в подрешетке металла в концентрациях не менее 1 мол.%. И наконец, сохранение высоких значений подвижностей носителей заряда даже в образцах с номинальными концентрациями примеси хрома, заметно превышающими предел растворимости, говорит о сохранении совершенной структуры основной фазы и слабом влиянии микроскопических включений соединений хрома с теллуrom на электрофизические параметры этой фазы.

3. Осцилляции Шубникова–де Гааза в сплавах $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$

Во всех образцах $Pb_{1-y}Cr_yTe$ и сплавах $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$ после p - n -конверсии типа проводимости отчетливо наблюдались осцилляции поперечного магнитосопротивления (эффект Шубникова–де Гааза) в квантующих магнитных полях (рис. 7). Хорошо видно, что амплитуда осцилляций сильно зависит от состава матрицы и содержания примеси (номера на рисунке соответствуют номерам образцов). В каждой серии образцов максимальные амплитуды осцилляций наблюдаются в образцах, находящихся в области стабилизации уровня Ферми резонансным уровнем хрома, с максимальными концентрациями олова и хрома. По мере уменьшения содержания олова и хрома амплитуда быстро падает и осцилляции пропадают. Кроме того, необходимо отметить, что во всех образцах шубниковские осцилляции

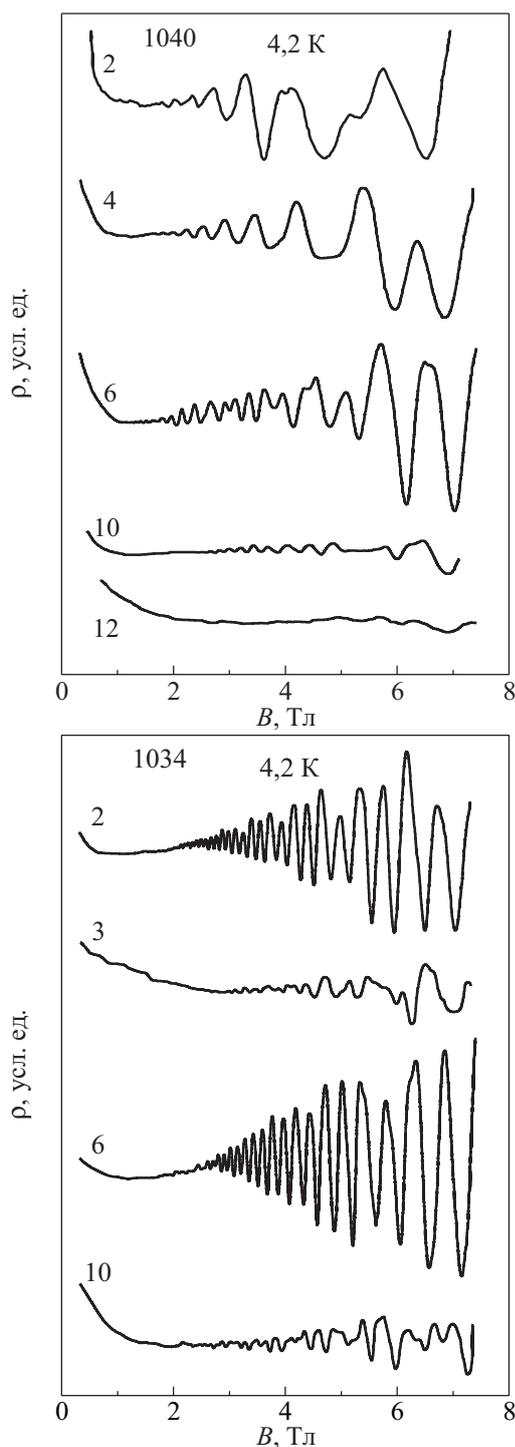


Рис. 7. Осцилляции Шубникова–де Гааза в сплавах $Pb_{1-x-y}Sn_xSr_yTe$ (1040) и $Pb_{1-y}Sr_yTe$ (1034) при $T = 4,2$ К.

немонохроматичны и представляют собой суперпозицию не менее двух осцилляционных частот.

Дело в том, что в исследованных твердых растворах экстремумы зоны проводимости находятся в точках L зоны Бриллюэна, а поверхность Ферми состоит из четырех близких к эллипсоидам вращения поверхностей (рис. 8). Направления вытянутости эллипсоидов совпадают с осями типа $\langle 111 \rangle$, а коэффициент анизотропии сечений поверхности Ферми $S_{max}/S_{min} \approx \sqrt{10,5}$

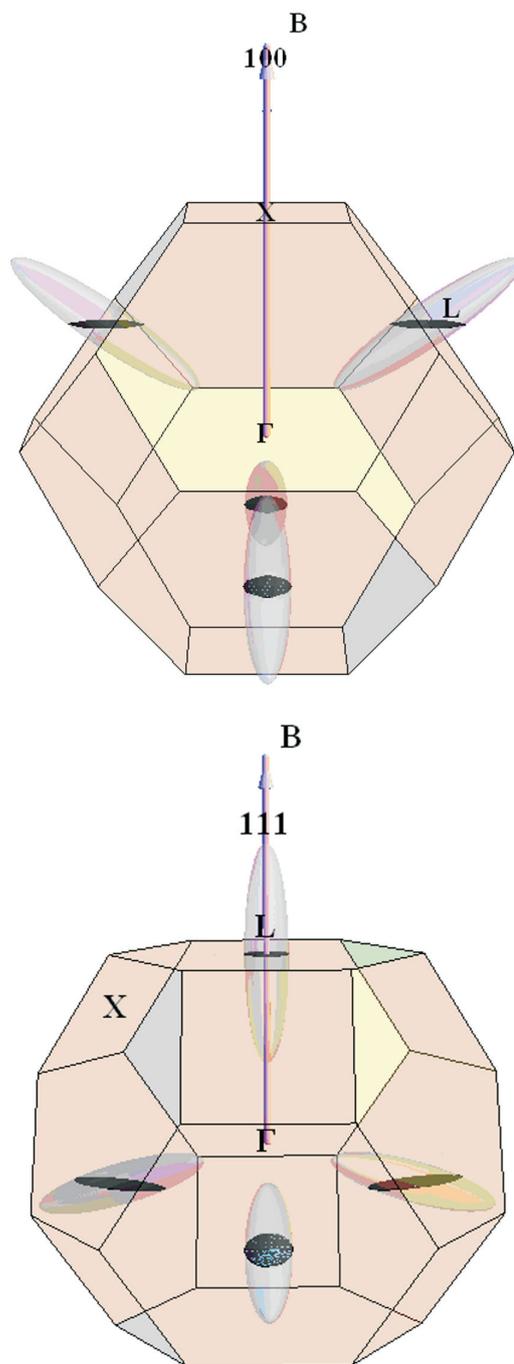


Рис. 8. Поверхность Ферми сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и экстремальные сечения эллипсоидов поверхности Ферми плоскостями, перпендикулярными осям типа $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$.

[16,17]. В этих условиях наблюдение монохроматических шубниковских осцилляций возможно только при направлении магнитной индукции \mathbf{B} вдоль кристаллографических осей типа $\langle 100 \rangle$, когда экстремальные сечения всех четырех эллипсоидов поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля, совпадают. В нашем случае направление магнитной индукции приблизительно (с точностью до $2-3^\circ$, определяемой ошибками в ориентации монокри-

сталлов в процессе резки и монтажа образцов) совпадало с осью типа $\langle 111 \rangle$. Поэтому наблюдается суперпозиция по крайней мере двух частот осцилляций, которые соответствуют минимальному экстремальному сечению S_{111} эллипсоида, расположенного вдоль вектора магнитной индукции, и промежуточным экстремальным сечениям S_{1-11} трех других эллипсоидов, совпадающим по величине (см. рис. 8).

Для определения характерных частот осцилляций в исследованных образцах использовали два метода: по зависимости номера осцилляционного пика N от его положения на шкале обратной магнитной индукции и быстрое преобразование Фурье с помощью программы Origin, результаты которых хорошо согласуются друг с другом. Процедуры определения периодов осцилляций обоими методами для двух образцов из разных слитков проиллюстрированы на рис. 9, а результаты расчетов периодов осцилляций и концентраций электронов для всех образцов представлены в табл. 1. Отметим, что надежное определение двух различных периодов шубниковских осцилляций оказалось возможным только

для нескольких образцов, для большинства образцов найден либо основной период $\Delta_{111}(1/B)$, либо дополнительный период $\Delta_{-1-11}(1/B)$. Затем по значениям периодов $\Delta(1/B)$ рассчитаны концентрации носителей заряда n в каждом из образцов [18,19]:

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2e}{\hbar} \left(\frac{M}{3\pi^2 n}\right)^{2/3} \frac{[K \cos^2 \theta + \sin^2 \theta]^{1/2}}{K^{1/6}}, \quad (2)$$

где M — число эллипсоидов, $K = m_l/m_t$ — коэффициент анизотропии эффективной массы, θ — угол между направлением магнитного поля \mathbf{B} и главной осью эллипсоида ($\theta = 0^\circ$ при вычислении $\Delta_{111}(1/B)$ и $\theta = 109^\circ 28'$ при вычислении $\Delta_{-1-11}(1/B)$).

Значения определенных таким образом концентраций электронов в образцах сравнивали со значениями, рассчитанными по величинам коэффициента Холла при гелиевых температурах (см. табл. 1). Видно, что эти величины хорошо согласуются друг с другом, совпадая с точностью не хуже 10%.

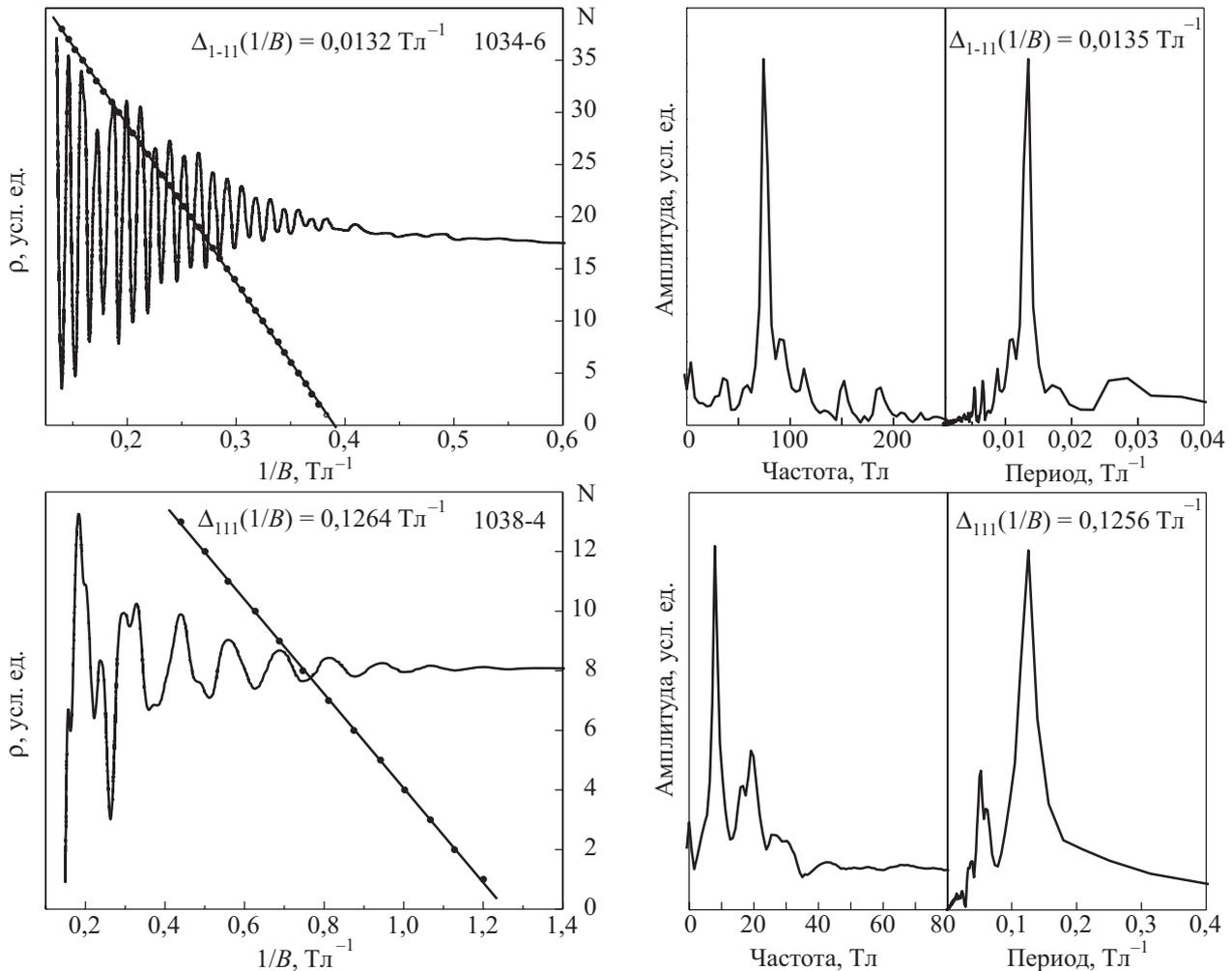


Рис. 9. Определение периодов шубниковских осцилляций $\Delta(1/B)$ в образцах $Pb_{1-\gamma}Cr_{\gamma}Te$ (1034) и $Pb_{1-x-\gamma}Sn_{\gamma}Cr_{\gamma}Te$ (1038).

Таблица 1. Периоды шубниковских осцилляций и концентрации электронов, определенные по периоду осцилляций в обратном магнитном поле и по коэффициенту Холла при $T = 4,2$ К

Образец	$\Delta_{111}(1/B)$, Тл ⁻¹	$\Delta_{-1-1}(1/B)$, Тл ⁻¹	$n(\Delta_{111})$, 10 ¹⁸ см ⁻³	$n(\Delta_{-1-1})$, 10 ¹⁸ см ⁻³	$n(R_H)$, 10 ¹⁸ см ⁻³
1040-2	0,0627	—	4,67	—	4,43
1040-4	0,0527	—	6,07	—	6,15
1040-6	0,0441	0,0229	7,91	6,23	7,33
1040-10	0,0432	0,0214	8,18	6,88	7,71
1038-2	0,2355	—	0,64	—	0,67
1038-4	0,1264	—	1,63	—	1,68
1038-7	0,1018	0,0424	2,26	2,47	2,44
1038-9	—	0,0812	—	0,93	1,15
1034-2	—	0,0133	—	14,02	14,80
1034-3	—	0,0155	—	11,19	13,90
1034-6	—	0,0132	—	14,21	14,60
1034-10	—	0,0128	—	14,85	13,65

Полученные нами осцилляционные кривые использовались также для расчета температуры Дингла T_D , которая определяет скорость нарастания амплитуды осцилляций с ростом магнитного поля и характеризует нетепловое размытие уровней Ландау, связанное с рассеянием электронов на дефектах (дефектах нестехиометрии и ионах примеси при гелиевых температурах). К сожалению, определение этой величины в исследованных образцах существенно затруднено присутствием нескольких близких по величине осцилляционных частот, что приводит к искажению зависимости амплитуды осцилляционных пиков от магнитной индукции в результате появления характерных «биений». Поэтому корректное определение величины T_D оказалось возможным лишь в нескольких образцах. Температуру Дингла находили путем подбора ее величины при моделировании осциллирующей части поперечного магнитосопротивления для сферической поверхности Ферми [18,19] и из наклона прямой линии, проведенной по экспериментальным точкам на зависимостях амплитуды осцилляционных пиков A от магнитного поля, построенных в координатах Дингла:

$$\ln(AB^{1/2}) = C - \frac{2\pi^2 k_B m_c (T + T_D)}{\hbar e} \frac{1}{B}, \quad (3)$$

где C — некоторая константа, m_c — циклотронная эффективная масса на уровне Ферми, которая вычислялась в рамках двухзонного закона дисперсии Кейна с параметрами, приведенными в [20].

Оказалось, что в исследованных образцах $T_D = 7-12$ К и в пределах точности определения не зависит от концентрации примеси и состава сплавов.

В заключение необходимо отметить, что наблюдение квантовых осцилляций Шубникова–де Гааза, высокие подвижности электронов и низкие значения тем-

пературы Дингла в легированных хромом твердых растворах свидетельствуют о высоком структурном совершенстве основной фазы во всем исследованном диапазоне составов. Более того, эти факты позволяют считать, что области микроскопических включений примесных фаз (соединений хрома с теллуrom), обнаруженные в сильно легированных кристаллах, не вносят вклад в электрофизические и осцилляционные параметры легированных сплавов, которые в условиях стабилизации уровня Ферми резонансным уровнем хрома практически полностью определяются параметрами основной фазы.

4. Модель электронной структуры сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$

Значения концентраций носителей заряда в образцах $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$, полученные из холловских измерений, позволили построить экспериментальную зависимость этой величины от содержания олова $n(x)$ во всем диапазоне изменения состава матрицы (рис. 10). На этом же рисунке приведены среднее значение концентрации электронов в исследованных нами сильно легированных образцах $Pb_{1-y}Cr_yTe$, а также известные из литературы данные по максимальным концентрациям электронов в легированном хромом теллуриде свинца [5–8]. Анализ этих результатов показывает, что в области стабилизации уровня Ферми резонансным уровнем хрома, где содержание легирующей примеси не влияет на концентрацию свободных носителей заряда, концентрация электронов уменьшается в несколько раз при изменении состава матрицы. Это обстоятельство указывает на изменение положения уровня хрома относительно дна зоны проводимости и было использовано нами для определения энергетического положения уровня хрома в сплавах разного со-

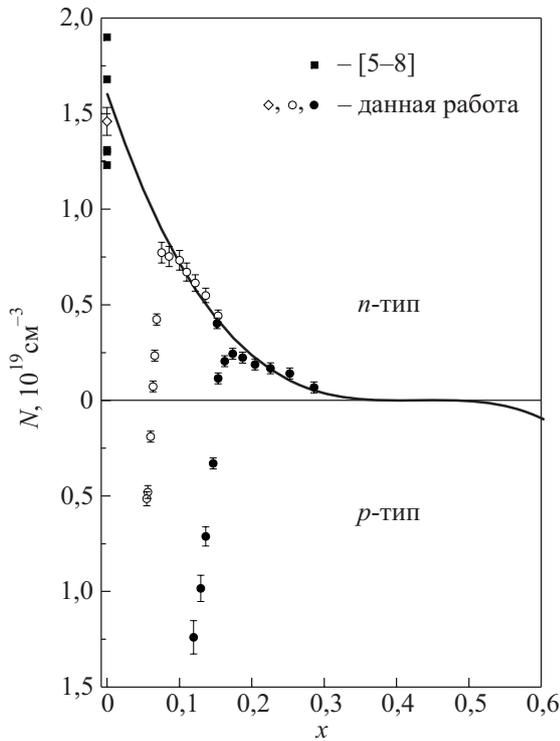


Рис. 10. Зависимости концентрации свободных носителей заряда при $T = 4,2$ К от содержания олова в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xCr_yTe$.

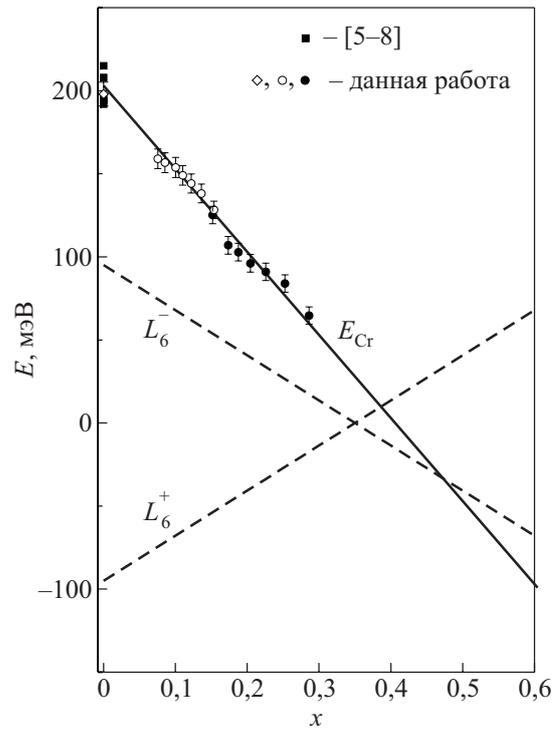


Рис. 11. Диаграмма перестройки электронной структуры сплавов $Pb_{1-x}Sn_xCr_yTe$ при изменении состава матрицы.

става и построения диаграммы перестройки электронной структуры при вариации состава сплава (рис. 11).

Проведено сопоставление экспериментальных зависимостей концентрации электронов и уровня Ферми от содержания олова в сплаве с теоретическими, рассчитанными в рамках двухзонного закона дисперсии для полупроводников A^4B^6 [13]:

$$\left(\frac{E_g}{2} - E\right) \left(-\frac{E_g}{2} - E\right) = E_{\perp} \frac{p_{\perp}^2}{2m_0} + E_{\parallel} \frac{p_{\parallel}^2}{2m_0}, \quad (4)$$

где E_{\perp} и E_{\parallel} — параметры закона дисперсии Кейна.

При расчетах считалось, что резонансный уровень хрома, стабилизирующий уровень Ферми, движется по линейному закону относительно дна зоны проводимости при изменении состава сплава, а изменение ширины запрещенной зоны в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с изменением состава сплава и температуры может быть описано эмпирическим соотношением, которое выполняется с достаточной точностью при $x \leq 0,3$, $T < 300$ К [13]:

$$E_g(x, T) = 190 - 543x + \frac{0,45T^2}{T + 50}, \quad (5)$$

где величина E_g выражена в миллиэлектрон-вольтах, а температура T — в кельвинах.

Учитывалось также, что электронная поверхность Ферми в исследованных сплавах состоит из четырех эллипсоидов вращения с центрами в точках L зоны

Бриллюэна, вытянутых вдоль направлений типа $\langle 111 \rangle$ (см рис. 8), а компоненты квазиимпульса p_{\perp} и p_{\parallel} направлены перпендикулярно и параллельно направлению типа $\langle 111 \rangle$ соответственно.

Тогда значения компонент квазиимпульса на уровне Ферми имеют вид

$$p_{\parallel}^2(E_F) = \frac{2m_0}{E_{\parallel}} \left(\frac{E_g}{2} - E_F\right) \left(-\frac{E_g}{2} - E_F\right), \quad (6)$$

$$p_{\perp}^2(E_F) = \frac{2m_0}{E_{\perp}} \left(\frac{E_g}{2} - E_F\right) \left(-\frac{E_g}{2} - E_F\right). \quad (7)$$

Объем одного эллипсоида поверхности Ферми в p -пространстве V_{el} и полную концентрацию свободных электронов n вычисляем как

$$V_{el} = \frac{4\pi}{3} p_{\perp}^2(E_F) p_{\parallel}(E_F), \quad (8)$$

$$n = 2 \frac{4V_{el}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (9)$$

По значениям концентрации электронов n рассчитываем положение уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны, совпадающее с положением глубокого уровня хрома в сильно легированных кристаллах:

$$E_F = \sqrt{\left[\frac{3}{4} \frac{n\pi^2 \hbar^3 E_{\perp} \sqrt{E_{\parallel}}}{(2m_0)^{3/2}} \right]^{2/3} + \frac{E_g^2}{4}}. \quad (10)$$

Зависимости концентрации электронов и энергии Ферми от концентрации олова в сплаве, рассчитанные с параметрами $E_{\perp} \approx 7,65$ эВ, $E_{\parallel} \approx 0,73$ эВ, экспериментально определенными в работе [20] для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x \approx 0,2$), представлены сплошными линиями на рис. 10, 11. Хорошо видно, что в соответствии с литературными данными в зависимости от концентрации примеси в PbTe концентрация электронов составляет $(1,2-1,8) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а уровень хрома расположен на 100–120 мэВ выше дна зоны проводимости. С ростом концентрации олова концентрация электронов уменьшается и стремится к нулю, а уровень хрома, стабилизирующий уровень Ферми, медленно, по линейному закону, приближается к дну зоны проводимости со скоростью $d(E_{Cr} - E_c)/dx \approx -2,3$ мэВ/мол.%. Поэтому в сплавах с инверсным спектром ($x > 0,35$) он должен пересекать дно зоны проводимости и выходить в запрещенную зону, индуцируя переход металл–диэлектрик. Затем в достаточно широком диапазоне составов $\Delta x \approx 0,10$ легированные хромом сплавы должны находиться в диэлектрическом состоянии. Вполне возможно, что подобно хорошо исследованным сплавам $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ [1,2] они будут обладать повышенной фоточувствительностью в дальнем инфракрасном диапазоне и демонстрировать задержанную фотопроводимость при гелиевых температурах. Дальнейшее увеличение содержания олова должно приводить к n - p -конверсии типа проводимости, пересечению уровня хрома с потолком валентной зоны и переходу типа диэлектрик–металл.

В заключение отметим, что изменение положения глубокого уровня хрома относительно краев зоны проводимости и валентной зоны должно вызывать перераспределение электронов между локализованными и зонными состояниями и изменение степени заполнения примесной полосы электронами. В конечном счете это должно приводить к изменению соотношения концентраций ионов хрома, находящихся в разных зарядовых и магнитных состояниях, и существенным изменениям магнитных свойств исследованных разбавленных магнитных полупроводников в целом.

Заключение

Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлюоресцентного анализа исследованы структура и состав кристаллов $Pb_{1-y}Cr_yTe$ и $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$, выращенных методом Бриджмена. Показано, что концентрация олова в матрице экспоненциально возрастает от начала к концу слитков, перекрывая диапазон составов $x = 0,05-0,30$.

Концентрация примеси хрома сначала увеличивается, но затем выходит на насыщение на уровне $y \approx 0,010$. В конце слитков однородность распределения хрома нарушается и появляются области с повышенным содержанием хрома и микровключения соединений хрома с теллуrom.

При увеличении концентрации хрома обнаружены уменьшение концентрации дырок, p - n -конверсия типа проводимости и стабилизация уровня Ферми глубоким уровнем хрома, расположенным в зоне проводимости. Найдены начальные скорости изменения концентрации носителей заряда при легировании $dN/dy = (2,2-4,5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}/\text{мол.}\%$ и исходные концентрации дырок $p_0 = (0,25-1,8) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, определяемые концентрациями собственных дефектов в нелегированных сплавах. Показано, что в области стабилизации уровня Ферми достигаются максимальные значения холловской подвижности носителей заряда $\mu_H \approx 10^5 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и амплитуды шубниковских осцилляций, а также низкие значения температуры Дингла $T_D = 7-12$ К. Таким образом, даже в сильно легированных кристаллах сохраняется высокое структурное совершенство основной фазы, и области микроскопических включений примесных фаз (соединений хрома с теллуrom) не оказывают существенного влияния на электрофизические и осцилляционные параметры сплавов.

Проведено сопоставление экспериментальных зависимостей концентрации электронов и уровня Ферми с теоретическими, рассчитанными в рамках двухзонного закона дисперсии Кейна. Построена диаграмма движения глубокого уровня хрома при изменении состава сплавов и показано, что в PbTe уровень хрома расположен примерно на 110 мэВ выше дна зоны проводимости, а при увеличении концентрации олова он приближается к дну зоны проводимости со скоростью $d(E_{Cr} - E_c)/dx \approx -2,3$ мэВ/мол.%. Поэтому в сплавах с инверсным спектром ($x > 0,35$) уровень хрома должен последовательно пересекать края запрещенной зоны, индуцируя переходы типа металл–диэлектрик, изменения зарядового и магнитного состояний ионов хрома и магнитных свойств исследованных разбавленных магнитных полупроводников.

Авторы выражают глубокую благодарность А.В. Кнотьюко за исследование образцов на растровом электронном микроскопе и С.А. Ибрагимову за проведение рентгеновских исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-01364).

1. Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, *УФН* **172**, 875 (2002).
2. *Lead Chalcogenides: Physics and Application*, D.R. Khokhlov (ed.), ser. *Optoelectronic Properties of Semiconductors*

- and Superlattices, vol. 183, Taylor and Francies, New York, London (2003).
3. T. Story, *Acta Phys. Polon.* **A94**, 189 (1998).
 4. E.P. Skipetrov, N.A. Chernova, and E.I. Slyn'ko, *Phys. Rev.* **B66**, 085204 (2002).
 5. V.D. Vulchev, L.D. Borisova, and K. Dimitrova, *Phys. Status Solidi (a)* **97**, K79 (1986).
 6. V.D. Vulchev and L.D. Borisova, *Phys. Status Solidi (a)* **99**, K53 (1987).
 7. Л.М. Каширская, Л.И. Рябова, О.И. Тананаева, Н.А. Широкова, *ФТП* **24**, 1349 (1990).
 8. T. Story, E. Grodzicka, B. Witkowska, J. Gorecka, and W. Dobrowolski, *Acta Phys. Polon.* **A82**, 879 (1992).
 9. Е.П. Скипетров, Ф.А. Пакпур, Н.А. Пичугин, В.Е. Слынько, *ФТП* **41**, 1053 (2007).
 10. E.P. Skipetrov, B.B. Kovalev, L.A. Skipetrova, N.A. Pichugin, E.I. Slyn'ko, and V.E. Slyn'ko, *Phys. Status Solidi (a)* **246**, 576 (2009).
 11. Z. Golacki, K. Godwod, J. Majewski, and G. Jasiolek, *J. Cryst. Growth* **84**, 455 (1987).
 12. В.Е. Слынько, *Вестник Львов. Ун-та, Сер. Физ.* **34**, 291 (2001).
 13. R. Dornhaus, G. Nimtz, and B. Schlicht, *Narrow-Gap Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin (1983).
 14. V.N. Babentsov and F.F. Sizov, *Phys. Status Solidi (b)* **245**, 50 (2008).
 15. T. Story, Z. Wilamowski, E. Grodzicka, W. Dobrowolski, B. Witkowska, and J. Voiron, *Acta Phys. Polon.* **A87**, 229 (1995).
 16. J.O. Dimmock, *J. Phys. Chem. Sol. (Suppl.)* **32**, 319 (1971).
 17. J. Melngailis, J.A. Kafalas, and T.C. Harman, *J. Phys. Chem. Sol. (Suppl.)* **32**, 407 (1971).
 18. И.М. Цидильковский, *Зонная структура полупроводников*, Наука, Москва (1978).
 19. В.Н. Иванов, И.В. Кучеренко, В.Н. Моисеенко, М.С. Тактакишвили, А.П. Шотов, *ФТП* **9**, 690 (1975).
 20. Б.А. Акимов, Р.С. Вадхва, С.М. Чудинов, *ФТП* **12**, 1927 (1978).

Electronic structure of chromium-doped lead telluride-based diluted magnetic semiconductors

E.P. Skipetrov, N.A. Pichugin, E.I. Slyn'ko, and V.E. Slyn'ko

The crystal structure, composition, galvanomagnetic and oscillatory properties of the $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Cr}_y\text{Te}$ ($x = 0, 0.05\text{--}0.30, y \leq 0.01$) alloys have been investigated with varying matrix composition and chromium impurity concentration. It is shown that the chromium impurity atoms dissolve in the crystal lattice at least up to 1 mol.%. The following increase of the chromium concentration leads to the appearance of microscopic regions enriched with chromium and inclusions of Cr–Te compounds. A decrease of the hole concentration, a p – n -conversion of the conductivity type and a pinning of the Fermi level by the chromium resonant level are observed with increasing chromium content. Initial rates of changes in the free carrier concentration on doping are determined. The dependences of electron concentration and Fermi level on tin content are calculated by the two-band Kane dispersion relation. A diagram of electronic structure rearrangement for the chromium-doped alloys with varying the matrix composition is proposed.

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

Keywords: chromium impurity, galvanomagnetic effects, Shubnikov–de Haas oscillations, deep chromium level, electronic structure.