

Особенности примесных состояний ванадия в теллуриде свинца

© 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[¶]

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

* Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

(Получена 20 апреля 2010 г. Принята к печати 26 апреля 2010 г.)

Исследованы температурные зависимости сопротивления, магнитной восприимчивости, концентрации носителей заряда и подвижности в монокристаллических образцах $\text{PbTe}(\text{V})$ с варьируемым содержанием примеси. Показано, что ванадий формирует донорный уровень, расположенный на ~ 20 мэВ ниже дна зоны проводимости. Подвижность электронов достигает $10^5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ в образцах с $N_V \leq 0.21$ ат% и оказывается более чем на порядок выше в образцах с максимальным содержанием ванадия $N_V = 0.26$ ат%. В этих же образцах реальная часть проводимости характеризуется выраженной частотной зависимостью. Увеличение концентрации ванадия сопровождается уменьшением эффективного магнитного момента атомов примеси. Особенности электронного транспорта в $\text{PbTe}(\text{V})$ могут быть обусловлены переменной валентностью ванадия и эффектами межпримесной корреляции.

1. Введение

Узкозонные полупроводники на основе твердых растворов теллурида свинца находят применение в оптоэлектронике среднего и дальнего ИК-диапазона [1–5]. К преимуществам этих материалов можно отнести широкие возможности модификации их транспортных и оптических свойств посредством изменения состава твердого раствора и легирования. Особый интерес представляет легирование теллурида свинца примесями, проявляющими переменную валентность и формирующими систему примесных уровней, стабилизирующих положение уровня Ферми [5]. Элементы III группы In и Ga относятся к наиболее известным легирующим добавкам такого типа. Эффект стабилизации уровня Ферми наблюдается также при введении в PbTe некоторых переходных металлов и редкоземельных элементов (Cr, Yb) [1,5]. Еще один переходный металл — ванадий — формирует донорный уровень в верхней половине запрещенной зоны теллурида свинца [6]. В отличие от нелегированного PbTe в $\text{PbTe}(\text{V})$ при низких температурах электроны вымораживаются на примесный уровень, обуславливая полужолирующее состояние материала. Подобные эффекты наблюдаются и в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}(\text{V})$ [7].

При изменении уровня легирования поведение различных примесей в теллуриде свинца характеризуется рядом индивидуальных особенностей. Например, в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ изменение концентрации примеси N_{In} не влияет на положение стабилизированного уровня Ферми, если N_{In} превышает концентрацию собственных дефектов и других электрически активных примесей. В $\text{PbTe}(\text{Ga})$ стабилизация уровня Ферми наблюдается лишь в достаточно ограниченной области легирования [1,5]. Более того, эффект стабилизации разрушается при изотермическом отжиге $\text{PbTe}(\text{Ga})$ при весьма

невысоких температурах: $\sim 200^\circ\text{C}$ [8]. В $\text{PbTe}(\text{Yb})$ как ширина запрещенной зоны, так и положение стабилизированного уровня Ферми зависят от содержания иттербия [9,10].

Для изучения влияния уровня легирования на возможные эффекты межпримесной корреляции — энергетический спектр, транспортные и магнитные свойства $\text{PbTe}(\text{V})$ — в настоящей работе исследованы электрофизические и магнитные свойства монокристаллов с варьируемым содержанием примеси в статических и переменных электрических полях в широкой области температур.

2. Исследованные образцы

Монокристаллические слитки $\text{PbTe}(\text{V})$ выращены методом Бриджмена из шихты, содержащей 0.5 мол% VTe_2 и 10.47 мол% VTe_2 . Состав выращенных кристаллов определяли рентгено-флуоресцентным методом по линии V-L_α на установке „SPECTROSCAN“ с возбуждением излучением Mo-K_α . Погрешность в определении содержания ванадия составляла ± 0.01 – 0.02 ат%. Содержание ванадия менялось по длине слитка. Это позволило выбрать для измерений набор образцов, в которых концентрация ванадия N_V варьировалась в пределах 0.06–0.26 ат%. Для всех исследованных образцов рентгенофазовый анализ не обнаружил рефлексов второй фазы.

3. Результаты измерений

3.1. Магнитные измерения

Магнитная восприимчивость χ образцов измерена на оборудовании PPMS-9 (Quantum Design) в температурном диапазоне 1.9–300 К в магнитном поле $B = 1 \text{ Т}$.

[¶] E-mail: khokhlov@mig.phys.msu.ru

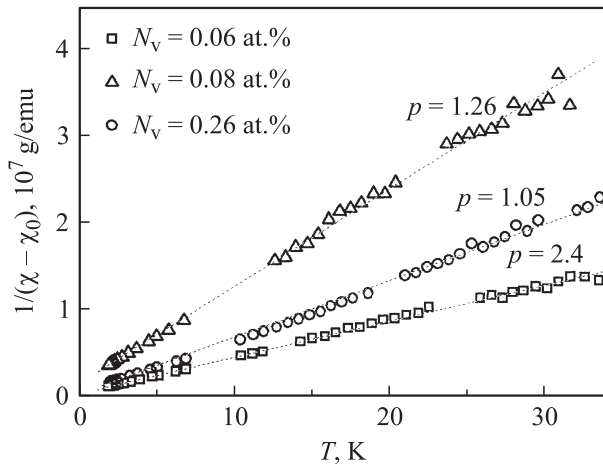


Рис. 1. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/(\chi - \chi_0)$ для образцов PbTe(V) с разным содержанием примеси. Пунктирные линии — расчетные кривые, соответствующие указанным у кривых значениям эффективного магнитного момента p .

При температурах $T < 40$ К магнитная восприимчивость следовала закону Кюри–Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}, \quad (1)$$

$$C = \frac{N_V p^2 \mu_B^2}{3k_B}, \quad (2)$$

где $\chi_0 \approx 4.3 \cdot 10^{-7}$ emu/g не зависит от температуры, а температура Вейсса Θ близка к нулю, C — постоянная Кюри, N_V — концентрация магнитных атомов, p — эффективный магнитный момент, приходящийся на один атом в единицах магнетонов Бора μ_B . Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости для образцов с различным содержанием ванадия показаны на рис. 1. Эффективный магнитный момент p , рассчитанный с использованием соотношений (1, 2), убывает с увеличением концентрации ванадия от 2.4 в образце с $N_V = 0.06$ ат% до 1.05 в образце с $N_V = 0.26$ ат%. Экспериментально определенные значения p отличаются от рассчитанных для любых возможных зарядов состояний атома ванадия [11]. Для образцов с максимальным содержанием ванадия значение p находится в интервале между значениями 0.77 для атома ванадия в зарядовом состоянии V^{2+} и 1.63 для V^{3+} , рассчитанными в предположении $p = g[J(J + 1)]^{1/2}$, где J — полный магнитный момент [11]. Следует отметить, что в $V_{1+x}\text{Te}_2$ значение эффективного магнитного момента при низких температурах, по данным [12], составляет 0.99. Магнитные измерения показывают, что ванадий в PbTe распределен по разным зарядовым состояниям и соотношение между этими зарядовыми состояниями зависит от N_V .

3.2. Измерения в статических полях

Все исследованные образцы обладали проводимостью n -типа. Измерения сопротивления $\rho(T)$ и коэффициента Холла проведены в интервале температур 4.2–300 К. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ , концентрация электронов n и подвижности μ показаны на рис. 2, 3. Как показали измерения, значения n во всех исследованных образцах практически совпадают. С понижением температуры концентрация электронов уменьшается вплоть до $n \leq 10^8 \text{ см}^{-3}$ при $T = 10$ К. Изменение концентрации с температурой имеет активационный характер. Энергия активации E_a , рассчитанная из соотношения $n \propto \exp(E_a/kT)$, составляет около 20 мэВ. Важно отметить, что температурные зависимости удельного сопротивления образцов с N_V менее 0.26 ат% также практически совпадают. Однако в

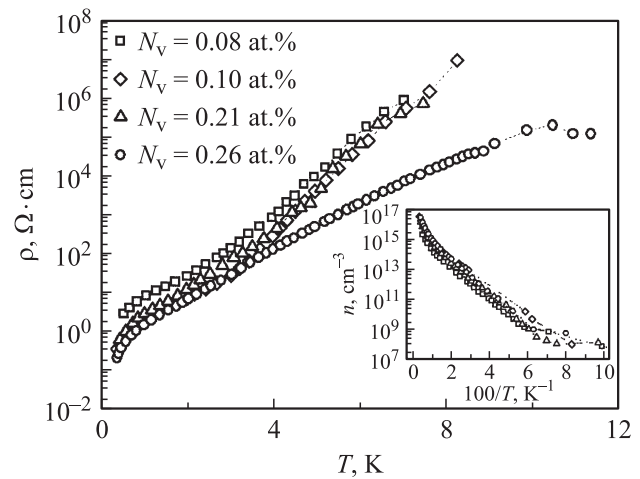


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ образцов PbTe(V) с различным содержанием ванадия N_V . Температурные зависимости концентрации n тех же образцов показаны на вставке.

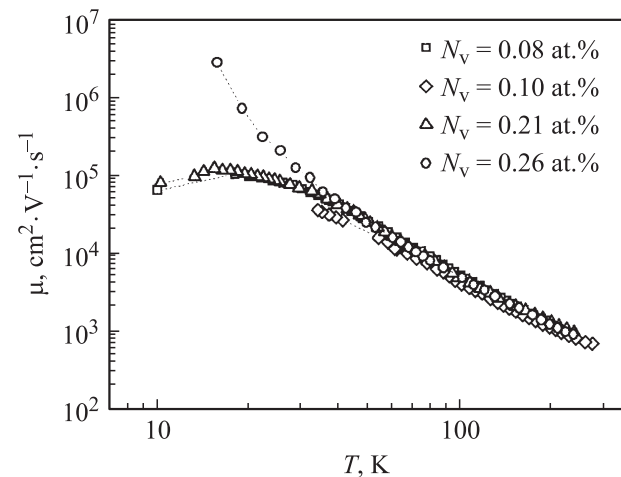


Рис. 3. Температурные зависимости подвижности электронов μ в образцах PbTe(V) с различным содержанием ванадия N_V .

образце с максимальным содержанием ванадия 0.26 ат% при температурах ниже 30 К сопротивление оказывается существенно ниже, чем в остальных образцах. Понижение ρ связано с резким, более чем на порядок величины, ростом подвижности (рис. 3).

3.3. Измерение импеданса

Модуль импеданса и фаза измерялись с использованием LCR „QuandTech 1920“ в диапазоне частот f от 20 Гц до 1 МГц в области температур 4.2–300 К. Полученные данные пересчитывались в действительную Z' и мнимую Z'' компоненты импеданса и проводимости σ' , σ'' . Анализ экспериментальных данных проведен в рамках приближения эквивалентных схем. Это приближение было использовано ранее при исследовании твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$ [7].

Для монокристаллического образца простейшая эквивалентная схема может быть представлена контуром с параллельно соединенными емкостью C и сопротивлением R . В этом случае компоненты полного импеданса определяются соотношениями

$$Z' = R / (1 + \omega^2 R^2 C^2), \quad Z'' = \omega R^2 C / (1 + \omega^2 R^2 C^2), \quad (3)$$

где $\omega = 2\pi f$, а сопротивление R и емкость C не зависят от частоты. В этом случае годограф импеданса (зависимости $Z''(Z')$) имеет вид полуокружности. В области высоких частот Z'' и Z' стремятся к нулю. При интерпретации экспериментальных данных параметры эквивалентной схемы можно рассчитать лишь в том случае, когда максимум на зависимости $Z''(\omega)$, наблюдающийся при $\omega_{max}RC = 1$, находится в доступной для измерений области частот $20 \text{ Гц} < \omega_{max} < 1 \text{ МГц}$. Для исследованных образцов это условие выполняется в достаточно узкой области температур вблизи 15 К. При повышении температуры из-за экспоненциального убывания сопротивления ω_{max} быстро возрастает и уже при $T = 20 \text{ К}$ превышает 1 МГц. В области низких температур возникают проблемы с регистрацией тока, особенно

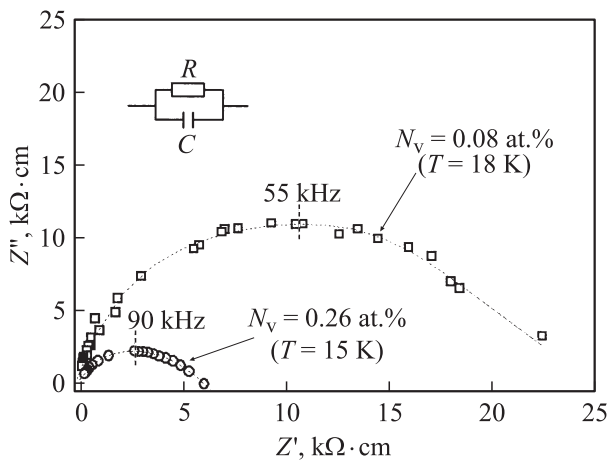


Рис. 4. Импеданс-спектры образцов PbTe(V) с различным содержанием ванадия N_V .

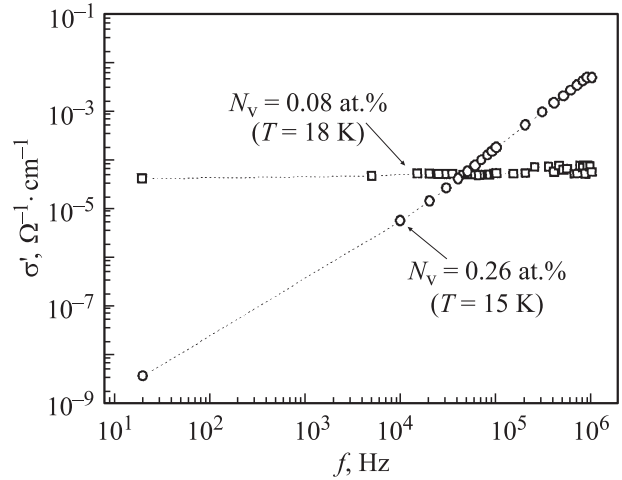


Рис. 5. Частотные зависимости действительной части проводимости σ' образцов PbTe(V) с различным содержанием ванадия N_V .

в области низких частот. На рис. 4 приведены импеданс-спектры (зависимости мнимой части импеданса от действительной, построенные для удельных значений компонент импеданса) для образцов с $N_V = 0.26$ и 0.08 ат%. В обоих случаях импеданс-спектры представлены одной ветвью. Наглядно продемонстрировать, насколько эти ветви соответствуют постоянным значениям параметров эквивалентной схемы R и C , позволяет рассмотрение частотных зависимостей реальной части проводимости, рассчитанных непосредственно из экспериментальных данных с использованием соотношения

$$\sigma' = Z' / (Z'^2 + Z''^2). \quad (4)$$

Полученные частотные зависимости σ' показаны на рис. 5. Для образца с $N_V = 0.08$ ат% σ' не зависит от частоты. Действительная часть проводимости сильно легированного образца с $N_V = 0.26$ ат% растет при увеличении частоты f по степенному закону $\sigma' \propto f^\alpha$, $\alpha = 1.35$. Таким образом, эквивалентная схема с независимыми от частоты параметрами R и C соответствует образцам с небольшим содержанием ванадия. Степенная зависимость σ' от частоты в образце с максимальным содержанием примеси указывает на изменение механизма переноса заряда при повышении уровня легирования.

4. Обсуждение результатов

Совокупность полученных экспериментальных данных показывает, что характер транспорта носителей заряда в исследованных образцах существенно изменяется при увеличении содержания примеси V выше 0.21 ат%. При этом само значение 0.21 ат% относится к интегральному содержанию ванадия в образцах и не может расцениваться как некий критический параметр, поскольку во всех исследованных кристаллах эта вели-

чина почти на 2 порядка выше, чем концентрация электронов. Подобное несоответствие может быть обусловлено рядом причин. Несомненно, несмотря на то что визуально обнаружить включения ванадия не удалось, образование сравнительно небольших сегрегаций вполне вероятно. В виде точечных дефектов ванадий также может занимать разные позиции в кристаллической решетке. Зарядовые состояния ванадия, а следовательно, и его электрическая активность в разных позициях могут отличаться. Наконец, так же, как другой переходный металл — Cr [10,13,14], ванадий может проявлять в PbTe переменную валентность и только в позициях, замещающих свинец в зарядовом состоянии V^{+3} , являться донором. Близкие значения концентрации электронов в образцах PbTe(V) с существенно отличающимися концентрациями введенной примеси могут указывать на эффект стабилизации уровня Ферми. Это косвенно подтверждается высокими значениями подвижности. При этом в образцах с разным содержанием ванадия до $T = 30$ К подвижности практически совпадают. Возрастание подвижности в образце с $N_V = 0.26$ ат% при $T < 30$ К аналогично эффекту, ранее обнаруженному в $Hg_{1-x}Fe_xSe$ [15]. В этом соединении резкое увеличение подвижности при низких температурах наблюдалось лишь при введении Fe в количествах выше некоторого установленного предела и связывалось оно с упорядочением зарядовых состояний в примесной подрешетке. К сожалению, провести более подробное исследование для образцов PbTe(V) с более высоким содержанием примеси не удается из-за низкой растворимости ванадия в PbTe.

Исследование проводимости в переменных электрических полях показывает, что транспорт носителей заряда в образце с максимальным содержанием ванадия характеризуется рядом отличительных особенностей. Частотная зависимость действительной части проводимости характеризуется степенным законом $\sigma' \propto f^\alpha$ с весьма высоким значением показателя степени $\alpha = 1.35$. В случае прыжковой проводимости по примесному уровню α в соответствии с теорией [16] не превышает 1. Теоретический аспект проблемы, связанной с особенностями явлений переноса в системах с упорядочением в примесной подрешетке в переменных электрических полях, до настоящего времени не изучался. Прежде всего это было связано с отсутствием экспериментальных данных, которые можно было бы положить в основу модели.

В целом следует отметить, что упорядочение в примесной подрешетке в легированных полупроводниках может наблюдаться при введении примесей, проявляющих переменную валентность. По сути единственной системой, где эффект упорядочения убедительно экспериментально доказан, является $Hg_{1-x}Fe_xSe$. В PbTe(Cr) с уровнем Ферми, стабилизированным на ~ 100 мэВ выше дна зоны проводимости, и с концентрацией электронов $n \approx 1.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ были зарегистрированы чрезвычайно высокие подвижности носителей заряда $\mu > 10^5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [14]. Однако появление участка низ-

котемпературного возрастания подвижности в образцах PbTe(Cr) при увеличении содержания Cr обнаружено не было. Тем не менее авторы [14] предположили, что высокие подвижности в этом соединении обусловлены подавлением резонансного рассеяния. Эффект был рассмотрен как косвенное свидетельство наличия пространственной межпримесной корреляции, а отсутствие низкотемпературного роста подвижности объяснено подавлением рассеяния на заряженной примеси в PbTe из-за высокого значения диэлектрической проницаемости. В отличие от сильно вырожденного полупроводника PbTe(Cr) образцы PbTe(V) при низких температурах находятся в полуизолирующем состоянии. При $T = 30$ К концентрации электронов в этих полупроводниках отличаются более чем на 7 порядков величины. Условия экранирования заряженных примесных центров в PbTe(V) и PbTe(Cr) существенно отличаются. В полуизолирующих кристаллах температуры, при которых рассеяние на заряженной примеси оказывается эффективным, могут оказаться существенно выше.

5. Заключение

Ванадий в PbTe проявляет донорные свойства и формирует примесный уровень в запрещенной зоне, расположенный на ~ 20 мэВ ниже дна зоны проводимости. При низких температурах концентрация электронов уменьшается до 10^8 см^{-3} , образцы переходят в полуизолирующее состояние. В образцах с содержанием ванадия $N_V \leq 0.21$ ат% температурные зависимости удельного сопротивления, концентрации электронов и подвижности практически совпадают. В образце с $N_V = 0.26$ ат% при $T < 30$ К наблюдается резкое возрастание подвижности. В этом же образце в переменном электрическом поле обнаружена частотная зависимость действительной части проводимости. Особенности транспорта носителей заряда в образце с максимальным содержанием ванадия как в постоянном, так и в переменном электрическом поле могут быть обусловлены эффектом межпримесной корреляции. Эффективный магнитный момент, рассчитанный на атом ванадия, уменьшается с увеличением концентрации V в PbTe. Значение p не соответствует ни одному известному зарядовому состоянию атома ванадия. Это можно рассматривать как подтверждение проявления переменной валентности примеси ванадия в теллуриде свинца.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 08-02-00306, 08-02-90104, а также государственного контракта 02.513.12.3100.

Список литературы

- [1] *Lead Chalcogenides: Physics and Application*, ed. by D. Khokhlov (Taylor&Francis, N.Y., 2003).
- [2] F. Felder, M. Arnold, M. Rahim, C. Ebnetter, H. Zogg. Appl. Phys. Lett., **91**, 101 102 (2007).

- [3] M. Rahim, M. Arnold, F. Felder, K. Behfar, H. Zogg. Appl. Phys. Lett., **91**, 151 102 (2007).
- [4] D. Khokhlov. Int. J. Mod. Phys. B, **18**, 2223 (2004).
- [5] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **172**, 875 (2002).
- [6] А.А. Винокуров, С.Г. Дорофеев, О.И. Тананаева, А.И. Артамкин, Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов. Неорг. матер., **42**, 1445 (2006).
- [7] 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).
- [8] Д.Е. Долженко, В.Н. Демин, И.И. Иванчик, Д.Р. Хохлов. ФТП, **34**, 1194 (2000).
- [9] E.P. Skipetrov, N.A. Chernova, L.A. Skipetrova, E.I. Slyn'ko. Mater. Sci. Eng., **B91-92**, 412 (2002).
- [10] T. Story. Acta Phys. Polonica, **92**, 663 (1997).
- [11] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела* (М., Наука, 1978).
- [12] T. Ohtani, R. Hayashi, M. Nakahirano. Sol. St. Commun., **40**, 629 (1981).
- [13] B.A. Akimov, N.A. Lvova, L.I. Ryabova. Phys. Rev. B, **58**, 10 430 (1998).
- [14] E. Grodzicka, W. Dobrovolski, J. Kossut, T. Story, B. Witkowska. J. Cryst. Growth, **138**, 1034 (1994).
- [15] J. Kossut, W. Dobrowolski, Z. Wilamowski, T. Dietl, K. Swiatek. Semicond. Sci. Technol., **5**, S26C4265 (1990).
- [16] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1.

Редактор Л.В. Беляков

Peculiarities of vanadium impurity states in the lead telluride

A.I. Artamkin, A.A. Dobrovolsky, A.A. Vinokurov,
V.P. Zlomanov, S.Y. Gavrilkin*, O.M. Ivanenko*,
K.V. Mitzen*, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov

Lomonosov Moscow State University,
119992 Moscow, Russia
* Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract Temperature dependences of resistivity, magnetic susceptibility, charge carrier concentration and mobility were studied for single crystalline PbTe(V) samples with vanadium content N_V varying. It is demonstrated that vanadium forms a donor impurity level lying at ~ 20 meV below the conduction band edge. The electron mobility is as high as 10^5 cm²V⁻¹s⁻¹ for $N_V \leq 0.21$ at.% and even higher by more than an order of magnitude for the high vanadium content $N_V = 0.26$ at.%. For this degree of doping, a strong dependence of the real part of conductivity on frequency is observed in the AC mode of measurements. The effective magnetic moment per impurity atom reduces with V content increase. Peculiarities of the electric transport in PbTe(V) may be related to different charge states of vanadium and effects of interimpurity correlations.