

Магнитные свойства разбавленных магнитных полупроводников $Pb_{1-y}Fe_yTe$

Е.П. Скипетров, А.А. Соловьев

*Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, 1, г. Москва, 119991, Россия
E-mail: skip@mig.phys.msu.ru*

А.В. Кнотько

*Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, 1, г. Москва, 119991, Россия*

В.Е. Слынько

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Вильде, 5, г. Черновцы, 58001, Украина*

Статья поступила в редакцию 6 декабря 2016 г., опубликована онлайн 24 февраля 2017 г.

Исследованы фазовый и элементный составы и магнитные свойства ($B \leq 7,5$ Тл, $2,0 \text{ К} \leq T \leq 70 \text{ К}$) сплавов $Pb_{1-y}Fe_yTe$ при вариации концентрации примеси вдоль монокристаллического слитка, синтезированного методом Бриджмена. Определены распределение примеси железа по длине слитка в основной фазе и составы микроскопических включений второй фазы. Установлено, что намагнитченность образцов содержит несколько вкладов: парамагнитный ионов примеси, диамагнитный кристаллической решетки, вклады свободных носителей заряда, носителей заряда в примесной полосе, кластеров ионов железа и осциллирующий вклад эффекта де Гааза–ван Альфена. Проведено последовательное выделение этих вкладов. Путем аппроксимации полевых и температурных зависимостей вклада ионов примеси суммой двух слагаемых на основе модифицированных функций Бриллюэна определен характер изменения концентраций ионов железа в двух разных зарядовых состояниях вдоль слитка. Показано, что концентрации носителей заряда, определенные по осцилляциям де Гааза–ван Альфена, находятся в удовлетворительном согласии с холловскими концентрациями, указывая на слабое влияние включений второй фазы и магнитных кластеров на однородность и физические свойства основной фазы в сплавах $Pb_{1-y}Fe_yTe$.

Досліджено фазовий та елементний склади і магнітні властивості ($B \leq 7,5$ Тл, $2,0 \text{ К} \leq T \leq 70 \text{ К}$) сплавів $Pb_{1-y}Fe_yTe$ при варіації концентрації домішки вздовж монокристалічного злитка, синтезованого методом Бріджмена. Визначено розподіл домішки заліза по довжині злитка в основній фазі та склад мікроскопічних включень другої фази. Встановлено, що намагніченість зразків містить кілька внесків: парамагнітний іонів домішки, діамагнітний кристалічної ґратки, внески вільних носіїв заряду, носіїв заряду в домішковій смугі, кластерів іонів заліза і осцилюючий внесок ефекту де Гааза–ван Альфена. Проведено послідовне видокремлення цих внесків. Шляхом апроксимації полевих і температурних залежностей внеску іонів домішки сумою двох доданків на основі модифікованих функцій Бріллюэна визначено характер зміни концентрацій іонів заліза в двох різних зарядових станах уздовж злитка. Показано, що концентрації носіїв заряду, визначені по осциляціям де Гааза–ван Альфена, задовільно узгоджуються з холлівськими концентраціями, вказуючи на слабкий вплив включень другої фази і магнітних кластерів на однорідність і фізичні властивості основної фази в сплавах $Pb_{1-y}Fe_yTe$.

PACS: 71.20.Nr Полупроводниковые соединения;
 71.55.-i Уровни дефектов и примесей;
 75.50.Pp Магнитные полупроводники.

Ключевые слова: сплавы на основе PbTe, примеси 3*d*-переходных металлов, электронная структура, магнитные ионы примеси, полевые и температурные зависимости намагниченности, модифицированная функция Бриллюэна.

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе теллурида свинца, в диамагнитную решетку которых вводится небольшое (до нескольких процентов) количество 3*d*-магнитных ионов, исследуются уже около 40 лет [1–5]. При этом основное внимание всегда уделялось материалам с примесью марганца, который характеризуется наибольшей растворимостью (до 20%) и обладает большим спиновым моментом ($S = 5/2$). РМП на основе теллурида свинца с другими примесями 3*d*-переходных металлов исследованы гораздо хуже.

В то же время эти материалы существенно отличаются по своим свойствам от традиционных РМП с примесью марганца. Во-первых, в отличие от марганца все остальные 3*d*-примеси электрически активны и легирование ими вызывает как изменение концентраций свободных носителей заряда, так и появление глубоких (в основном резонансных) примесных уровней в окрестности запрещенной зоны. Во-вторых, ионы примеси могут находиться в двух зарядовых состояниях Im^{2+} и Im^{3+} , а их магнитная активность оказывается непосредственно связанной с их зарядовым состоянием, которое определяется особенностями электронной структуры полупроводника (положением примесного уровня относительно краев разрешенных зон и уровня Ферми, степенью его заполнения электронами). Дело в том, что ионы примеси, растворяясь в подрешетке свинца и замещая ионы свинца в состоянии Pb^{2+} , должны находиться в двукратно ионизованном состоянии 2^+ . Однако поскольку нелегированные сплавы на основе PbTe обычно имеют *p*-тип проводимости, а глубокие уровни этих примесей в основном расположены выше уровня Ферми, энергетически выгодным становится перетекание электронов с примесного уровня в незаполненные зонные состояния, расположенные под уровнем (самоионизация ионов примеси с появлением ионов в состоянии 3^+ : $\text{Im}^{2+} \rightarrow \text{Im}^{3+} + e_{\text{band}}$) [6]. В конечном счете уровень Ферми должен стабилизироваться в частично заполненной электронами примесной полосе, концентрация заполненных электронами состояний в которой соответствует концентрации ионов примеси в электрически нейтральном состоянии 2^+ , а концентрация пустых — концентрации ионов примеси в электрически активном состоянии 3^+ . В противоположность этому, уровень марганца расположен под уровнем Ферми, где-то глубоко в валентной зоне и целиком заполнен электронами, а все ионы марганца находятся только в электрически нейтральном состоянии Mn^{2+} [7].

Таким образом, магнитные свойства РМП на основе теллурида свинца с примесями 3*d*-переходных металлов (кроме марганца) должны быть связаны с характером перестройки электронной структуры при легировании, изменении состава твердых растворов и давления и определяться не только концентрацией магнитной примеси (полной емкостью примесной зоны), но и магнитными моментами и соотношением концентраций примесных ионов, находящихся в двух разных зарядовых состояниях, имеющих разную не только электрическую, но и магнитную активность.

До сих пор систематически изучались магнитные свойства только сплавов, легированных хромом [6,8–13]. Установлено, что при низких температурах их намагниченность хорошо описывается парамагнитной функцией Бриллюэна. Почти во всех работах в качестве парамагнитных центров рассматривались изолированные ионы $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ со спином $S = 3/2$, «замороженным» орбитальным моментом количества движения и *g*-фактором равным 2. При этом считалось, что ионы $\text{Cr}^{2+}(3d^4)$ приводят лишь к появлению ванфлековского парамагнетизма и не дают вклада в температурную зависимость намагниченности. Кроме того, в ряде работ [8,9,11–13] наблюдался дополнительный ферромагнитный вклад в намагниченность с температурами Кюри вплоть до 330 К, связанный, скорее всего, с ферромагнетизмом микроскопических включений теллуридов хрома (CrTe , Cr_2Te_3 , Cr_3Te_4 , ...). Магнитные свойства сплавов с примесями Sc, Ti, V, Co, Ni, Cu исследованы недостаточно либо практически не исследовались [14–20].

Недавно было установлено, что примесь железа в PbTe индуцирует появление резонансного примесного уровня, расположенного под самым потолком валентной зоны ($E_V - E_{\text{Fe}} \approx 20$ мэВ) [21–23]. Показано, что легирование железом PbTe *p*-типа приводит к уменьшению концентрации дырок, заполнению состояний валентной зоны, находящихся ниже уровня железа, электронами и пиннингу уровня Ферми в примесной полосе железа. Однако затем, после протяженного участка стабилизации уровня Ферми, происходит срыв режима пиннинга, *p*-*n*-инверсия типа проводимости и увеличение концентрации свободных электронов, связанные, по-видимому, с генерацией при легировании дополнительных собственных точечных дефектов донорного типа [22,23].

Магнитные свойства сплавов $Pb_{1-y}Fe_yTe$ исследовались ранее всего в нескольких работах [24,25]. Еще задолго до обнаружения примесного уровня железа было показано, что эти сплавы характеризуются низкой (на уровне 0,1 мол.%) растворимостью примеси и в целом являются парамагнетиками. При этом считалось, что парамагнетизм связан с ионами примеси, находящимися в электрически нейтральном состоянии $Fe^{2+}(3d^6)$ со спином $S = 2$, а при увеличении концентрации железа в монокристаллах $Pb_{1-y}Fe_yTe$ образуются магнитные примесные кластеры, состоящие из большого числа (до 4000) ионов железа. По мнению авторов, эти кластеры дают дополнительный быстро насыщающийся с ростом магнитного поля вклад в намагниченность, а ионы в кластерах связаны между собой ферромагнитным взаимодействием.

В настоящей работе исследованы полевые и температурные зависимости намагниченности ($B \leq 7,5$ Тл, $2,0$ К $\leq T \leq 70$ К) сплавов $Pb_{1-y}Fe_yTe$ при вариации концентрации примеси вдоль монокристаллического слитка. Основными задачами были выделение основных вкладов в намагниченность, определение кинетики изменения концентраций магнитных ионов, находящихся в разных зарядовых состояниях, при легировании и установление связи магнитных свойств сплавов с их электронной структурой в рамках описанной выше модели перестройки электронного спектра при легировании.

2. Синтез, фазовый и элементный составы образцов. Методика измерений

В работе исследованы монокристаллические образцы сплавов $Pb_{1-y}Fe_yTe$, синтезированные из особо чистых компонентов (Pb — 99,9999%, Fe — 99,999%, Te — 99,9999%) вертикальным методом Бриджмена [23]. Монокристаллический слиток с номинальным содержанием железа $y = 0,02$ выращивался в вакуумированной кварцевой ампуле из предварительно приготовленных соединений $PbTe$ и $FeTe_2$. Теллурид железа выбран из соображений минимизации температуры его плавления и повышения растворимости примеси железа в теллуриде свинца в процессе синтеза. Для получения стехиометрического состава избыток теллура компенсировался добавлением в расплав соответствующего количества свинца. Кристаллизация из расплава осуществлялась при градиенте температур 35 °С/см и скорости перемещения температурного фронта кристаллизации 1 мм/ч.

Полученный таким образом слиток, ось которого примерно соответствовала кристаллографическому направлению $\langle 111 \rangle$, разрезался с помощью струнной резки на 26 шайб толщиной около 1,5 мм (номера шайб использованы далее как номера исследованных образцов). Для определения состава твердых растворов с

помощью рентгенофлуоресцентного микроанализа и исследования магнитных свойств сплавов из шайб при температуре жидкого азота выкалывались образцы, близкие по форме к прямоугольным параллелепипедам весом от 40 до 80 мг.

Фазовый состав и содержание железа в образцах определялись на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Germany) с системой рентгенофлуоресцентного микроанализа Oxford Instruments INCA Energy+ (England) и интегральным методом на рентгенофлуоресцентном спектрометре TRACOR 5000 XRF (USA). На рис. 1 показаны микрофотографии поверхностей сколов двух исследованных образцов и рентгеноэмиссионные спектры для указанных на фотографиях областей. Установлено, что практически все исследованные образцы содержат четко очерченные области, обогащенные железом, погруженные в матрицу основной фазы. Химический состав этих областей соответствует сплавам $Pb_{1-y}Fe_yTe$ с повышенным содержанием железа (вплоть до 50%) в подрешетке металла. Таким образом, можно заключить, что предел растворимости примеси железа существенно превышен практически во всех образцах, что связано с высоким содержанием примеси железа в слитке.

Содержание примеси железа в основной фазе $Pb_{1-y}Fe_yTe$, по данным микроанализа, изменяется вдоль слитка (от 20 до 4 образца) не более чем в 1,5 раза, достигая лишь 0,6 мол.% [23]. При этом результаты измерения содержания железа интегральным методом практически совпали с данными микроанализа в средней и конечной частях слитка (от 14 до 4 образца). Но при движении к началу слитка (к образцу 24) интегральная концентрация примеси монотонно увеличивается до 2,5 мол.%, приводя к появлению микровключений второй фазы, близких по составу к соединению $FeTe$ (см. рис. 1), а в самом конце слитка (в образце 2) резко возрастает, достигая примерно 4 мол.% и вызывая появление чередующихся полос основной фазы $Pb_{1-y}Fe_yTe$ ($y < 0,01$) и фазы, близкой по составу к $FeTe$ [23].

Отметим, что, к сожалению, по данным микроанализа ошибка в определении концентрации примеси железа сравнима или даже превышает в ряде образцов саму измеряемую концентрацию. Поэтому мы не можем приписать определенные значения концентрации примеси исследованным нами образцам и в дальнейшем будем считать, что концентрация примеси железа в основной фазе медленно увеличивается вдоль слитка (от 24 до 4 образца).

Полевые и температурные зависимости намагниченности сплавов $Pb_{1-y}Fe_yTe$ исследовались при температурах 2,0–70 К в магнитных полях $B \leq 7,5$ Тл на вибрационном магнитометре установки PPMS-9 (Quantum Design, USA).

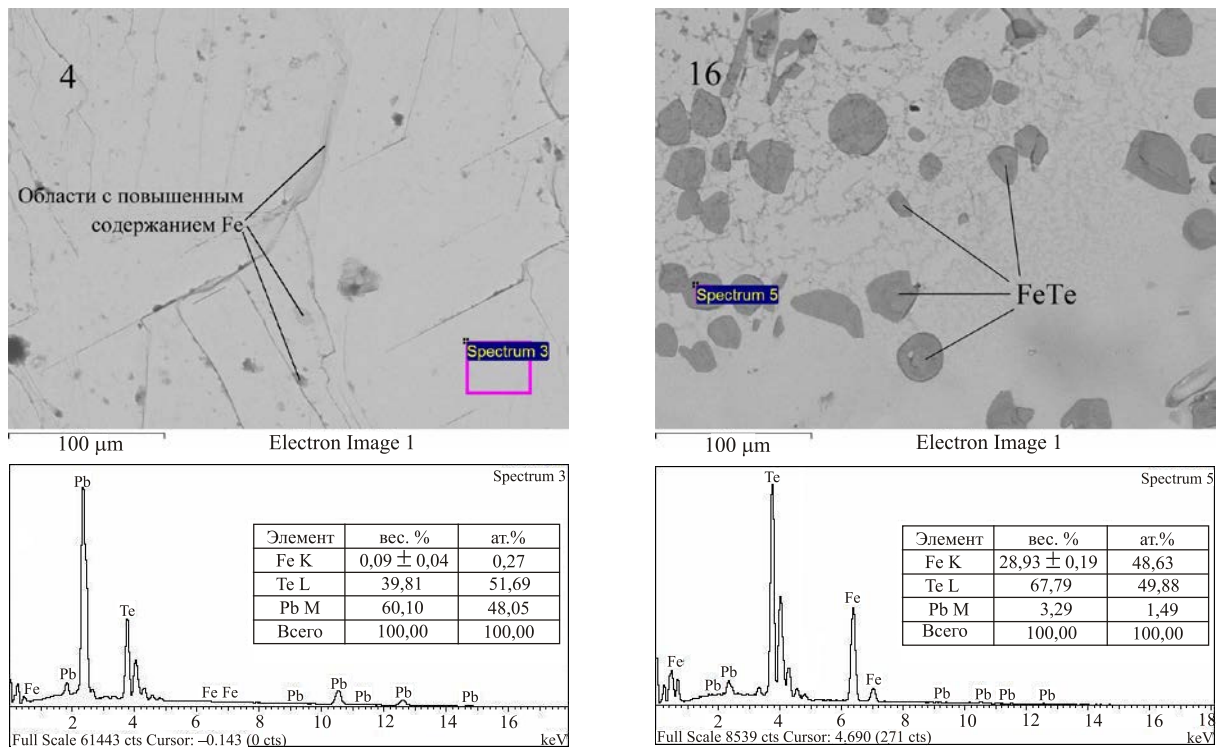


Рис. 1. Фотографии поверхностей сколов и рентгеноэмиссионные спектры для образцов 4 и 16 из конца и средней части слитка $Pb_{1-y}Fe_yTe$, полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

3. Полевые и температурные зависимости намагниченности

При проведении исследований и последующей интерпретации полученных экспериментальных данных учитывалось, что, согласно имеющимся у нас данным гальваномангнитных исследований [21–23], уровень Ферми в исследованных образцах $Pb_{1-y}Fe_yTe$ может находиться в валентной зоне или в зоне проводимости. В частности, в сплавах p -типа он расположен либо ниже резонансного уровня железа (в образце 24 и, возможно, в образце 20), либо стабилизирован уровнем железа (в образцах 16–10). В то же время в сплавах n -типа (в образцах 8–2) после разрушения режима пиннинга и p - n -инверсии типа проводимости концентрация электронов увеличивается и уровень Ферми смещается вверх по зоне проводимости.

В качестве характерных примеров на рис. 2 приведены семейства полевых зависимостей намагниченности M для образца p -типа со стабилизированным уровнем Ферми и образца n -типа в диапазоне температур 2,0–70 К. Анализ этих зависимостей позволяет говорить о существовании нескольких аддитивных вкладов в намагниченность исследованных образцов. Во-первых, нелинейность зависимостей $M(B)$ в области самых низких температур и ее быстрое исчезновение с ростом температуры указывают на наличие парамагнитного бриллюэновского вклада, связанного, очевидно, с парамагнитными ионами железа в состояниях Fe^{3+} и/или Fe^{2+} .

Во-вторых, отрицательный (или положительный у ряда образцов) линейный ход намагниченности в полях $B > 5$ Тл при низких температурах указывает на присутствие линейного по полю вклада $M_0(B)$, который, скорее всего, складывается из диамагнетизма ионного остова (диамагнетизма кристаллической решетки), суммы парамагнетизма Паули и диамагнетизма Ландау свободных носителей заряда и парамагнетизма носителей заряда в примесной полосе [26]. Оценка величины диамагнитной восприимчивости кристаллической решетки $PbTe$, проведенная по методике, предложенной в [27], дала значение $\chi_D \approx -3,0 \cdot 10^{-7}$ эме/(г·Э), которое хорошо согласуется с известными экспериментальными данными для нелегированного теллурида свинца [28,29]. В то же время в исследованных нами образцах наклон зависимостей $M(B)$ при $T = 2,0$ К в полях $B > 5$ Тл соответствует значениям магнитной восприимчивости χ_0 от $-2,6 \cdot 10^{-7}$ до $+3,0 \cdot 10^{-7}$ эме/(г·Э). Это обстоятельство указывает, по-видимому, на существенный вклад парамагнетизма свободных носителей заряда и носителей заряда в примесной полосе в линейную по полю компоненту намагниченности.

В-третьих, во всех образцах (в особенности в образцах из конца слитка) наблюдается дополнительный к бриллюэновскому, нелинейный по полю и быстро насыщающийся с ростом поля (в полях до 1–2 Тл) вклад, который наиболее ярко проявляется при $T = 70$ К на фоне линейного хода зависимостей $M(B)$ в полях $B > 2$ Тл (см.

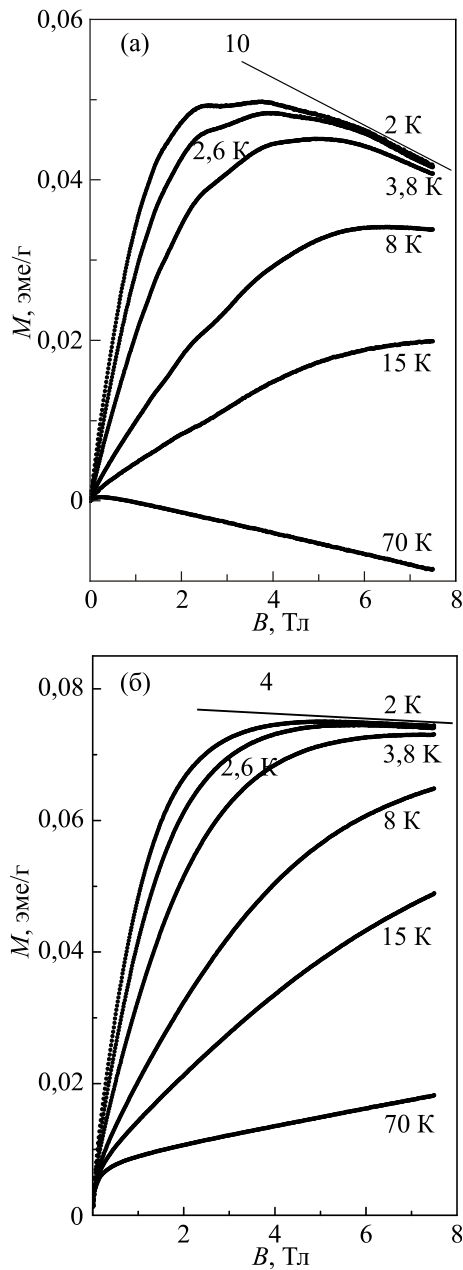


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности образцов $Pb_{1-y}Fe_yTe$ (10 и 4) при вариации температуры.

рис. 2(б)). Опираясь на существующие литературные данные [24,25], можно предположить, что он обусловлен кластерами ионов железа, концентрация и суммарный момент которых должны увеличиваться с ростом концентрации введенной примеси (т.е. при движении к концу слитка).

Практически во всех образцах (в особенности в образцах со стабилизированным уровнем Ферми) на полевых зависимостях намагниченности обнаружен характерный осциллирующий вклад (см. рис. 2(а)), связанный, очевидно, с квантовыми осцилляциями диамагнитной составляющей вклада свободных носителей заряда (с эффектом де Гааза–ван Альфена).

Для определения парамагнитного вклада магнитоактивных ионов примеси железа проведено выделение и последовательное вычитание указанных выше второго и третьего дополнительных вкладов из экспериментальных полевых зависимостей намагниченности всех исследованных образцов. При этом мы учитывали, что в исследованном диапазоне магнитных полей ($B \leq 7,5$ Тл) парамагнитный бриллюэновский вклад при самых низких температурах ($T = 2,0$ К) должен выходить на насыщение с ростом магнитного поля, а при температурах $T \geq 70$ К — становиться практически линейным. Кроме того, мы считали, что все указанные выше линейные по полю вклады практически не зависят от температуры при температурах $T \leq 70$ К.

На первом этапе из полевых зависимостей намагниченности при $T = 70$ К для каждого из исследованных образцов вычитался линейный по полю монотонный ход, включающий в себя парамагнетизм ионов примеси, диамагнетизм кристаллической решетки, вклад свободных носителей заряда и носителей заряда в примесной зоне (рис. 3). Затем, предполагая, что оставшийся быстро выходящий на насыщение с ростом магнитного поля вклад кластеров ионов железа $M_c(B)$ не меняется при понижении температуры, проводилось его вычитание из всех исходных зависимостей $M(B)$ при $T \leq 70$ К.

На втором этапе по полевым зависимостям намагниченности каждого образца при $T = 2,0$ К в полях $B > 5$ Тл определялся линейный по полю вклад M_0 (см. прямые линии на рис. 2) и проводилось его вычитание из полевых зависимостей $M - M_c$ при температурах $T \leq 70$ К. После этого мы считали, что полученные нами зависимости $(M - M_c - M_0)(B)$ содержат только парамагнитный вклад ионов железа и осциллирующий вклад эффекта де Гааза–ван Альфена (рис. 4).

В отличие от полевых зависимостей намагниченности, температурные зависимости намагниченности, исследованные в диапазоне температур 2,0–70 К в магнитных полях $B = 0,1; 1$ Тл, не позволили получить столь подробную информацию о составляющих намагниченности исследованных сплавов. В целом они имели вполне традиционный кюри-вейссовский вид:

$$M(T) = M_0 + \frac{C}{T - T_0}, \quad (1)$$

где M_0 — не зависящий от температуры вклад, связанный с диамагнетизмом кристаллической решетки, вкладом кластеров ионов железа, пара- и диамагнетизмом свободных носителей заряда и парамагнетизмом носителей заряда в примесной зоне, C — константа Кюри, T_0 — температура Кюри.

Величина суммарного, не зависящего от температуры и линейного по магнитному полю вклада M_0 изменяется вдоль слитка нерегулярно и в достаточно широких пределах, отвечающих значениям магнитной восприимчи-

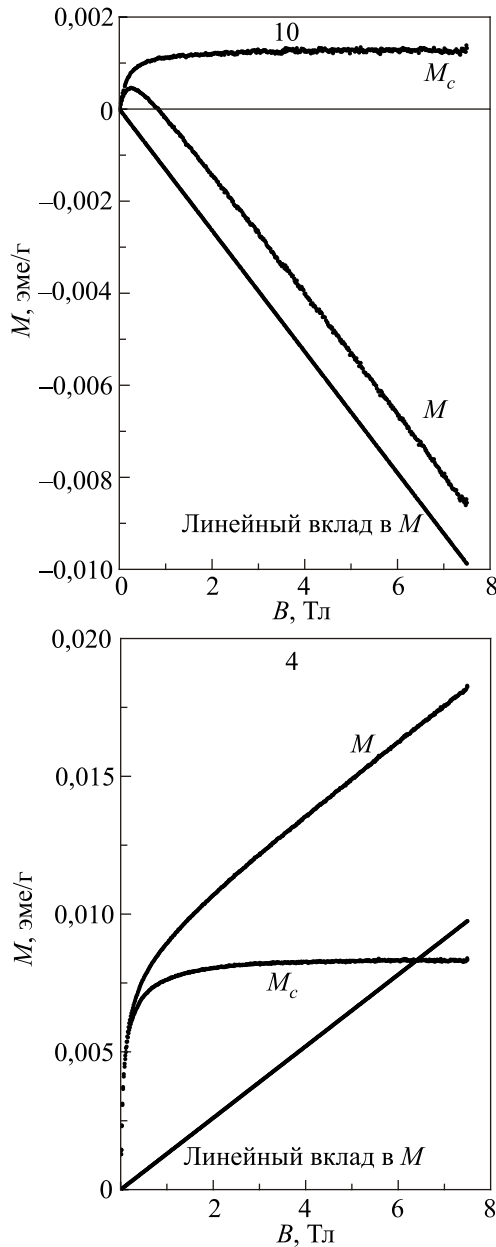


Рис. 3. Выделение вклада кластеров ионов железа $M_c(B)$ в намагниченность образцов $Pb_{1-y}Fe_yTe$ (10 и 4) при $T = 70$ К.

ности χ_0 от $-1 \cdot 10^{-7}$ до $+7,5 \cdot 10^{-7}$ эме/(г·Э), заметно превышающим величину, характерную для диамагнитной восприимчивости кристаллической решетки $\chi_D \approx -3,0 \cdot 10^{-7}$ эме/(г·Э). Скорее всего, это связано с нерегулярностью изменения вклада кластеров ионов железа вдоль слитка и в целом подтверждает сделанный выше вывод о существенном вкладе кластеров ионов железа, свободных носителей заряда и носителей заряда в примесной полосе в общую намагниченность исследованных образцов.

Для выделения наиболее важного для нас вклада магнитоактивных ионов примеси железа проведено вычитание не зависящего от температуры вклада M_0 из намагниченности $M(T)$ всех исследованных образцов.

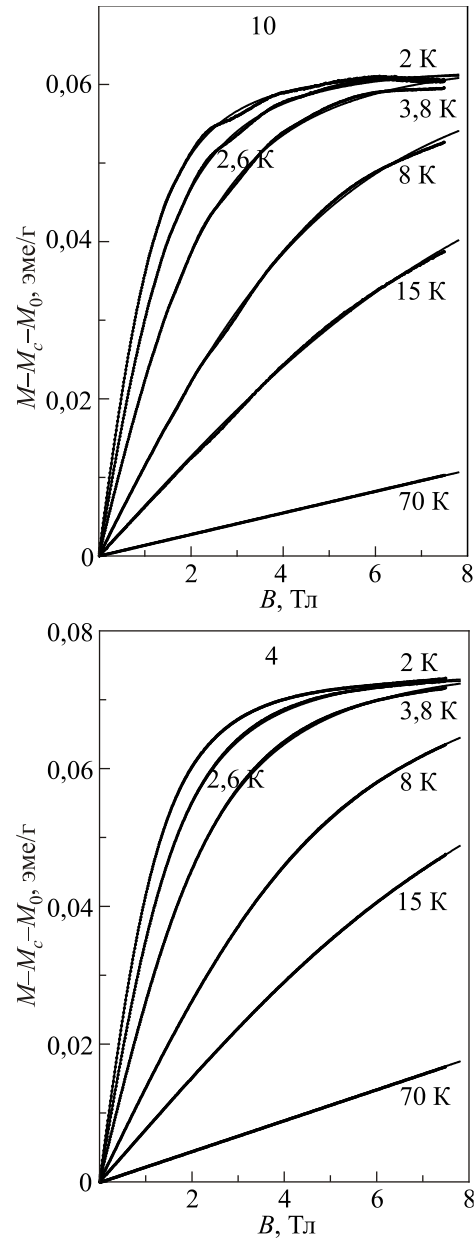


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности образцов $Pb_{1-y}Fe_yTe$ (10 и 4) после вычитания вклада кластеров ионов железа, диамагнитного вклада решетки, вкладов свободных носителей заряда и носителей заряда в примесной полосе. Линии — аппроксимации экспериментальных кривых суммой двух слагаемых на основе модифицированных функций Бриллюэна (2) с параметрами, приведенными в табл. 1.

Полученные таким образом температурные зависимости намагниченности $M - M_0$ представлены на рис. 5 (экспериментальные кривые последовательно сдвинуты вверх относительно кривых для образцов 24 и 20 соответственно). На рис. 6 часть этих зависимостей представлена в масштабе $(M - M_0)^{-1}$ от температуры T . Хорошо видно, что в области низких температур эти зависимости можно аппроксимировать прямыми линиями, что находится в хорошем согласии с законом Кюри–Вейсса (1).

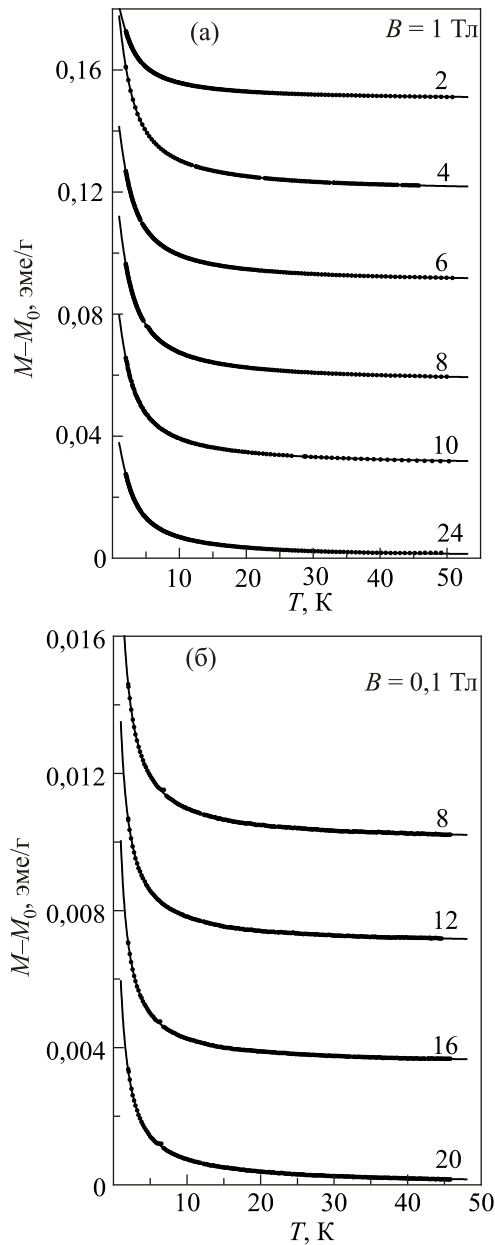


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности образцов $Pb_{1-y}Fe_yTe$ после вычитания не зависящего от температуры вклада M_0 . Линии — аппроксимации экспериментальных кривых суммой двух слагаемых на основе модифицированных функций Бриллюэна (2).

4. Определение параметров парамагнитных ионов железа

Для определения параметров магнитоактивных ионов примеси железа проведена аппроксимация полевых $M-M_c-M_0$ (см. рис. 4) и температурных $M-M_0$ (см. рис. 5) зависимостей намагниченности суммой двух слагаемых на основе модифицированных функций Бриллюэна [4,30]:

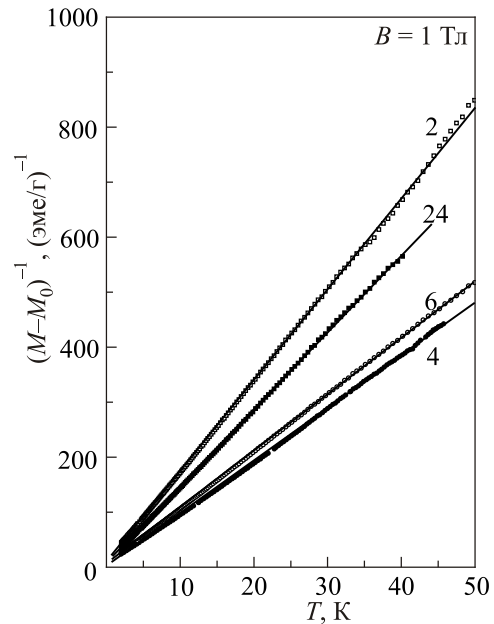


Рис. 6. Температурные зависимости обратной намагниченности образцов $Pb_{1-y}Fe_yTe$ в магнитном поле 1 Тл.

$$M(B, T) = \frac{1}{\rho} \sum_{i=2+,3+} N_{Fe^i} g J \mu_B \times \left(\frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \left(\frac{2J+1}{2J} \frac{g J \mu_B B}{k_B (T - T_0)} \right) - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \left(\frac{1}{2J} \frac{g J \mu_B B}{k_B (T - T_0)} \right) \right), \quad (2)$$

где $\rho \approx 8,2 \text{ г/см}^3$ — плотность $PbTe$, $J = L + S$ — полный момент количества движения иона, орбитальный момент считается «замороженным» (т.е. $J = S$), g -фактор равен 2, N_{Fe^i} — концентрации магнитных ионов железа в состояниях $Fe^{2+}(3d^6)$ и $Fe^{3+}(3d^5)$ со спинами $S = 2$ и $S = 5/2$ соответственно, T_0 — подгоночный параметр, учитывающий взаимодействие ионов примеси, μ_B — магнетон Бора, k_B — постоянная Больцмана.

При построении теоретических полевых и температурных зависимостей намагниченности в качестве подгоночных параметров использовались концентрации магнитных ионов $N_{Fe^{2+}}$ и $N_{Fe^{3+}}$ и температура T_0 . Установлено, что, несмотря на то что все указанные зависимости хорошо описываются суммой модифицированных функций Бриллюэна, одновременное определение концентраций двух типов магнитных ионов (ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}) даже по полевым зависимостям намагниченности при самой низкой температуре $T = 2,0 \text{ К}$ практически невозможно. Это обстоятельство связано, по-видимому, с ограниченной точностью процедуры выделения вклада магнитоактивных ионов примеси железа в намагниченность, а также с тем, что функции Бриллюэна, отвечающие близким по величине спинам магнитных ионов $S = 2$ и $S = 5/2$, слабо отличаются

друг от друга [31]. Поэтому при расчетах мы опирались на результаты проведенных ранее гальваномагнитных исследований и модель перестройки электронной структуры сплавов $Pb_{1-y}Fe_yTe$ при легировании [22,23]. В частности, мы считали, что вплоть до стабилизации уровня Ферми резонансным уровнем железа (т.е. в образцах 24 и 20) легирование приводит к появлению ионов железа только в состоянии $Fe^{3+}(3d^5)$. И только после того, как уровень Ферми достигает примесной полосы (т.е. в образцах с 16 по 2), процессы самоионизации ионов Fe^{2+} прекращаются, концентрация ионов железа в состоянии Fe^{3+} выходит на насыщение, а дальнейшее легирование приводит только к появлению и росту концентрации ионов железа в состоянии $Fe^{2+}(3d^6)$.

Результаты аппроксимации экспериментальных полевых и температурных зависимостей намагниченности суммой модифицированных функций Бриллюэна (2) приведены сплошными линиями на рис. 4 и 5, а определенные таким образом основные параметры исследованных образцов представлены в табл. 1 и на рис. 7. Анализ полученных результатов показывает, что теоретические кривые практически совпадают с экспериментальными для всех образцов, а данные, полученные по полевым и температурным зависимостям намагниченности, удовлетворительно согласуются друг с другом. При движении вдоль слитка концентрация ионов Fe^{3+} практически не изменяется ($N_{Fe^{3+}} \approx 0,85 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), а концентрация ионов Fe^{2+} почти монотонно увеличивается от образца 16 к образцу 4, достигая величины $N_{Fe^{2+}} \approx 0,55 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. И только в образце 2 происходит нарушение характера этой зависимости и резкое уменьшение до отрицательного значения концентрации ионов Fe^{2+} , связанные, по-видимому, с резким повышением интегральной концентрации железа и появлением областей с периодическим че-

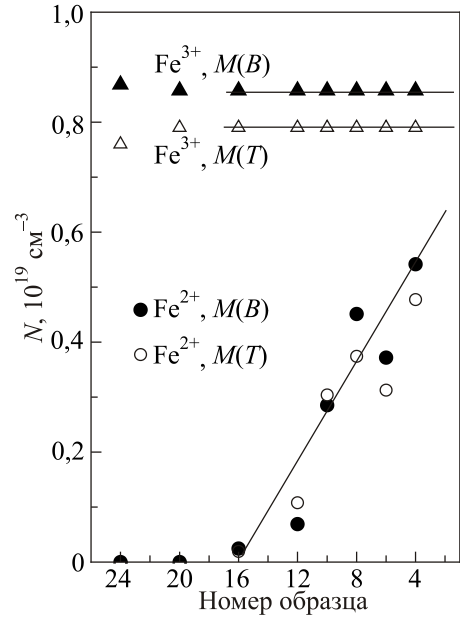


Рис. 7. Кинетика изменения концентраций ионов железа в состояниях Fe^{3+} и Fe^{2+} , определенных по полевым зависимостям намагниченности при $T = 2,0 \text{ К}$ и температурным зависимостям намагниченности, вдоль слитка $Pb_{1-y}Fe_yTe$.

редованием полос основной и дополнительной фаз в самом конце слитка [23].

Необходимо отметить, что некоторое (в пределах 20–30%) увеличение концентрации ионов примеси $N_{Fe^{2+}}$ при увеличении температуры от 2,0 до 15 К (см. табл. 1) вряд ли является реальным и, скорее всего, связано с ограниченной точностью сделанных нами предположений и самой процедуры выделения парамагнитного вклада ионов примеси железа. Опираясь на данные, полученные при $T = 2,0 \text{ К}$, можно заключить, что суммарная концентрация парамагнитных ионов железа, достигая в конце слитка величины $1,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$,

Таблица 1. Параметры образцов $Pb_{1-y}Fe_yTe$, определенные по полевым зависимостям намагниченности при $T = 2,0\text{--}15 \text{ К}$

Образец	$T, \text{ К}$	$T_0, \text{ К}$	$\chi_0, 10^{-7} \text{ эме}/(\text{Г}\cdot\text{Э})$	$N_{Fe^{3+}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$N_{Fe^{2+}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$
10	2,0	-0,15	-2,60	0,86	0,284
10	2,6	-0,16	-2,60	0,86	0,296
10	3,8	-0,21	-2,60	0,86	0,320
10	8	-0,41	-2,60	0,86	0,368
10	15	-0,03	-2,60	0,86	0,346
4	2,0	-0,19	-0,94	0,86	0,543
4	2,6	-0,18	-0,94	0,86	0,561
4	3,8	-0,20	-0,94	0,86	0,587
4	8	-0,30	-0,94	0,86	0,649
4	15	-0,32	-0,94	0,86	0,700

соответствует всего лишь 0,1 мол.% примеси железа. Эта величина по крайней мере на порядок меньше номинальной концентрации примеси в слитке и в несколько раз меньше определенной методом рентгенофлуоресцентного микроанализа, хотя и с большой ошибкой, концентрации железа в основной фазе. С другой стороны, исследование гальваномагнитных параметров этих же легированных железом сплавов показало, что изменение концентрации свободных носителей заряда вдоль слитка составляет примерно $0,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [23], т.е. совсем немного меньше концентрации электрически активных ионов Fe^{3+} и всего вдвое меньше определенной нами максимальной суммарной концентрации магнитоактивных ионов железа (см. рис. 7). Однако этого оказалось достаточно для того, чтобы экспериментально наблюдать эффект пиннинга уровня Ферми и p - n -инверсию типа проводимости при легировании в исследованном нами слитке. Вполне возможно, что причиной этого является генерация дополнительных собственных точечных дефектов донорного типа при легировании, которая рассматривалась ранее в качестве основной причины разрушения режима пиннинга уровня Ферми и p - n -инверсии при движении вдоль слитка [22,23].

Таким образом, полученные результаты указывают на низкую растворимость примеси железа в матрице PbTe и фактически подтверждают данные работы [25], согласно которым растворимость железа в PbTe не превышает 0,13 мол.%. По-видимому, большая часть введенной в кристалл примеси находится в электрически- и магнитонейтральном состоянии (оттеснена в процессе роста к началу и концу слитка, образует включения дополнительной фазы — соединений с теллуром и области с повышенным содержанием железа), а также участвует в образовании магнитных кластеров.

5. Осцилляции де Гааза–ван Альфена

В сильных магнитных полях ($B > 1$ Тл) на полевых зависимостях намагниченности практически для всех исследованных образцов на фоне быстро меняющегося с ростом магнитного поля бриллюэновского вклада при низких температурах обнаружены квантовые осцилляции магнитной восприимчивости (эффект де Гааза–ван Альфена) (см. рис. 2, 4). Для компенсации сильного монотонного хода и выделения осцилляционного вклада в намагниченность проведено вычитание теоретических зависимостей бриллюэновского парамагнитного вклада $M_{\text{Br}}(B)$, рассчитанных с определенными выше параметрами (см. табл. 1) по формуле (2), из зависимостей $(M - M_c - M_0)(B)$ (см. рис. 4). Результаты этой процедуры, проведенной для каждого из исследованных образцов, для ряда образцов представлены на рис. 8, 9 (осцилляционные кривые последовательно сдвинуты вверх относительно кривых для образца 24 и для температуры $T = 2$ К соответственно).

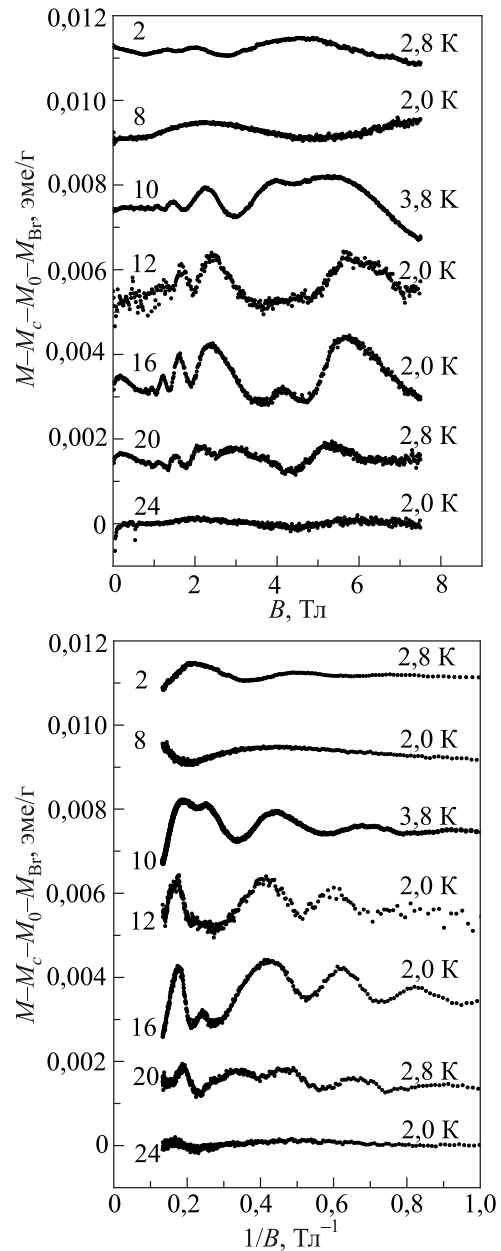


Рис. 8. Осцилляции де Гааза–ван Альфена в прямом и обратном магнитном поле при гелиевых температурах для ряда образцов $\text{Pb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Te}$.

На выделенных таким образом осцилляциях де Гааза–ван Альфена практически отсутствует монотонный ход. Они наблюдаются в широком диапазоне температур, и даже при $T = 15$ К в сильных магнитных полях их амплитуда падает незначительно, существенно превышая фоновый экспериментальный шум. При этом максимальная амплитуда осцилляций характерна для образцов p -типа проводимости со стабилизированным уровнем Ферми (образцы 16–10). В недолегированном образце 24 и после разрушения режима пиннинга уровня Ферми (в образцах n -типа 8–2) амплитуда осцилляций в несколько раз меньше. Это обстоятельство может считаться еще одним качественным признаком

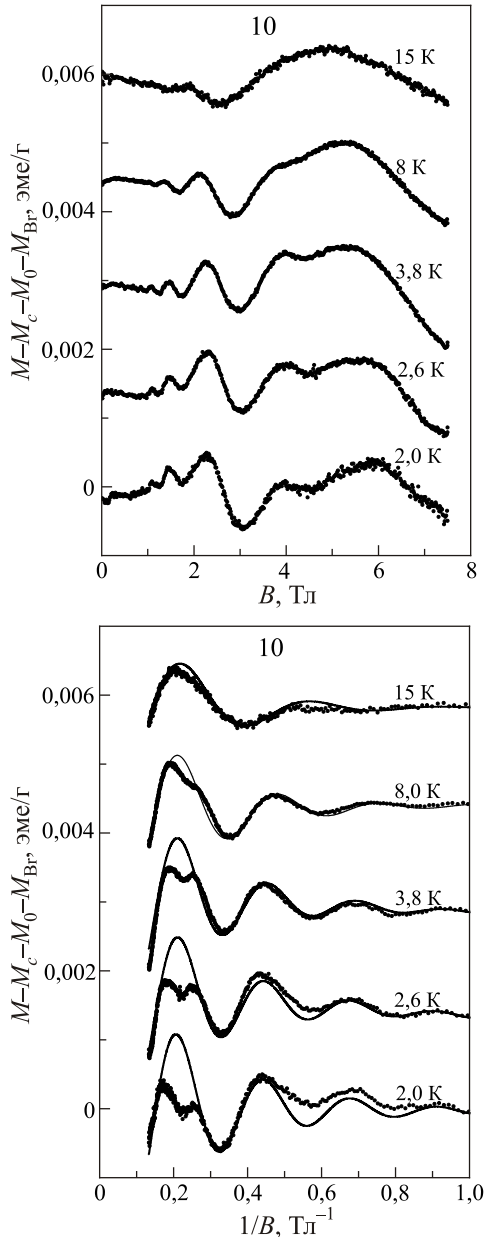


Рис. 9. Осцилляции де Гааза–ван Альфена в прямом и обратном магнитном поле при вариации температуры (экспериментальные точки) и результаты моделирования осцилляций функцией (3) (линии) для одного из образцов $Pb_{1-x}Fe_xTe$.

существования пиннинга уровня Ферми в образцах и связано, очевидно, с тем, что в отсутствие пиннинга квантовые осцилляции обусловлены осцилляциями уровня Ферми в условиях постоянства концентрации носителей заряда, а в условиях пиннинга уровня Ферми — осцилляциями концентрации свободных носителей заряда. С этой точки зрения, образец 20 с промежуточной амплитудой осцилляций находится, по-видимому, на самой границе области пиннинга уровня Ферми.

Поскольку намагниченность измерялась на неориентированных образцах, осцилляции в целом не монохроматичны и в ряде образцов представляют собой

суперпозицию по крайней мере двух близких осцилляционных частот, связанных с наличием четырех близких к эллипсоидам вращения долин поверхности Ферми теллурида свинца с центрами в точках L зоны Бриллюэна [32]. Для определения периода осцилляций в обратном магнитном поле и оценки концентрации свободных носителей заряда по периоду осцилляций для каждого образца проведено моделирование осцилляционных кривых, перестроенных в масштабе $M(1/B)$, синусоидой с экспоненциально затухающей амплитудой:

$$M(x) = M_0 + Ax + C \exp(Dx) \sin\left(\frac{2\pi}{\Delta}x + f\right), \quad (3)$$

где $x = 1/B$, Δ — период осцилляций в обратном магнитном поле, M_0 , A , C , D и f — подгоночные параметры.

Полученные таким образом аппроксимации осцилляционных кривых, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными, представлены сплошными линиями на рис. 9, а периоды осцилляций в обратном магнитном поле $\Delta(1/B)$, соответствующие этим аппроксимациям, для ряда исследованных образцов приведены в табл. 2. К сожалению, неопределенность в ориентации образцов относительно вектора магнитной индукции при измерении полевых зависимостей намагниченности позволяет оценить лишь диапазоны возможных концентраций носителей заряда, соответствующих определенным нами периодам осцилляций. Поэтому в табл. 2, кроме периодов осцилляций, приведены значения концентраций электронов или дырок в предположении ориентации магнитной индукции вдоль некоторых рациональных кристаллографических осей, а также величины концентраций носителей заряда, определенные по результатам холловских измерений.

Хорошо видно, что для образцов из области пиннинга уровня Ферми уровнем железа (для образцов 20–10), в которых амплитуда осцилляций была максимальной, периоды осцилляций примерно одинаковые, а значения концентраций дырок, определенные по данным холловских измерений, находятся внутри диапазона возможных концентраций, определенных по периоду осцилляций. После инверсии типа проводимости (в образцах 8–4) согласие намного хуже, поскольку амплитуда осцилляций уменьшается в несколько раз и надежное определение периода осцилляций по одному-двум осцилляционным экстремумам становится невозможным. И наконец, для образца 24 p -типа из начала слитка не хватает экспериментальных данных для сравнения, а образец 2, как отмечалось выше, оказался двухфазным.

В целом сопоставление этих данных позволяет заключить, что концентрации носителей заряда, определенные по периоду осцилляций, находятся в удовлетворительном согласии с данными холловских измерений. Это обстоятельство вместе с самим фактом экспериментального наблюдения квантовых осцилляций намагниченности

Таблица 2. Периоды осцилляций де Гааза–ван Альфена и концентрации носителей заряда, определенные по периоду осцилляций в обратном магнитном поле и по коэффициенту Холла при $T = 4,2$ К

Образец	$\Delta(1/B)$, Тл ⁻¹	$p, n, 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($\mathbf{B} \parallel \langle 111 \rangle$)	$p, n, 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$)	$p, n, 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($\mathbf{B} \parallel \langle 110 \rangle$)	$p, n, 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (R_H)
24	–	–	–	–	64,8
20	0,203	8,03	4,01	6,13	–
16	0,213	7,47	3,73	5,70	4,74
14	–	–	–	–	6,48
12	0,209	7,69	3,84	5,87	6,53
10	0,242	6,17	3,08	4,71	6,08
8	0,503	2,06	1,03	1,57	0,18
6	0,405	2,85	1,42	2,18	4,20
4	0,483	2,19	1,09	1,67	5,81
2	0,282	4,90	2,45	3,74	0,74

указывает на слабое влияние микроскопических включений второй фазы и кластеров ионов примеси на свойства основной фазы, ее высокое структурное совершенство и пространственную однородность в сильно легированных сплавах Pb_{1-y}Fe_yTe.

6. Заключение

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа определены фазовый и элементный составы образцов из слитка Pb_{1-y}Fe_yTe, синтезированного методом Бриджмена. Показано, что монокристаллы обладают высокой однородностью основной фазы, но превышение предела растворимости примеси в слитке приводит к появлению микроскопических включений с повышенным содержанием примеси и областей, близких по составу к FeTe, в особенности в начале и в конце слитка.

Установлено, что намагниченность M исследованных образцов Pb_{1-y}Fe_yTe содержит несколько вкладов: бриллюэновский парамагнетизм ионов примеси M_B , линейный по магнитному полю вклад M_0 , включающий в себя решеточный диамагнетизм матрицы, парамагнетизм и диамагнетизм свободных носителей заряда и парамагнетизм носителей заряда в примесной полосе, быстро насыщающийся с ростом магнитного поля и, по видимому, не зависящий от температуры вклад кластеров ионов железа M_C и осциллирующий вклад эффекта де Гааза–Ван Альфена в магнитном поле.

При анализе полученных результатов в рамках модели перестройки электронной структуры сплава Pb_{1-y}Fe_yTe при легировании железом предполагалось, что вдоль исследованного слитка концентрация ионов Fe³⁺ в основной фазе увеличивается только до стабилизации уровня Ферми уровнем железа, затем она выходит на насыщение и начинается рост концентрации ионов Fe²⁺. Проведены последовательное выделение указанных выше вкладов и аппроксимация зависимо-

стей $(M - M_C - M_0)(B)$ и $(M - M_0)(T)$ суммой двух слагаемых на основе модифицированных функций Бриллюэна. Определены концентрации магнитных ионов железа в двух зарядовых состояниях ($N_{\text{Fe}^{3+}}$ и $N_{\text{Fe}^{2+}}$) в исследованных образцах и показано, что при существенном превышении предела растворимости примеси в слитке растворимость примеси железа в основной фазе достигает лишь 0,1 мол. %.

Показано, что практически во всех образцах наблюдаются осцилляции де Гааза–ван Альфена, а максимальная амплитуда осцилляций характерна для образцов p -типа со стабилизированным уровнем Ферми. Концентрации носителей заряда, определенные по периоду осцилляций де Гааза–ван Альфена, находятся в удовлетворительном согласии с данными холловских измерений. Это обстоятельство, а также сам факт экспериментального наблюдения квантовых осцилляций намагниченности указывают на слабое влияние включений второй фазы и магнитных кластеров на однородность и физические свойства основной фазы в сплавах Pb_{1-y}Fe_yTe.

Авторы благодарны М.М. Маркиной и К.В. Захарову (физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова) за помощь в проведении измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-02-00865).

1. T. Hamasaki, *Solid State Commun.* **32**, 1069 (1979).
2. T. Story, R.R. Galazka, R.B. Frankel, and P.A. Wolff, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 777 (1986).
3. T. Story, G. Karczewski, L. Swierkowski, and R.R. Galazka, *Phys. Rev. B* **42**, 10477 (1990).
4. *Diluted Magnetic Semiconductors*, M. Jain (ed.), World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong (1991).
5. *Lead Chalcogenides: Physics and Applications*, Dmitriy Khokhlov (ed.), ser. *Optoelectronic Properties of Semiconduc-*

- tors and Superlattices, Taylor and Francis, New York, London (2003), Vol. 183.
6. T. Story, E. Grodzicka, B. Witkowska, J. Gorecka, and W. Dobrowolski, *Acta Phys. Polon. A* **82**, 879 (1992).
 7. T. Story, *Acta Phys. Polon. A* **94**, 189 (1998).
 8. T. Story, Z. Wilamowski, E. Grodzicka, W. Dobrowolski, B. Witkowska, and J. Voiron, *Acta Phys. Polon. A* **87**, 229 (1995).
 9. W. Mac, T. Story, and A. Twardowski, *Acta Phys. Polon. A* **87**, 492 (1995).
 10. E. Grodzicka, W. Dobrowolski, T. Story, Z. Wilamowski, and B. Witkowska, *Cryst. Res. Technol.* **31**, 651 (1996).
 11. E.P. Skipetrov, F.A. Pakpour, M.G. Mikheev, L.A. Skipetrova, N.A. Pichugin, E.I. Slyn'ko, and V.E. Slyn'ko, *Semiconductors* **43**, 297 (2009).
 12. E.A. Zvereva, E.P. Skipetrov, O.A. Savelieva, N.A. Pichugin, A.E. Primenko, E.I. Slyn'ko, and V.E. Slyn'ko, *J. Phys: Conf. Series* **200**, 062039 (2010).
 13. M.D. Nielsen, E.M. Levin, C.M. Jaworski, K. Schmidt-Rohr, and J.P. Heremans, *Phys. Rev. B* **85**, 045210 (2012).
 14. V.V. Asotskii, T.A. Kuznetsova, G.V. Lashkarev, M.V. Radchenko, O.I. Tananaeva, and V.V. Teterkin, *Semiconductors* **30**, 88 (1996).
 15. N. Romcevic, J. Trajic, M. Romcevic, D. Stojanovic, T.A. Kuznetsova, D.R. Khokhlov, W. Dobrowolski, R. Rudolf, and I. Anzel, *Acta Phys. Polon. A* **115**, 805 (2009).
 16. E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, A.N. Golovanov, N.A. Pichugin, A.E. Primenko, O.A. Savelieva, V.P. Zlomanov, and A.A. Vinokurov, *Solid State Phenom.* **152–153**, 291 (2009).
 17. A.I. Artamkin, A.A. Dobrovolsky, A.A. Vinokurov, V.P. Zlomanov, S.Y. Gavrilkin, O.M. Ivanenko, K.V. Mitzen, L.I. Ryabova, and D.R. Khokhlov, *Semiconductors* **44**, 1543 (2010).
 18. N. Romcevic, J. Trajic, M. Romcevic, D. Stojanovic, T.A. Kuznetsova, D.R. Khokhlov, W.D. Dobrowolski, *Optoelectronics Adv. Mater.-Rapid Commun.* **4**, 470 (2010).
 19. E.P. Skipetrov, M.M. Markina, K.V. Zakharov, L.A. Skipetrova, A.A. Solovev, A.V. Knotko, E.I. Slynko, and V.E. Slynko, *Solid State Phenom.* **233–234**, 97 (2015).
 20. C. Gayner and K.K. Kar, *J. Appl. Phys.* **117**, 103906 (2015).
 21. E.P. Skipetrov, O.V. Kruleveckaya, L.A. Skipetrova, E.I. Slynko, and V.E. Slynko, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 022101 (2014).
 22. Е.П. Скипетров, А.В. Кнотко, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько, *ФНТ* **41**, 185 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 141 (2015)].
 23. E.P. Skipetrov, O.V. Kruleveckaya, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, E.I. Slynko, and V.E. Slynko, *J. Appl. Phys.* **118**, 195701 (2015).
 24. D.G. Andrianov, S.A. Belokon, V.M. Lakeenkov, O.V. Pelevin, A.S. Savelev, V.I. Fistul, and G.P. Tsiskarishvili, *Sov. Phys. Semicond.* **14**, 102 (1980).
 25. D.T. Morelli, J.P. Heremans, and C.M. Thrush, *Phys. Rev. B* **67**, 035206 (2003).
 26. С.В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971) [S.V. Vonsovskii, *Magnetism*, Wiley & Sons, New York (1974)].
 27. G.A. Brain and J.F. Berry, *J. Chem. Educ.* **85**, 532 (2008).
 28. M. Gorska and J.R. Anderson, *Phys. Rev. B* **38**, 9120 (1988).
 29. E.P. Skipetrov, N.A. Chernova, and E.I. Slyn'ko, *Phys. Rev. B* **66**, 085204 (2002).
 30. M. Gorska, J.R. Anderson, G. Kido, S.M. Green, and Z. Golacki, *Phys. Rev. B* **45**, 11702 (1992).
 31. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, Мир, Москва (1979) [N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt College Publishing, Philadelphia (1976)].
 32. G. Nimtz and B. Schlicht, in: *Narrow-Gap Semiconductors, Springer Tracts in Modern Physics*, Springer-Verlag, Berlin (1983), Vol. 98.

Magnetic properties of diluted magnetic semiconductors $\text{Pb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Te}$

E.P. Skipetrov, A.A. Solovev, A.V. Knotko, and V.E. Slynko

The phase and elemental composition and magnetic properties ($B \leq 7.5$ T, 2.0 K $\leq T \leq 70$ K) of $\text{Pb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Te}$ alloys are studied at a variation of the impurity concentration along the single-crystal ingot synthesized by the Bridgman technique. The distribution of iron impurity along the length of the ingot in the main phase and the composition of microscopic inclusions of a second phase are determined. It is established that the magnetization of the samples contains several contributions: the paramagnetic one of the impurity ions, crystal lattice diamagnetism, contributions of free charge carriers, charge carriers in the impurity band, clusters of iron ions and an oscillating contribution of the de Haas–van Alphen effect. Consistent selection of these contributions is made. By approximation of magnetic field and temperature dependences of the contribution of the impurity ions by a sum of two terms based on the modified Brillouin functions, the nature of changes of the concentrations of iron ions in two different charge states along the ingot are determined. It is shown that the charge carrier concentration, defined by the de Haas–van Alphen oscillations, are in satisfactory agreement with the Hall concentration, indicating a weak influence of inclusions of a second phase and magnetic clusters on homogeneity and physical properties of the main phase in $\text{Pb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Te}$ alloys.

PACS: 71.20.Nr Semiconductor compounds;
71.55.-i Impurity and defect levels;
 75.50.Pp Magnetic semiconductors.

Keywords: PbTe-based alloys, 3d-transition metal impurities, electronic structure, magnetic impurity ions, magnetic field and temperature dependences of magnetization, modified Brillouin function.