

ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Pb_{1-x}Mn_xTe(In)$

Акимов Б. А., Никорич А. В., Рябова Л. И., Широкова Н. А.

Исследованы гальваномагнитные и фотоэлектрические эффекты в сплавах $Pb_{1-x}Mn_xTe$, содержащих 0.5—1 ат% In при $x \leq 0.12$. Найдено, что с ростом содержания Mn стабилизированный уровень Ферми опускается из зоны проводимости в запрещенную зону. Переход металл—диэлектрик происходит при $x \sim 0.05$. С дальнейшим ростом x энергия активации проводимости увеличивается до ~ 200 мэВ при $x \sim 0.12$. Установлено, что в области температур $T < T_c \sim 20$ К исследованные образцы обладают задержанной фотопроводимостью. Температура T_c не зависит от содержания Mn, а времена релаксации неравновесных состояний убывают с ростом x .

Одно из основных свойств $PbTe$, легированного In, проявляется в эффекте стабилизации уровня Ферми при достаточно высоком содержании индия $C_{In} > 0.5$ ат% [1]. Уровень стабилизации ϵ_f в $PbTe$ при 4.2 К расположен на ~ 70 мэВ выше дна зоны проводимости. Известно, что он может быть смещен в запрещенную зону при замене части Pb на Sn (что сопровождается уменьшением щели ϵ_g [1, 2]) или Ge (что сопровождается увеличением щели ϵ_g и фазовым переходом с понижением температуры [1, 3]). Настоящая работа посвящена исследованию твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, легированных In.

Интерес к выбранным соединениям, с нашей точки зрения, обусловлен несколькими причинами. Сплавы $Pb_{1-x}Mn_xTe$ являются недостаточно изученными узкощелевыми полумагнитными полупроводниками (см. работы [4–8] и ссылки в них). Количественная и пространственная стабилизация энергии Ферми ϵ_f в $PbTe(In)$ приводит к повышенной однородности свойств монокристаллов, и в них наблюдаются осцилляции Шубникова—де-Гааза (ШГ) с ярко выраженным спиновым расщеплением уровней Ландау [1]. Можно ожидать, что использование этого эффекта в $Pb_{1-x}Mn_xTe(In)$ будет информативным [4] и позволит выявить слабое [8] взаимодействие электронов проводимости с магнитными моментами Mn. С ростом x щель ϵ_g в $Pb_{1-x}Mn_xTe$ намного увеличивается [6, 7], что может приводить к смещению уровня стабилизации ϵ_f в запрещенную зону. В этом случае возникнет новая возможность определять движение последних уровней Ландау в полумагнитном полупроводнике по изменению энергии активации проводимости в магнитном поле. Наконец, представляется важным определить изменения характеристик фотопроводимости (ФП) соединений на основе $PbTe(In)$ [9].

В настоящей работе исследованы гальваномагнитные, осцилляционные и фотоэлектрические явления в твердых растворах $Pb_{1-x}Mn_xTe(In)$ при $x \leq 0.12$ с целью определения общих качественных изменений свойств рассматриваемых соединений.

И с с л е д о в а н н ы е о б р а з ц ы

Монокристаллы $Pb_{1-x}Mn_xTe(In)$ были выращены методом Бриджмена из особо чистых элементов, взятых в стехиометрическом соотношении. Легирующая примесь In в количестве 0.5 и 1 ат% вводилась при синтезе. Скорость роста 1 мм/ч при градиенте температур на фронте кристаллизации ~ 15 град/см.

Количество Mn в контрольных образцах определялось химическими аналитическими методами. Как установлено, распределение состава вдоль слитка составляет ~ 1.5 мол% MnTe на 1 см длины, что совпадает с данными работы [6] для нелегированных сплавов $Pb_{1-x}Mn_xTe$. Например, в слитке с $x \sim 0.1$ по навеске реальное содержание теллурида марганца C_{MnTe} меняется от 8 в начале до 11.5 мол% в конце слитка. Таким образом, в кристаллах, выращенных из шихты с разницей содержания теллурида марганца $\Delta C_{MnTe} = 2.5$ мол%, имелись аналогичные образцы. Характеристики исследованных образцов представлены в таблице (указано содержание MnTe в шихте и в контрольных кристал-

Характеристики исследованных образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ (In)

| № образца | C_{In} , ат%/о | C_{Mn} , ат%/о (в шихте) | C_{MnTe} , ат%/о (по данным анализа) | n , $см^{-3}$ (4.2 К) | ρ , Ом·см (4.2 К) | ϵ_A , мЭВ |
|-----------|------------------|----------------------------|--|-------------------------|------------------------|--------------------|
| 1 | 0.5 | 2 | 2 | $3.7 \cdot 10^{18}$ | $7 \cdot 10^{-5}$ | — |
| 2 | 1 | 5 | 4.5 | $8 \cdot 10^{17}$ | $1.3 \cdot 10^{-3}$ | — |
| 3 | 1 | 5 | 4 | $1.6 \cdot 10^{18}$ | $3.8 \cdot 10^{-4}$ | — |
| 4 | 1 | 5 | 5 | $3.6 \cdot 10^{18}$ | $1.1 \cdot 10^{-2}$ | — |
| 5 | 0.5 | 5 | 7 | — | $1.9 \cdot 10^2$ | 23 |
| 6 | 0.5 | 7.5 | 7 | — | $1.2 \cdot 10^2$ | 21 |
| 7 | 0.5 | 7.5 | 8.5 | — | $3 \cdot 10^5$ | 48 |
| 8 | 0.5 | 10 | 9.5 | — | $> 10^6$ | 65 |
| 9 | 1 | 11 | 11 | — | — | 180 |
| 10 | 1 | 11 | 11 | — | — | 205 |
| 11 | 1 | 11 | 12 | — | — | 225 |
| 12 | 0 | 11 | 11 | $3.7 \cdot 10^{18}$ | $2.6 \cdot 10^{-3}$ | — |

лах). Последняя величина рассчитывалась исходя из вычисленного градиента $\partial C_{MnTe} / \partial l$ и расстояния l от носика слитка до вырезанного образца. Суммарная точность определения x не превышает 0.005.

Все исследованные образцы обладали n -типом проводимости. Токовые и потенциальные контакты к ним наносились с помощью сплава 95% In + 4% Ag + 1% Au (% весовые). Методики низкотемпературных измерений в условиях экранировки образцов от фонового излучения описаны ранее в работах [2, 9].

Результаты измерений

Установлено, что введение MnTe в PbTe(In) до $C_{MnTe} \sim 5$ мол% приводит к существенному снижению концентрации электронов (см. таблицу) относительно величины $n = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (4.2 К) при $x = 0$ [1]. Подвижность электронов в исследованных образцах составляла $\sim 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, и при $n \geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$ наблюдались осцилляции ШГ, пример записи которых в ориентации поля $H \parallel \langle 100 \rangle$ приведен на рис. 1. Особенностью осцилляционной кривой для образца 1 является практически полное подавление первой гармоники осцилляций ШГ второй гармоникой, что характерно для PbTe с концентрацией $n \sim 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и свидетельствует о близости эффективного \tilde{g} -фактора электронов к значению $\tilde{g} = 1$. По периоду осцилляций $\Delta \rho / \rho_0$ в масштабе $1/H$ (рис. 1) рассчитывались [2] сечение поверхности Ферми и концентрация электронов. Последняя величина совпадала с данными холловских измерений с точностью $\sim 20\%$, если при расчетах использовались параметры PbTe. Температурные зависимости удельного сопротивления сплавов с $x \leq 0.05$ имеют металлический характер (рис. 2).

При $x > 0.05$ происходит качественное изменение характера проводимости: удельное сопротивление возрастает с понижением T . В масштабе $\ln \rho - 1/T$ на температурных зависимостях сопротивления наблюдается протяженный линейный участок (рис. 2). По наклону этого линейного участка рассчитывалась энергия активации ϵ_A с использованием формулы

$$\rho_i \sim \exp(\epsilon_A / 2kT), \quad (1)$$

так же как для сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ [2]. Полученные значения ϵ_A приведены в таблице. Как видно из этих данных, при $x \sim 0.1$ величина ϵ_A увеличивается до ~ 70 мэВ, т. е. приблизительно на столько же, на сколько снизилась энергия Ферми при $x \approx 0.05$ по отношению к нелегированному $PbTe$. Вместе с тем при $x > 0.1$ происходит более резкий рост величины ϵ_A , не пропорциональный количеству введенного Mn .

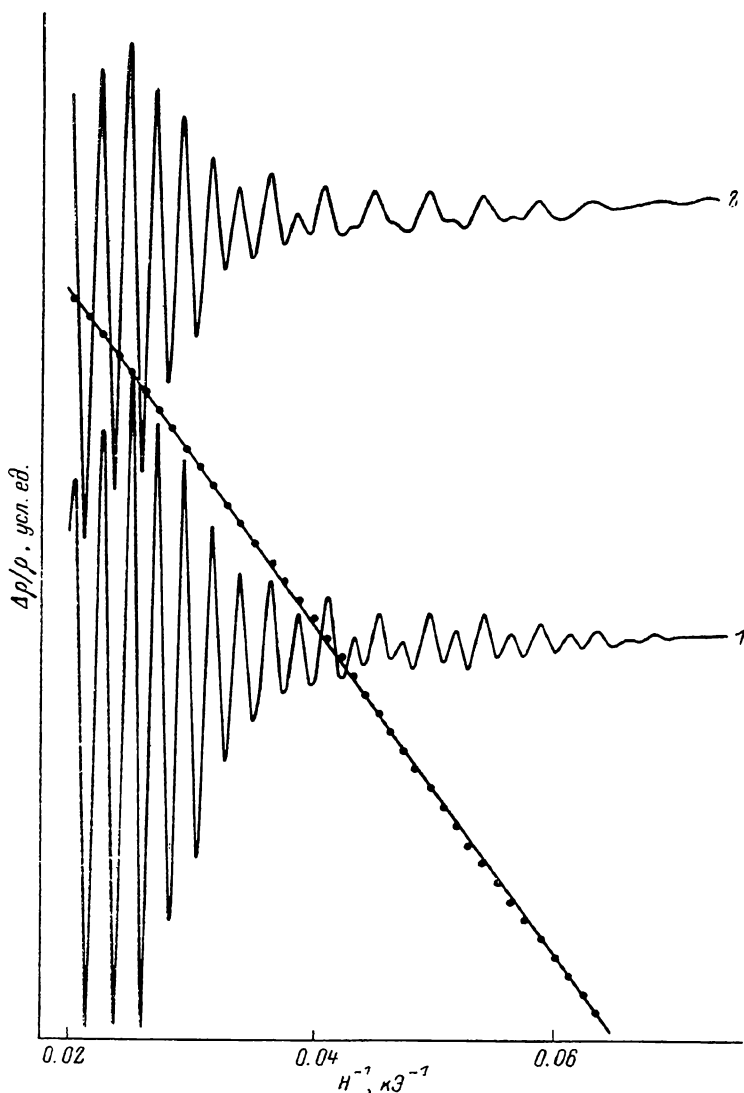


Рис. 1. Вид осцилляций магнитосопротивления для образца 1.

$T, K: 1 - 1.8, 2 - 4.2. H \parallel (100)$. Точками показана стандартная зависимость условного квантового номера N_0 осцилляций (положение всех экстремумов осцилляций) от $1/H$ для кривой 1; по проведенной прямой определялся период осцилляций.

При исследовании фотоэлектрических явлений образец, находящийся в замкнутой металлической камере, при 4.2 К освещался излучением теплового источника, нагреваемого до $T^* \sim 50 \div 100$ К. Полученные данные показывают, что свойства сплавов $Pb_{1-x}Mn_xTe(In)$ аналогичны свойствам $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ [9]. Кривые $\ln \rho (1/T)$, снятые в условиях экранировки и при подсветке, начинают резко различаться между собой при $T < T_c \approx 20$ К. Температура T_c не зависит от состава сплава, так же как в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ [9]. При $T = 4.2$ К, $T^* = 50$ К сопротивление ρ падает в ~ 2 раза для образца 2 и в $\sim 10^6$ раз для образца 8.

Кинетика нарастания и спада проводимости образцов толщиной ~ 0.3 мм при подсветке тепловым источником с температурой $T^* = 50$ К показана на

рис. 3. Спад ФП при 4.2 К является долговременным. Как установлено, в исследованных образцах наблюдается тенденция к существенному снижению вре-

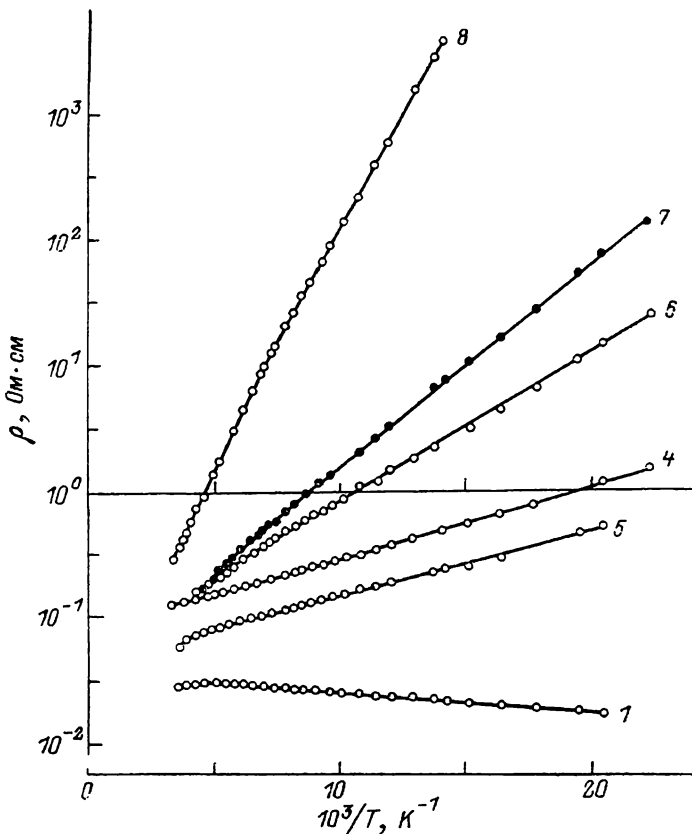


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления сплавов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ (In). Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

мен релаксации ФП с ростом содержания MnTe. Так, в образцах 1—4 остаточная ФП σ/σ_0 при 4.2 К уменьшается не более чем на 1 % за 1 ч. Увеличение

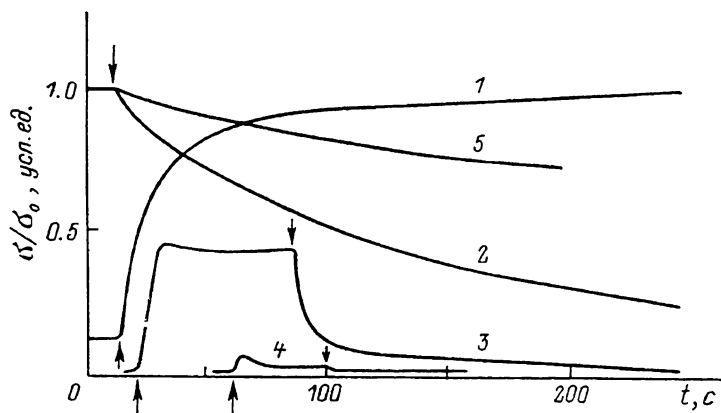


Рис. 3. Кинетика нарастания и спада сигнала ФП σ/σ_0 для образцов [7 (1—4) и 6 (5)]. T, K : 1, 2, 5 — 4.2; 3 — 8; 4 — 14; стрелками показаны моменты включения (↑) и выключения (↓) теплового источника подсветки.

темпа релаксации в сплавах с $C_{MnTe} \sim 8 \div 10$ мол% прослеживается по рис. 3. В образцах 9—11 измерить темновую проводимость и зарегистрировать ФП

при 4.2 К не удается. При напряжении ~ 300 В на образцах размерами $0.9 \times 0.7 \times 4$ мм темновой ток не превышает 10^{-9} А в области гелиевых температур. Замена индиевых контактов на платиновые не изменяет ситуацию. По-видимому, при высоком содержании Mn в объеме образца формируются барьеры Шоттки.

Обсуждение результатов

Прежде всего заметим, что Mn по крайней мере при $x < 0.02$ входит в решетку PbTe в состоянии Mn^{+2} , нейтральном относительно подрешетки свинца Pb^{+2} [4-8], т. е. не является электроактивной примесью. Растворимость MnTe в PbTe составляет ~ 30 мол % при 1170 К и ~ 10 мол % при 770 К. При этом концентрация электронов или дырок не превышает $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$ [5]. Контрольные образцы с $x \sim 0.11$ без примеси In обладали *n*-типом проводимости (см. таблицу) с концентрацией $n < 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$. Таким образом, можно с уверенностью полагать, что в рассматриваемых образцах концентрация In превышает концентрацию других электроактивных дефектов и выполняется условие стабилизации положения уровня Ферми [1].

Исходя из этого, естественно связать уменьшение концентрации электронов и переход к активационной проводимости с ростом содержания MnTe в сплавах $Pb_{1-x}Mn_xTe$ (In) с движением уровня ϵ_i , стабилизирующего положение ϵ_F [1], из зоны проводимости в запрещенную зону. Этот переход сопровождается существенным увеличением щели ϵ_g с ростом x в $Pb_{1-x}Mn_xTe$. Величина $\partial \epsilon_g / \partial x$ составляет 48 мэВ/% MnTe по данным работы [6] и 38 мэВ/% Mn Te по данным оптических измерений [7]. Коэффициент $\partial \epsilon_g / \partial T$ не изменяется по отношению к PbTe [6], т. е. при $x \sim 0.1$ щель ϵ_g в исследуемых сплавах при 4.2 К в 3-3.5 раза превышает щель в PbTe. При оценке скорости движения уровня ϵ_i по составу x предполагалось, что при $x < 0.05$ в металлическом состоянии уровень ϵ_i совпадает с ϵ_F . В диэлектрическом состоянии энергия ϵ_i отождествлялась с величиной ϵ_A , так же как в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (In) [2]. Заметим, что в результате увеличения ϵ_g участок примесной проводимости на зависимостях $\ln \rho$ ($1/T$) в сплавах $Pb_{1-x}Mn_xTe$ (In) становится существенно более протяженным в области более высоких T . Согласно проведенному расчету, уровень ϵ_i в $Pb_{1-x}Mn_xTe$ (In) движется относительно дна зоны проводимости со скоростью $\partial \epsilon_i / \partial x \sim \sim 14$ мэВ/мол % MnTe, что составляет $\sim 2/3$ от величины $1/2 \partial \epsilon_g / \partial x$. Вблизи состава $x \approx 0.05$ имеет место переход металл-диэлектрик.

При большом содержании Mn ($x > 0.1$) резкое увеличение энергии ϵ_A может быть связано с нарастающей неоднородностью образцов и возникновением крупномасштабного потенциального рельефа. Кроме того, как следует из данных работы [5], в указанной области составов происходят также изменения зонной структуры $Pb_{1-x}Mn_xTe$: вторая валентная зона располагается по энергии выше зоны легких дырок. Этот вопрос требует дополнительного исследования также в связи с тем, что возникает возможность варьировать в широких пределах энергию активации проводимости и времена релаксации ФП, изменяя состав сплава.

Отсутствие зависимости температуры T_c появления задержанной ФП в сплавах $Pb_{1-x}Mn_xTe$ (In) от содержания Mn скорее всего связано с тем, что примесь Mn, как следует из данных работы [7], не меняет заметным образом частоты оптических фононов в решетке, а динамика решетки определяет темп перестройки примесных центров [1].

В заключение остановимся на вопросе о свойствах $Pb_{1-x}Mn_xTe$ (In) как полуманнитного полупроводника. В отличие от данных работы [4], где изучались сплавы $Pb_{1-x}Mn_xTe$ *p*-типа, в исследуемых нами сплавах биения в осцилляциях ШГ не обнаружены. Видно лишь искажение осцилляций в слабых полях при понижении температуры (рис. 1). Такого результата следовало ожидать, если принять во внимание выводы работы [8], где показано, что магнитное взаимодействие для электронов в $Pb_{1-x}Mn_xTe$ гораздо слабее, чем для дырок. Вместе с тем нам представляется перспективным исследование наиболее однородных сплавов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ (In) с $x \sim 0.01$ с целью наблюдения изменений спинового

расщепления по осцилляционным эффектам и сплавов с $x \sim 0.05$ с целью выявления характера движения границ зон в квантующем магнитном поле по вариации энергии активации проводимости.

Авторы благодарят Н. Б. Брандта, Б. А. Волкова, А. В. Сазонова, С. О. Климонского за полезные обсуждения работы.

Список литературы

- [1] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. В. 1. С. 51—86.
- [2] Акимов Б. А., Рябова Л. И., Яценко О. Б., Чудинов С. М. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 4. С. 752—759.
- [3] Лебедев А. И., Абдуллин Х. А. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 4. С. 624—627.
- [4] Андрианов Д. Г., Белоконов С. А., Климонский С. О., Лакеенков В. М. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 4. С. 670—674.
- [5] Korczak Z., Subotowicz M. // Phys. St. Sol. (a). 1983. V. 77. P. 497—503.
- [6] Niewodniczanska-Zawadska J., Szczerbakow A. // Sol. St. Commun. 1980. V. 34. N 11. P. 887—889.
- [7] Nuerwirth J., Jauntsch W., Palmeshofer L., Zulehner W. // J. Phys. C. 1986. V. 19. P. 2475—2484.
- [8] Засавицкий И. И., Сазонов А. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 6. С. 1669—1674.
- [9] Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Рябова Л. И., Хохлов Д. Р. // Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 6. В. 20. С. 1269—1273.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Получена 8.09.1988
Принята к печати 8.02.1989