

Магнитные свойства сплавов $Pb_{1-x}Ge_xTe$, легированных иттербием

© Е.П. Скипетров[¶], Н.А. Чернова, Л.А. Скипетрова, А.В. Голубев, Е.И. Слынько*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,
119899 Москва, Россия

* Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,
274001 Черновцы, Украина

(Получена 14 февраля 2001 г. Принята к печати 2 апреля 2001 г.)

Исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости и полевые зависимости намагниченности сплавов $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe$ ($0 \leq x \leq 0.02$, $y \leq 0.065$). Обнаружено, что при понижении температуры диамагнитный отклик сменяется кюри-вейссовским парамагнитным, указывающим на присутствие в сплавах магнитных ионов $Yb^{3+}(4f^{13})$. Полученные результаты использованы для определения концентрации магнитных ионов и степени заполнения примесной зоны иттербия в исследованных сплавах.

Легирование соединений $A^{IV}B^{VI}$ и сплавов на их основе примесями с переменной валентностью кардинально изменяет энергетический спектр носителей заряда, приводя к появлению глубоких примесных уровней (примесных зон), положение которых зависит от сорта примеси, состава сплава, температуры, давления и магнитного поля [1,2]. Поэтому в легированных полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ наблюдается целый набор новых физических эффектов (стабилизация уровня Ферми уровнем примеси, долговременные процессы релаксации неравновесных носителей заряда, переходы типа металл–диэлектрик в квантующем магнитном поле и под давлением и т.д.), позволяющий выделить их в отдельный класс легированных полупроводниковых материалов. Первоначально группу примесей с переменной валентностью составляли лишь элементы III группы (Al, Ga, In, Tl). Однако в последние годы она была существенно расширена за счет включения в нее переходных элементов Cr, Yb, Eu, Gd, Ce, легирование которыми превращает полупроводники $A^{IV}B^{VI}$ в полумагнитные полупроводники [3–7].

Среди всех перечисленных примесей иттербий занимает особое место. Дело в том, что атомы иттербия имеют целиком заполненную электронами f -оболочку. Ионы иттербия, замещая в кристаллической решетке атомы металла, могут находиться как в магнитном, так и в немагнитном состояниях, а их магнитная активность оказывается непосредственно связанной с их зарядовым состоянием и, подобно последнему, должна определяться положением глубокого примесного уровня относительно краев разрешенных зон в энергетическом спектре носителей заряда. Так ионы иттербия в состоянии $Yb^{2+}(4f^{14}5s^25p^6)$, соответствующем заполненным электронами примесным уровням, являются электрически нейтральными относительно подрешетки металла и немагнитными. В то же время ионы иттербия в состоянии $Yb^{3+}(4f^{13}5s^25p^6)$, соответствующем незаполненным электронами примесным уровням, электрически активны и обладают локализованным магнитным моментом. С другой стороны, степень заполнения примесных

состояний электронами может изменяться в результате перераспределения электронов между уровнем и зоной при изменении состава сплава и под действием внешних воздействий [8]. Поэтому основной целью настоящей работы являлось определение концентрации магнитных ионов и степени заполнения примесной зоны в сплавах $Pb_{1-x}Ge_xTe(Yb)$ с различным содержанием иттербия и германия. Предполагалось, что вариация концентрации германия позволит изменять положение примесной зоны относительно потолка валентной зоны, а вариация содержания иттербия — положение и полную емкость примесной зоны.

Монокристаллические слитки $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe$ ($0 \leq x \leq 0.02$, $y \leq 0.065$) были синтезированы методом Бриджмена. Содержание германия и иттербия контролировалось методом рентгено-флуоресцентного анализа. Образцы в виде толстых шайб весом 0.7–0.8 г исследовались с помощью вибрационного магнитометра EG&G PARC M155 (США). Для каждого образца измерялись температурные зависимости магнитной восприимчивости χ и полевые зависимости намагниченности M при температурах $5 \leq T \leq 300$ К, в магнитных полях до 0.5 Тл.

Типичные температурные зависимости магнитной восприимчивости сплавов с различным содержанием иттербия представлены на рис. 1. Магнитная восприимчивость сплавов складывается из двух частей: диамагнитной χ_0 , которая, по-видимому, не зависит от температуры (кривая 1) и парамагнитной, быстро возрастающей при понижении температуры. Величина диамагнитного вклада, который обычно связывается с восприимчивостью кристаллической решетки, хорошо согласуется с известными экспериментальными данными для нелегированных PbTe и $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [9,10] и монотонно уменьшается с ростом содержания иттербия. Такое уменьшение диамагнитного вклада с ростом концентрации примеси может быть связано с увеличением плотности электронных состояний в примесной полосе, стабилизирующей уровень Ферми в исследованных сплавах. При этом дополнительный парамагнитный вклад в магнитную восприимчивость электронов примесной полосы должен определяться плот-

[¶] E-mail: skip@mig.phys.msu.ru
Fax: (095) 9328876

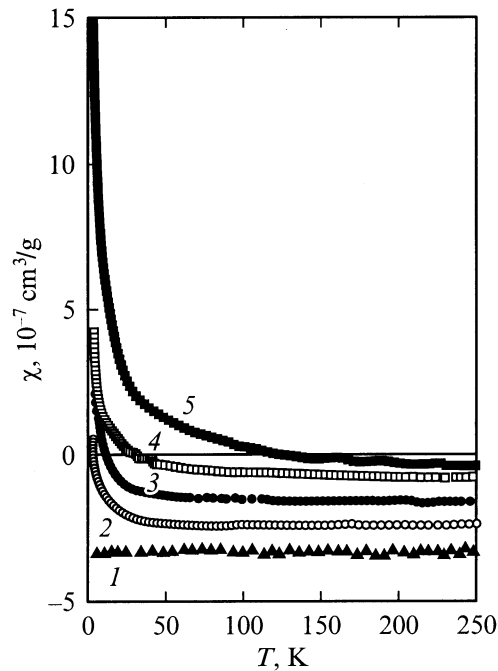


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $Pb_{1-y}Yb_yTe$ с различным содержанием иттербия y : 1 — 0.0003, 2 — 0.005, 3 — 0.008, 4 — 0.015, 5 — 0.065.

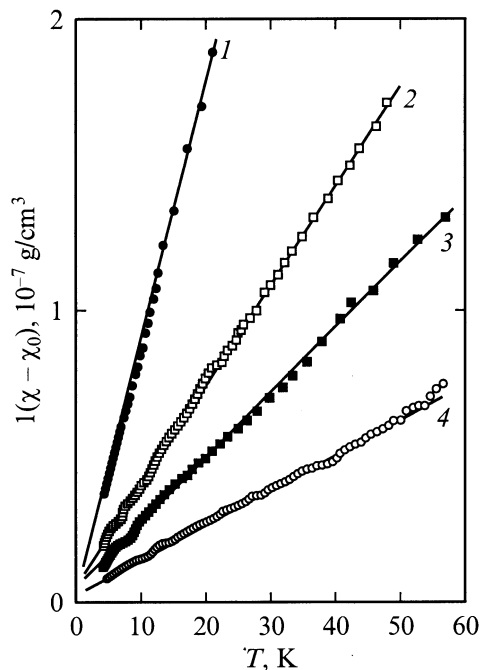


Рис. 2. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe$ ($x = 0.02$) с различным содержанием иттербия y : 1 — 0.007, 2 — 0.01, 3 — 0.014, 4 — 0.019.

ностью состояний на уровне Ферми, расположенном внутри примесной зоны [11]. Ранее подобное уменьшение диамагнитного отклика наблюдалось, например, при перемещении уровня Ферми в примесную полосу таллия

по мере увеличения концентрации дырок в теллуриде свинца, легированном таллием [9].

В области низких температур наблюдается типичный для парамагнетиков линейный рост намагниченности в слабых магнитных полях, а температурные зависимости магнитной восприимчивости подчиняются закону Кюри–Вейсса (рис. 2):

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta), \quad (1)$$

где C — постоянная Кюри, Θ — температура Кюри. Приведенные на рис. 2 экспериментальные данные хорошо укладываются на прямые, пересекающие ось абсцисс при небольшой по абсолютной величине отрицательной температуре ($\Theta \approx -2$ K), что свидетельствует о наличии слабого антиферромагнитного взаимодействия между магнитными центрами. Значения постоянной Кюри, рассчитанные по наклону этих прямых, были использованы для оценки концентрации магнитных центров. При этом мы предполагали, что магнитными центрами в исследуемых сплавах являются одиночные ионы Yb^{3+} , для которых основным электронным состоянием в кубическом кристаллическом поле является дублет Γ_6 . По данным электронного парамагнитного резонанса это состояние описывается g -фактором $g = 2.52$ и эффективным спином $S = 1/2$ [12]. В этом случае концентрация магнитных ионов $N_{Yb^{3+}}$ может быть рассчитана по экспериментально определенной постоянной Кюри C :

$$N_{Yb^{3+}} = 3k_B C / (g^2 \mu_B^2 S(S+1)), \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, μ_B — магнетон Бора.

Полученные таким образом концентрации $N_{Yb^{3+}}$ приведены в таблице, где для сравнения также представлены полные концентрации атомов иттербия N_{Yb} в сплавах, рассчитанные по данным рентгено-флуоресцентного анализа. Сопоставление этих данных показывает, что в $Pb_{1-y}Yb_yTe$ доля магнитных ионов $N_{Yb^{3+}}/N_{Yb}$ составляет лишь 10–15% от общего содержания иттербия и почти не зависит от состава сплава. В сплавах, содержащих германий, доля магнитных ионов несколько выше, чем в $Pb_{1-y}Yb_yTe$, и возрастает с увеличением концентрации иттербия. В то же время концентрация

Параметры образцов $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe$

Образец	x	y	$N_{Yb^{3+}}, 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$N_{Yb}, 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$N_{Yb^{3+}}/N_{Yb}$
1	0	0.0003		0.044	—
2	0	0.005	1.1	0.80	0.14
3	0	0.008	1.7	1.2	0.13
4	0	0.015	2.4	2.2	0.11
5	0	0.030	6.6	4.6	0.14
6	0	0.065	8.4	9.6	0.09
7	0.02	0.007	0.97	1.0	0.09
8	0.02	0.010	2.4	1.5	0.16
9	0.02	0.014	3.7	2.1	0.18
10	0.02	0.019	7.6	2.8	0.27

магнитных центров монотонно возрастает при увеличении концентрации иттербия в сплавах.

С точки зрения зонной диаграммы легированных иттербием сплавов $Pb_{1-x}Ge_xTe$ концентрация магнитно-активных ионов Yb^{3+} соответствует концентрации незаполненных электронами состояний в примесной полосе иттербия. В кристаллах $Pb_{1-y}Yb_yTe$ с относительно низкими концентрациями иттербия ($y \lesssim 0.03$) примесная зона находится в валентной зоне и при низких температурах стабилизирует уровень Ферми вблизи ее края [8]. По мере увеличения концентрации иттербия она, по видимому, приближается к краю валентной зоны, пересекает его и выходит в запрещенную зону. Аналогичная перестройка энергетического спектра происходит и при увеличении концентрации германия в $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe$ так, что при любых концентрациях иттербия в сплавах с $x = 0.02$ примесная полоса находится в запрещенной зоне. В этих условиях появление пустых состояний в примесной полосе связано, очевидно, с переходами электронов из нее на незаполненные состояния валентной зоны, концентрация которых определяется в целом акцепторным действием собственных структурных дефектов, связанных с отклонением от стехиометрии.

В рамках такой модели увеличение доли незаполненных электронами состояний в примесной зоне при увеличении концентрации германия вполне понятно, поскольку в валентной зоне $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe$ ($x = 0.02$) электроны из примесной полосы заполняют все пустые состояния, а в $Pb_{1-y}Yb_yTe$ — лишь состояния, находящиеся ниже уровня Ферми, расположенного в валентной зоне. Монотонное увеличение концентрации магнитно-активных ионов иттербия (концентрация пустых состояний в примесной зоне) указывает на увеличение степени отклонения от стехиометрического состава по мере увеличения концентрации примеси. Поэтому можно заключить, что при легировании иттербием так же, как и в других легированных полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ [13], имеет место эффект самокомпенсации — частичная компенсация донорного действия примеси собственными структурными дефектами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 00-15-96784).

Список литературы

- [1] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **45**, 51 (1985).
- [2] В.А. Akimov, A.V. Dmitriev, D.R. Khokhlov, L.I. Ryabova. Phys. St. Sol. (a), **137**, 9 (1993).
- [3] T. Story, Z. Wilamowski, E. Grodzicka, B. Witkowska, W. Dobrowolski. Acta Phys. Polon. A, **84**, 773 (1993).
- [4] E. Grodzicka, W. Dobrowolski, T. Story, E.I. Slyn'ko, Yu.K. Vygranenko, M.M.H. Willekens, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge. Acta Phys. Polon. A, **90**, 801 (1996).
- [5] R. Denecke, L. Ley, G. Springholz, G. Bauer. Phys. Rev. B, **53**, 4534 (1996).

- [6] T. Story, M. Gorska, A. Lusakowski, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, E. Grodzicka, Z. Golacj, R.R. Galazka. Phys. Rev. Lett., **77**, 3447 (1996).
- [7] X. Gratens, S. Charar, M. Averous, S. Isber, J. Deportes, Z. Golacki. Phys. Rev. B, **56**, 8199 (1997).
- [8] E.P. Skipetrov, N.A. Chernova, E.I. Slyn'ko, Yu.K. Vygranenko. Phys. Rev. B, **59**, 12928 (1999).
- [9] К.И. Андроник, М.П. Бойко, А.В. Лужковский. ФТП, **22**, 1878 (1988).
- [10] Л.А. Фальковский, А.В. Бродовой, Г.В. Лашкарев. ЖЭТФ, **80**, 334 (1981).
- [11] С.В. Вонсовский. *Магнетизм* (М., Наука, 1971) гл. 12, с. 243.
- [12] S. Isber, S. Charar, X. Gratens, C. Fau, M. Averous, S.K. Misra, Z. Golacki. Phys. Rev. B, **54**, 7634 (1996).
- [13] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **28**, 369 (1994).

Редактор Т.А. Полянская

Magnetic properties of $Pb_{1-x}Ge_xTe$ alloys doped with ytterbium

E.P. Skipetrov, N.A. Chernova, L.A. Skipetrova, A.V. Golubev, E.I. Slyn'ko*

M.V. Lomonosov Moscow State University,
Physics Department,
119899 Moscow, Russia
* Institute of Material Science Problems,
274001 Chernovtsy, Ukraine

Abstract We study temperature and magnetic field dependences of both the magnetic susceptibility and the magnetization of $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe$ alloys ($0 \leq x \leq 0.02$, $y \leq 0.065$). We have found that at room temperature all the alloys are diamagnetic. As the temperature decreases the diamagnetic response is changed by the Curie-Weiss paramagnetic one thus indicating the presence of $Yb^{3+}(4f^{13})$ magnetic ions in the alloys. The results obtained made it possible to find the concentration of magnetic ions and the electron population of an Yb-induced impurity band.