

# Переход металл–диэлектрик в сплавах $Pb_{1-x}Ge_xTe$ , легированных хромом

© Е.П. Скипетров<sup>¶</sup>, Ф.А. Пакпур, Н.А. Пичугин<sup>+</sup>, В.Е. Слынько\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),  
119992 Москва, Россия

<sup>+</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (факультет наук о материалах),  
119992 Москва, Россия

\* Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,  
274001 Черновцы, Украина

(Получена 29 января 2007 г. Принята к печати 12 февраля 2007 г.)

Исследованы электрофизические свойства сплавов  $n$ - $Pb_{1-x}Ge_xTe$  ( $x = 0.02-0.13$ ), легированных хромом. Обнаружены уменьшение концентрации свободных электронов и переход металл–диэлектрик при увеличении концентрации германия в сплаве, связанные со стабилизацией уровня Ферми примесным уровнем хрома и перетеканием электронов из зоны проводимости на примесный уровень. По экспериментальным данным в рамках двухзонного закона дисперсии Кейна рассчитаны зависимости концентрации электронов и энергии Ферми от содержания германия в сплаве. Определена скорость движения уровня хрома относительно дна зоны проводимости и предложена модель перестройки электронной структуры при изменении состава матрицы.

PACS: 71.20.Nr, 71.30.+h, 71.55.-i, 72.20.Mu

## 1. Введение

Легирование халькогенидов свинца примесями с переменной валентностью (элементами III группы In, Ga, Tl, переходными элементами Ti, V, Cr и др., редкоземельными элементами Eu, Gd, Yb и др.) приводит к появлению в энергетическом спектре носителей заряда глубоких примесных уровней, расположенных в основном на фоне разрешенных зон и стабилизирующих уровень Ферми в зоне проводимости или в валентной зоне [1,2]. Пока единственным исключением является примесь галлия, один из примесных уровней которого в теллуриде свинца находится в запрещенной зоне на 70 мэВ ниже дна зоны проводимости. По этой причине кристаллы  $PbTe : Ga$  с концентрациями галлия, достаточными для стабилизации уровня Ферми примесным уровнем, оказываются в „диэлектрической“ фазе и при низких температурах характеризуются проводимостью, близкой к собственной. Переходы в „диэлектрическую“ фазу, связанные с перемещением резонансного примесного уровня в запрещенную зону, наблюдались также при изменении состава твердых растворов и под действием давления в сплавах  $Pb_{1-x}Sn_xTe : In$  [1,2],  $Pb_{1-x}Mn_xTe : In$  [3,4],  $Pb_{1-x}Ge_xTe : In$  [5,6],  $Pb_{1-x}Ge_xTe : Yb$  [7,8] и, возможно, в  $Pb_{1-x}Sn_xTe : Gd$  [9].

Примесный уровень хрома в теллуриде свинца также является резонансным и находится примерно на 100 мэВ выше дна зоны проводимости [10–12]. Кристаллы  $PbTe : Cr$  с достаточно высокими концентрациями примеси, в которых уровень примеси стабилизирует уровень Ферми, при низких температурах имеют высокие концентрации свободных электронов,

$n = (1.2-1.3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , и характеризуются металлическим типом проводимости. Известно также, что при гидростатическом сжатии монокристаллов  $PbTe : Cr$  до 26 кбар концентрация свободных электронов монотонно увеличивается до  $n \approx 2.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а положение уровня хрома, стабилизирующего уровень Ферми, относительно середины запрещенной зоны практически не меняется [12]. В то же время экспериментальные данные об изменении положения уровня хрома в твердых растворах на основе халькогенидов свинца пока отсутствуют. Поэтому основной задачей настоящей работы было исследование электрофизических свойств сплавов  $Pb_{1-x}Ge_xTe : Cr$  с целью определения характера движения уровня хрома при изменении состава матрицы и построения диаграммы перестройки электронной структуры легированных хромом сплавов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ . Предполагалось, что быстрое увеличение ширины запрещенной зоны  $E_g$  с ростом концентрации германия  $x$  в сплаве ( $dE_g/dx \approx 20 \text{ мэВ/мол\%}$  [13]) может привести к сближению уровня хрома с дном зоны проводимости и переходу типа металл–диэлектрик, связанному с перемещением примесного уровня в запрещенную зону.

## 2. Методика эксперимента

Монокристаллический слиток  $n$ - $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$  был синтезирован методом Бриджмена и с помощью струнной резки разрезан на 28 шайб толщиной  $\sim 1.5$  мм. Состав матрицы (концентрация германия) и содержание примеси хрома в каждой шайбе определялись методом рентгено-флуоресцентного анализа. Кроме того, концентрация германия контролировалась методом рентгеновского анализа монокристаллов и порошкообразных образцов по изменению постоянной кристаллической

<sup>¶</sup> E-mail: skip@mig.phys.msu.ru  
Fax: (095) 9328876

Параметры исследованных образцов  $Pb_{1-x}Ge_xCr_yTe$  при  $T = 4.2$  К

Образец	$x$	$y$	$\rho$ , $10^{-4}$ Ом·см	$-R_H$ , $см^3/Кл$	$\mu_H$ , $10^4$ $см^2/В \cdot с$	$n$ , $10^{18}$ $см^{-3}$
26	0.02	0.010	0.37	0.67	1.8	9.3
24	0.02	0.010	0.42	0.66	1.6	9.5
18	0.03	0.010	0.69	0.82	1.2	7.6
14	0.03	0.010	0.44	0.65	1.5	9.5
10	0.04	0.015	0.58	0.77	1.3	8.1
8	0.05	0.020	0.82	0.92	1.1	6.8
6	0.06	0.020	1.6	1.25	0.79	5.0
5	0.07	0.025	4.1	2.00	0.49	3.1
4	0.10	0.030	100	5.15	0.05	—
3	0.13	0.050	1040	—	—	—

решетки в сплавах [14]. Установлено, что, в соответствии с данными работы [15], распределения германия и хрома вдоль оси слитка носят ярко выраженный экспоненциальный характер (см. таблицу). В начале слитка (шайба 28) концентрации германия и хрома минимальны ( $x = 0.02$ ,  $y = 0.01$ ) и при этом значительно меньше, чем номинальные концентрации в исходном твердом растворе. При движении от начала к концу слитка они сначала медленно увеличиваются примерно вдвое (шайба 8), а затем быстро достигают значений  $x \approx 0.13$  и  $y \approx 0.05$  (шайба 3). Две последние шайбы с пониженным структурным качеством, в которых содержание хрома еще выше, нами не исследовались.

Из шайб при азотной температуре выкалывались заготовки, из которых затем с помощью электроэрозийного станка вырезались образцы с характерными размерами  $3.0 \times 0.7 \times 0.7$  мм и гранями, совпадающими с направлениями типа  $\langle 100 \rangle$ . Для каждого образца измерялись температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$  при температурах  $4.2 \leq T \leq 300$  К и в магнитных полях  $B \leq 0.1$  Тл. Основные параметры исследованных образцов при  $T = 4.2$  К приведены в таблице.

### 3. Гальваномагнитные эффекты в сплавах $Pb_{1-x}Ge_xTe : Cr$

Установлено, что в образцах с  $x \leq 0.07$  температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$  имеют „металлический“ характер (кривые 1–5 на рис. 1, 2). При понижении температуры удельное сопротивление уменьшается и выходит на насыщение, коэффициент Холла имеет отрицательный знак во всем исследованном диапазоне температур, а холловская подвижность электронов  $\mu_H = |R_H|/\rho$  увеличивается и при гелиевых температурах достигает значений  $\mu_H = (0.5–1.8) \cdot 10^4$   $см^2/В \cdot с$ . По мере увеличения содержания германия в сплаве величины  $\rho$  и  $|R_H|$  при низких температурах монотонно увеличиваются, указы-

вая на уменьшение концентрации и холловской подвижности свободных электронов в зоне проводимости (см. таблицу).

В то же время при повышении температуры абсолютная величина коэффициента Холла увеличивается в несколько раз в исследованном диапазоне температур. Такое поведение коэффициента Холла свидетельствует о стабилизации уровня Ферми резонансным уровнем хрома, расположенным в зоне проводимости. Оно наблюдалось ранее в кристаллах теллурида свинца, легированного хромом, и связывалось с перетеканием электронов из зоны проводимости на резонансный уровень хрома при изменении положения уровня относительно дна зоны проводимости с ростом температуры в условиях стабилизации уровня Ферми резонансным уровнем [11,12,16,17].

В образцах с высоким содержанием германия ( $x \geq 0.10$ ) происходит резкое увеличение удельного сопротивления и абсолютной величины коэффициента Холла при низких температурах, зависимости  $\rho(T)$  и  $R_H(T)$  качественно изменяются и приобретают полупроводниковый характер (кривые 6, 7 на рис. 1, 2). При этом в области температур 50–150 К наблюдаются активационные участки одновременного возрастания величин  $\rho$  и  $|R_H|$  при понижении температуры, связанные, очевидно, с вымерзанием электронов на примесный уровень хрома, расположенный в запрещенной зоне. Кроме того,

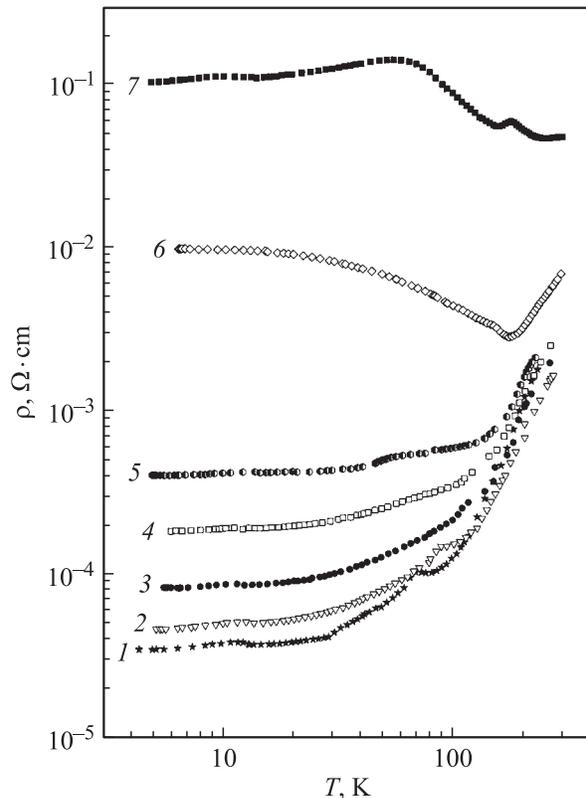
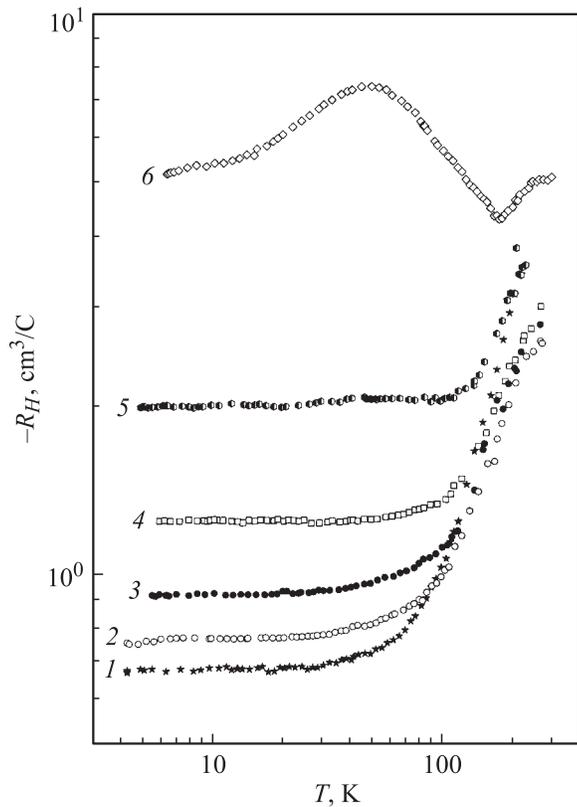


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления  $Pb_{1-x}Ge_xTe : Cr$ .  $x$ : 1 — 0.02, 2 — 0.03, 3 — 0.05, 4 — 0.06, 5 — 0.07, 6 — 0.10, 7 — 0.13.



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента Холла  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ : Cr.  $x$ : 1 — 0.02, 2 — 0.04, 3 — 0.05, 4 — 0.06, 5 — 0.07, 6 — 0.10.

в образце 4 ( $x = 0.10$ ) при дальнейшем уменьшении температуры абсолютная величина коэффициента Холла проходит через максимум (кривая 6 на рис. 2) и происходит быстрое уменьшение холловской подвижности электронов  $\mu_H = |R_H|/\rho$ , что указывает на появление конкурирующего механизма проводимости, характеризующегося значительно более низкими подвижностями носителей заряда. В образце 3 ( $x = 0.13$ ) происходит настолько сильное уменьшение подвижности носителей заряда, что холловский сигнал на контактах образца практически исчезает и надежное измерение температурной зависимости коэффициента Холла в слабых магнитных полях становится невозможным. Наличие максимума на температурной зависимости коэффициента Холла и исчезновение холловского сигнала на контактах образца 3 позволяют считать, что основным механизмом проводимости при низких температурах становится проводимость по примесной полосе хрома.

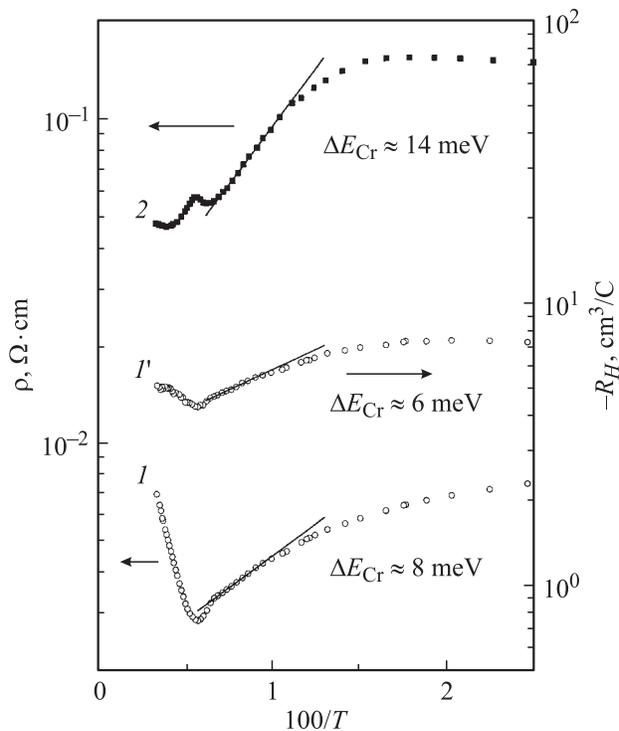
Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что, так же как и в случае  $PbTe:Cr$ , легирование сплавов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  хромом приводит к появлению в энергетическом спектре носителей заряда глубокого примесного уровня, стабилизирующего уровень Ферми. Положение уровня хрома ( $E_{Cr}$ ) в энергетическом спектре определяется содержанием германия в сплавах, а характер изменения

электрофизических параметров при увеличении содержания германия обусловлен уменьшением концентрации свободных электронов и смещением уровня Ферми к дну зоны проводимости. При концентрациях германия  $x \leq 0.07$  примесный уровень, стабилизирующий уровень Ферми, является резонансным и расположен в зоне проводимости. С ростом содержания германия примесный уровень и стабилизированный им уровень Ферми сначала приближаются к дну зоны проводимости, а затем пересекают его и выходят в запрещенную зону в области составов с  $0.07 \leq x \leq 0.10$ . В этих условиях происходят резкие изменения концентрации электронов и подвижности носителей заряда при низких температурах, связанные с переходом типа металл-диэлектрик при изменении состава сплава.

#### 4. Перестройка электронной структуры при изменении состава сплава

Зависимость электрофизических параметров исследованных образцов от состава сплава и температуры использованы нами для расчета концентрации свободных электронов и положения уровня Ферми, стабилизированного примесным уровнем хрома, а также построения диаграммы перестройки энергетического спектра носителей заряда при вариации состава сплава.

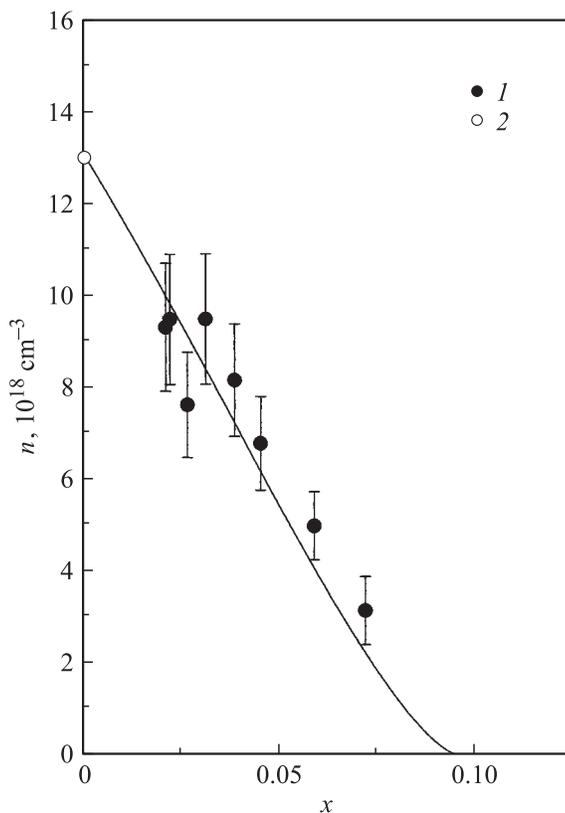
Для образцов, находящихся в диэлектрической фазе ( $x = 0.10, 0.13$ ), положение примесного уровня хрома



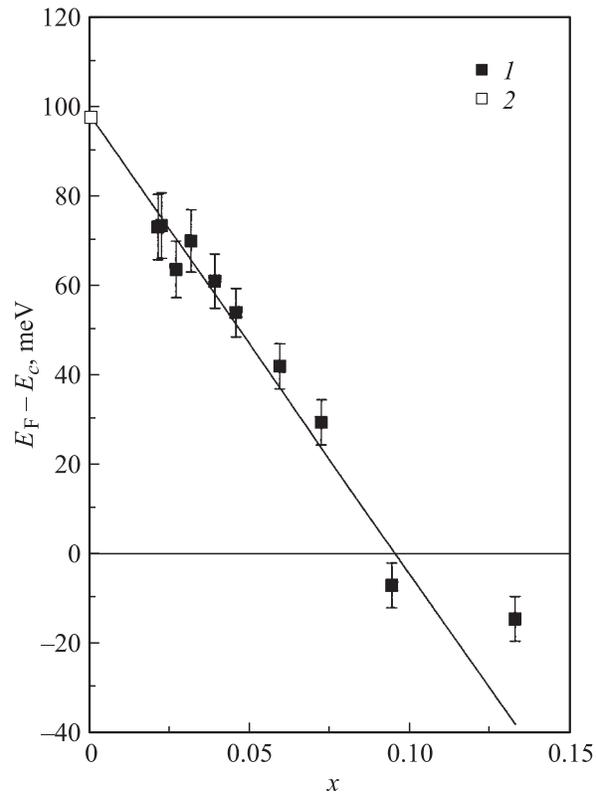
**Рис. 3.** Активационные участки примесной ионизации уровня хрома на температурных зависимостях удельного сопротивления и коэффициента Холла  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ : Cr.  $x$ : 1, 1' — 0.10, 2 — 0.13.

( $E_{Cr}$ ), стабилизирующего уровень Ферми ( $E_F$ ) в запрещенной зоне под дном зоны проводимости ( $E_c$ ), рассчитывалось по наклону активационных участков на температурных зависимостях удельного сопротивления  $\rho(1/T)$  и коэффициента Холла  $R_H(1/T)$  (рис. 3). Значения энергии активации примесного уровня хрома  $\Delta E_{Cr} = E_c - E_{Cr}$ , полученные по этим зависимостям для образцов 3, 4, приведены на рис. 3.

Для образцов, находящихся в металлической фазе ( $0.02 \leq x \leq 0.07$ ), сначала по экспериментальным значениям коэффициента Холла при гелиевой температуре была рассчитана зависимость концентрации свободных электронов ( $n = 1/e|R_H|$ ) от состава сплава, т.е.  $n(x)$  (рис. 4). Затем в рамках двухзонного закона дисперсии Кейна [18] с параметрами  $E_{\perp} \approx 7.65$  эВ,  $E_{\parallel} \approx 0.73$  эВ, экспериментально определенными в [19] для сплава  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x \approx 0.2$ ), по значениям концентрации электронов для каждого образца рассчитывалось положение уровня Ферми  $E_F$  относительно дна зоны проводимости  $E_c$  (рис. 5). Методика расчета подробно описана в работе [20]. Кроме полученных в настоящей работе экспериментальных значений (точки 1), на рис. 4, 5 приведены также хорошо известные значения концентрации электронов и энергии Ферми для теллурида свинца, легированного хромом (точки 2) [10–12].

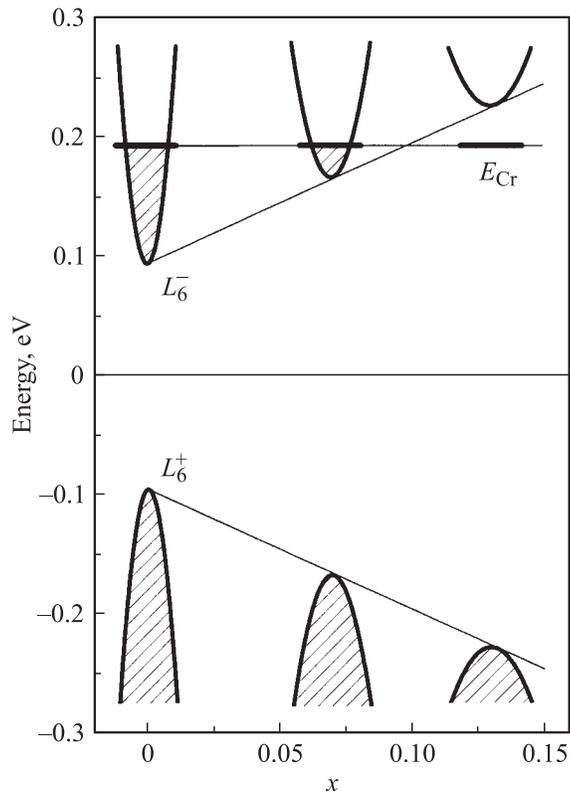


**Рис. 4.** Зависимость концентрации электронов от состава сплава  $Pb_{1-x}Ge_xTe : Cr$ . Сплошная кривая рассчитана в рамках закона дисперсии Кейна в предположении линейного движения уровня Ферми  $E_F$  относительно дна зоны проводимости  $E_c$ . 1 — наши данные, 2 — данные работ [10–12].



**Рис. 5.** Зависимость энергии Ферми от состава сплава  $Pb_{1-x}Ge_xTe : Cr$ . Сплошная прямая построена в предположении линейного движения уровня Ферми  $E_F$  относительно дна зоны проводимости  $E_c$ . 1 — наши данные, 2 — данные работ [10–12].

Хорошо видно, что с ростом содержания германия концентрация электронов  $n$  и энергия Ферми  $E_F - E_c$  уменьшаются практически по линейным законам, стремясь к нулевым значениям при  $x \approx 0.10$ . Предполагая, что во всех исследованных образцах уровень Ферми стабилизирован уровнем хрома, а изменение положения уровня хрома относительно дна зоны проводимости при увеличении концентрации германия в сплаве происходит по линейному закону, мы экстраполировали зависимости энергии Ферми от концентрации германия в область отрицательных значений  $E_F - E_c$  (рис. 5). При этом сплошная прямая на рис. 5 строилась методом наименьших квадратов по экспериментальным данным, полученным в диапазоне составов с  $0 \leq x \leq 0.10$ , а сплошная линия на рис. 4 рассчитывалась по этой прямой в рамках двухзонного закона дисперсии Кейна. Значение энергии Ферми в образце с  $x = 0.13$ , полученное по положению уровня хрома в диэлектрической фазе, при проведении прямой на рис. 5 не использовалось, поскольку в шайбе 3, вырезанной из конца слитка, концентрация хрома достигает 5 мол.% и быстро увеличивается при движении вдоль слитка. В этом случае зависимость энергии Ферми от состава матрицы (концентрации германия в сплаве) может стать нелинейной, искажаясь за счет зависимости



**Рис. 6.** Модель перестройки энергетического спектра носителей заряда в сплавах  $Pb_{1-x}Ge_xTe : Cr$  при изменении состава матрицы.

ширины запрещенной зоны сплава от концентрации примеси или в результате увеличения ширины уровня хрома и возможности смещения уровня Ферми в пределах примесной полосы. Вполне возможно, что именно этими причинами объясняется столь незначительное увеличение энергии активации примесного уровня хрома при увеличении содержания германия в сплаве  $x$  от 0.10 до 0.13 и заметное отклонение точки при  $x = 0.13$  от прямой линии (см. рис. 5).

В рамках этой модели по наклону прямой линии на рис. 5 была определена скорость движения уровня хрома относительно дна зоны проводимости и построена модель перестройки электронной структуры сплавов  $Pb_{1-x}Ge_xTe : Cr$  при изменении состава матрицы (рис. 6). Оказалось, что абсолютная величина скорости движения уровня хрома составляет примерно половину от скорости изменения ширины запрещенной зоны при изменении состава сплава:  $d(E_{Cr} - E_c)/dx \approx -10$  мэВ/мол%. Это означает, что при увеличении содержания германия положение глубокого уровня хрома относительно середины запрещенной зоны остается практически неизменным. Поэтому увеличение ширины запрещенной зоны с ростом концентрации германия в сплавах  $Pb_{1-x}Ge_xTe : Cr$  приводит к изменению положения резонансного уровня хрома относительно дна зоны проводимости  $L_6^-$ , уменьшению концентрации

электронов в результате перетекания электронов из зоны проводимости на уровень хрома и переходу типа металл-диэлектрик при  $x \approx 0.10$ . В диэлектрической фазе с ростом величины  $x$  глубокий примесный уровень хрома движется в глубь запрещенной зоны и основным механизмом проводимости при низких температурах становится, по-видимому, проводимость по примесной полосе хрома.

## 5. Заключение

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, позволяют заключить, что легирование  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  хромом приводит к появлению резонансного уровня  $E_{Cr}$ , стабилизирующего уровень Ферми в зоне проводимости или в запрещенной зоне. Предложена модель перестройки электронной структуры сплавов  $n-Pb_{1-x}Ge_xTe$  и в рамках двухзонного закона дисперсии Кейна рассчитаны зависимости концентрации электронов и энергии Ферми от состава матрицы, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными. Согласно этой модели, по мере увеличения содержания германия в сплаве глубокий уровень хрома движется относительно дна зоны проводимости со скоростью  $d(E_{Cr} - E_c)/dx \approx -10$  мэВ/мол%, приближаясь к дну зоны проводимости и оставаясь практически неподвижным относительно середины запрещенной зоны. При  $x \approx 0.10$  примесный уровень хрома пересекает дно зоны проводимости и происходит переход типа металл-диэлектрик, связанный с выходом уровня хрома в запрещенную зону и перетеканием электронов из зоны проводимости на примесный уровень.

Авторы выражают глубокую благодарность В.Ф. Козловскому за проведение рентгеновских исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-17119) и Совета по грантам президента РФ (грант НШ-5248.2006.2).

## Список литературы

- [1] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).
- [2] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **172**, 875 (2002).
- [3] Б.А. Акимов, А.В. Никорич, Л.И. Рябова, Н.А. Широкова. ФТП, **23**, 1019 (1989).
- [4] E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, O.S. Volkova, E.I. Slyn'ko, A.M. Mousalitin. Mater. Sci. Eng. B, **91-92**, 416 (2002).
- [5] Т.В. Бочарова, А.Н. Вейс, Н.А. Ерасова, В.И. Кайданов. ФТП, **16**, 1462 (1982).
- [6] А.И. Лебедев, Х.А. Абдуллин. ФТП, **18**, 624 (1984).
- [7] E. Grodzicka, W. Dobrowolski, T. Story, E.I. Slynko, Yu.K. Vygranenko, M.M.H. Willekens, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge. Acta Phys. Polon. A, **90**, 801 (1996).
- [8] E.P. Skipetrov, N.A. Chernova, E.I. Slyn'ko, Yu.K. Vygranenko. Phys. Rev. B, **59**, 12 928 (1999).

- [9] T. Story, M. Arciszewska, P. Lazarczyk, A. Lusakowski, M. Gorska, W. Dobrowolski, B. Witkowska, E. Grodzicka, R.R. Galazka. *Acta Phys. Polon. A*, **92**, 997 (1997).
- [10] V.D. Vulchev, L.D. Borisova, S.K. Dimitrova. *Phys. Status Solidi A*, **97**, K79 (1986).
- [11] V.D. Vulchev, L.D. Borisova. *Phys. Status Solidi A*, **99**, K53 (1987).
- [12] Л.М. Каширская, Л.И. Рябова, О.И. Тананаева, Н.А. Широкова. *ФТП*, **24**, 1349 (1990).
- [13] G.A. Antcliffe, R.A. Chapman. *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 576 (1975).
- [14] L.V. Yashina, V. Leute, V.I. Shtanov, H.M. Schmidtke, V.S. Neudachina. *J. Alloys Comp.*, **413**, 133 (2006).
- [15] В.Е. Слынько. *Вестн. Львов. Ун-та. Сер. физ.*, **34**, 291 (2001).
- [16] M. Ratuszek, M.J. Ratuszek. *J. Phys. Chem. Sol.*, **46**, 837 (1985).
- [17] E. Grodzicka, W. Dobrowolski, J. Kossut, T. Story, B. Witkowska. *Acta Phys. Polon. A*, **84**, 599 (1993).
- [18] G. Nimtz, B. Schlicht. In: *Narrow-gap semiconductors*, ed. by R. Dornhaus, G. Nimtz, B. Schlicht (Berlin–Heidelberg–N. Y.–Tokyo, Springer, 1983) p. 1.
- [19] Б.А. Акимов, Р.С. Вадхва, С.М. Чудинов. *ФТП*, **12**, 1927 (1978).
- [20] Е.П. Скипетров, Е.А. Зверева, Н.Н. Дмитриев, А.В. Голубев, В.Е. Слынько. *ФТП*, **40**, 922 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

## Metal–insulator transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ alloys doped with chromium

*E.P. Skipetrov, F.A. Pakpour, N.A. Pichugin<sup>+</sup>, V.E. Slyn'ko\**

Moscow State University,  
(Low Temperature Physics Department,  
Faculty of Physics),  
119992 Moscow, Russia

<sup>+</sup> Moscow State University  
(Faculty of Materials Science),  
119992 Moscow, Russia

\* Institute of Materials Science Problems,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
274001 Chernovtsy, Ukraine

**Abstract** Galvanomagnetic properties of  $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x = 0.02\text{--}0.13$ ) alloys doped with chromium have been investigated. The decrease of the free electron concentration and the metal–insulator transition under the increase of the germanium concentration in the alloy, associated with the stabilization of the Fermi level by the chromium impurity level and flowing of electrons from the conduction band to the impurity level, were revealed. Using experimental data in the frame of two-band Kane dispersion relation the dependences of the electron concentration and the Fermi energy on the germanium content were calculated. The rate of the chromium level movement relative to the conduction band bottom has been determined and the model of the electronic structure reconstruction under variation of the matrix composition has been proposed.