

# Кинетика изменения концентрации носителей заряда при легировании в сплавах на основе теллурида свинца с примесями переходных металлов

Е.П. Скипетров

*Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы, 1, г. Москва, 119991, Россия  
E-mail: skip@mig.phys.msu.ru*

А.В. Кнотько

*Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы, 1, г. Москва, 119991, Россия*

Е.И. Слынько, В.Е. Слынько

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины  
ул. Вильде, 5, г. Черновцы, 58001, Украина*

Статья поступила в редакцию 19 октября 2014 г., опубликована онлайн 22 декабря 2014 г.

Исследованы кристаллическая структура, фазовый и элементный состав и гальваномагнитные свойства сплавов на основе теллурида свинца с примесями переходных металлов (Sc, Ti, Cr, V и Fe), синтезированных методом Бриджмена. Определено распределение компонентов твердых растворов по длине монокристаллических слитков. Показано, что увеличение содержания примеси приводит к появлению областей с повышенным содержанием примеси и микроскопических включений соединений, близких по составу к известным соединениям атомов примеси с теллуром. Обнаружены  $p$ - $n$ -инверсия типа проводимости, переходы металл–диэлектрик и диэлектрик–металл и пиннинг уровня Ферми глубокими примесными уровнями при легировании. Сопоставляется кинетика изменения концентрации свободных носителей заряда и энергии Ферми при легировании при вариации состава матрицы и типа примеси. Предложена общая модель перестройки электронной структуры исследованных сплавов при легировании.

Досліджено кристалічну структуру, фазовий та елементний склад і гальваномагнітні властивості сплавів на основі телуриду свинцю з домішками перехідних металів (Sc, Ti, Cr, V та Fe), які синтезовано методом Бриджмена. Визначено розподіл компонентів твердих розчинів по довжині монокристалічних зливків. Показано, що збільшення вмісту домішки призводить до появи областей з підвищеним вмістом домішки та микроскопічних включень сполучень, які близькі за складом до відомих сполучень атомів домішки з теллуром. Виявлено  $p$ - $n$ -інверсію типу провідності, переходи метал–діелектрик та діелектрик–метал і пінінг рівня Фермі глибокими домішковими рівнями при легуванні. Зіставляється кінетика зміни концентрації вільних носіїв заряду та енергії Фермі при легуванні при варіації складу матриці та типу домішки. Запропоновано загальну модель перебудови електронної структури досліджених сплавів при легуванні.

PACS: 71.20.Nr Полупроводниковые соединения;  
71.55.-i Уровни дефектов и примесей;  
72.20.Mu Гальваномагнитные и другие магнитотранспортные эффекты.

Ключевые слова: сплавы на основе PbTe, примеси переходных металлов, гальваномагнитные эффекты, кинетика изменения концентрации носителей заряда и энергии Ферми, глубокие и резонансные примесные уровни, модель электронной структуры.

## 1. Введение

Сплавы на основе теллурида свинца, легированные примесями 3d-переходных металлов, исследуются уже более 30 лет [1,2]. Наиболее известны материалы с примесью Mn, растворимость которого достигает 20%. Однако, замещая ионы в подрешетке металла, марганец находится в электрически нейтральном состоянии  $Mn^{2+}$  и не приводит к образованию примесных уровней в окрестности запрещенной зоны. Считается, что примесный уровень марганца полностью заполнен электронами, находится под уровнем Ферми глубоко в валентной зоне и не влияет на концентрацию свободных носителей заряда и электрофизические свойства легированных сплавов [3]. Остальные примеси переходных металлов, по-видимому, демонстрируют переменную валентность (могут находиться в состояниях  $2^+$  и  $3^+$ ), электрически активны и вызывают появление глубоких уровней вблизи краев запрещенной зоны.

В настоящее время из этих примесей хорошо изученной можно считать только примесь Cr, индуцирующую в PbTe резонансный донорный уровень, при  $T = 4,2$  К расположенный примерно на 100 мэВ выше дна зоны проводимости [4–9]. При изменении состава матрицы в сплавах  $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$  [10] и  $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$  [11], а также под давлением [12] происходит изменение положения этого уровня относительно дна зоны проводимости, приводящее к перераспределению электронов между примесными и зонными состояниями и переходам типа металл–диэлектрик и диэлектрик–металл.

Примесный уровень ванадия в PbTe — пока единственный глубокий уровень, расположенный в запрещенной зоне (при  $T = 4,2$  К примерно на 20 мэВ ниже дна зоны проводимости) [13–15]. В сплавах  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ , подобно глубокому уровню хрома в  $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$ , он движется относительно краев разрешенных зон при изменении состава матрицы [16] и под действием давления [17] и может стать резонансным, попадая в пределы валентной зоны.

Резонансные уровни Ti [18–21] и Sc [22] в PbTe находятся существенно выше уровня Cr (при  $T = 4,2$  К на 200–230 мэВ и примерно на 280 мэВ выше дна зоны проводимости соответственно). В противоположность этому при  $T = 4,2$  К резонансный уровень Fe [23] в PbTe расположен примерно на 20 мэВ ниже потолка валентной зоны, и его положение относительно середины запрещенной зоны практически не зависит от давления. К сожалению, нам известно всего несколько публикаций, посвященных электронной структуре этих легированных полупроводников, а электронная структура сплавов на основе PbTe с примесями других переходных металлов (Co, Ni, Cu) до сих пор почти не исследована.

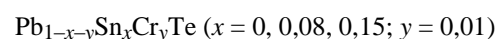
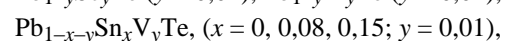
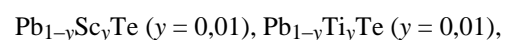
На первый взгляд, учитывая, что нелегированные сплавы на основе PbTe имеют обычно  $p$ -тип проводимости,

а все перечисленные выше примесные уровни в PbTe находятся выше уровня Ферми и оказывают донорное действие, характер изменения концентрации носителей заряда и электрофизических свойств в этих материалах при легировании должен полностью определяться положением примесного уровня в электронном спектре. Дело в том, что, замещая ионы  $Pb^{2+}$  в подрешетке металла, примесные ионы первоначально находятся в электрически нейтральном состоянии  $2^+$ , но в результате процесса самоионизации ( $Im^{2+} \rightarrow Im^{3+} + e_{band}$ ) переходят в состояние  $3^+$  с появлением дополнительных электронов, заполняющих зонные состояния, расположенные под примесным уровнем. В рамках этой модели концентрация носителей заряда должна изменяться при легировании с одинаковой (по крайней мере, начальной) скоростью вплоть до стабилизации уровня Ферми примесным уровнем или до достижения предела растворимости примеси в подрешетке металла. После этого должна прекращаться генерация электрически активных ионов примеси в состоянии  $3^+$ , а концентрация носителей заряда не должна изменяться при дальнейшем легировании.

Однако экспериментальные исследования, в целом подтвердив эту картину, показали, что скорость изменения концентрации носителей заряда при легировании зависит от типа примеси и состава матрицы и может быть значительно меньше предполагаемой (один дополнительный электрон на атом примеси) [8,11,18,24]. Низкая растворимость примеси может приводить к формированию в легированных кристаллах микроскопических включений вторых фаз с участием примесных атомов [11,15,25,26], а в сильно легированных сплавах, несмотря на достижение предела растворимости примеси, возможны нарушение пиннинга уровня Ферми и значительные изменения концентрации носителей заряда вплоть до смены типа проводимости [15,23]. Поэтому основными задачами настоящей работы стали исследование фазового и элементного состава монокристаллических сплавов на основе теллурида свинца, легированных Sc, Ti, Cr, V и Fe, сопоставление кинетики изменения концентрации носителей заряда и энергии Ферми при легировании в зависимости от состава матрицы и типа примеси, а также построение общей модели перестройки электронной структуры сплавов при сильном легировании.

## 2. Синтез, фазовый и элементный состав образцов. Методика измерений

Монокристаллические слитки твердых растворов



и  $Pb_{1-y}Fe_yTe$  ( $y = 0,02$ ) синтезировались в вакуумированных кварцевых ампулах вертикальным методом

Бриджмена ( $x$  и  $y$  — концентрации олова и примеси в шихте). Температурный градиент на границе расплав–кристалл составлял  $35\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$ , а скорость роста кристалла достигала  $1,5\text{ мм}/\text{ч}$ . Во избежание появления металлических выделений легирующей примеси и для повышения ее растворимости легирование скандием и железом проводили путем добавления в расплав  $\text{PbTe}$  предварительно синтезированных соединений  $\text{Sc}_5\text{Te}_8$  и  $\text{FeTe}_2$  соответственно. При этом для получения стехиометрических составов  $\text{Pb}_{1-y}\text{Sc}_y\text{Te}$  и  $\text{Pb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Te}$  при синтезе монокристаллов избыток теллура уравнивался соответствующим количеством свинца.

Готовые слитки с помощью струнной резки разрезали перпендикулярно оси роста, совпадающей примерно с кристаллографическим направлением  $\langle 111 \rangle$ , на 26–30 шайб толщиной  $1,0\text{--}1,5\text{ мм}$ , из которых затем изготавливали образцы для измерений. Номера шайб будут использованы далее как номера исследованных образцов. Шайбы с большими номерами (28, 26, ...) отвечают началу слитка, а с малыми (2, 3, ...) — концу слитка, где концентрация примеси во всех слитках, кроме слитка  $\text{Pb}_{1-y}\text{Sc}_y\text{Te}$ , максимальна.

Фазовый и элементный составы сплавов исследовали на поверхностях сколов полученных образцов на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Germany) с системой микроанализа Oxford Instruments INCA Energy+ (England). На рис. 1 и 2 приведены фотографии поверхностей сколов образцов из средней части и конца двух слитков сплавов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , легированных

$\text{Cr}$  и  $\text{V}$  соответственно. Под фотографиями показаны примеры рентгеноэмиссионных спектров и таблицы с результатами микроанализа для выделенных на фотографиях областей (номера на рисунках соответствуют номерам слитков и шайб). На рис. 1 для  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Cr}_y\text{Te}$  хорошо видны области с повышенным содержанием хрома и области включений второй фазы в виде коротких «иголок», близкие по составу к соединению  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$ . На рис. 2 для  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$  справа представлен пример области с повышенным содержанием  $\text{V}$  ( $>1,5\text{ мол.}\%$ ), хотя в целом образец можно считать однофазным.

Сопоставление всех имеющихся данных позволяет сделать следующие выводы.

1. Образцы из начала и средней части слитков характеризуются хорошей (в пределах точности определения) однородностью состава матрицы и, как правило, не содержат заметных включений вторых фаз.

2. По мере приближения к концу слитков однородность распределения примеси нарушается, появляются области с повышенным содержанием примеси и микроскопические включения второй фазы (вначале характерные «точки» и короткие «иголки», а затем и более крупные четко очерченные области), близкие по составу к известным соединениям примесных атомов с теллуrom ( $\text{ImTe}$ ,  $\text{Im}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Im}_3\text{Te}_4$ ).

3. Склонность к формированию включений вторых фаз характерна прежде всего для  $\text{PbTe}$ . По мере увеличения содержания олова в сплавах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  растворимость примеси, по-видимому, повышается.

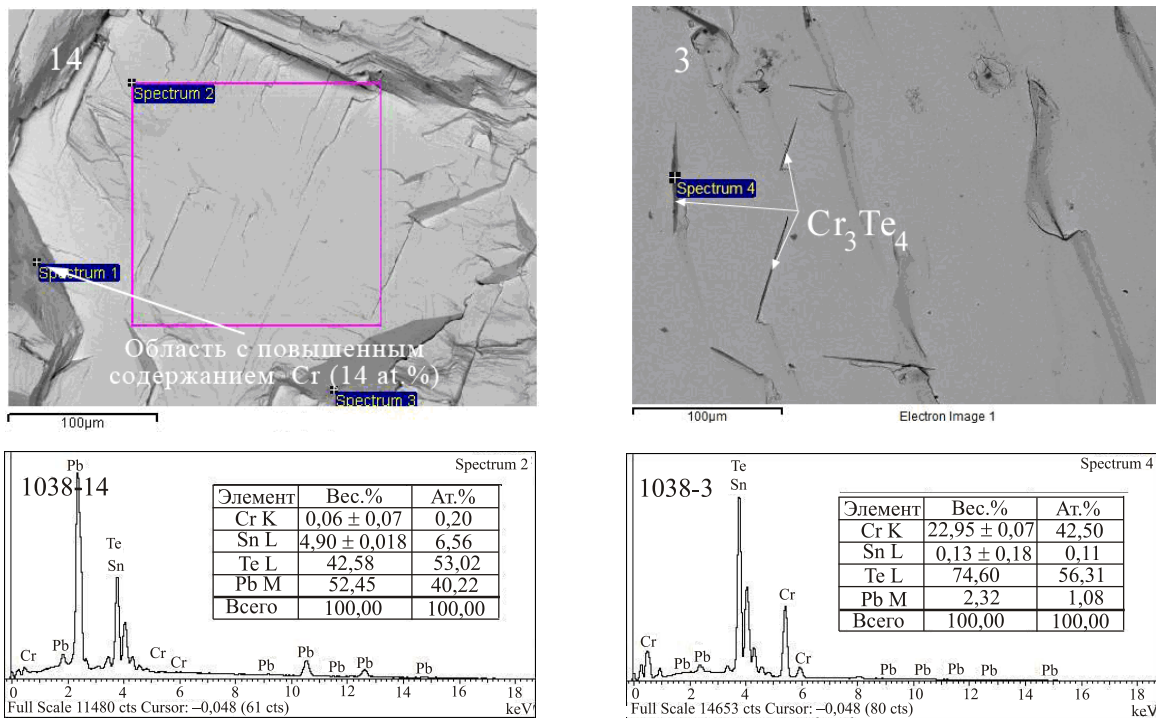


Рис. 1. Фотографии поверхностей сколов и рентгеноэмиссионные спектры образцов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Cr}_y\text{Te}$  ( $x = 0,15$ ,  $y = 0,01$ ) (слиток 1038), полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

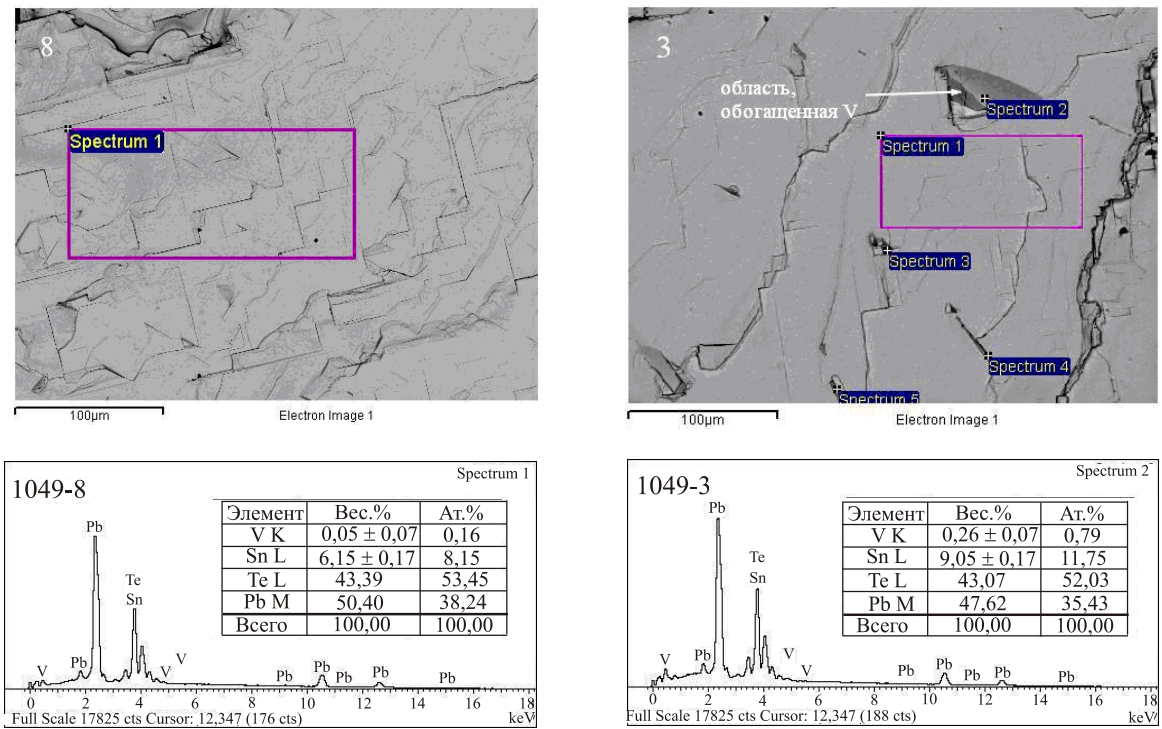


Рис. 2. Фотографии поверхностей сколов и рентгеноэмиссионные спектры образцов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  ( $x = 0,15, y = 0,01$ ) (слиток 1049), полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

Состав матрицы и содержание примеси в основной фазе исследованных образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного микроанализа. Установлено, что в соответствии с предварительными прогнозами, основанными на анализе распределения компонентов в твердых растворах на основе  $PbTe, SnTe, GeTe$  с примесями переходных металлов, выращенных методом Бриджмена [27,28], концентрация олова  $x$  в слитках на основе  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  монотонно увеличивается при движении от начала к концу слитка. При этом распределение олова по длине слитка удовлетворительно описывается суммой двух экспонент (рис. 3):

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

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

Экспериментальные распределения концентрации примеси гораздо хуже согласуются с предварительными прогнозами (см. рис. 3). Можно предположить, что предел растворимости примеси в исследованных нами слитках не превышает (1,5–2,0) мол.%. В конце слитков рост концентрации примеси в основной фазе прекращается, и она оказывается существенно ниже прогноза. Кроме того, ошибка в определении концентрации примеси составляет  $\pm 0,5$  мол.% и в большинстве об-

разцов, по-видимому, превышает реальное содержание примеси. Поэтому, учитывая монотонный характер изменения гальваномагнитных параметров вдоль всех исследованных слитков, в дальнейшем при анализе результатов будем считать, что концентрация примеси увеличивается вдоль слитка, и использовать данные предварительных прогнозов распределения примеси вдоль слитков.

Кристаллическое совершенство ряда образцов контролировали также при комнатной температуре на рентгеновских дифрактометрах ДРОН 4-07 и Rigaku Smart Lab (Japan) в интервале углов  $20^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$ . По данным рентгенофазового анализа, практически все исследованные образцы оказались однофазными. На дифрактограммах наблюдались только рефлексы, характерные для ГЦК решетки типа NaCl, и признаков появления включений вторых фаз с участием атомов примеси не было обнаружено. Скорее всего, это говорит о низкой чувствительности рентгенофазового анализа, связанной с малым объемом образцов, занимаемым включениями вторых фаз.

Для исследования гальваномагнитных эффектов из шайб с помощью электроэрозионного станка вырезали образцы в виде прямоугольных параллелепипедов с характерными размерами  $4,0 \times 0,7 \times 0,7$  мм. Перед монтажом образцы травили в растворе брома в бромистоводородной кислоте и промывали в этиловом спирте и дистиллированной воде. Токовые и потенциальные контакты изготавливали из луженой индием медной прово-

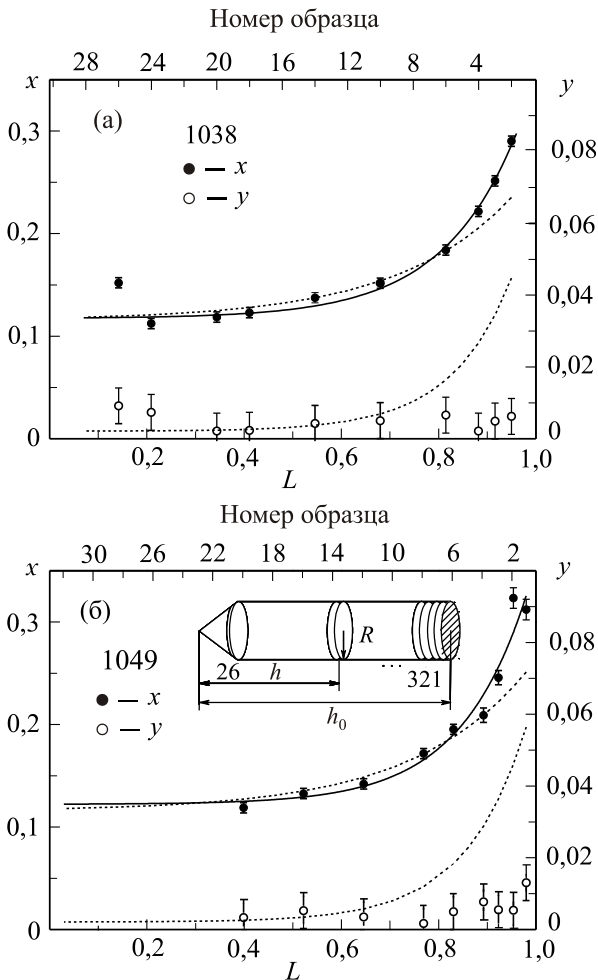


Рис. 3. Распределения олова, хрома и ванадия по длине слитков  $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$  (1038) и  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  (1049) (штриховые линии — предварительные прогнозы, точки — данные рентгенофлуоресцентного микроанализа, сплошные линии проведены по ним методом наименьших квадратов по формуле (1)).

локи диаметром 0,03–0,05 мм и припаивали микропаяльником сплавом  $In + 4\%Ag + 1\%Au$  или приваривали к образцам с помощью электроискровой установки.

При температурах  $4,2\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$  в магнитных полях  $B \leq 0,08\text{ Тл}$  измеряли температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$  всех образцов. При гелиевых температурах по величинам коэффициента Холла  $R_H$  ( $n, p = 1/e|R_H|, e$  — заряд электрона) определяли концентрации свободных электронов  $n$  или дырок  $p$  в исследованных образцах.

### 3. Зависимости концентрации носителей заряда и энергии Ферми от концентрации примеси

Установлено, что характер изменения концентрации свободных носителей заряда при легировании зависит от типа примеси и в целом определяется положением примесного уровня относительно краев энергетических зон.

Рассмотрим три характерных случая, в которых глубокие примесные уровни находятся в зоне проводимости, в запрещенной зоне или в валентной зоне. При этом учтем, что все исследованные нами нелегированные или слаболегированные сплавы характеризуются дырочной зонной проводимостью. При низких температурах уровень Ферми в них находится в валентной зоне существенно ниже примесного уровня и примеси имеют донорный характер.

#### 3.1. Сплавы на основе PbTe, легированные Cr, Ti и Sc

Наиболее подробно исследованы сплавы, легированные хромом, в которых резонансный примесный уровень находится в зоне проводимости. На рис. 4(а) представлена кинетика изменения концентрации носителей заряда  $n$  при легировании для теллурида свинца и двух слитков сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$  с различными исходными концентрациями олова ( $x = 0,08, x = 0,15$ ) [11]. При увеличении концентрации хрома во всех сериях образцов в результате самоионизации примесных ионов и переходов электронов с примесного уровня на уровень Ферми концентрация дырок уменьшается по линейному закону. Затем происходит  $p$ - $n$ -инверсия типа проводимости, рост концентрации свободных электронов и выход ее на насыщение в результате стабилизации уровня Ферми уровнем примеси. Параметры этих зависимостей определяются составом матрицы. В частности, образцы  $Pb_{1-y}Cr_yTe$  имеют  $n$ -тип проводимости и, следовательно, находятся в области сильного легирования, а экстраполяция зависимости  $N(y)$  к нулю концентрации примеси дает значение исходной концентрации дырок  $p_0 \approx 2,5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ , типичное для нелегированного теллурида свинца. С ростом концентрации олова в сплавах эта величина увеличивается до  $1,8 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ , что вполне соответствует известному экспериментальному факту увеличения концентрации собственных точечных дефектов акцепторного типа (вакансий в подрешетке металла) с ростом содержания олова в матрице [29,30]. Начальная скорость изменения концентрации носителей заряда при легировании  $dN/dy$  составляет  $(2,2-4,5) \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}/\text{мол.}\%$  и заметно уменьшается с ростом содержания олова, что также указывает на рост концентрации дефектов акцепторного типа и самокомпенсацию донорного действия хрома собственными точечными дефектами.

Зависимости концентрации носителей заряда от содержания примеси были использованы для расчета кинетики изменения энергии Ферми при легировании и определения энергетического положения резонансных примесных уровней Cr в сплавах. Расчет проводили в рамках двухзонного закона дисперсии Кейна и шестизонного закона дисперсии Диммока с хорошо известными из литературы наборами параметров [29,31–33] (методика расчета подробно описана в [11,22]). Оказалось, что результаты расчета, приведенные на рис. 4(б), почти не зависят от выбора модели. При легировании

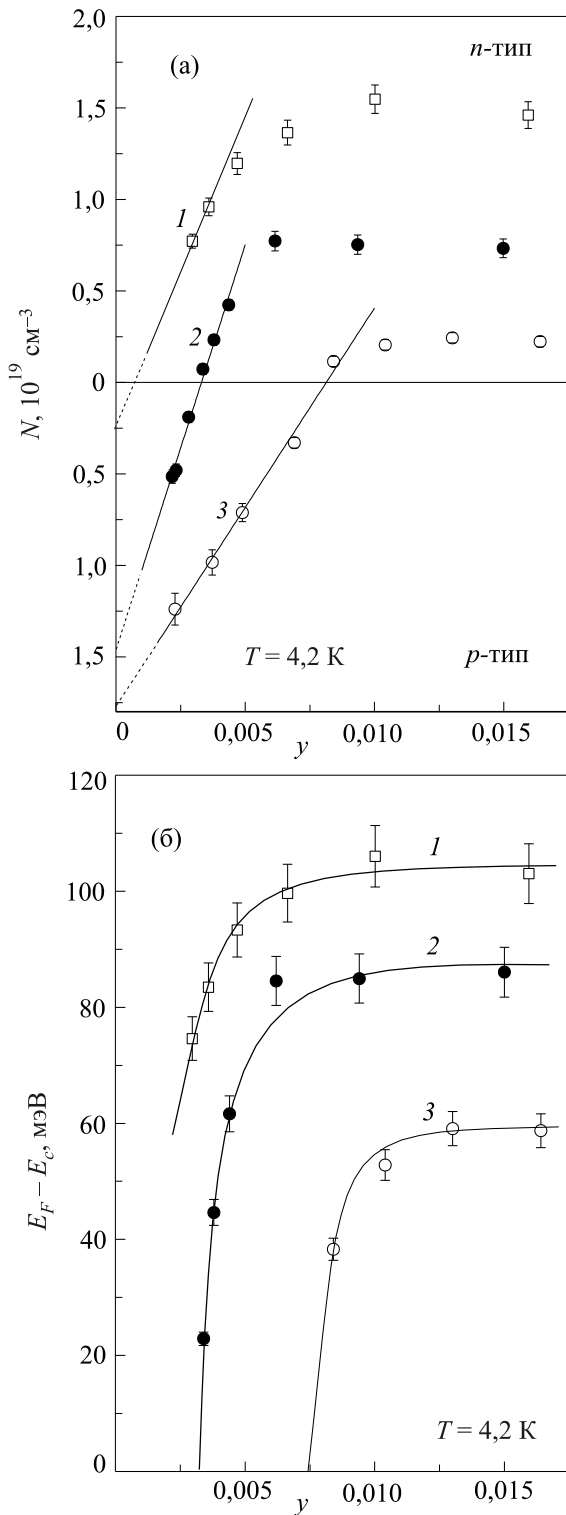


Рис. 4. Зависимости концентрации свободных носителей заряда (а) и положения уровня Ферми (б) от концентрации примеси хрома в  $\text{Pb}_{1-y}\text{Cr}_y\text{Te}$  (1) и сплавах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Cr}_y\text{Te}$  при различных концентрациях олова  $x$ : 0,08 (2) и 0,15 (3), рассчитанные в рамках закона дисперсии Диммока с параметрами, полученными в [31,32].

хромом уровень Ферми стремится к насыщению, связанному с пиннингом уровня Ферми резонансным уровнем хрома ( $E_{\text{Cr}} \approx E_c + 105 \text{ мэВ}$  в  $\text{PbTe}$ ), а постепенное

понижение уровня насыщения зависимостей при изменении состава матрицы говорит о приближении уровня хрома ко дну зоны проводимости с ростом содержания олова в сплавах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Cr}_y\text{Te}$  ( $d(E_{\text{Cr}} - E_c)/dx \approx -2,3 \text{ мэВ/мол.}\%$ ) [11].

Подобное поведение концентрации электронов и уровня Ферми наблюдается и в теллуриде свинца, легированном Ti и Sc, — двумя другими примесями, индуцирующими появление резонансных уровней высоко в зоне проводимости (рис. 5, 6). Как и в теллуриде свинца с примесью Cr, образцы имели *n*-тип проводимости, но начальная скорость увеличения концентрации носителей заряда при легировании оказалась существенно выше:  $dn/dy \approx 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}/\text{мол.}\%$  для  $\text{Pb}_{1-y}\text{Ti}_y\text{Te}$  и  $dn/dy \approx 2,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}/\text{мол.}\%$  для  $\text{Pb}_{1-y}\text{Sc}_y\text{Te}$ . Учитывая, что 1 мол.% примеси соответствует концентрации ионов примеси  $N_{\text{Im}} \approx 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , это означает, что если для примесей Cr и Ti эффективность легирования заметно меньше единицы, то для Sc она превышает единицу, и при введении одного атома примеси появляются примерно два дополнительных электрона. Причины этого пока не ясны. Возможно, это своеобразный эффект «отрицательной» самокомпенсации собственными точечными дефектами, т.е. появление при легировании дополнительных точечных дефектов донорного типа. Вполне возможно также, что причина этого определяется спецификой легирования скандием. Дело в том, что

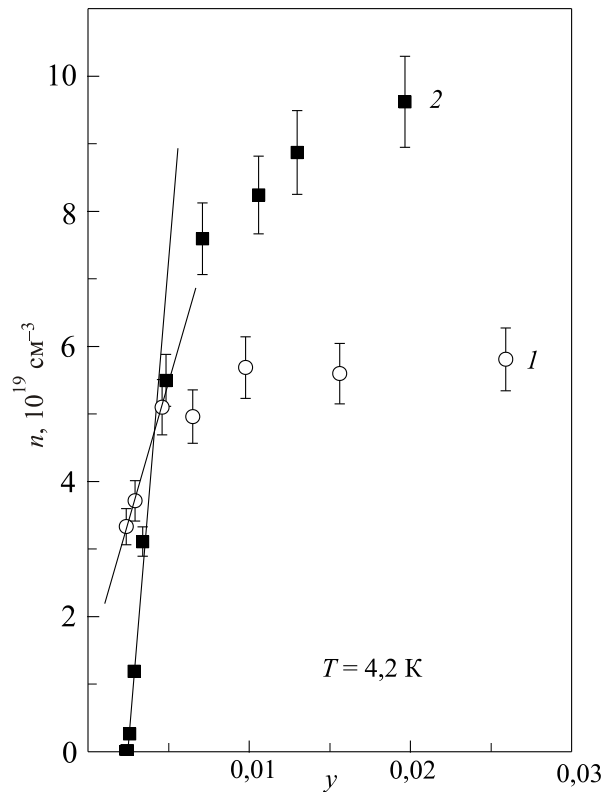


Рис. 5. Зависимости концентрации свободных электронов от концентрации примеси в  $\text{Pb}_{1-y}\text{Ti}_y\text{Te}$  (1) и  $\text{Pb}_{1-y}\text{Sc}_y\text{Te}$  (2).

для повышения предела растворимости скандия в расплав теллурида свинца вначале вводится теллурид скандия  $\text{Sc}_5\text{Te}_8$ , а затем уже в процессе роста кристалла скандий растворяется в решетке.

На рис. 6 представлена кинетика изменения положения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости при легировании теллурида свинца Ti и Sc. Расчет проведен в рамках шестизонного закона дисперсии Диммока с двумя разными наборами параметров. С ростом концентрации примеси все зависимости, так же, как и в случае примеси Cr, стремятся к насыщению, но, поскольку резонансные уровни Ti и Sc находятся в два-три раза выше уровня Cr, неквадратичность электронного спектра сказывается гораздо сильнее. Вследствие этого на результат расчета энергетического положения уровня скандия влияет не только выбор закона дисперсии, но и выбор набора параметров модели. Это привело к тому, что точность определения положения резонансных уровней титана и скандия по уровню насыщения зависимостей, представленных на рис. 6, оказалась существенно ниже:  $E_{\text{Ti}} - E_c = (225 \pm 20)$  мэВ,  $E_{\text{Sc}} - E_c = (285 \pm 25)$  мэВ.

Кроме того, необходимо отметить, что при легировании теллурида свинца Sc в области сильного легирования ( $y > 0,01$ ), в отличие от  $\text{Pb}_{1-y}\text{Ti}_y\text{Te}$  и сплавов

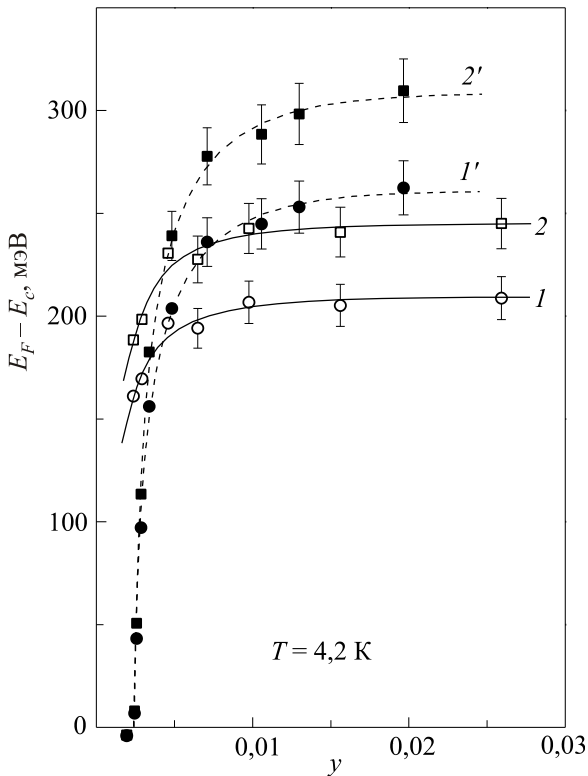


Рис. 6. Зависимости положения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости от концентрации примеси в  $\text{Pb}_{1-y}\text{Ti}_y\text{Te}$  (1, 2) и  $\text{Pb}_{1-y}\text{Sc}_y\text{Te}$  (1', 2'), рассчитанные в рамках закона дисперсии Диммока с параметрами, полученными в [31,32] (1, 1') и [33] (2, 2').

$\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Cr}_y\text{Te}$ , происходит медленное увеличение концентрации электронов и энергии Ферми с ростом содержания примеси (см. рис. 5, 6). Мы считаем, что это может быть связано с существенным уширением резонансного уровня Sc, приводящим к «мягкой» стабилизации уровня Ферми в зоне резонансных состояний и медленному движению уровня Ферми по мере заполнения состояний примесной зоны.

### 3.2. Сплавы на основе PbTe, легированные V

Следующий характерный пример — сплавы на основе PbTe, легированные ванадием, в которых глубокий донорный уровень примеси расположен в запрещенной зоне (рис. 7) [15]. Наибольшая скорость изменения концентрации носителей заряда при легировании наблюдается в теллуриде свинца (■, 1 на рис. 7). Поэтому даже слаболегированные кристаллы характеризуются активационной проводимостью *n*-типа и при низких температурах находятся в диэлектрическом состоянии в результате стабилизации уровня Ферми примесным уровнем, находящимся в запрещенной зоне. Однако при увеличении уровня легирования происходит нарушение режима стабилизации уровня Ферми, скачкообразный переход уровня Ферми в зону проводимости (переход диэлектрик-металл при низких температурах) и быстрое увеличение концентрации свободных электронов.

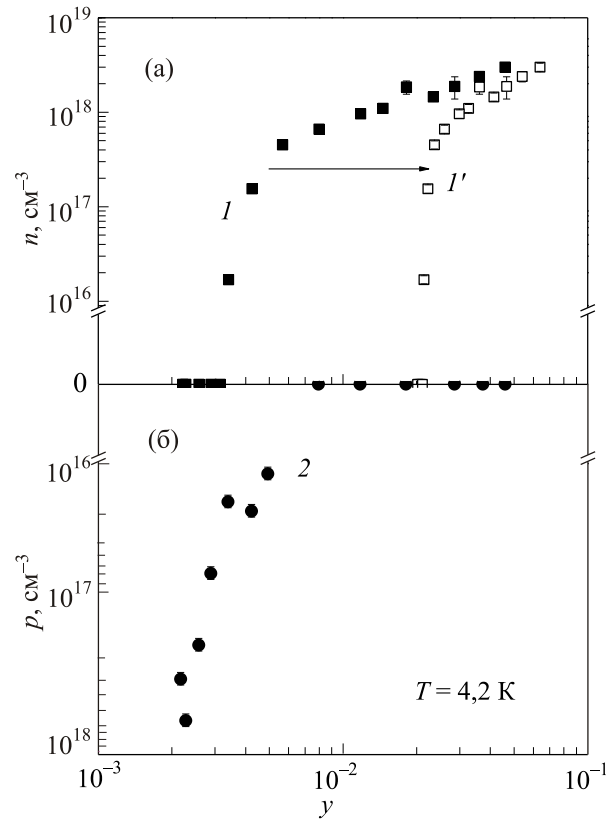


Рис. 7. Кинетика изменения концентрации свободных носителей заряда при легировании ванадием в  $\text{Pb}_{1-y}\text{V}_y\text{Te}$  (1, 1') (а) и сплавах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$  ( $x = 0,08$ ) (2) (б).

В сплавах  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ , по-видимому, в результате эффекта самокомпенсации донорного действия примеси собственными точечными дефектами акцепторного типа (вакансиями в подрешетке металла) скорость изменения концентрации носителей заряда при легировании уменьшается с ростом содержания олова в сплаве. Поэтому в образцах из слитка с исходной концентрацией олова  $x = 0,08$ , при тех же, что и в твердых растворах  $Pb_{1-y}V_yTe$  концентрациях примеси ванадия, удалось последовательно наблюдать уменьшение концентрации дырок,  $p$ - $n$ -конверсию и переход металл-диэлектрик при низких температурах, обусловленные стабилизацией уровня Ферми глубоким уровнем ванадия ((●), 2 на рис. 7). В то же время в образцах из слитка с исходной концентрацией олова  $x = 0,15$  сохраняется  $p$ -тип проводимости и  $p$ - $n$ -конверсия не наблюдается, что может быть связано как с дальнейшим уменьшением эффективности легирования из-за эффекта самокомпенсации, так и с перемещением глубокого уровня ванадия из запрещенной зоны в валентную зону с ростом концентрации олова  $x$  [16].

Для учета влияния эффекта самокомпенсации на кинетику изменения концентрации носителей заряда и корректного сопоставления зависимостей концентрации носителей заряда от содержания примеси в образцах  $Pb_{1-y}V_yTe$  и  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  ( $x = 0,08$ ), представляя экспериментальные результаты на одном рисунке, можно растянуть шкалу концентрации ванадия или просто сдвинуть вправо экспериментальные точки для  $Pb_{1-y}V_yTe$  до перекрытия участков стабилизации уровня Ферми на них ((□), 1' на рис. 7). Теперь на полученной таким образом «универсальной» для сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  зависимости концентрации носителей заряда от содержания примеси можно выделить три последовательных характерных участка. При увеличении концентрации ванадия вначале происходит уменьшение концентрации дырок за счет компенсации дефектов акцепторного типа. Затем следует протяженный участок диэлектрического состояния, в котором уровень Ферми стабилизируется внутри примесной полосы. И, наконец, рост концентрации свободных электронов, связанный со срывом режима пиннинга уровня Ферми и переходом типа диэлектрик-металл при сильном легировании.

Для объяснения полученной таким образом зависимости концентрации носителей заряда от содержания примеси в сплавах необходимо предположить, что легирование ванадием кроме глубокого уровня под дном зоны проводимости индуцирует также и дополнительный донорный уровень, расположенный высоко в зоне проводимости. Генерация таких дополнительных донорных состояний при легировании обеспечивает возможность постепенного заполнения примесной полосы, переход в металлическое состоя-

ние и увеличение концентрации свободных электронов при сильном легировании.

### 3.3 Теллурид свинца с примесью Fe

Третий возможный вариант расположения примесного уровня — в валентной зоне — реализуется в теллуриде свинца, легированном железом. На рис. 8 представлена зависимость концентрации свободных носителей заряда от содержания примеси железа. При увеличении содержания донорной примеси Fe в PbTe концентрация дырок уменьшается, выходит на насыщение на уровне  $p = (6-7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и не меняется в довольно широком диапазоне концентраций примеси. Однако затем происходят  $p$ - $n$ -инверсия типа проводимости и быстрое увеличение концентрации электронов.

В целом такой характер изменения концентрации носителей заряда при легировании аналогичен случаю сплавов с примесью ванадия. При этом протяженный участок стабилизации концентрации дырок на зависимости  $p(y)$  соответствует области стабилизации уровня Ферми резонансным уровнем Fe, расположенным под потолком валентной зоны ( $E_v - E_{Fe} \approx 20 \text{ мэВ}$ ) [23], а последующие  $p$ - $n$ -конверсия и рост концентрации электронов при легировании — нарушению режима пиннинга уровня Ферми в результате появления дополнительных дефектов донорного типа в зоне проводимости при сильном легировании.

Отметим, что нарушение режима пиннинга уровня Ферми и последующее увеличение концентрации свободных электронов на зависимости концентрации

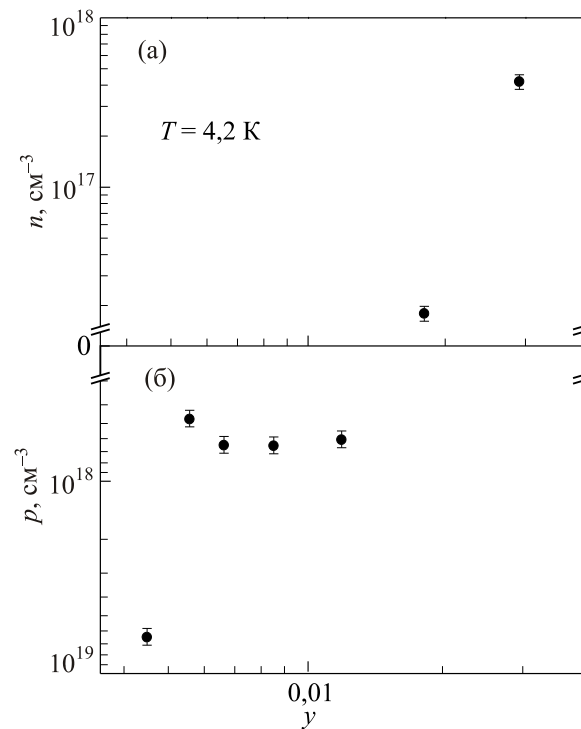


Рис. 8. Кинетика изменения концентрации носителей заряда при легировании железом в  $Pb_{1-y}Fe_yTe$ .



электронов при комнатной температуре от содержания примеси, по-видимому, наблюдались ранее и в сильно легированных тонких слоях  $Pb_{1-y}Ti_yTe$  [34]. По мнению авторов, причиной такого поведения концентрации электронов было появление вклада электронов примесной полосы  $Ti$  в холловскую концентрацию электронов в результате перекрытия примесных состояний и образования примесной зоны при высоких концентрациях примеси. Тем не менее мы считаем, что этот эффект также может быть связан с генерацией дополнительных донорных состояний при легировании и иметь ту же природу, что и в сильно легированных  $V$  и  $Fe$  сплавах.

#### 4. Модель перестройки электронной структуры при легировании

Сопоставление результатов исследования кинетики изменения концентрации свободных носителей заряда в сплавах на основе  $PbTe$ , легированных  $Cr$ ,  $Ti$ ,  $Sc$ ,  $V$  и  $Fe$ , позволяет сделать три важных вывода. Во-первых, скорость изменения концентрации носителей заряда при легировании максимальна в теллуриде свинца. Поэтому даже слаболегированные образцы  $Pb_{1-y}Cr_yTe$ ,  $Pb_{1-y}Ti_yTe$  и  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  характеризуются электронной зонной проводимостью, и уровень Ферми в них уже находится в зоне проводимости, а слаболегированные образцы  $Pb_{1-y}V_yTe$  при низких температурах находятся в диэлектрическом состоянии, в котором уровень Ферми уже стабилизирован глубоким примесным уровнем, расположенным под дном зоны проводимости.

Во-вторых, в сплавах  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  скорость изменения концентрации носителей заряда при легировании (т.е. эффективность легирования) уменьшается за счет эффекта самокомпенсации собственными точечными дефектами акцепторного типа (вакансиями в подрешетке металла) при увеличении содержания олова в сплавах. Вследствие этого образование включений вторых фаз (теллуридов переходных металлов) характерно прежде всего для теллурида свинца, а с ростом содержания олова в сплавах растворимость примеси, по-видимому, повышается.

И, наконец, в третьих, практически во всех рассмотренных нами случаях для объяснения кинетики изменения концентрации носителей заряда при сильном легировании приходится привлекать предположение о генерации дополнительных дефектных состояний донорного типа, локальные уровни которых должны быть расположены высоко в зоне проводимости.

Перечисленные обстоятельства позволяют нам высказать предположение об универсальности поведения концентрации носителей заряда в сплавах на основе  $PbTe$  при легировании примесями переходных металлов и построить общую модель перестройки электронной структуры сплавов на основе предложенной ранее модели для сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  (рис. 9(а)) [15].

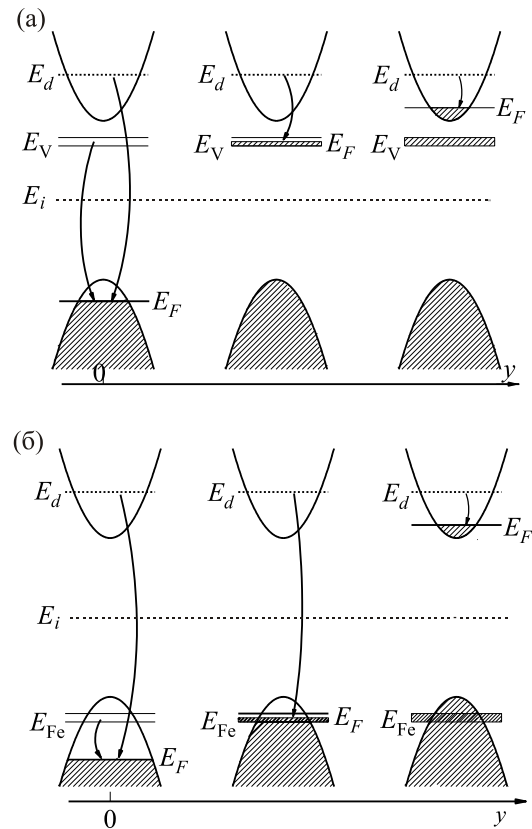


Рис. 9. Модели перестройки электронной структуры сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  и  $Pb_{1-y}Fe_yTe$  с ростом концентрации примеси, предполагающие возникновение глубоких примесных уровней вандия  $E_V$  (а), железа  $E_{Fe}$  (б) и дополнительного резонансного донорного уровня  $E_d$  в зоне проводимости при легировании.

Согласно этой модели, легирование приводит к возникновению двух различных глубоких донорных уровней. Основной примесный уровень расположен в запрещенной зоне и стабилизирует уровень Ферми в ограниченном интервале концентраций примеси. Дополнительный донорный уровень находится высоко в зоне проводимости и обеспечивает заполнение первого уровня в области стабилизации уровня Ферми, а при высоких концентрациях примеси и постепенное заполнение зоны проводимости. Для использования этой диаграммы перестройки электронной структуры в сплавах на основе  $PbTe$ , легированных другими примесями переходных металлов, достаточно передвинуть основной примесный уровень, стабилизирующий уровень Ферми, из запрещенной зоны в зону проводимости для примесей  $Cr$ ,  $Ti$  и  $Sc$  или в валентную зону для примеси  $Fe$  (рис. 9(б)).

Природа дополнительных донорных состояний пока не ясна. Однако можно предположить, что роль таких состояний играют уровни собственных точечных дефектов, концентрация которых меняется вдоль монокристаллических слитков. В частности, согласно хорошо известным теоретическим представлениям [35–38] и экспериментальным данным [29,39,40], в теллуриде

свинца донорный характер имеют вакансии теллура и межузельные атомы свинца, глубокие уровни которых расположены высоко в зоне проводимости. В области сильного легирования, в условиях образования включений второй фазы (теллуридов примеси) и сохранения концентрации примеси в основной фазе в результате достижения предела растворимости примеси, происходит обеднение основной фазы атомами теллура. При легировании это должно вызывать нарушение стехиометрического состава основной фазы и вполне может приводить к увеличению концентраций вакансий теллура и межузельных атомов свинца, имеющих донорный характер и индуцирующих рост концентрации свободных электронов в основной фазе.

В заключение отметим, что, к сожалению, при изучении кинетики изменения концентрации носителей заряда при сильном легировании концентрация примеси перестает быть «хорошим» параметром, поскольку, судя по всему, концентрации собственных точечных дефектов акцепторного и донорного типов постепенно изменяются вдоль исследованных нами монокристаллических слитков и влияют на величину и скорость изменения концентрации свободных носителей заряда при легировании. В частности, скорее всего, именно поэтому в конечной части слитков теллурида свинца, легированного ванадием, железом, а возможно, и титаном, где концентрация примеси в основной фазе перестает расти и оказывается намного ниже прогноза, происходит нарушение режима пиннинга уровня Ферми и наблюдается быстрое увеличение концентрации свободных электронов.

### 5. Заключение

Вертикальным методом Бриджмена синтезированы монокристаллические слитки PbTe, легированного Sc, Ti, Cr, V и Fe, и сплавов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x = 0,08, x = 0,15$ ), легированных Cr и V. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа определены фазовый и элементный составы сплавов. Показано, что концентрация олова в сплавах экспоненциально увеличивается от начала к концу слитков. В конце слитков достигается предел растворимости примеси на уровне (1–2) мол.%, однородность распределения примеси нарушается, появляются области с повышенным содержанием примеси и микроскопические включения вторых фаз, близких по составу к соединениям атомов примеси с теллуrom.

При увеличении содержания примеси наблюдаются изменение концентрации свободных носителей заряда,  $p$ - $n$ -инверсия типа проводимости, переходы металл-диэлектрик и диэлектрик-металл и пиннинг уровня Ферми глубокими примесными уровнями. Показано, что увеличение содержания олова в сплавах приводит к уменьшению скорости изменения концентрации носителей заряда, связанному, по-видимому, с эффектом

самокомпенсации донорного действия примеси собственными точечными дефектами акцепторного типа (вакансиями в подрешетке металла). Кроме того, в PbTe, легированном V и Fe, обнаружены срыв режима стабилизации уровня Ферми и увеличение концентрации свободных электронов при сильном легировании, обусловленные, скорее всего, генерацией дополнительных донорных уровней собственных точечных дефектов, расположенных высоко в зоне проводимости.

На основании полученных экспериментальных данных предложена общая модель перестройки электронной структуры при легировании, учитывающая возникновение дополнительного резонансного донорного уровня в зоне проводимости и предполагающая универсальный характер зависимостей концентрации носителей заряда и положения уровня Ферми от содержания примеси в сплавах на основе PbTe с примесями переходных металлов.

Авторы благодарны А.А. Винокурову и С.А. Ибрагимову (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за предоставление данных рентгеновских исследований, а также Н.А. Пичугину, А.Н. Голованову и О.В. Крулевецкой (физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в проведении гальваномагнитных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-02-01298).

1. *Diluted Magnetic Semiconductors*, M. Jain (ed.), World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong (1991).
2. *Lead Chalcogenides: Physics and Application*. D.R. Khokhlov (ed.), *ser. Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices*. Taylor and Francis, New York, London (2003), Vol. 183.
3. T. Story, *Acta Phys. Polon. A* **94**, 189 (1998).
4. M. Ratuszek and M.J. Ratuszek, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 837 (1985).
5. V.D. Vulchev, L.D. Borisova, and K. Dimitrova, *Phys. Status Solidi A* **97**, K79 (1986).
6. V.D. Vulchev and L.D. Borisova, *Phys. Status Solidi A* **99**, K53 (1987).
7. Л.М. Каширская, Л.И. Рябова, О.И. Тананаева, Н.А. Широкова, *ФТП* **24**, 1349 (1990) [L.M. Kashirskaya, L.I. Ryabova, O.I. Tananaeva, and N.A. Shirokova, *Sov. Phys. Semicond.* **24**, 848 (1990)].
8. T. Story, E. Grodzicka, B. Witkowska, J. Gorecka, and W. Dobrowolski, *Acta Phys. Polon. A* **82**, 879 (1992).
9. E. Grodzicka, W. Dobrowolski, J. Kossut, T. Story, and B. Witkowska, *Acta Phys. Polon. A* **84**, 599 (1993).
10. Е.П. Скипетров, Ф.А. Пакпур, Н.А. Пичугин, В.Е. Слынько, *ФТП* **41**, 1053 (2007) [Е.П. Skipetrov, F.A. Pakpur, N.A. Pichugin, and V.E. Slyn'ko, *Semiconductors* **41**, 1035 (2007)].
11. Е.П. Скипетров, Н.А. Пичугин, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько, *ФНТ* **37**, 269 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 210 (2011)].

12. E.P. Skipetrov, V.B. Kovalev, L.A. Skipetrova, N.A. Pichugin, E.I. Slyn'ko, and V.E. Slyn'ko, *Phys. Status Solidi A* **246**, 576 (2009).
13. А.А. Винокуров, А.И. Артамкин, С.Г. Дорофеев, Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов, *Неорг. матер.* **44**, 666 (2008).
14. 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) [A.I. Artamkin, A.A. Dobrovolsky, A.A. Vinokurov, V.P. Zlomanov, S.Y. Gavrilkin, O.M. Ivanenko, K.V. Mitzen, L.I. Ryabova, and D.R. Khokhlov, *Semiconductors* **44**, 1543 (2010)].
15. Е.П. Скипетров, А.Н. Голованов, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько, *ФНТ* **39**, 98 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 76 (2013)].
16. Е.П. Скипетров, А.Н. Голованов, А.В. Кнотко, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько, *ФТП* **46**, 761 (2012) [E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, A.V. Knotko, E.I. Slyn'ko, and V.E. Slyn'ko, *Semiconductors* **46**, 741 (2012)].
17. E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, V.B. Kovalev, A.V. Knotko, E.I. Slyn'ko, and V.E. Slyn'ko, *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 015019 (2012).
18. М.Н. Виноградова, Е.А. Гуриева, В.И. Жарский, С.В. Зарубо, Л.В. Прокофьева, Т.Т. Дедегкаев, И.И. Крюков, *ФТП* **12**, 663 (1978) [M.N. Vinogradova, E.A. Gurieva, V.I. Zharskii, S.V. Zarubo, L.V. Prokofeva, T.T. Dedegkaev, and I.I. Kryukov, *Sov. Phys. Semicond.* **12**, 387 (1978)].
19. Ф.Ф. Сизов, В.В. Тетеркин, Л.В. Прокофьева, Е.А. Гуриева, *ФТП* **14**, 1788 (1980) [F.F. Sizov, V.V. Teterkin, L.V. Prokofeva, and E.A. Gurieva, *Sov. Phys. Semicond.* **14**, 1063 (1980)].
20. M. Ratuszek and M.J. Ratuszek, *Acta Phys. Polon. A* **67**, 577 (1985).
21. E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, V.B. Kovalev, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, E.I. Slynko, and V.E. Slynko, *AIP Conf. Proc.* **1416**, 131 (2011).
22. E.P. Skipetrov, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, E.I. Slynko, and V.E. Slynko, *J. Appl. Phys.* **115**, 133702 (2014).
23. E.P. Skipetrov, O.V. Kruleveckaya, L.A. Skipetrova, E.I. Slynko, and V.E. Slynko, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 022101 (2014).
24. T. Story, Z. Wilamowski, E. Grodzicka, W. Dobrowolski, B. Witkowska, and J. Voiron, *Acta Phys. Polon. A* **87**, 229 (1995).
25. Z. Golacki, K. Godwod, J. Majewski, and G. Jasiolek, *J. Cryst. Growth* **84**, 455 (1987).
26. M.D. Nielsen, E.M. Levin, C.M. Jaworski, K. Schmidt-Rohr, and J.P. Heremans, *Phys. Rev. B* **85**, 045210 (2012).
27. В.Е. Слынько, *Вестник Львов. университета, сер. физич.* **34**, 291 (2001).
28. В.Е. Слынько, W. Dobrowolski, *Вестник нац. университета «Львовская политехника», Электроника* №681, 144 (2010).
29. G. Nimtz and B. Schlicht, in: *Narrow-Gap Semiconductors, Springer Tracts in Modern Physics*, Springer-Verlag, Berlin (1983), Vol. 98.
30. V.N. Babentsov and F.F. Sizov, *Phys. Status Solidi B* **245**, 50 (2008).
31. M.S. Adler, C.R. Hewes, and S.D. Senturia, *Phys. Rev. B* **7**, 5186 (1973).
32. C.R. Hewes, M.S. Adler, and S.D. Senturia, *Phys. Rev. B* **7**, 5195 (1973).
33. H. Burkhard, G. Bauer, and W. Zawadzki, *Phys. Rev. B* **19**, 5149 (1979).
34. J.D. König, M.D. Nielsen, Y. Gao, M. Winkler, A. Jacquot, H. Böttner, and J.P. Heremans, *Phys. Rev. B* **84**, 205126 (2011).
35. N.J. Parada and G.W. Pratt, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 180 (1969).
36. N.J. Parada, *Phys. Rev. B* **3**, 2042 (1971).
37. G.W. Pratt, *J. Nonmetals* **1**, 103 (1973).
38. Б.А. Волков, О.А. Панкратов, *ЖЭТФ* **88**, 280 (1985).
39. K.H. Gresslehner and L. Palmetshofer, *J. Appl. Phys.* **51**, 4735 (1980).
40. L. Palmetshofer, *Appl. Phys. A* **34**, 139 (1984).

Kinetics of changes in charge carrier concentration with doping in lead telluride-based alloys with transition metal impurities

E.P. Skipetrov, A.V. Knotko, E.I. Slynko, and V.E. Slynko

The crystal structure, phase and elemental composition, and galvanomagnetic properties are studied in lead telluride-based alloys with transition metal impurities (Sc, Ti, Cr, V and Fe) synthesized by the Bridgman technique. The distribution of components of solid solutions along monocrystalline ingots is determined. It is shown that an increase of the impurity content leads to the formation of regions enriched with impurity and of microscopic inclusions with compositions close to the known compounds of impurity atoms with tellurium. The *p-n*-inversion of the conductivity type, the metal-insulator and insulator metal-transitions, and the Fermi level pinning by deep impurity levels are observed as the impurity content is increased. The kinetics of free charge carrier concentration and the Fermi energy with doping and under variation of the matrix composition and an impurity type is compared. A general model for rearrangement of the electronic structure for the investigated alloys with doping is proposed.

PACS: 71.20.Nr Semiconductor compounds;  
71.55.-i Impurity and defect levels;  
72.20.My Galvanomagnetic and other magnetotransport effects.

Keywords: PbTe-based alloys, transition metal impurities, galvanomagnetic effects, kinetics of changes in charge carrier concentration and Fermi energy, deep and resonant impurity levels, model of electronic structure.