

## Кинетика изменения концентраций магнитных ионов примеси в сплавах $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ при легировании

© Е.П. Скипетров<sup>1,2</sup>, Н.С. Константинов<sup>1</sup>, Л.А. Скипетрова<sup>1</sup>, А.В. Кнотько<sup>2,3</sup>, В.Е. Слынько<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),  
119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (факультет наук о материалах),  
119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет),  
119991 Москва, Россия

<sup>4</sup> Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины,  
58001 Черновцы, Украина

E-mail: skip@mig.phys.msu.ru

(Получена 31 октября 2017 г. Принята к печати 8 ноября 2017 г.)

Исследованы полевые и температурные зависимости намагниченности (магнитные поля  $B \leq 7.5$  Тл, температуры  $T = 2.0-75$  К) образцов из монокристаллического слитка  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  ( $x = 0.08$ ,  $y = 0.01$ ), синтезированного методом Бриджмена. Установлено, что намагниченность образцов содержит два основных вклада: парамагнетизм ионов ванадия и диамагнетизм кристаллической решетки. Полевые и температурные зависимости намагниченности аппроксимированы суммой модифицированных функций Бриллюэна, соответствующих парамагнитным вкладам ионов ванадия в двух разных зарядовых состояниях, и линейного по полю диамагнитного вклада. В рамках модели перестройки электронной структуры сплавов при легировании определены концентрации ионов ванадия в двух разных магнитных состояниях и характер их изменения вдоль слитка. Проведено сопоставление полученных результатов с данными рентгенофлуоресцентного микроанализа и результатами исследования гальваномагнитных свойств образцов.

DOI: 10.21883/FTP.2018.07.46035.8760

### 1. Введение

Легирование  $PbTe$  и сплавов на его основе ( $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ,  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ) примесями переходных  $3d$ -металлов с переменной валентностью ( $Sc$ ,  $Ti$ ,  $V$ ,  $Cr$ ,  $Fe$ ) приводит к возникновению глубоких примесных уровней, расположенных как в разрешенных, так и в запрещенной зонах [1–9]. С ростом концентрации примеси в зависимости от взаимного расположения примесного уровня, уровня Ферми и краев энергетических зон могут происходить изменение концентрации носителей заряда, выход ее на насыщение,  $p$ – $n$ -инверсия типа проводимости, переходы металл–диэлектрик и диэлектрик–металл, связанные с пиннингом уровня Ферми уровнем примеси и перераспределением электронов между уровнем и зонами.

При анализе и интерпретации этих экспериментальных данных обычно используются концентрации примеси, определенные методом рентгенофлуоресцентного микроанализа. Однако низкая (как правило,  $< 1$  мол%) растворимость примеси, появление в кристаллах областей, обогащенных примесью, и микроскопических включений второй фазы, а также высокая, сопоставимая с самой величиной концентрации, экспериментальная ошибка ее определения существенно затрудняют определение реальной концентрации примеси в основной фазе [5,8,10].

Кроме того, располагаясь в узлах подрешетки металла, ионы примеси могут находиться в двух разных зарядовых состояниях ( $Im^{2+}$  и  $Im^{3+}$ ) [11,12]. При этом

характер изменения электрофизических свойств сплавов при легировании определяется не общей концентрацией введенной примеси, а только концентрацией электрически активных ионов  $Im^{3+}$ . В то же время магнитной активностью могут обладать ионы примеси в обоих зарядовых состояниях. Поэтому детальную независимую информацию о концентрациях электрически- и магнитоактивных ионов примеси можно получать при сопоставлении характера изменения электрофизических и магнитных свойств сплавов при легировании.

Ранее достаточно подробно исследовались магнитные свойства только сплавов на основе  $PbTe$ , легированных хромом [11–16] и железом [17–20]. Было показано, что в них основной вклад в намагниченность связан с бриллюэновским парамагнетизмом ионов примеси, растворенных в подрешетке металла, и линейными по магнитному полю диамагнетизмом кристаллической решетки и парамагнетизмом носителей заряда. Кроме того, отмечалось наличие дополнительного ферромагнитного вклада, связанного, скорее всего, с образованием микроскопических включений соединений хрома с теллуром [14–16], быстро насыщающегося с ростом магнитного поля более слабого вклада кластеров примеси [13,17–20], а также осциллирующего вклада эффекта де Гааза–ван Альфена [19].

Магнитные свойства полупроводников на основе  $PbTe$  с другими примесями переходных  $3d$ -металлов с переменной валентностью исследованы намного хуже (см. статью [19] и ссылки в ней). Среди этих примесей особое место занимает примесь ванадия. Ванадий пока

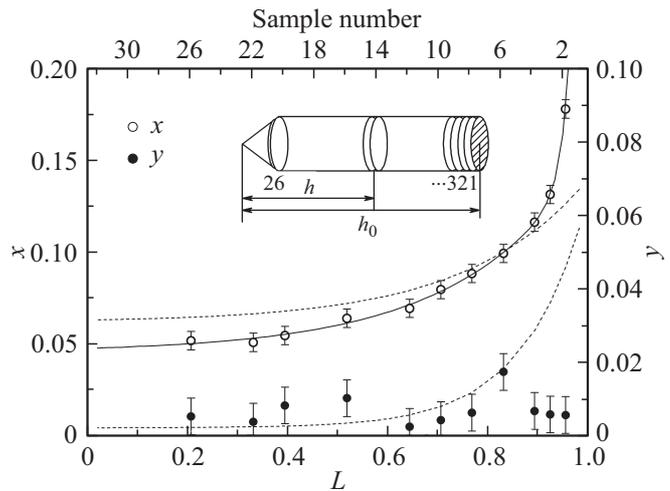
является единственной примесью, индуцирующей появление примесного уровня в запрещенной зоне  $PbTe$  и  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  [3–5], и характеризуется пониженной склонностью к образованию выделений других фаз [4,5,10]. Кроме того, для  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  известны характер изменения гальваномагнитных свойств и перестройки электронной структуры при легировании, а также вариации состава матрицы [4,5,10]. Все это практически исключает присутствие вкладов свободных носителей заряда и эффекта де Гааза–ван Альфена, а также ферромагнитного вклада и вклада кластеров примеси в намагниченность при низких температурах и позволяет рассматривать сплавы  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  в качестве наиболее простых и удобных объектов для изучения парамагнетизма ионов примеси и определения концентраций электрически- и магнитоактивных ионов примеси в них.

В настоящей работе исследованы полевые и температурные зависимости намагниченности (магнитные поля  $B \leq 7.5$  Тл, температуры  $2.0 \leq T \leq 75$  К) сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  при вариации концентраций олова и ванадия. Основными целями были изучение характера изменения концентраций магнитоактивных ионов примеси при легировании, выяснение возможности раздельного определения концентраций ионов, находящихся в разных зарядовых состояниях, и сопоставление полученных результатов с данными рентгенофлуоресцентного микроанализа и результатами изучения гальваномагнитных свойств сплавов.

## 2. Фазовый и элементный состав образцов, методика эксперимента

Монокристаллический слиток  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  с номинальным содержанием олова  $x = 0.08$  и ванадия  $y = 0.01$  был синтезирован из особо чистых компонентов вертикальным методом Бриджмена [4]. С помощью струнной резки он разрезался перпендикулярно оси роста, совпадающей с точностью до нескольких угловых градусов с кристаллографическим направлением  $\langle 111 \rangle$ , на 26 шайб толщиной  $\sim 1.5$  мм (рис. 1). Номера шайб используются далее как номера исследованных образцов, причем большие номера (24, 20, ...) отвечают началу слитка, а малые (4, 3, ...) — концу слитка. Для определения состава сплавов с помощью рентгенофлуоресцентного микроанализа и исследования их магнитных свойств из шайб при температуре жидкого азота выкалывались образцы, близкие по форме к прямоугольным параллелепипедам весом 40–80 мг.

Фазовый состав, содержание олова и ванадия в исследованных образцах определялись на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50 VP (LEO Carl Zeiss SMT Ltd, Germany) с системой рентгенофлуоресцентного микроанализа INCA Energy+ (Oxford Instruments, England). Установлено, что все образцы характеризуются высокой однородностью по содержанию олова и не содержат заметных включений других фаз. Концентрация олова увеличивается от начала к



**Рис. 1.** Модель исследованного монокристаллического слитка и распределения олова и ванадия по длине слитка  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  ( $x = 0.08$ ,  $y = 0.01$ ) [4]. Штриховые линии — предварительные прогнозы, сплошная линия проведена по экспериментальным точкам согласно формуле (1).

концу слитка более, чем в 3 раза (см. рис. 1), неплохо согласуется с предварительным прогнозом, основанном на данных работ [21,22], и хорошо описывается суммой двух экспонент:

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

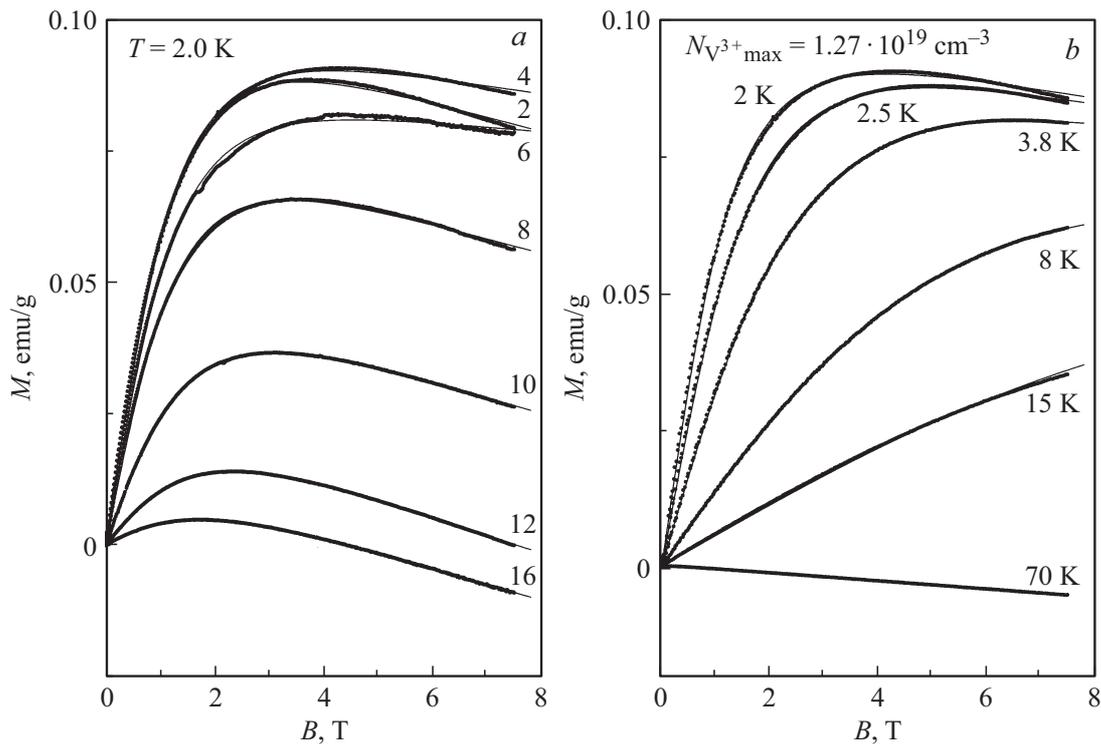
где  $L = h/h_0$  — относительная координата шайбы,  $h$  — расстояние от начала слитка до шайбы,  $h_0$  — полная длина слитка,  $x_0$ ,  $L_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  — безразмерные подгоночные параметры.

Концентрация ванадия в целом также увеличивается вдоль слитка, но в конце слитка рост прекращается и она становится гораздо меньше, чем предполагает прогноз, что связано, по-видимому, с достижением предела растворимости примеси. Кроме того, погрешность в определении содержания V достаточно велика и в большей части образцов находится на уровне самой концентрации примеси ванадия. Этот результат, скорее всего, объясняется низкой чувствительностью самого метода. Как уже отмечалось выше, в этих условиях трудно говорить о реальном содержании примеси в образцах и характере его увеличения от начала к концу слитка.

Полевые и температурные зависимости намагниченности сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  исследовались при температурах  $T = 2.0$ – $75$  К в магнитных полях  $B \leq 7.5$  Тл на вибрационном магнитометре установки PPMS-9 (Quantum Design, USA).

## 3. Полевые зависимости намагниченности

Экспериментальные полевые зависимости намагниченности,  $M(B)$ , для серии исследованных образцов



**Рис. 2.** Полевые зависимости намагниченности серии образцов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$  при  $T = 2.0\text{ K}$  (*a*, указаны номера образцов в слитке) и образца 4 при вариации температуры (*b*). Сплошные тонкие линии — аппроксимации экспериментальных зависимостей теоретическими кривыми на основе суммы двух модифицированных функций Бриллюэна по формуле (2).

при температуре  $T = 2.0\text{ K}$  и для одного из образцов (образца 4) при вариации температуры от 2 до 70 K представлены точками на рис. 2. Хорошо видно, что, как и предполагалось выше, при низких температурах основными вкладками в намагниченность являются: парамагнитный бриллюэновский вклад ионов примеси ванадия, соответствующий первоначальному линейному росту и стремлению намагниченности  $M$  к насыщению с ростом магнитного поля, и диамагнитный вклад решетки, приводящий к линейному уменьшению намагниченности в области насыщения парамагнитного вклада в сильных магнитных полях. Последовательное увеличение парамагнитного вклада при движении от образца 16 к образцу 2 (см. рис. 2, *a*) указывает, очевидно, на монотонное и существенное увеличение концентраций магнитных ионов ванадия от начала к концу слитка, а слабое изменение наклона кривых  $M(B)$  в области сильных магнитных полей  $B > 4\text{ Tл}$  — на преобладание вклада кристаллической решетки в диамагнитной составляющей намагниченности. С ростом температуры максимум на полевой зависимости намагниченности быстро сдвигается в область сильных магнитных полей, а величина парамагнитного вклада в исследованном диапазоне магнитных полей уменьшается (см. рис. 2, *b*). В результате этого уже при  $T = 15\text{ K}$  зависимость  $M(B)$  практически линеаризуется, а при  $T = 70\text{ K}$  диамагнитный вклад решетки заметно превышает парамагнитный вклад ионов примеси.

Для определения концентраций парамагнитных ионов ванадия мы аппроксимировали полученные полевые зависимости намагниченности суммой модифицированных функций Бриллюэна, соответствующих парамагнитным вкладкам ионов ванадия в двух разных зарядовых состояниях, и линейного по полю диамагнитного вклада [19,23–25]:

$$M(B, T) = \frac{1}{\rho} \sum_{i=2+,3+} N_{V_i} g S_i \mu_B \times \left[ \frac{2S_i + 1}{2S_i} \text{cth} \left( \frac{2S_i + 1}{2S_i} \frac{g S_i \mu_B B}{k_B (T - T_0)} \right) - \frac{1}{2S_i} \text{cth} \left( \frac{1}{2S_i} \frac{g S_i \mu_B B}{k_B (T - T_0)} \right) \right] + \chi_0 B. \quad (2)$$

Здесь  $\rho$  — плотность  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  в предположении ее линейного изменения с ростом содержания олова в сплаве от  $8.16\text{ г/см}^3$  в  $\text{PbTe}$  до  $6.48\text{ г/см}^3$  в  $\text{SnTe}$ ,  $N_{V_i}$  — концентрации ионов ванадия  $\text{V}^{3+}(3d^2)$  и  $\text{V}^{2+}(3d^3)$ , орбитальный момент которых считался „замороженным“,  $g$ -фактор равен 2, а  $S = 1$  и  $S = 3/2$  соответственно,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T_0$  — подгоночный параметр, учитывающий слабое обменное взаимодействие ионов примеси,  $\chi_0$  — магнитная восприимчивость кристаллической решетки.

На первом этапе при сопоставлении теоретических зависимостей  $M(B)$  с экспериментальными мы попы-

тались оптимизировать значения четырех независимых параметров (концентраций ионов двух типов,  $N_{V^{3+}}$ ,  $N_{V^{2+}}$ , восприимчивости,  $\chi_0$ , и температуры,  $T_0$ ). Однако оказалось, что теоретические кривые одинаково хорошо согласуются с экспериментальными при любом соотношении между концентрациями ионов ванадия в двух разных зарядовых состояниях (в том числе в предположении генерации при легировании ионов ванадия только в одном из возможных состояний). Поэтому одновременное независимое определение концентраций этих ионов примеси в образцах оказалось невозможным. Можно предположить, что, с одной стороны, это связано со слабым изменением формы функции Бриллюэна при изменении величины спина на  $1/2$  для двух типов ионов ванадия, а с другой — с тем, что при оптимизации теоретических полевых зависимостей намагниченности небольшое изменение спина при переходе от одного типа ионов к другому может компенсироваться изменениями других варьируемых параметров.

#### 4. Модель перестройки электронной структуры при легировании и определение концентраций магнитных ионов ванадия

Для решения этой проблемы мы привлекли дополнительную имеющуюся у нас информацию, а именно экспериментальные результаты гальваномагнитных исследований образцов из того же слитка [4] и предложенную ранее модель перестройки электронной структуры сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  при легировании [5,10]. Согласно этой модели, при легировании исходных образцов  $p$ -типа проводимости сначала, замещая ионы в подрешетке металла, ионы ванадия находятся в электрически нейтральном состоянии  $V^{2+}(3d^3)$ , но в результате процессов самоионизации ( $V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e_{band}$ ) происходит генерация только ионов  $V^{3+}(3d^2)$  со спином  $S = 1$ . При этом электроны с уровня ванадия, расположенного под дном зоны проводимости, переходят в валентную зону и постепенно заполняют ее. После заполнения валентной зоны и стабилизации уровня Ферми в примесной полосе ванадия процессы самоионизации ионов  $V^{2+}$  прекращаются, концентрация магнитных ионов  $V^{3+}$  достигает насыщения и начинается рост концентрации ионов ванадия  $V^{2+}$  со спином  $S = 3/2$ .

В то же время, по данным гальваномагнитных измерений [4], в образцах  $p$ - $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  концентрация дырок при низких температурах монотонно уменьшается с ростом концентрации ванадия вдоль слитка (в образцах 24–12) в результате заполнения валентной зоны электронами. Затем (в образце 10) происходят  $p$ - $n$ -конверсия и пиннинг уровня Ферми примесным уровнем ванадия. Поэтому при обработке данных магнитных измерений в образцах от 24 до 12 можно учитывать наличие только ионов  $V^{3+}$ , а в образцах от 10 до 2 — двух типов ионов ( $V^{3+}$  и  $V^{2+}$ ).

**Таблица 1.** Параметры образцов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ , определенные по полевым зависимостям намагниченности при  $T = 2.0$  К ( $N_{V^{3+} \max} = 1.27 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ )

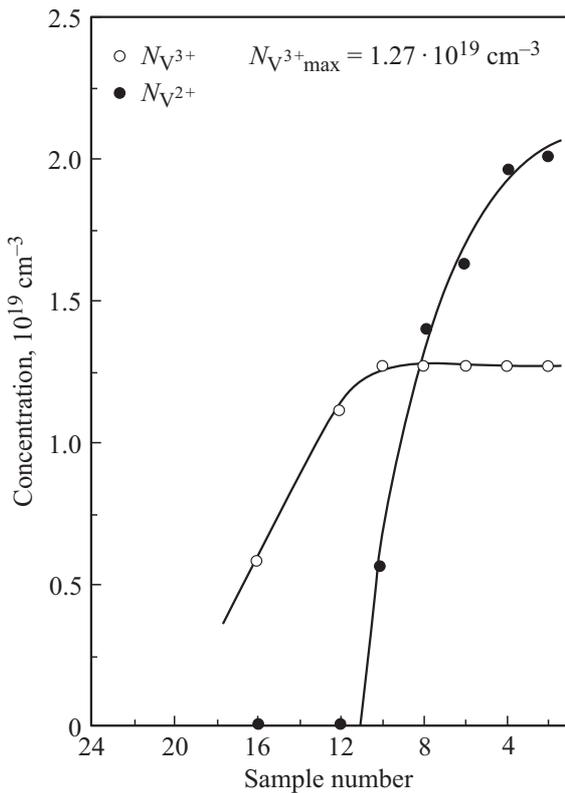
Номер образца	$T_0, \text{ К}$	$\chi_0, 10^{-7} \text{ эме/Г} \cdot \text{Э}$	$N_{V^{3+}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$N_{V^{2+}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$N_{V^{3+}} + N_{V^{2+}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$
2	0.55	-2.77	1.27	2.00	3.27
4	0.55	-1.57	1.27	1.97	3.24
6	0.57	-0.93	1.27	1.63	2.90
8	0.54	-2.80	1.27	1.40	2.67
10	0.47	-2.95	1.27	0.56	1.83
12	0.50	-3.38	1.11	0	1.11
16	0.48	-2.98	0.58	0	0.58

**Таблица 2.** Параметры одного из образцов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  (образца 4), определенные по полевым зависимостям намагниченности при  $T = 2.0-15$  К ( $N_{V^{3+} \max} = 1.27 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ )

$T, \text{ К}$	$T_0, \text{ К}$	$\chi_0, 10^{-7} \text{ эме/Г} \cdot \text{Э}$	$N_{V^{3+}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$N_{V^{2+}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$
2.0	0.55	-1.57	1.27	1.97
2.5	0.67	-1.57	1.27	1.94
3.8	0.97	-1.57	1.27	1.88
8.0	2.02	-1.57	1.27	1.69
15.0	3.0	-1.57	1.27	1.58

Результаты аппроксимации полевых зависимостей намагниченности в рамках этой модели представлены сплошными линиями на рис. 2. В качестве варьируемых параметров рассматривались концентрации ионов ванадия в двух зарядовых состояниях, температура  $T_0$  и диамагнитная восприимчивость решетки  $\chi_0$ . Значения этих параметров для серии исследованных образцов при  $T = 2.0$  К и для образца 4 при  $T = 2.0-15$  К приведены в табл. 1, 2 и на рис. 3. Концентрация ионов  $V^{3+}$  ( $N_{V^{3+}}$ ) возрастает вплоть до образца 10 и выходит на насыщение на уровне  $N_{V^{3+} \max}$ , а концентрация ионов  $V^{2+}$  ( $N_{V^{2+}}$ ) начинает расти от образца 10 и монотонно увеличивается до конца слитка. Диамагнитная восприимчивость  $\chi_0$  в среднем составляет  $-2.5 \cdot 10^{-7} \text{ эме/Г} \cdot \text{Э}$ , что неплохо согласуется с теоретическим значением восприимчивости кристаллической решетки для теллурида свинца  $\chi_L \approx -3.0 \cdot 10^{-7} \text{ эме/Г} \cdot \text{Э}$  [26] и экспериментальными данными по магнитной восприимчивости нелегированного  $PbTe$  ( $\chi_0 \approx -(3.0-3.5) \cdot 10^{-7} \text{ эме/Г} \cdot \text{Э}$ ) [13,27,28], а температура  $T_0$  при гелиевых температурах составляет  $\sim 0.5$  К.

Интересно отметить, что небольшое положительное значение подгоночной температуры  $T_0$ , указывающее на склонность к ферромагнитному упорядочению, имеет принципиальное значение и обеспечивает возможность согласования теоретических зависимостей  $M(B)$  с экспериментальными. Оценки показали, что при  $T_0 = 0$  добиться хорошего согласия теории и эксперимента



**Рис. 3.** Распределения ионов ванадия в двух разных зарядовых состояниях вдоль слитка  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$ , полученные по полевым зависимостям намагниченности.

не удастся, причем степень отклонения оптимальных теоретических кривых  $M(B)$  от экспериментальных нарастает при понижении температуры и увеличении концентрации примеси.

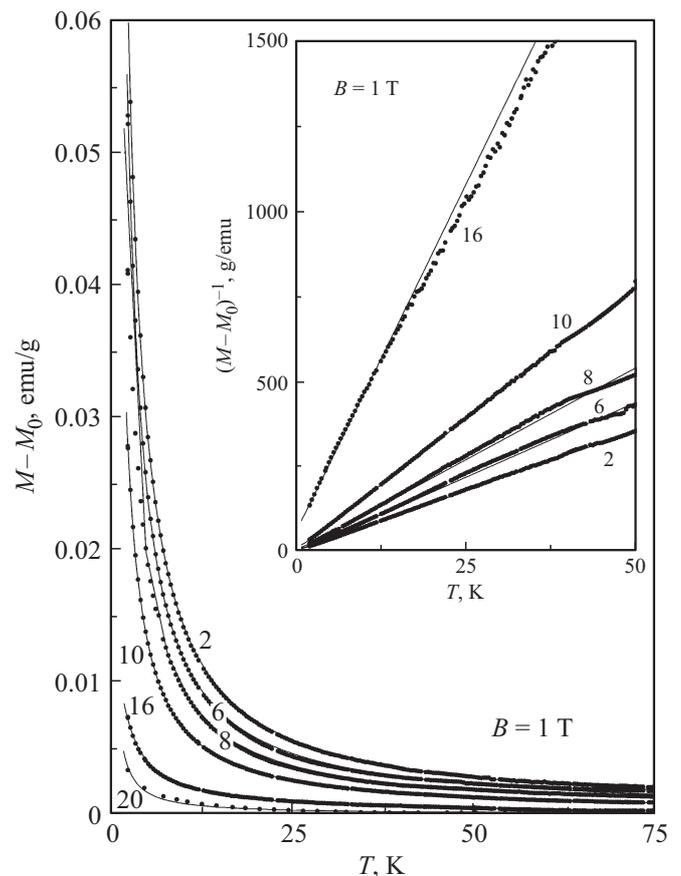
Хорошее согласие теории с экспериментом в рамках описанной выше модели удалось получить и для температурных зависимостей намагниченности исследованных сплавов (рис. 4). Результаты этой аппроксимации представлены на рис. 4 сплошными линиями, а значения основных параметров для каждого образца приведены в табл. 3 и на рис. 5. Хорошо видно, что в области низких температур зависимости обратной намагниченности от температуры линейны, что соответствует закону Кюри–Вейсса. В целом параметры магнитоактивных ионов, определенные по температурным зависимостям намагниченности, неплохо согласуются с данными, полученными по полевым зависимостям намагниченности. Среднее значение диамагнитной восприимчивости  $\chi_0$  составляет  $-3.0 \cdot 10^{-7}$  эме/г·Э, что еще ближе к известным литературным данным по восприимчивости кристаллической решетки для нелегированного  $\text{PbTe}$  и совпадает с теоретическим значением этой величины. Подгоночная температура  $T_0$  близка к нулю, что связано, возможно, с меньшей чувствительностью данных, полученных в широком диапазоне температур и в слабом магнитном поле, к величине  $T_0$ . Однако при одинаковом характере изменения концентраций магнитоактивных

**Таблица 3.** Параметры образцов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$ , определенные по температурным зависимостям намагниченности при  $B = 1$  Тл ( $N_{\text{V}^{3+}}^{\text{max}} = 1.66 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ )

Номер образца	$T_0, \text{ К}$	$\chi_0, 10^{-7} \text{ эме/г} \cdot \text{Э}$	$N_{\text{V}^{3+}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$N_{\text{V}^{2+}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$N_{\text{V}^{3+}} + N_{\text{V}^{2+}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$
2	-0.07	-2.53	1.66	2.66	4.32
4	0.08	-2.58	1.66	2.53	4.19
6	0.10	-1.24	1.66	2.04	3.70
8	0.01	-3.91	1.66	1.46	3.12
10	-0.12	-3.45	1.66	0.77	2.43
16	-0.10	-2.95	0.85	0	0.85
20	-0.10	-4.16	0.39	0	0.39

ионов обоих типов вдоль слитка величины этих концентраций в обоих зарядовых состояниях и суммарная концентрация магнитоактивных ионов оказались на  $\sim 30\%$  выше (см. рис. 3 и 5).

Анализ результатов, полученных по полевым и температурным зависимостям намагниченности, и сопостав-



**Рис. 4.** Температурные зависимости намагниченности серии образцов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$  в магнитном поле  $B = 1$  Тл (указаны номера образцов в слитке). Сплошные линии — аппроксимация экспериментальных зависимостей теоретическими кривыми на основе суммы двух модифицированных функций Бриллюэна по формуле (2).

ление их с данными гальваномагнитных исследований образцов из того же слитка [4] и с результатами исследования магнитных свойств сплавов  $Pb_{1-y}Fe_yTe$  [19] позволяют сделать ряд важных выводов.

1) Монотонный рост концентрации электрически активных ионов  $N_{V^{3+}}$  вдоль слитка вплоть до стабилизации уровня Ферми уровнем примеси ванадия в образце 10 вполне соответствует сделанному нами ранее предположению и хорошо согласуется с монотонным изменением гальваномагнитных параметров образцов. Однако эффективность легирования донорной примесью ванадия оказалась очень низкой, поскольку при исходной концентрации дырок в образцах из начала слитка  $p \approx 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [4] для их компенсации потребовалось введение в кристалл не менее чем  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  электрически активных ионов  $V^{3+}$  (см. рис. 3 и 5). Одной из причин этого может быть частичная компенсация донорного действия ванадия в результате увеличения концентрации простейших точечных дефектов акцепторного типа (вакансий в подрешетке металла) с ростом концентрации олова вдоль исследованного слитка [10,29].

2) Суммарная концентрация магнитоактивных ионов  $N_{V^{3+}} + N_{V^{2+}}$ , растворенных в подрешетке металла, монотонно растет вдоль слитка, увеличиваясь от начала к концу слитка примерно на порядок (см. табл. 1, 3 и рис. 6). По своему характеру эта зависимость совершенно не похожа на распределение ванадия по длине слитка

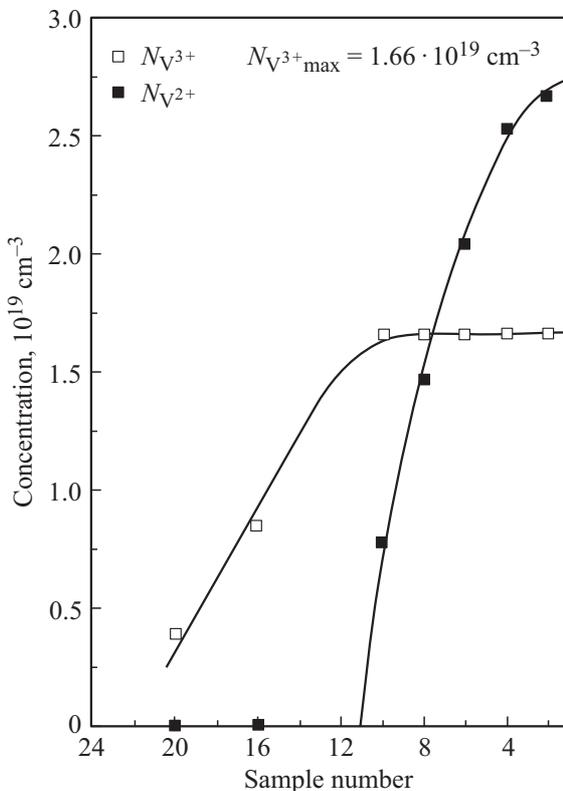


Рис. 5. Распределения ионов ванадия в двух разных зарядовых состояниях вдоль слитка  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ , полученные по температурным зависимостям намагниченности.

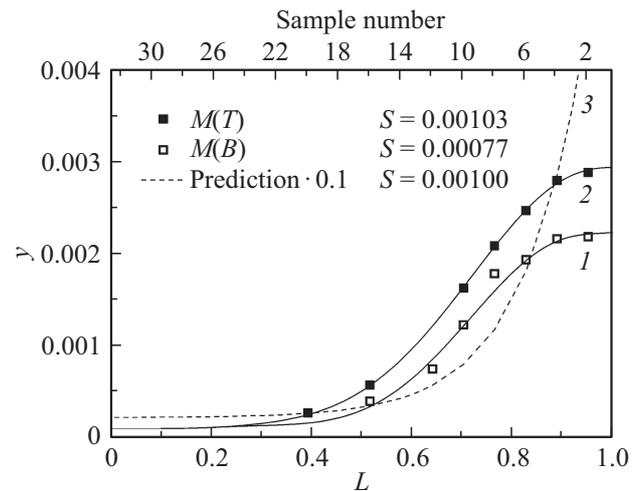


Рис. 6. Зависимости суммарной концентрации ионов ванадия от номера образца в слитке  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ , полученные по полевым (1) и температурным (2) зависимостям намагниченности, и редуцированный на порядок прогноз изменения концентрации примеси ванадия в слитке (3) (см. рис. 1). Площади  $S$  под кривыми равны интегральным значениям этих концентраций в слитке.

по данным рентгенофлуоресцентного микроанализа и в целом близка к первоначальному прогнозу (см. рис. 1). Однако интегральная суммарная концентрация ионов  $N_{V^{3+}} + N_{V^{2+}}$  в слитке, соответствующая площади  $S$  под кривыми 1 и 2 на рис. 6, оказалась примерно на порядок меньше интегральной концентрации примеси ванадия по загрузке в ростовую шихту. Таким образом, получается, что основная часть введенной в кристалл примеси должна находиться в магнитонейтральном состоянии, но причины этого пока не ясны.

3) В конце слитка суммарная концентрация ионов ванадия достигает величины  $\sim 4.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , соответствующей  $\sim 0.3$  мол% примеси и почти в 3 раза превосходящей максимальную суммарную концентрацию ионов железа в исследованных недавно образцах из слитка  $Pb_{1-y}Fe_yTe$  ( $y = 0.02$ ), также синтезированного методом Бриджмена [19]. Это обстоятельство указывает на более высокую растворимость ванадия в сплавах  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  по сравнению с растворимостью железа в теллуриде свинца. Можно предположить, что основной причиной этого также может быть увеличение концентрации вакансий в подрешетке металла с ростом концентрации олова вдоль исследованного нами слитка  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ .

## 5. Заключение

Исследованы полевые и температурные зависимости намагниченности ( $B \leq 7.5 \text{ Тл}$ ,  $T = 2.0-70 \text{ К}$ ) сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  при вариации состава матрицы и концентрации примеси ванадия вдоль монокристаллического слитка, синтезированного методом Бриджмена.

Установлено, что намагниченность образцов содержит лишь два основных вклада: парамагнитный вклад ионов примеси и диамагнитный вклад кристаллической решетки.

Обработка полученных результатов проведена в рамках предложенной ранее модели перестройки электронной структуры сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  при легировании. При этом считалось, что при увеличении концентрации примеси вдоль слитка в образцах  $p$ -типа проводимости из начала слитка происходит монотонное увеличение только концентрации ионов  $V^{3+}$ , но после пиннинга уровня Ферми уровнем ванадия она выходит на насыщение и начинается рост концентрации ионов  $V^{2+}$ . Путем аппроксимации полевых и температурных зависимостей намагниченности суммой двух слагаемых на основе модифицированных функций Бриллюэна, соответствующих вкладам ионов примеси ванадия в двух разных зарядовых состояниях, и линейного по полю диамагнитного вклада определен характер изменения концентраций ионов ванадия вдоль слитка.

Показано, что в образцах из начала слитка для компенсации исходной концентрации дырок  $p \approx 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  потребовалось введение в кристалл  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  электрически активных ионов  $V^{3+}$ , что говорит о низкой эффективности легирования донорной примесью ванадия и может быть связано с увеличением концентрации простейших точечных дефектов акцепторного типа (вакансий в подрешетке металла) с ростом концентрации олова в сплавах.

Суммарная концентрация магнитоактивных ионов ванадия монотонно увеличивается вдоль слитка примерно на порядок, достигая почти  $4.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , т.е. почти 0.3 мол%, в конце слитка. При этом характер распределения ионов примеси по слитку близок к первоначальному прогнозу, но интегральная концентрация магнитоактивных ионов в слитке составляет лишь  $\sim 0.1$  мол% при общей загрузке ванадия в ростовую шихту 1 мол%.

Авторы благодарны М.М. Маркиной, К.В. Захарову и А.Н. Голованову (физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в проведении измерений и обработке результатов.

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

## Список литературы

- [1] E.P. Skipetrov, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, E.I. Slynko, V.E. Slynko. *J. Appl. Phys.*, **115**, 133702 (2014).
- [2] M.N. Vinogradova, E.A. Gurieva, V.I. Zharskii, S.V. Zarubo, L.V. Prokofeva, T.T. Dedegkaev, I.I. Kryukov. *Sov. Phys. Semicond.*, **12**, 387 (1978).
- [3] A.A. Vinokurov, S.G. Dorofeev, O.I. Tananaeva, A.I. Artamkin, T.A. Kuznetsova, V.P. Zlomanov. *Inorg. Mater.*, **42**, 1318 (2006).
- [4] E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, A.V. Knotko, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. *Semiconductors*, **46**, 741 (2012).
- [5] E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, E.I. Slynko, V.E. Slynko. *Low Temp. Phys.*, **39**, 76 (2013).
- [6] V.D. Vulchev, L.D. Borisova, K. Dimitrova. *Phys. Status Solidi A*, **97**, K79 (1986).
- [7] E.P. Skipetrov, F.A. Pakpur, N.A. Pichugin, V.E. Slyn'ko. *Semiconductors*, **41**, 1035 (2007).
- [8] E.P. Skipetrov, N.A. Pichugin, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. *Low Temp Phys.*, **37**, 210 (2011).
- [9] E.P. Skipetrov, O.V. Kruleveckaya, L.A. Skipetrova, E.I. Slynko, V.E. Slynko. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 022101 (2014).
- [10] E.P. Skipetrov, A.V. Knotko, E.I. Slynko, V.E. Slynko. *Low Temp. Phys.*, **41**, 141 (2015).
- [11] T. Story, E. Grodzicka, B. Witkowska, J. Gorecka, W. Dobrowolski. *Acta Phys. Pol. A*, **82**, 879 (1992).
- [12] E. Grodzicka, W. Dobrowolski, T. Story, Z. Wilamowski, B. Witkowska. *Cryst. Res. Technol.*, **31**, S651 (1996).
- [13] W. Mac, T. Story, A. Twardowski. *Acta Phys. Pol. A*, **87**, 492 (1995).
- [14] E.P. Skipetrov, M.G. Mikheev, F.A. Pakpour, L.A. Skipetrova, N.A. Pichugin, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. *Semiconductors*, **43**, 297 (2009).
- [15] E.A. Zvereva, E.P. Skipetrov, O.A. Savelieva, N.A. Pichugin, A.E. Primenko, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. *J. Phys: Conf. Ser.*, **200**, 062039 (2010).
- [16] M.D. Nielsen, E.M. Levin, C.M. Jaworski, K. Schmidt-Rohr, J.P. Heremans. *Phys. Rev. B*, **85**, 045210 (2012).
- [17] D.G. Andrianov, S.A. Belokon, V.M. Lakeenkov, O.V. Pelevin, A.S. Savelev, V.I. Fistul, G.P. Tsiskarishvili. *Sov. Phys. Semicond.*, **14**, 102 (1980).
- [18] D.T. Morelli, J.P. Heremans, C.M. Thrush. *Phys. Rev. B*, **67**, 035206 (2003).
- [19] E.P. Skipetrov, A.A. Solovev, A.V. Knotko, V.E. Slynko. *Low Temp. Phys.*, **43**, 466 (2017).
- [20] E.P. Skipetrov, A.A. Solovev, V.E. Slynko. *Semiconductors*, **52**, 686 (2018).
- [21] В.Е. Слынько. *Вестн. Львов. ун-та. Сер. физ.*, **34**, 291 (2001).
- [22] В.Е. Слынько, W. Dobrowolski. *Вестн. Нац. ун-та „Львовская политехника“*. *Электроника*, № 681, 144 (2010).
- [23] G. Bauer, H. Pasher. In: *Diluted Magnetic Semiconductors*, ed. by Mukesh Jain (Singapore–New Jersey–London–Hong Kong, World Scientific, 1991) p. 339.
- [24] J.R. Anderson, G. Kido, Y. Nishina, M. Gorska, L. Kowalczyk, Z. Golacki. *Phys. Rev. B*, **41**, 1014 (1990).
- [25] M. Gorska, J.R. Anderson, G. Kido, S.M. Green, Z. Golacki. *Phys. Rev. B*, **45**, 11702 (1992).
- [26] G.A. Bain, J.F. Berry. *J. Chem. Educ.*, **85**, 532 (2008).
- [27] M. Gorska, J.R. Anderson. *Phys. Rev. B*, **38**, 9120 (1988).
- [28] E.P. Skipetrov, N.A. Chernova, E.I. Slyn'ko. *Phys. Rev. B*, **66**, 085204 (2002).
- [29] G. Nimtz, B. Schlicht. In: *Narrow-Gap Semiconductors* [Springer Tracts in Modern Physics (Berlin–Heidelberg–N.Y.–Tokyo, Springer Verlag, 1983) v. 98, p. 14].

Редактор Л.В. Шаронова

## Kinetics of the changes in magnetic impurity ion concentration in $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ alloys with doping

*E.P. Skipetrov*<sup>1,2</sup>, *N.S. Konstantinov*<sup>1</sup>, *L.A. Skipetrova*<sup>1</sup>,  
*A.V. Knotko*<sup>2,3</sup>, *V.E. Slynko*<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University  
(Faculty of Physics),  
119991 Moscow, Russia

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University  
(Faculty of Materials Science),  
119991 Moscow, Russia

<sup>3</sup> Lomonosov Moscow State University  
(Faculty of Chemistry),  
119991 Moscow, Russia

<sup>4</sup> Frantsevich Institute of Materials Science Problems,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
58001 Chernivtsy, Ukraine

**Abstract** The field and temperature dependences of the magnetization (fields  $B \leq 7.5$  T, temperatures  $T = 2.0-75$  K) of the samples from a  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  ( $x = 0.08$ ,  $y = 0.01$ ) single crystal ingot, synthesized by the Bridgman method, are studied. It is established that magnetization of the samples has two main contributions: paramagnetism of vanadium ions and diamagnetism of the crystal lattice. The field and temperature dependences of the magnetization was fitted by a sum of modified Brillouin functions, corresponding to the paramagnetic contributions of vanadium ions in two different charge states, and the linear in field diamagnetic contribution. In the framework of the model assuming the electronic structure rearrangement of the alloys with doping, the concentrations of vanadium ions in two different magnetic states and nature of their changes along the ingot are determined. Comparison of the obtained results with the data of X-ray fluorescence microanalysis and the results of the study of the galvanomagnetic properties of the samples was done.