

Глубокий уровень ванадия в разбавленных магнитных полупроводниках $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$

© Е.П. Скипетров[¶], А.Н. Голованов, А.В. Кнотько*, Е.И. Слынько⁺, В.Е. Слынько⁺

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119991 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет),
119991 Москва, Россия

⁺ Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,
58001 Черновцы, Украина

(Получена 8 декабря 2011 г. Принята к печати 19 декабря 2011 г.)

Исследованы кристаллическая структура, распределение олова и ванадия по длине монокристаллических слитков и гальваномагнитные эффекты в слабых магнитных полях ($4.2 \leq T \leq 300$ К, $B \leq 0.07$ Тл) в твердых растворах $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ ($x = 0.05-0.21$, $y \leq 0.015$). Показано, что все образцы однофазны, а концентрации олова и ванадия экспоненциально увеличиваются от начала к концу слитков. При легировании ванадием обнаружены уменьшение концентрации свободных дырок и переход металл-диэлектрик, связанные с возникновением глубокого примесного уровня ванадия в запрещенной зоне, перераспределением электронов между уровнем и валентной зоной и стабилизацией уровня Ферми примесным уровнем. Определена скорость движения уровня ванадия относительно дна зоны проводимости и предложена диаграмма перестройки электронной структуры $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ при изменении состава матрицы.

1. Введение

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ активно исследуются с середины 80-х годов [1–4]. Сейчас эта группа РМП довольно многочисленна и кроме хорошо изученных традиционных полупроводников с марганцем в нее входят новые представители этого класса — твердые растворы, легированные примесями с переменной валентностью (переходными и редкоземельными элементами) [5–13]. В отличие от марганца эти примеси электрически активны и, располагаясь в узлах подрешетки металла, могут находиться в двух разных зарядовых состояниях (2+ или 3+). Легирование ими приводит к появлению в электронном спектре глубоких уровней (примесных зон), расположенных в запрещенной зоне и стабилизирующих уровень Ферми при достаточно высоких концентрациях примеси, а концентрации заполненных и не заполненных электронами состояний в примесной полосе соответствуют концентрациям ионов примеси в разных зарядовых и магнитных состояниях. В конечном счете электрофизические и магнитные свойства таких сильно легированных РМП определяются не только содержанием магнитной примеси, но и параметрами зонной структуры (взаимным расположением краев зон, уровня Ферми и примесного уровня, степенью заполнения примесной зоны электронами) [5,6,9–12].

В настоящее время из всех РМП этой группы с примесями переходных элементов достаточно хорошо исследованными можно считать лишь материалы, легированные хромом [5,8,11,13–17]. Экспериментальные данные об электронной структуре, электрофизических и магнитных свойствах полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ с други-

ми примесями переходных элементов долгое время либо вообще отсутствовали, либо были крайне немногочисленными.

Недавно установлено, что в $PbTe$ примесь ванадия, подобно примеси хрома, обладает донорным действием и приводит к появлению глубокого уровня, расположенного под дном зоны проводимости ($\Delta E_V = E_c - E_V = 15-20$ мэВ) [18–21]. При содержании ванадия $y \leq 0.007$ сплавы $Pb_{1-y}V_yTe$ являются парамагнетиками [21,22]. Твердые растворы $n-Pb_{1-x-y}Mn_xV_yTe$ ($x = 0.04-0.09$) с примерно таким же содержанием ванадия остаются в парамагнитной фазе, а уровень ванадия в них также находится в запрещенной зоне [23]. С ростом концентрации марганца происходит увеличение ширины запрещенной зоны и, по-видимому, увеличение энергии активации уровня ванадия ($\Delta E_V \approx 100$ мэВ). Однако, какой-то определенной зависимости энергии активации уровня от состава матрицы установить не удалось. С другой стороны, в сплавах $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ ($x = 0.06-0.26$), в которых величина щели уменьшается с ростом концентрации олова, обнаружено монотонное увеличение энергии активации уровня ванадия ΔE_V и переход уровня ванадия из запрещенной зоны в валентную зону при $x > 0.2$ [24]. На основе полученных результатов было сделано предположение о возможности существования двух различных глубоких уровней, индуцированных примесью ванадия. В $PbTe$ один из этих уровней находится под дном зоны проводимости, а другой может располагаться в зоне проводимости.

В данной работе исследованы кристаллическая структура, распределение примеси ванадия по длине монокристаллических слитков и гальваномагнитные свойства твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ при изменении концентрации олова и ванадия ($x = 0.05-0.21$, $y \leq 0.15$).

[¶] E-mail: skip@mig.phys.msu.ru

Основными целями были надежное определение фазового и элементного состава исследуемых сплавов, установление характера влияния легирования на их электрофизические свойства и уточнение диаграммы перестройки электронной структуры сплавов при изменении состава матрицы.

2. Структура и состав образцов, методика эксперимента

Монокристаллические слитки $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ с номинальным содержанием олова и ванадия $x = 0.08, 0.09, 0.13$ и $y = 0.01, 0.02$ были выращены вертикальным методом Бриджмена. Для увеличения растворимости ванадия он вводился в шихту в виде предварительно синтезированного $VTe_{1.63}$, температура плавления которого $T \approx 1100^\circ C$ гораздо ниже, чем у металлического ванадия, с соблюдением необходимых стехиометрических коэффициентов x, y в итоговом слитке. Синтез $VTe_{1.63}$ проводился в графитовых контейнерах при $T = 1250^\circ C$ в течение 72 ч. Коэффициент 1.63 был определен по фазовой диаграмме $Pb-V-Te$ [18] для однофазного твердого раствора с приемлемой температурой плавления с учетом ее дополнительного понижения при добавлении олова в итоговый твердый раствор. Последующее выращивание слитков $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ проводилось в

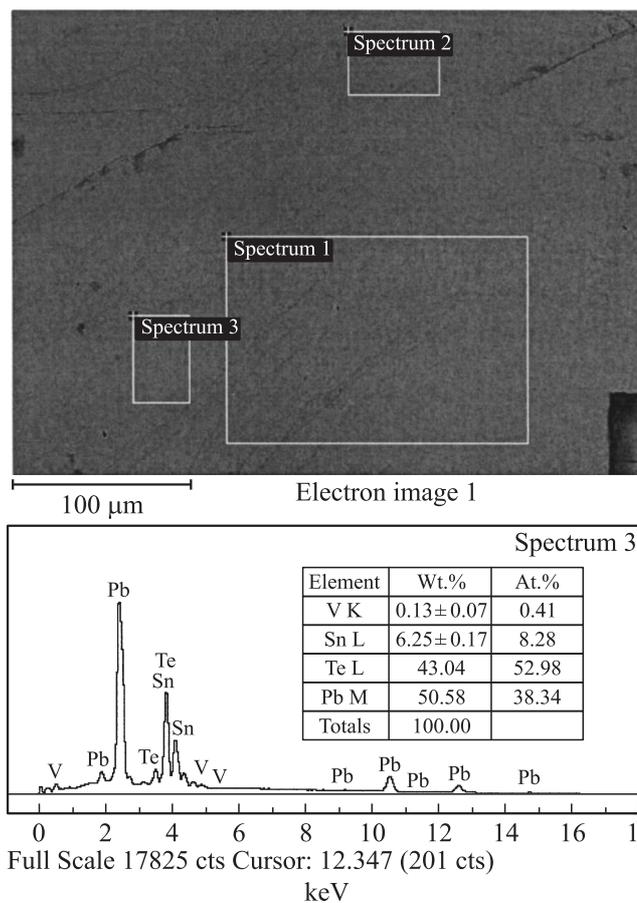


Рис. 2. Фотография поверхности скола и рентгеноэмиссионный спектр образца $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ ($x = 0.178, y \approx 0.015$), полученные с помощью РЭМ.

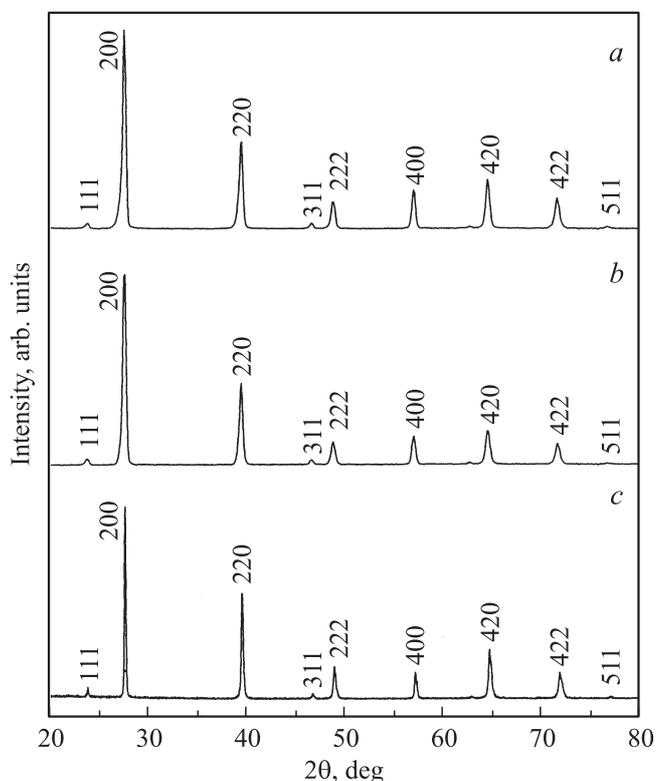


Рис. 1. Дифрактограммы порошкообразных образцов $PbTe$ (a), $Pb_{1-y}V_yTe$ ($y \approx 0.01$) (b) и $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ ($x = 0.178, y \approx 0.015$) (c).

предварительно вакуумированных до 10^{-5} Торр графитизированных кварцевых контейнерах в градиенте температур $35-40^\circ C/cm$ при скорости перемещения фронта кристаллизации около $1 mm/ч$. Готовые слитки с помощью струнной резки разрезались перпендикулярно оси роста, совпадающей с точностью до нескольких угловых градусов с кристаллографическим направлением $\langle 111 \rangle$ на 26–30 шайб толщиной около $1.5 mm$.

Кристаллическое совершенство полученных монокристаллов контролировалось при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Rigaku Smart Lab в интервале углов $2\theta = 20-80^\circ$ (рис. 1). Хорошо видно, что исследуемые образцы являются однофазными. На дифрактограммах порошкообразных образцов наблюдаются только рефлексы от характерных для ГЦК решетки типа NaCl атомных плоскостей.

Концентрации олова и ванадия в шайбах определялись методом рентгенофлуоресцентного анализа на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO Supra 50 VP с микроанализатором Oxford Instruments INCA Energy+. На рис. 2 в качестве характерного примера представлена микрофотография поверхности скола и рентгеновский спектр для одного из исследованных образцов с близ-

Параметры исследованных образцов $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ при $T = 4.2\text{ K}$

№	x	y прогноз	ρ , Ом · см	R_H , см ³ /Кл	$ \mu_H $, см ² /В · с	ΔE_V , мэВ	p , см ⁻³
1048-24	0.051	0.0025	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^1$	$9.5 \cdot 10^3$	—	$5.8 \cdot 10^{17}$
1048-20	0.055	0.0025	$8.1 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^1$	$4.4 \cdot 10^3$	—	$1.8 \cdot 10^{17}$
1048-18	0.058	0.0030	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^2$	$3.9 \cdot 10^3$	—	$5.6 \cdot 10^{16}$
1048-16	0.061	0.0035	$5.7 \cdot 10^{-1}$	$3.5 \cdot 10^2$	$6.1 \cdot 10^2$	—	$1.8 \cdot 10^{16}$
1048-14	0.066	0.0040	$2.6 \cdot 10^0$	$3.00 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^2$	—	$2.1 \cdot 10^{16}$
1048-13	0.068	0.0050	$4.8 \cdot 10^0$	$4.9 \cdot 10^2$	$1.0 \cdot 10^2$	—	$1.3 \cdot 10^{16}$
1048-12	0.071	0.0055	$1.4 \cdot 10^1$	$-6.4 \cdot 10^{4*}$	$7.8 \cdot 10^{3*}$	—	—
1048-10	0.078	0.0080	$8.8 \cdot 10^4$	$-1.7 \cdot 10^{7*}$	$1.3 \cdot 10^{4*}$	—	—
1048-8	0.088	0.0120	$1.5 \cdot 10^1$	$-2.3 \cdot 10^{4*}$	$1.8 \cdot 10^{4*}$	14	—
1048-6	0.100	~ 0.015	$3.6 \cdot 10^1$	$-4.7 \cdot 10^{4*}$	$2.0 \cdot 10^{4*}$	16	—
1048-4	0.116	~ 0.015	$1.6 \cdot 10^2$	$-5.7 \cdot 10^{4*}$	$3.2 \cdot 10^{4*}$	17	—
1048-3	0.131	~ 0.015	$3.6 \cdot 10^2$	$-5.1 \cdot 10^{4*}$	$7.3 \cdot 10^{3*}$	21	—
1048-2	0.178	~ 0.015	$1.2 \cdot 10^4$	$-8.7 \cdot 10^{5*}$	$3.5 \cdot 10^{3*}$	30	—
1048-1	0.200	~ 0.015	$5.9 \cdot 10^3$	$-3.9 \cdot 10^5*$	$1.8 \cdot 10^{3*}$	32	—
1080-4	0.130	~ 0.015	$7.9 \cdot 10^3$	$-5.3 \cdot 10^{7*}$	$2.5 \cdot 10^{4*}$	25	—
1080-2	0.210	~ 0.015	$8.2 \cdot 10^3$	$-7.7 \cdot 10^{6*}$	$1.1 \cdot 10^{4*}$	35	—
1089-12	0.116	0.0110	$2.8 \cdot 10^6$	$-4.7 \cdot 10^{8*}$	$2.2 \cdot 10^{4*}$	40	—
1089-10	0.123	~ 0.015	$4.1 \cdot 10^6$	$-4.3 \cdot 10^{8*}$	$1.1 \cdot 10^{4*}$	42	—
1089-8	0.134	~ 0.015	$1.1 \cdot 10^5$	$-3.9 \cdot 10^{8*}$	$2.5 \cdot 10^{4*}$	44	—

Примечание. * — максимальные значения коэффициента Холла и холловской подвижности при температурах $T = 20-50\text{ K}$.

кими к максимальным концентрациями олова и ванадия. Установлено, что все исследованные шайбы достаточно однородны и не содержат заметных микроскопических включений вторых фаз.

В полном соответствии с предварительными прогнозами, основанными на данных работ [25,26], концентрация олова увеличивается при движении от начала к концу слитков, перекрывая широкий диапазон изменения x от 0.05 до 0.21 (рис. 3). Концентрации олова минимальны и значительно меньше номинальных концентраций в

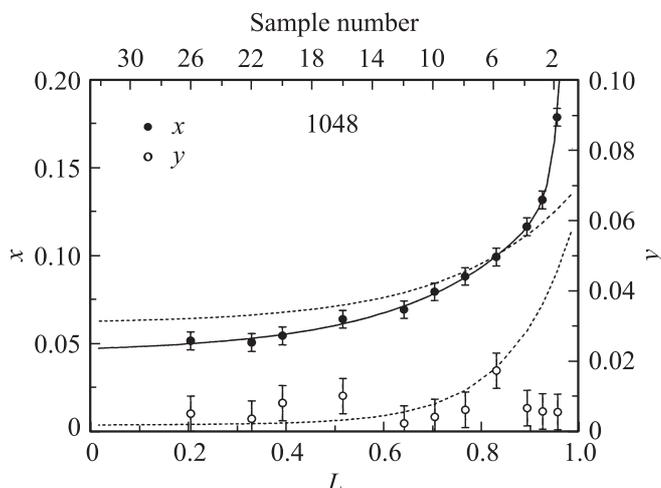


Рис. 3. Распределения олова и ванадия по длине одного из слитков $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ ($x = 0.08, y = 0.01$). Штриховые линии — предварительный прогноз, сплошная линия проведена методом наименьших квадратов по формуле (1).

исходных твердых растворах в начале слитков (шайбы 30–16) и резко, экспоненциально увеличиваются в конце слитков (шайбы 4–1). Зависимости концентрации олова x от относительной координаты шайбы $L = h/h_0$ хорошо описываются суммой двух экспонент:

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

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

Концентрация примеси ванадия также увеличивалась от начала к концу слитков. Однако ошибка в определении концентрации ванадия оказалась сопоставимой с величиной концентрации ванадия. Кроме того, в конце слитков отсутствовала область резкого роста содержания примеси и концентрация ванадия, по-видимому, выходила на насыщение на уровне $y = 0.010-0.015$. Вполне возможно, что такой характер распределения ванадия по слиткам связан с достижением предела растворимости и неоднородностью распределения примеси в конце слитков. В результате этого нам не удалось получить надежные экспериментальные кривые распределения примеси ванадия по длине исследованных слитков и сопоставить их с предварительными прогнозами. Тем не менее, учитывая монотонное, последовательное изменение электрофизических параметров исследованных образцов при движении вдоль слитков, мы предполагали, что примесь ванадия также экспоненциально распределена по слиткам и для оценки концентрации ванадия в образцах мы использовали данные предварительного прогноза, по крайней мере, вплоть до достижения

предела растворимости ванадия. Полученные таким образом концентрации олова и ванадия в исследованных образцах и их основные электрофизические параметры представлены в таблице.

Для исследования гальваномагнитных эффектов в слабых магнитных полях ($4.2 \leq T \leq 300$ К, $B \leq 0.07$ Тл) из шайб с помощью электроэрозионного станка вырезались образцы в виде прямоугольных параллелепипедов с характерными размерами $4.0 \times 0.7 \times 0.7$ мм. Перед монтажом образцы подвергались травлению в растворе брома в бромистоводородной кислоте, после чего поверхность образцов тщательно промывалась этиловым спиртом и дистиллированной водой. Токовые контакты изготавливались из луженой индием медной проволоки диаметром 0.05 мм и припаивались микропаяльником к торцам образцов сплавом $\text{In} + 4\% \text{Ag} + 1\% \text{Au}$. Потенциальные и холловские контакты изготавливались из платиновой или медной проволоки диаметром 0.03–0.05 мм и приваривались к образцам с помощью электроискровой установки. Размеры образцов и расстояния между потенциальными и холловскими контактами определялись под микроскопом.

3. Инверсия типа проводимости и переход металл–диэлектрик при легировании

Исследование гальваномагнитных эффектов в слабых магнитных полях показало, что слабо легированные образцы $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$ с низкими концентрациями олова и ванадия характеризуются дырочной проводимостью металлического типа: удельное сопротивление ρ уменьшается и выходит на насыщение при понижении температуры, а коэффициент Холла R_H при низких температурах остается постоянным в достаточно широком диапазоне температур (кривые 1,2 на рис. 4,5). Такое поведение электрофизических параметров типично для нелегированных сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ и связывается обычно с преобладающим влиянием собственных точечных дефектов акцепторного типа (вакансий в подрешетке металла), приводящим к появлению в кристаллах высоких (более 10^{18} см^{-3}) концентраций свободных дырок при низких температурах.

По мере увеличения концентрации ванадия величины удельного сопротивления и коэффициента Холла при низких температурах монотонно увеличиваются почти на 4 и почти на 2 порядка соответственно, а концентрация дырок, рассчитанная как $p = 1/eR_H$, уменьшается более чем на порядок, указывая на компенсирующее донорное действие примеси ванадия (см. таблицу и кривые 1–6 на рис. 4,5). Кроме того, при увеличении температуры происходит p – n -инверсия знака коэффициента Холла, а в области высоких температур на зависимостях $\rho(1/T)$, $R_H(1/T)$ появляется активационный участок собственной проводимости. С ростом концентрации ванадия точка инверсии знака коэффициента Холла

монотонно сдвигается в сторону низких температур и возрастает протяженность области собственной ионизации, что объясняется, очевидно, заметной разницей подвижностей электронов и дырок в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ и повышением степени компенсации образцов при легировании ванадием.

Дальнейшее увеличение концентрации примеси приводит к качественным изменениям электрофизических параметров в узком диапазоне изменения концентрации ванадия: удельное сопротивление при низких температурах резко увеличивается еще примерно на 4 порядка, коэффициент Холла резко увеличивается по абсолютной величине еще более чем на 2 порядка и остается отрицательным во всем диапазоне температур, а полезный сигнал на холловских контактах образцов при понижении температуры быстро уменьшается и пропадает при $T < 20$ К (см. таблицу и кривые 7,8 на рис. 4,5). Затем также резко низкотемпературные значения удельного сопротивления и коэффициента Холла практически возвращаются к предыдущим значениям, но на зависимостях $\rho(1/T)$, $R_H(1/T)$, кроме высокотемпературного участка собственной ионизации, появляются еще 2 протяженных активационных участка с существенно меньшими энергиями активации (см. таблицу и кривые 9 на рис. 4,5). И наконец, на последнем этапе трансформации температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента Холла наблюдаются монотонный рост удельного сопротивления при низких температурах и угла наклона второго активационного участка (кривые 9–13 на рис. 4,5).

Характер изменения температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента Холла в исследованных образцах позволяет заключить, что легирование ванадием приводит к возникновению глубокого примесного уровня донорного типа под дном зоны проводимости сплавов. По мере увеличения концентрации ванадия концентрация свободных дырок в валентной зоне стремится к нулю и происходят p – n -инверсия типа проводимости при низких температурах и переход типа металл–диэлектрик. В диэлектрической фазе ($y > 0.08$), так же как в теллуриде свинца с примесью ванадия [20], на зависимостях $\rho(1/T)$ и $R_H(1/T)$ появляется характерный активационный участок примесной ионизации. Наклон этого участка, пропорциональный энергии активации уровня ванадия $\Delta E_V = E_c - E_V$, постепенно увеличивается по мере увеличения концентраций олова и ванадия (по мере движения от начала к концу слитков). При повышении температуры ($T > 100$ К) наблюдается плавное увеличение угла наклона зависимостей $\rho(1/T)$, $R_H(1/T)$ и переход к собственной ионизации. И наконец, в области самых низких температур ($T < 20$ К) энергия активации проводимости резко уменьшается и в исследованных образцах не превышает 1 мэВ. При этом абсолютная величина коэффициента Холла проходит через максимум и становится неизмеримой, что связано, очевидно, с быстрым уменьшением подвижности носи-

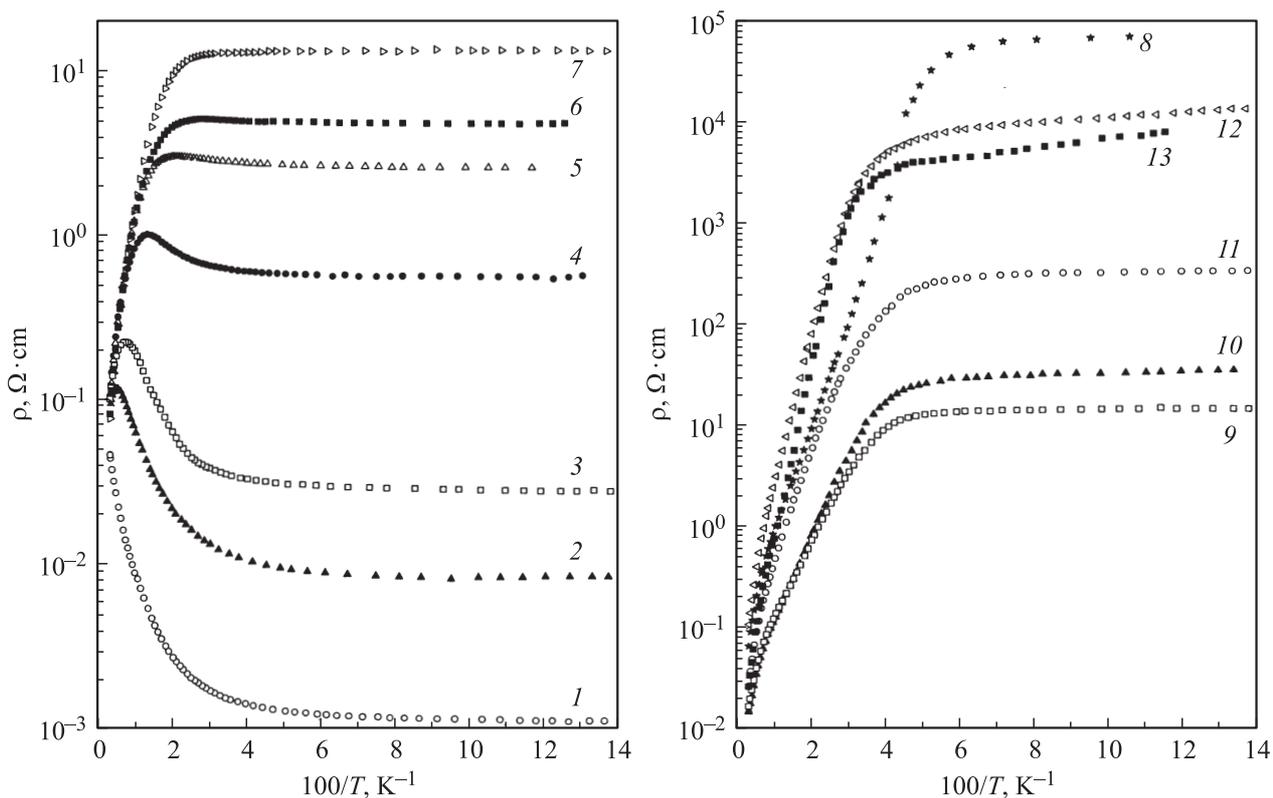


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$. x, y : 1 — 0.051, 0.0025; 2 — 0.055, 0.0025; 3 — 0.058, 0.0030; 4 — 0.061, 0.0035; 5 — 0.066, 0.0040; 6 — 0.068, 0.0050; 7 — 0.071, 0.0055; 8 — 0.078, 0.0080; 9 — 0.088, 0.0120; 10 — 0.100, ~ 0.015; 11 — 0.131, ~ 0.015, 12 — 0.178, ~ 0.015; 13 — 0.210, ~ 0.015.

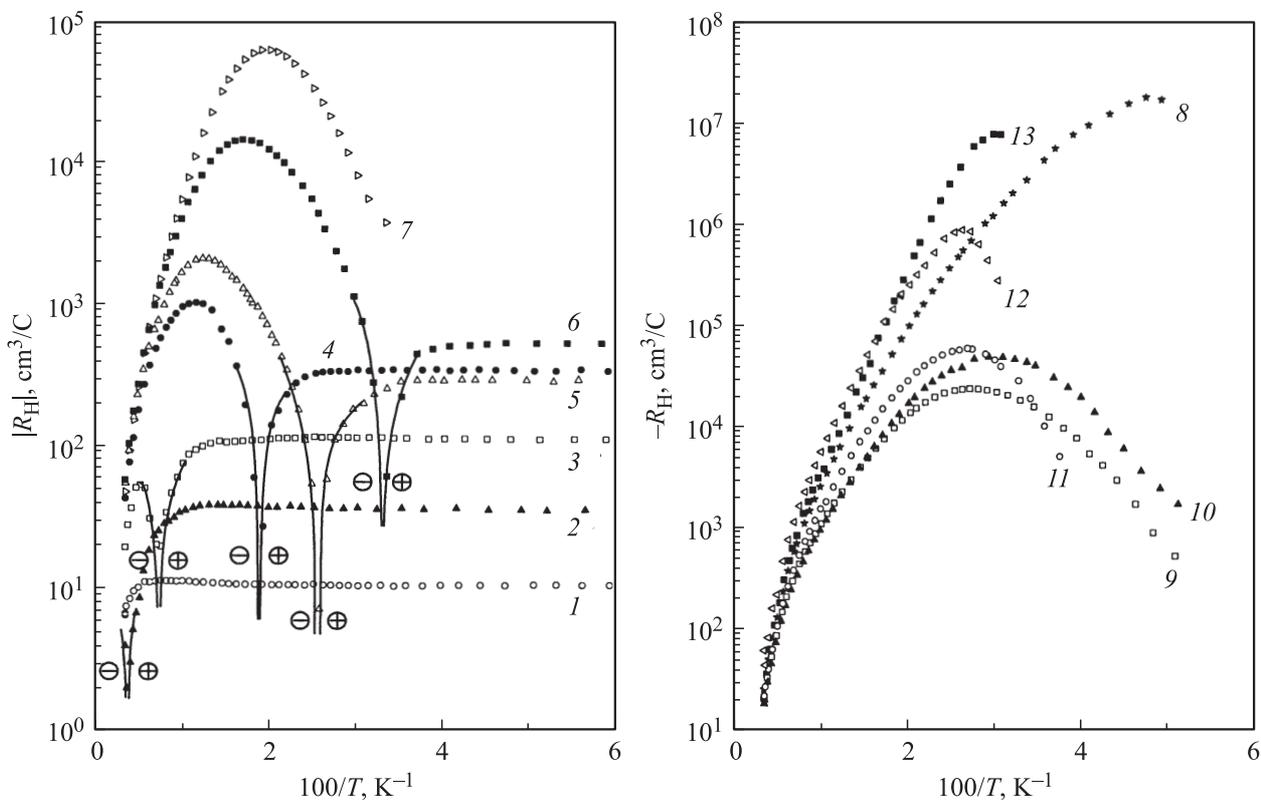


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента Холла в $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$. x, y : 1 — 0.051, 0.0025; 2 — 0.055, 0.0025; 3 — 0.058, 0.0030; 4 — 0.061, 0.0035; 5 — 0.066, 0.0040; 6 — 0.068, 0.0050; 7 — 0.071, 0.0055; 8 — 0.078, 0.0080; 9 — 0.088, 0.0120; 10 — 0.100, ~ 0.015; 11 — 0.116, ~ 0.015, 12 — 0.178, ~ 0.015; 13 — 0.210, ~ 0.015.

телей заряда и переходом к проводимости по примесной зоне при понижении температуры.

4. Электронная структура сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$

Полученные экспериментальные результаты использованы для определения энергетического положения глубокого уровня ванадия и построения диаграммы перестройки электронной структуры при изменении состава сплавов (рис. 6). При этом предполагалось, что изменение гальваномагнитных параметров образцов в металлической фазе связано в основном с увеличением концентрации легирующей примеси ванадия и уменьшением концентрации свободных дырок в результате движения уровня Ферми при низких температурах к потолку валентной зоны. Затем уровень Ферми скачкообразно перемещается на уровень примеси и происходит переход металл–диэлектрик. В диэлектрической фазе при низких температурах положение уровня Ферми оказывается стабилизированным уровнем ванадия и практически не зависит от концентрации примеси. Поэтому в дальнейшем изменение электрофизических параметров сплавов происходит в основном за счет изменения параметров электронной структуры (ширины запрещенной зоны и положения глубокого уровня ванадия относительно зоны проводимости) при изменении состава матрицы.

При построении энергетической диаграммы, представленной на рис. 6, использовалась хорошо известная зависимость ширины запрещенной зоны нелегированных сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ от концентрации олова и температуры [27]:

$$E_g(x, T) = 190 - 543x + \frac{0.45T^2}{T + 50} \text{ мЭВ.} \quad (2)$$

Для определения положения уровня ванадия относительно дна зоны проводимости исследованных сплавов в образцах со стабилизированным уровнем Ферми ($x > 0.08$) по наклону температурных зависимостей удельного сопротивления (рис. 4) в соответствии с выражением $\rho \propto \exp(\Delta E_V/kT)$ рассчитывалась энергия активации уровня ванадия $\Delta E_V = E_c - E_V$. Полученные таким образом значения энергии активации примесного уровня ванадия представлены в таблице, а соответствующие им данные по положению уровня ванадия относительно краев энергетических зон в точках L зоны Бриллюэна — на рис. 6. Кроме того, на рис. 6 приведены известные экспериментальные данные для легированных ванадием теллурида свинца [18–21] и сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x > 0.2$) [24].

К сожалению, по всем представленным на рис. 6 экспериментальным данным, даже с учетом погрешностей в определении энергии активации ΔE_V , не удастся провести единую прямую линию, соответствующую движению уровня ванадия относительно краев зон при изменении состава матрицы. Экспериментальные точки

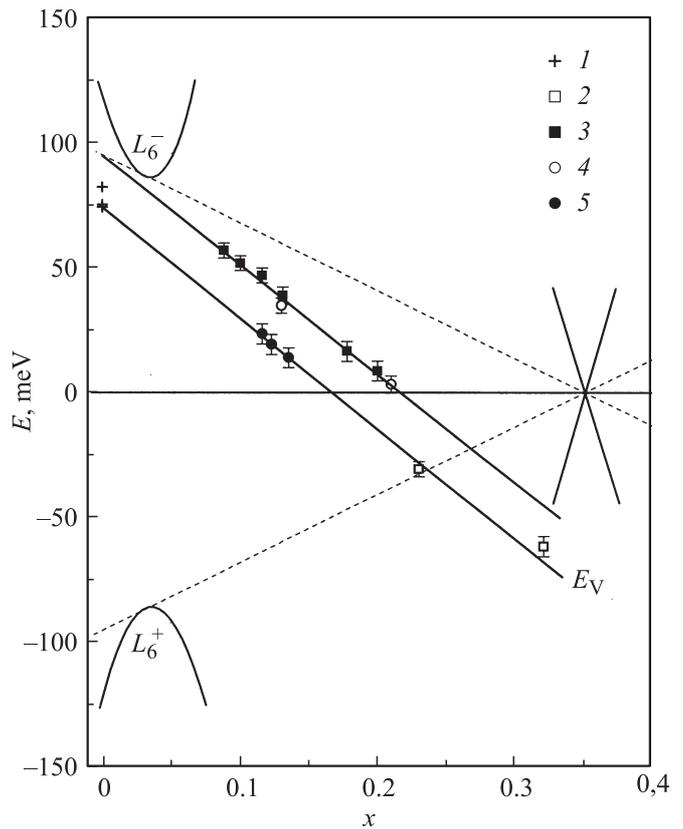


Рис. 6. Диаграмма перестройки электронной структуры сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ при изменении состава матрицы (1 — [18–21], 2 — [24], 3–5 — данные настоящей работы).

оказались расположенными внутри достаточно широкого „коридора“. Вполне возможно, что это связано с существенными различиями концентраций собственных дефектов и примеси ванадия в исследованных образцах. Так, для сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на рисунке собраны результаты исследования образцов из четырех слитков с разными исходными концентрациями олова и ванадия в шихте ($x = 0.08–0.15$, $y = 0.01–0.02$) и разными концентрациями собственных дефектов (преимущественно акцепторного типа) в монокристаллах. Поэтому в образцах с номинально одинаковыми концентрациями олова полная емкость примесной полосы и степень заполнения ее электронами могут существенно различаться. При ширине примесной зоны ванадия ~ 10 мЭВ это должно приводить и к заметным различиям в экспериментально наблюдаемых значениях энергии активации ΔE_V .

Кроме того, при построении диаграммы перестройки электронной структуры не учитывалось влияние примеси ванадия на ширину запрещенной зоны исследованных сплавов. К сожалению, отсутствие экспериментальных данных о скорости изменения ширины запрещенной зоны при легировании ванадием не позволяет учесть этот фактор, который при вариации концентрации ванадия в пределах 1 мол% может приводить к существенному разбросу экспериментальных точек на рис. 6. И наконец,

возможность существования двух различных глубоких уровней ванадия, один из которых в теллуриде свинца может находиться в запрещенной зоне, а другой — в зоне проводимости [24], пока также нельзя полностью отрицать. Для окончательного решения этого вопроса необходимо как расширение диапазонов состава матрицы, так и увеличение концентрации легирующей примеси, которая ограничена пределом растворимости ванадия.

Тем не менее в любом случае можно утверждать, что при изменении состава матрицы глубокий уровень ванадия медленно смещается относительно зоны проводимости со скоростью $d(E_c - E_V)/dx = 1.5-2.0$ мэВ/мол%. При увеличении концентрации олова он последовательно пересекает середину запрещенной зоны и потолок валентной зоны и движется в глубь валентной зоны, вызывая $n-p$ -инверсию типа проводимости и переход диэлектрик–металл при низких температурах.

Интересно отметить, что подобная перестройка электронной структуры характерна и для сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$ [17]. В этих сплавах глубокий уровень хрома движется относительно дна зоны проводимости примерно с той же скоростью, но, находясь примерно на 120 мэВ выше уровня ванадия, является резонансным уровнем. С ростом концентрации олова он приближается к дну зоны проводимости, но должен оставаться в пределах зоны проводимости вплоть до $x \approx 0.4$. Поэтому в $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$ наблюдение перехода в диэлектрическую фазу и последующего перехода диэлектрик–металл возможно только в сплавах с инверсным спектром при $x > 0.4$.

5. Заключение

В данной работе установлено, что синтезированные методом Бриджмена монокристаллы твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ ($x = 0.05-0.21$, $y \leq 0.015$) обладают высоким структурным совершенством и не содержат заметных микроскопических включений вторых фаз. По данным рентгенофлуоресцентного анализа, концентрация олова экспоненциально увеличивается при движении вдоль слитков. Концентрация примеси ванадия также увеличивается от начала к концу слитков и выходит на насыщение на уровне $y = 0.010-0.015$, соответствующем, по-видимому, пределу растворимости ванадия.

При увеличении концентрации примеси ванадия происходят уменьшение концентрации свободных дырок, $p-n$ -инверсия типа проводимости и переход металл–диэлектрик при низких температурах. В диэлектрической фазе уровень Ферми оказывается стабилизированным глубоким уровнем ванадия, расположенным под дном зоны проводимости, а основным механизмом проводимости при низких температурах становится проводимость по примесной полосе ванадия.

По температурным зависимостям удельного сопротивления и коэффициента Холла определены энергии

активации уровня ванадия в диэлектрической фазе и предложена диаграмма перестройки электронной структуры сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ при изменении состава матрицы. Согласно этой модели, с ростом содержания олова в сплавах глубокий уровень ванадия медленно удаляется от дна зоны проводимости со скоростью $d(E_c - E_V)/dx = 1.5-2.0$ мэВ/мол%, последовательно пересекает середину запрещенной зоны и потолок валентной зоны, индуцируя $n-p$ -конверсию и переход диэлектрик–металл при низких температурах.

Авторы благодарны А.А. Винокурову и С.А. Ибрагимову (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за предоставление данных рентгеновских исследований.

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

Список литературы

- [1] T. Story, R.R. Galazka, R.B. Frankel, P.A. Wolff. Phys. Rev. Lett., **56**, 777 (1986).
- [2] H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge, R.R. Galazka, P. Warmenbol, J.T. Devreese. Phys. Rev. B, **37**, 9907 (1988).
- [3] T. Story, G. Karczewski, L. Swierkowska, R.R. Galazka. Phys. Rev. B, **42**, 10477 (1990).
- [4] G. Bauer, H. Pascher. In: *Diluted magnetic semiconductors*, ed. by M. Jain (Singapore–N. Y.–London Hong Kong, World Scientific Publishing, 1991) p. 340.
- [5] T. Story, E. Grodzicka, B. Witkowska, J. Gorecka, W. Dobrowolski. Acta Phys. Polon. A, **82**, 879 (1992).
- [6] T. Story. Acta Phys. Polon. A, **92**, 173 (1997).
- [7] T. Story. Acta Phys. Polon. A, **92**, 663 (1997).
- [8] W. Dobrowolski. In: *Proc. 9th Int. Conf. on Narrow Gap Semiconductors* (Berlin, Germany, 1999) p. 39.
- [9] E.P. Skipetrov, N.A. Chernova, L.A. Skipetrova, E.I. Slyn'ko. Mater. Sci. Eng. B, **91-92C**, 412 (2002).
- [10] E.P. Skipetrov, N.A. Chernova, E.I. Slyn'ko. Phys. Rev. B, **66**, 085204 (2002).
- [11] T. Story. In: *Lead Chalcogenides: Physics and Applications*, ed. by D.R. Khokhlov (N. Y.–London, Taylor and Francis, 2003) p. 385.
- [12] E. Skipetrov, E. Zvereva, L. Skipetrova, B. Kovalev, O. Volkova, A. Golubev, E. Slyn'ko. Phys. Status Solidi. B, **241**, 1100 (2004).
- [13] Е.П. Скипетров, М.Г. Михеев, Ф.А. Пакпур, Л.А. Скипетрова, Н.А. Пичугин, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько. ФТП, **43**, 316 (2009).
- [14] Л.М. Каширская, Л.И. Рябова, О.И. Тананаева, Н.А. Широкова. ФТП, **24**, 1349 (1990).
- [15] W. Mac, T. Story, A. Twardowski. Acta Phys. Polon. A, **87**, 492 (1995).
- [16] E. Grodzicka, W. Dobrowolski, T. Story, Z. Wilamowski, B. Witkowska. Cryst. Res. Technol., **31**, 651 (1996).
- [17] Е.П. Скипетров, Н.А. Пичугин, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько. ФНТ, **37**, 269 (2011).

- [18] А.А. Винокуров, С.Г. Дорофеев, О.И. Тананаева, А.И. Артамкин, Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов. Неорг. матер., **42**, 1445 (2006).
- [19] А.А. Винокуров, А.И. Артамкин, С.Г. Дорофеев, Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов. Неорг. матер., **44**, 666 (2008).
- [20] E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, A.E. Primenko, O.A. Savelieva, N.A. Pichugin, A.N. Golovanov, V.V. Gorbachev, V.P. Zlomanov, A.A. Vinokurov. *Mold. J. Phys. Sci.*, **8**, 63 (2009).
- [21] А.И. Артамкин, А.А. Добровольский, А.А. Винокуров, В.П. Зломанов, С.Ю. Гаврилкин, О.М. Иваненко, К.В. Мицен, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. ФТП, **44**, 1591 (2010).
- [22] E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, A.N. Golovanov, N.A. Pichugin, A.E. Primenko, O.A. Savelieva, V.P. Zlomanov, A.A. Vinokurov. *Sol. St. Phenomena*, **152–153**, 291 (2009).
- [23] A.A. Dobrovolsky, A.I. Artamkin, P. Dziawa, T. Story, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov. *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 055 004 (2008).
- [24] E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, E.A. Zvereva, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. *Physica B*, **404**, 5262 (2009).
- [25] В.Е. Слынько. Вестн. Львов. ун-та. Сер. физ., **34**, 291 (2001).
- [26] В.Е. Слынько, W. Dobrowolski. Вест. Нац. ун-та „Львовская политехника“, Электроника, № 681, 144 (2010).
- [27] G. Nimtz, B. Schlicht. In: *Narrow-gap semiconductors*, ed. by R. Dornhaus, G. Nimtz and B. Schlicht (Berlin–Heidelberg–N. Y.–Tokyo, Springer, 1983) p. 1.

Редактор Т.А. Полянская

Deep vanadium level in diluted magnetic semiconductors $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$

E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, A.V. Knotko*,
E.I. Slyn'ko⁺, V.E. Slyn'ko⁺

Faculty of Physics, Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

* Faculty of Chemistry, Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

⁺ Institute of Materials Science Problem,
National Academy of Sciences of Ukraine,
58001 Chernovtsy, Ukraine

Abstract The crystal structure, distribution of tin and vanadium along monocrystalline ingots and galvanomagnetic effects ($4.2 \leq T \leq 300$ K, $\mathbf{B} \leq 0.07$ T) in $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$ ($x = 0.05–0.21$, $y \leq 0.015$) solid solutions have been investigated. It is shown that samples are single-phase and concentrations of tin and vanadium exponentially grow from the origin to the end of ingots. Under vanadium doping the decrease of the free hole concentration and the metal-insulator transition, associated with the appearance of the deep vanadium impurity level in the gap, redistribution of electrons between the level and the valence band and pinning of the Fermi level by the impurity level, were revealed. The rate of the vanadium level movement relative to the conduction band bottom is determined and the diagram of the electronic structure rearrangement for $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$ under variation of the matrix composition is proposed.