

ОСЦИЛЛЯЦИИ ШУБНИКОВА—ДЕ-ГААЗА В $\text{PbTe}(\text{Cr})$

Акимов Б. А., Вертелецкий П. В.,
Зломанов В. П., Рябова Л. И.,
Танаяева О. И., Широкова Н. А.

Методами пар—жидкость—кристалл и направленной кристаллизации расплава синтезированы монокристаллы PbTe с содержанием хрома от 0.2 до 0.4 ат%. Установлено, что в $\text{PbTe}(\text{Cr})$ имеет место эффект химической стабилизации положения уровня Ферми, отвечающий концентрации электронов $n \approx 1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Обнаружено, что при указанной концентрации в сплавах регистрируется ~ 100 экстремумов осцилляций ШГ. Особенности осцилляционной картины и аномальная зависимость амплитуд осцилляций ШГ указывают на то, что $\text{PbTe}(\text{Cr})$ является полумагнитным полупроводником.

Результаты исследований примесных состояний в теллуриде свинца и твердых растворах на его основе весьма интересны и своеобразны. Легирование PbTe может приводить к стабилизации уровня Ферми как в разрешенных зонах [$\text{PbTe}(\text{In})$, $\text{PbTe}(\text{Tl})$], так и внутри запрещенного промежутка [$\text{PbTe}(\text{Ga})$]. Несмотря на то что для интерпретации совокупности свойств рассматриваемых материалов предложено несколько моделей [1], в настоящее время предсказать особенности состояний той или иной новой примеси не представляется возможным. Особый интерес, с нашей точки зрения, представляет исследование PbTe , содержащего элементы переходных металлов группы железа, одним из которых является Cr.

Известно, что Cr ($4s^1 3d^5$) в PbTe проявляет донорное действие [2, 3]. По данным [4], в $\text{PbTe}(\text{Cr})$ образуется полоса примесных состояний в зоне проводимости с энергией $\epsilon_D - \epsilon_C \approx 100 \text{ мэВ}$ (4.2 K), отвечающей концентрации электронов $n = 1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При достижении этой концентрации дополнительное введение Cr практически не приводит к увеличению n . Имеет место эффект «химической стабилизации» положения уровня Ферми, подтверждающийся анализом температурных зависимостей коэффициента Холла. В работах [3, 5] предполагается наличие не одного, а нескольких примесных уровней в $\text{PbTe}(\text{Cr})$. Данные ЭНР однозначного ответа о зарядовом состоянии Cr не дают [3]. Остается неясным и вопрос о магнитных свойствах такого твердого раствора.

Как известно, важную информацию об энергетическом спектре и его модификации в условиях легирования магнитными примесями дает изучение квантовых осцилляционных эффектов. Однако в PbTe с примесью хрома наблюдать такого рода эффекты ранее не удавалось. В настоящей работе синтезированы и исследованы монокристаллы $\text{PbTe}(\text{Cr})$, в которых регистрируется до ~ 100 экстремумов осцилляций Шубникова—де-Гааза (ШГ).

Исследованные образцы. Синтез монокристаллических образцов PbTe , легированных хромом, проводился методами пар—жидкость—кристалл (ПЖК) и направленной кристаллизации расплава (НК). Cr вводился непосредственно в ростовую шихту. Часть полученных кристаллов впоследствии отжигалась в различных температурных режимах: изотермически, в парах Te_2 . Это позволило наряду с изменением концентрации хрома варьировать отклонение от стехиометрии. Содержание хрома (C_{Cr}) в кристаллах (см. таблицу) определялось химическими аналитическими методами.

Характеристики исследованных образцов при $T = 4.2 \text{ К}$

№ образца	Способ синтеза	C_{Cr} , ат%	μ , см ² /В · с	$n_{холл}$, см ⁻³	$n_{осп}$, см ⁻³
1	} ПЖК, отжиг в парах Te_2	0.2	9.7 · 10 ⁵	1.2 · 10 ¹⁸	1.2 · 10 ¹⁸
2			3.5 · 10 ⁵	6.5 · 10 ¹⁸	6.3 · 10 ¹⁸
3	НК, изотермический отжиг	0.2	3.2 · 10 ⁴	8.2 · 10 ¹⁷	—
4	} НК	0.25	4.1 · 10 ⁴	1.3 · 10 ¹⁹	1.3 · 10 ¹⁹
5			0.3	3.1 · 10 ⁴	1.2 · 10 ¹⁹
6	} НК, изотермический отжиг	0.3	7 · 10 ⁴	1.2 · 10 ¹⁹	1.3 · 10 ¹⁹
7			0.4	2.7 · 10 ⁴	1.3 · 10 ¹⁹

Примечание. Образцы 1, 2 р-типа, а образцы 3—7 n-типа проводимости.

Рабочие образцы в виде параллелепипедов с ребрами $0.8 \times 0.8 \times 8 \text{ мм}$, параллельными кристаллографическим осям типа $\langle 100 \rangle$, вырезались с помощью электроэрозии. К образцам n-типа токовые и потенциальные контакты наносились подпайкой сплавом 95 % In + 4 % Ag + 1 % Au, к образцам р-типа подваривались искрой контакты из платиновой проволоки $\varnothing 40 \text{ мкм}$. Электрофизические параметры исследованных образцов приведены в таблице.

Методика измерений. Запись осцилляций ШГ осуществлялась в наиболее симметричной конфигурации: ток через образец $J \parallel \langle 010 \rangle$, $H \parallel \langle 100 \rangle$, $J \perp H$. Разориентация кристаллографической оси образца $\langle 100 \rangle$ относительно вектора H после всех операций по юстировке с помощью рентгеновского дифрактометра, резке и монтажу достигает $\sim 1^\circ$. Такая ошибка может быть несущественной при наблюдении симметричной картины осцилляций от четырех эллипсоидов с соотношением полуосей 1 : 3 с квантовыми номерами уровней Ландау $N \sim 10$ и является совершенно неприемлемой при $N \sim 100$. Для осуществления более точной юстировки было разработано специальное устройство, позволяющее поворачивать образец в двух плоскостях непосредственно в гелиевом криостате с точностью $\sim 0.1^\circ$. Низкотемпературная часть этого устройства длиной $\sim 100 \text{ мм}$ связана с микрометрическими головками вне криостата только резьбой. При этом ориентация образца не зависит от уровня гелия в криостате и температуры гелиевой ванны.

Точная юстировка образца по осцилляционной картине осуществлялась на основе методов, разработанных для металлов [6]. Предварительно направление $H \parallel \langle 100 \rangle$ может быть установлено по розеткам вращения магнитосопротивления в различных полях H . По мере приближения к выделенной оси симметрии узлы биений осцилляций от четырех эллипсоидов сдвигаются в область более слабых полей и суммарная амплитуда осцилляций возрастает. Наиболее точно нужную ориентацию следует устанавливать по амплитудам вторых гармоник. Рассматриваемая методика отработывалась на наиболее качественных монокристаллах $\text{PbTe}(\text{In})$ и $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$. Однако известно, что для полумангнитных полупроводников биения в осцилляциях ШГ могут возникнуть и вследствие полевой зависимости эффективных \tilde{g} -факторов [7]. В настоящей работе установлено, что в отличие от $\text{PbTe}(\text{Mn})$ в твердых растворах $\text{PbTe}(\text{Cr})$ симметричная осцилляционная картина при $H \parallel \langle 100 \rangle$ не содержит полных узлов биений (см. следующий раздел), и, таким образом, неоднозначности в интерпретации экспериментальных данных не возникает.

Результаты экспериментов. Как следует из данных, приведенных в таблице, образцы, полученные методом ПЖК, обладают проводимостью р-типа, несмотря на довольно значительную концентрацию хрома в них. Это обстоятельство вызвано, по-видимому, существенным отклонением от стехиометрии в сторону избытка теллура при выбранных режимах отжига. Все кристаллы, синтезированные по методу НК, имеют проводимость n-типа, причем концентрация электронов n с ростом C_{Cr} возрастает до $(1.2 \div 1.3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и далее не увеличивается. Изотермический отжиг не приводит к изменению электрофизических параметров кристаллов n-типа.

Во всех образцах, кроме образца 3, регистрировались осцилляции ШГ с ярко выраженными особенностями. На рис. 1 показаны осциллирующие части магнитосопротивления $\Delta \rho / \rho_0$ в масштабе $1/H$ для образцов p -типа. Линейное по H возрастание $\rho(H)$ скомпенсировано. В образцах n -типа функция $\rho(H)$ имеет участок насыщения и наблюдается до 70 периодов осцилляций ШГ (с квантовыми номерами Ландау N от ~ 8 до ~ 80). На всех осцилляционных кривых проявляется отчетливое спиновое расщепление уровней Ландау. Для образца 1 с наиболее низкой концентрацией дырок расщепление осцилляционных пиков происходит лишь в сильных полях (рис. 1, кривая 2). В образце 2 удвоение частоты имеет место в широкой области магнитных полей (рис. 1, кривая 1).

Характерной особенностью кривых $(\Delta \rho / \rho_0)(1/H)$ во всех кристаллах с концентрацией электронов $n \sim (1.2 \div 1.3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ является полное удвоение

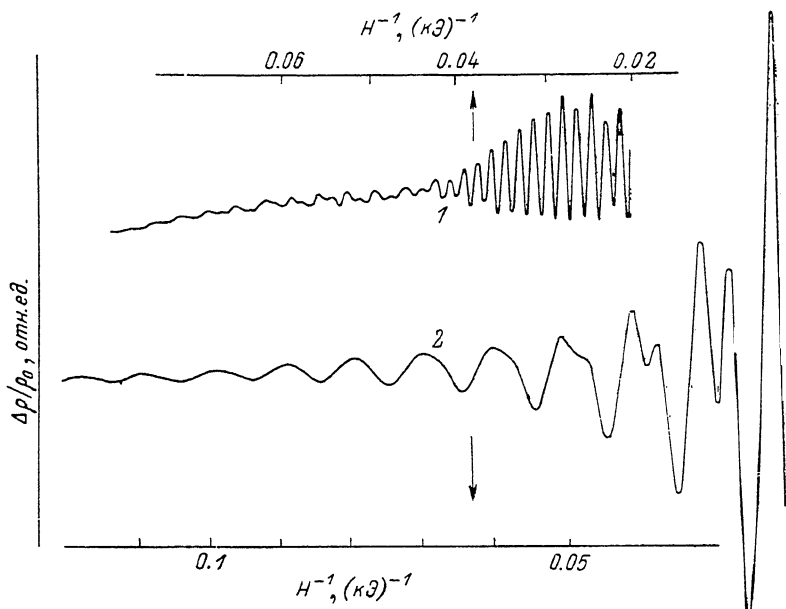


Рис. 1. Вид осцилляций $\Delta \rho / \rho_0$ в масштабе $1/H$ для образцов 2 (1) и 1 (2).
Монотонная часть $\rho(H)$ скомпенсирована. $T=2.1 \text{ К}$, $H \parallel \langle 100 \rangle$.

частоты в сравнительно узком диапазоне магнитных полей. Количественно данную особенность можно характеризовать некоторым полем H_i , в котором пересекаются огибающие основных и дополнительных, связанных со спиновым расщеплением экстремумов осцилляций ШГ (рис. 2). Найдено, что значения H_i уменьшаются с повышением температуры. Для приведенного примера (рис. 2) при $T=2.1, 3.1, 3.6$ и 4.2 К $H_i \simeq 42, 38, 34$ и 30 кЭ соответственно. Величины H_i существенно различаются у разных образцов с почти одинаковыми значениями n . Так, в кристалле 6 при 4.2 К полного удвоения частоты не наблюдается, а при 2.1 К $H_i \simeq 20 \text{ кЭ}$.

По периоду осцилляций ШГ (с учетом возможного удвоения частоты) были рассчитаны концентрации носителей заряда (см. таблицу).

Для образцов 1, 5 по температурной зависимости амплитуд осцилляций ШГ в слабых полях с помощью стандартной методики [1, 6] рассчитывались эффективные массы носителей заряда m_{100}^* . Для образца 1 получено значение $m_{100}^* \simeq 4.4 \cdot 10^{-2} m_0$ (m_0 — масса свободного электрона), что в пределах ошибки $\sim 15\%$ совпадает с расчетным значением m_{100}^* [1, 8] в рамках модели Кейна для $p \simeq 1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для образца 5 экспериментально определена величина $m_{100}^* \simeq 1.6 \cdot 10^{-1} m_0$, что существенно (в ~ 2 раза) превышает расчетное значение. Последнее обстоятельство свидетельствует об аномальной температурной зависимости амплитуд осцилляций ШГ в твердых растворах $\text{PbTe}(\text{Cr})$ n -типа.

Обсуждение результатов. Полученные в настоящей работе экспериментальные данные подтверждают гипотезу [2, 5] о стабилизации положения уровня Ферми в $\text{PbTe}(\text{Cr})$. Концепция такой «химической стабилизации» развита в [1] для $\text{PbTe}(\text{In})$ и его аналогов; в этом вопросе уместно провести параллель между этими двумя твердыми растворами. По данным осцилляционных и холловских измерений, поверхность Ферми в $\text{PbTe}(\text{Cr})$ не изменяется по отношению к легированному PbTe . В работе [9] сделано то же заключение по отношению к эф-

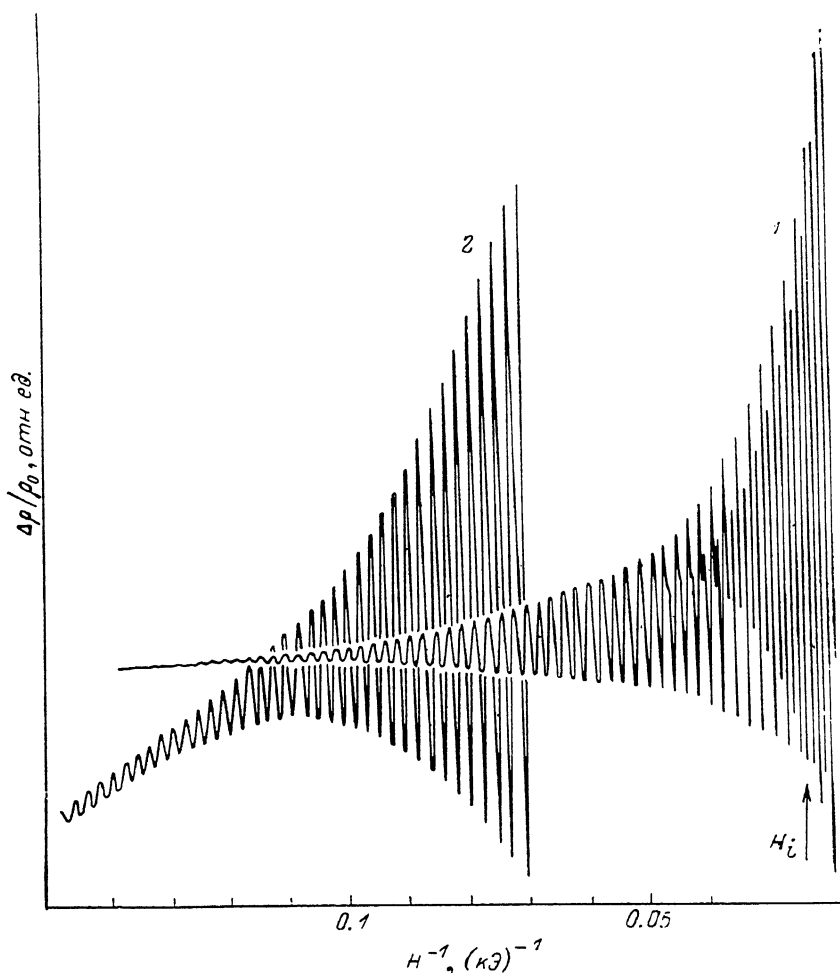


Рис. 2. Вид записи осцилляций $\Delta\rho/\rho_0$ в масштабе $1/H$ для образца 5 $\text{PbTe}(\text{Cr})$.

$T=2.1$ К, $H \parallel (100)$. 2 соответствует начальному участку 1 в увеличенном в 10 раз масштабе. Монотонная часть $\rho(H)$ не компенсировалась. С целью разрешения линий в клише журнала осцилляции в сильных полях (1) разрежены. Показаны лишь линии, отвечающие движению пара самописца вниз по рисунку.

фективной массе в $\text{PbTe}(\text{Cr})$, определенной с помощью магнитооптического эффекта Фарадея. Таким образом, используя параметры энергетического спектра теллурида свинца, можно рассчитать энергию примесной полосы, связанной с хромом: $\epsilon_D - \epsilon_c \approx (95 \pm 5)$ мэВ при 4.2 К. Из осцилляционных данных следует, что флуктуации этой энергии $\delta\epsilon_D$ по объему образца не превышают ~ 1 мэВ.

Как установлено в работе [2], концентрация электронов в $\text{PbTe}(\text{Cr})$ при $n_e^* < 1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответствует содержанию атомов хрома. Исходя из этого сделано заключение, что хром входит в решетку в состоянии Cr^{+3} и является однозарядным донором (если учесть, что свинец находится в состоянии Pb^{+2}). Поскольку при дальнейшем введении хрома концентрация электронов не изменяется, можно предположить, что избыточный хром входит в состоянии Cr^{+2} (нейтральном) или Cr^{+1} (однозарядного акцептора). Так как положение

атомов Cr в решетке PbTe неизвестно, не исключена возможность реализации и других известных состояний [10].

Принципиальное различие влияния примесей In и Cr на энергетический спектр электронов в PbTe состоит в том, что хром практически во всех состояниях является магнитоактивным. Например, в состояниях Cr^{+3} , Cr^{+2} , Cr^{+1} спиновое число s принимает значения $3/2$, 2 , $5/2$ [10]. Обнаруженные особенности в осцилляциях ШГ мы связываем со свойствами, характерными для полумангнитных полупроводников. Обменное взаимодействие в этих системах приводит к перенормировке эффективных \tilde{g} -факторов зонных электронов [7]:

$$\tilde{g} = \tilde{g}_0 + \tilde{g}'(H, T),$$

где добавка \tilde{g}' к \tilde{g} -фактору становится функцией магнитного поля и температуры. Фактор $\cos(\pi\tilde{g}r)$ модулирует амплитуду осцилляций и описывает биения

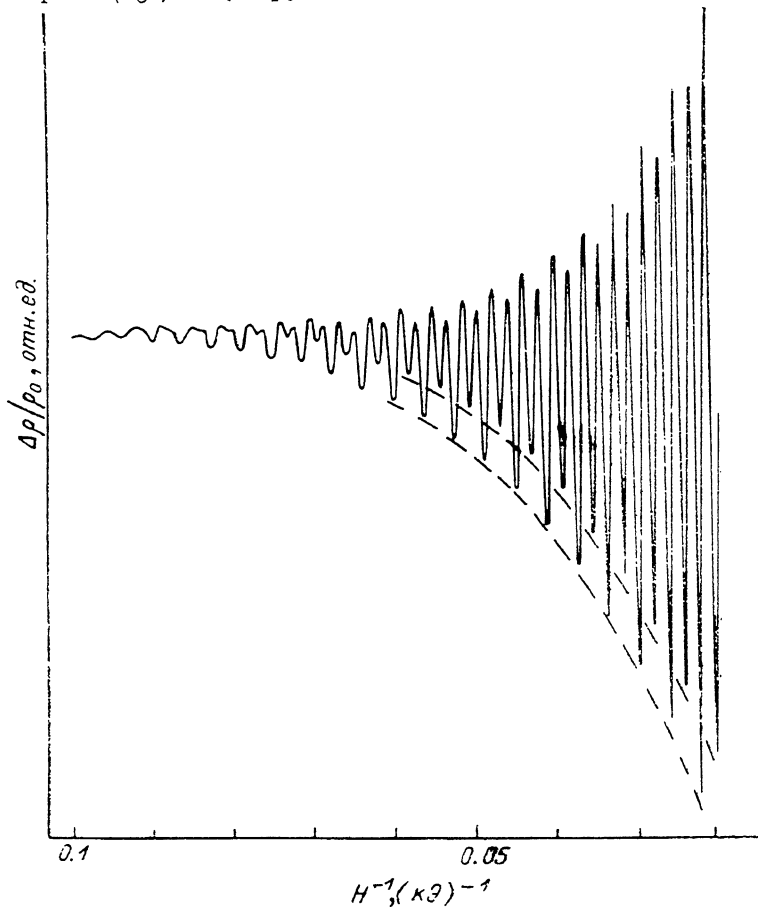


Рис. 3. Вид осцилляций $\Delta\rho/\rho_0$ в масштабе $1/H$ для $\text{PbTe}_{0.92}\text{Se}_{0.08}$. Монотонная часть $\rho(H)$ скомпенсирована. $T=2.1\text{ К}$, $H \parallel \langle 100 \rangle$.

основной гармоникой с $r=1$. В полях H , где $\tilde{g}=(2l+1)$ ($l=0, 1, 2, \dots$), амплитуда первой гармоникой обращается в нуль, а амплитуда второй ($r=2$) гармоникой при этом максимальна. Наблюдающееся в исследованных образцах удвоение частоты при $H=H_l$, по-видимому, соответствует случаю $l=0$. Одной из причин изменения величин H_l для разных образцов $\text{PbTe}(\text{Cr})$ с $n=(1.2\div 1.3)\cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ может быть зависимость \tilde{g}' от степени заполнения примесной полосы, связанная с наличием атомов Cr в нескольких зарядовых состояниях, обладающих разными магнитными моментами.

Следует отметить, что и в легированном PbTe величина \tilde{g}_0 , вообще говоря, зависит от H и T [8]. Однако при циклотронном расщеплении $\hbar\omega_c \ll \varepsilon_g$,

этой зависимостью можно пренебречь. К сожалению, в РbTe без примеси Sn наблюдать осцилляции ШГ при столь высокой концентрации электронов не удается. Осцилляции ШГ у ближайшего аналога — РbTe(In) с концентрацией $n \approx 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ приведены в работе [1]. Для сравнения уместно также привести зависимости $(\Delta \rho / \rho_0) (1/H)$ в сплаве РbTe_{0.92}Se_{0.08} с концентрацией электронов $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3). Выбор именно этого соединения обусловлен наличием четкой осцилляционной картины при \hat{g} -факторе, близком к единице [8]. Из рис. 3 видно, что огибающие основных и дополнительных экстремумов осцилляций ШГ не пересекаются, что свидетельствует о несущественной зависимости спинового расщепления уровней Ландау от T и H .

В заключение авторы выражают благодарность Н. Б. Грандту за интерес к работе и С. Н. Чеснокову за создание поворотного устройства.

Л и т е р а т у р а

- [1] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. В. 1. С. 51—86.
- [2] Balewa M. J. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1985. V. 18. P. L599—L603.
- [3] Тетеркин В. В., Сизов Ф. Ф., Прокофьева Л. В., Громовой Ю. С., Виноградова М. Н. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 5. С. 782—785.
- [4] Vulchev V. D., Borisova L. D., Dimitrova S. K. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 97. P. K79—K82.
- [5] Борисова Л. Д., Парфеньева Л. С., Прокофьева Л. В., Романова М. В., Смирнов И. А., Дедегкаев Т. Т. // Болг. журн. физики. 1983. Т. 10. № 3. С. 337—343.
- [6] Шенберг Д. Магнитные осцилляции в металлах. М., 1986. 678 с.
- [7] Ляпилин И. И., Цидильковский И. М. // УФН. 1985. Т. 146. В. 1. С. 35—72.
- [8] Панкратов О. А., Сазонов А. В. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 8. С. 2254—2258.
- [9] Ratuszek M., Ratuszek M. J. // J. Phys. Chem. Sol. 1985. V. 46. N 7. P. 837—840.
- [10] Омельяновский Э. М., Фистуль В. И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М., 1983. 192 с.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Получена 27.05.1988
Принята к печати 19.09.1988