

Электронная структура сплавов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Fe}_y\text{Te}$

Е.П. Скипетров, Б.Б. Ковалев, Л.А. Скипетрова

*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. Кнотьюко

*Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, 1, г. Москва, 119991, Россия*

В.Е. Слынько

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

Статья поступила в редакцию 5 октября 2018 г., опубликована онлайн 20 декабря 2018 г.

Исследованы фазовый и элементный составы, гальваномагнитные свойства ($4,2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$, $B \leq 0,07 \text{ Тл}$) и осцилляции Шубникова–де Гааза ($T = 4,2 \text{ K}$, $B \leq 6,5 \text{ Тл}$) в сплавах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Fe}_y\text{Te}$ при вариации концентраций олова и железа вдоль монокристаллических слитков, синтезированных методом Бриджмена–Стокбаргера. С помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного микроанализа обнаружены микроскопические включения, обогащенные железом, и определено распределение олова и железа вдоль слитков. Обнаружены увеличение концентрации дырок с ростом концентраций олова и железа и аномальные температурные зависимости коэффициента Холла, указывающие на пиннинг уровня Ферми резонансным уровнем железа. Для объяснения экспериментальных зависимостей концентрации дырок и энергии Ферми относительно потолка валентной зоны от содержания олова в сплавах предложена модель перестройки электронной структуры, предполагающая движение уровня железа от потолка в глубь валентной зоны с ростом концентрации олова. В рамках двухзонного закона дисперсии Кейна определен композиционный коэффициент движения уровня железа относительно краев энергетических зон при увеличении содержания олова в сплавах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Fe}_y\text{Te}$.

Ключевые слова: сплавы на основе PbTe , примеси $3d$ -переходных металлов, гальваномагнитные эффекты, электронная структура, резонансный уровень железа, композиционный коэффициент движения уровня.

1. Введение

Полупроводниковые сплавы на основе PbTe уже давно считаются лучшими материалами для изготовления термоэлектрических устройств в области средних температур (500–900 К) [1–5]. Эффективность полупроводника в качестве термоэлектрического материала определяется безразмерной комбинацией $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$, называемой термоэлектрической добротностью (σ — удельная электропроводность, S — коэффициент Зеебека, κ — коэффициент теплопроводности, учитывающий электронный и фононный вклады в теплопроводность). Электропроводность и коэффициент Зеебека зависят только от электронных свойств полупроводника (особенностей зонной

структуры и механизмов рассеяния носителей заряда), их обычно выделяют в величину $P = \sigma S^2$, называемую фактором мощности.

В последнее десятилетие возникло новое перспективное направление повышения термоэлектрической добротности за счет увеличения термоэдс и, соответственно, фактора мощности P , основанное на результатах теоретической работы, опубликованной Маханом и Софо еще в 1996 г [6]. В основе этого направления лежит идея о резком увеличении плотности электронных состояний на уровне Ферми в полупроводнике с узким резонансным уровнем, расположенным вблизи уровня Ферми. Первые систематические экспериментальные исследования в этом направлении появились лишь бо-

лее чем через 10 лет после этой работы. Сначала попытка обнаружения повышения термоэлектрической добротности в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с резонансным уровнем In оказалась неудачной, и даже вариация содержания олова в сплавах, при которой резонансный уровень индия перемещался из зоны проводимости в запрещенную, а потом в валентную зону, не позволила обнаружить заметного увеличения термоэдс в широком диапазоне температур [7,8]. Однако затем было показано, что легирование PbTe примесью Tl, индуцирующей возникновение резонансной примесной зоны на фоне валентной зоны, приводит к повышению термоэдс и более чем удвоению термоэлектрической добротности в твердом растворе с 2% таллия [9]. При этом величина ZT монотонно увеличивалась с ростом температуры и при $T = 773$ К, еще не достигнув максимума, превысила 1,5.

После этого серьезного успеха было предпринято довольно много попыток повышения термоэлектрической добротности в PbTe и других полупроводниках группы $A^{IV}B^{VI}$ при исследовании материалов с известными ранее резонансными примесными уровнями (In, Ga, Cr, Ti, Yb) [10–18], а также основанного на исследовании термоэлектрических свойств поиска новых резонансных уровней примесей (Cd, Hg, K, Na, Al, Mn) [19–25]. Однако существенного улучшения термоэлектрических свойств, связанного с наличием резонансных уровней на фоне разрешенных зон, удалось добиться, по-видимому, только в случае примесей Cr [13,14] и Yb [17]. Суммируя имеющиеся экспериментальные данные по влиянию резонансных уровней на термоэлектрические свойства полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, можно отметить две характерные особенности. Во-первых, значительного увеличения величины ZT удавалось добиться только при наличии существенного (~10 мэВ) уширения резонансных уровней Tl [9] и Yb [17]. Во-вторых, оба уровня находятся в валентной зоне, и пока наибольший эффект достигнут при легировании PbTe таллием, примесная полоса которого расположена примерно на 200 мэВ ниже потолка «легкой» валентной зоны в точках L зоны Бриллюэна, т.е. на фоне «тяжелой» валентной подзоны с экстремумами в точках Σ [26,27]. Вполне возможно, что в этом случае дополнительное увеличение величины ZT может быть связано с уширением примесной полосы и гибридизацией локализованных и зонных состояний.

Еще одной примесью, индуцирующей появление резонансного уровня, который может пересекаться с Σ -зоной, является железо [28–30]. В PbTe при $T = 4,2$ К уровень железа находится под самым потолком валентной зоны ($E_V - E_{Fe} = 16-20$ мэВ). Под давлением он движется почти параллельно середине запрещенной зоны, постепенно смещаясь в глубь валентной зоны, но медленно удаляясь от потолка Σ -зоны, а при увеличении температуры — почти параллельно дну зоны проводимости L_6^- и потолку Σ -зоны и

выходит в запрещенную зону. Однако можно предположить, что в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с ростом содержания олова уровень железа может смещаться в глубь валентной зоны, приближаясь к экстремумам тяжелой валентной зоны в точках Σ -зоны Бриллюэна. Дело в том, что в $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированном другими примесями 3d-переходных металлов (хромом и ванадием), с ростом концентрации олова в сплаве глубокие примесные уровни Cr и V, находящиеся в PbTe высоко в зоне проводимости ($E_{Cr} \approx E_c + 105$ мэВ) [31] и под дном зоны проводимости ($E_V \approx E_c - 20$ мэВ) [32], движутся вниз к валентной зоне. При этом уровень Cr должен достичь потолка «легкой» валентной зоны при $x \approx 0,47$, а уровень V пересекать его при $x \approx 0,25$. Поэтому, если предположить, что уровень Fe, который уже при $x = 0$ находится в валентной зоне, в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ также смещается вниз по энергии с ростом x , он вполне может достичь экстремумов «тяжелой» валентной Σ -зоны.

Для проверки этой гипотезы в настоящей работе исследованы фазовый и элементный составы и гальваномагнитные свойства сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ при вариации концентрации олова и железа в образцах из двух монокристаллических слитков. Основными целями работы были обнаружение резонансного уровня железа в сплавах, определение композиционного коэффициента его движения относительно краев энергетических зон и построение диаграммы перестройки электронной структуры при увеличении концентрации олова в сплавах.

2. Синтез, фазовый и элементный составы образцов. Методика измерений

Исследованы образцы из монокристаллических слитков $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ №1085 ($x = 0,08, y = 0,02$) и №1197 ($x = 0,08, y = 0,01$), выращенных модифицированным вертикальным методом Бриджмена–Стокбаргера из смеси предварительно синтезированных PbTe и SnTe (Pb — 99,9999%, Sn — 99,9999, Te — 99,9999%) с добавлением высокочистого карбонильного железа (Fe — 99,999%) в слиток 1085, и FeTe₂ — в слиток 1197. Особое внимание уделялось химической чистоте исходных компонентов. Теллур подвергался дополнительной зонной очистке и двойной вакуумной дистилляции. Перед синтезом PbTe поверхностные окислы со свинца удалялись травлением в водном растворе азотной кислоты ($HNO_3 + 3H_2O$), нагретом до 90 °С, с последующей тщательной промывкой дистиллированной водой, а затем химически чистым ацетоном.

Использование FeTe₂ в качестве компонента шихты слитка 1197 было направлено на улучшение растворимости железа в кристаллической матрице, поскольку температура плавления FeTe₂ (649 °С) существенно ниже, чем у металлического железа (1535 °С) и у соединения FeTe (812 °С) [33]. При этом для соблюдения стехиометрии избыточный теллур, входящий в FeTe₂,

уравновешивался в шихте равным молярным количеством свинца, с соответствующим уменьшением молярного количества $PbTe$.

Слитки весом около 30 г каждый, оси которых примерно соответствовали кристаллографическому направлению $\langle 111 \rangle$, разрезались с помощью струнной резки перпендикулярно оси роста на 24 шайбы диаметром ~ 11 мм, толщиной $\sim 1,4$ мм. Далее номера шайб соответствовали номерам исследованных в работе образцов.

Фазовый состав, однородность образцов и распределение олова и железа вдоль слитков 1085 и 1197 исследовали методом рентгенофлуоресцентного микроанализа с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO SUPRA 50VP (LEO Carl Zeiss SMT Ltd, Германия), сопряженного с системой микроанализа INCA Energy+ (Oxford Instruments, Англия). Установлено, что основная монокристаллическая фаза, занимающая почти весь объем образцов, является однородной по содержанию олова (рис. 1, 2). При перемещении от начала к концу слитков содержание олова в них монотонно возрастает и удовлетворительно описывается следующим выражением [34,35] (рис. 3):

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

где $L = h/h_0$ — относительная координата шайбы, h — расстояние от начала слитка до центра шайбы, h_0 —

длина слитка, а x_0, A_1, A_2, t_1, t_2 являются безразмерными подгоночными параметрами.

Концентрация примеси железа, по-видимому, также увеличивается вдоль слитков, но максимальная ее величина не превышает 0,6 мол.% (см. рис. 3) при номинальном содержании железа 2 и 1 мол.% в ростовой шихте слитков 1085 и 1197 соответственно. Кроме того, ошибка экспериментального определения концентрации железа для большей части образцов оказалась больше самой величины концентрации и только во второй половине слитка сопоставима с ней. Поэтому трудно построить адекватные кривые распределения примеси в исследованных слитках, и в дальнейшем мы будем только считать, что концентрация железа, подобно концентрации олова, монотонно увеличивается вдоль слитков.

Обнаружив низкую растворимость Fe в основной фазе слитка 1085, легированного металлическим железом, мы попытались повысить ее путем легирования слитка 1197 предварительно синтезированным $FeTe_2$. Однако даже несмотря на уменьшение суммарной концентрации железа в два раза, площади под кривыми его распределения в основной фазе обоих слитков, которые должны соответствовать ее суммарному содержанию в шихте, оказались гораздо меньшими и примерно одинаковыми ($y \approx 0,0025$), что говорит о превышении предела растворимости примеси в обоих

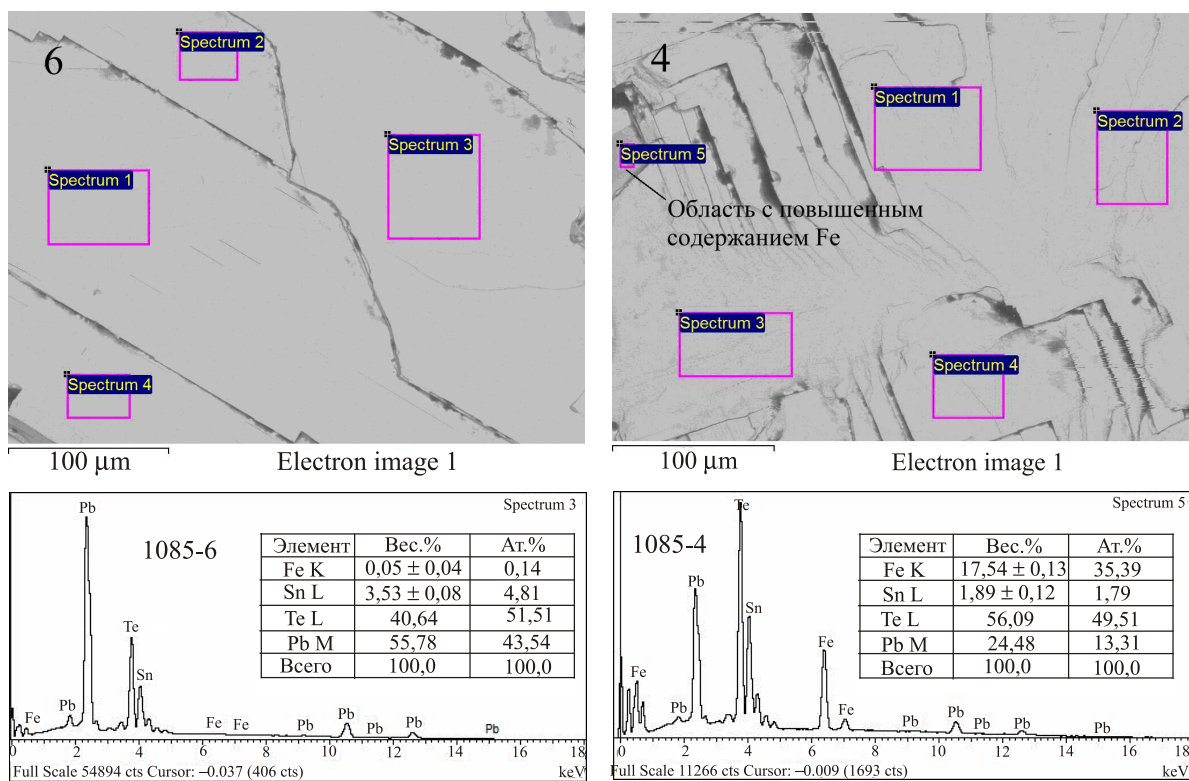


Рис. 1. Фотографии поверхностей сколов и рентгеноэмиссионные спектры для образцов 6 и 4 из слитка 1085, полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

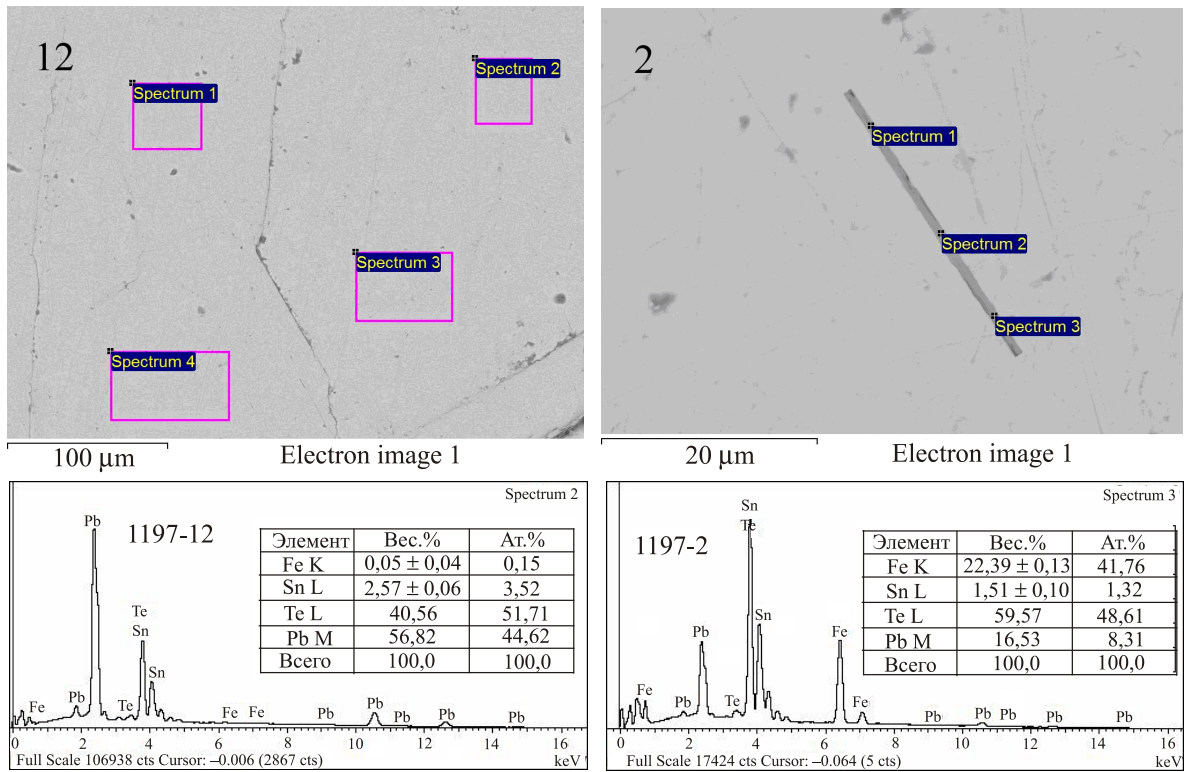


Рис. 2. Фотографии поверхностей сколов и рентгеноэмиссионные спектры для образцов 12 и 2 из слитка 1197, полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

слитках. Железо, не растворившееся в основной фазе, входит, очевидно, в состав четко очерченных микроскопических областей с пониженным содержанием свинца и олова и повышенным содержанием железа, обнаруженных нами в основном в образцах из середины и конца слитков (см. рис. 1). В ряде случаев химический состав этих областей оказался близким к соединениям $FeTe$ или $FeTe_2$. Кроме того, в некоторых образцах, включая образцы из начальной части слитка,

были обнаружены иглообразные микроскопические включения длиной до 40 мкм приблизительно тех же составов (см. рис. 2).

И, наконец, отметим, что кривые распределения олова и площади под этими кривыми для основной фазы, которые должны соответствовать интегральной концентрации олова в ростовой шихте ($x=0,08$), в двух исследованных слитках с разным содержанием железа заметно отличаются (см. рис. 3). Для слитка 1085, легированного металлическим железом, площадь под кривой $x(L)$ составляет примерно 0,097 вместо 0,08. В то же время, для слитка 1197, легированного предварительно синтезированным $FeTe_2$, эта площадь равна 0,082 и почти совпадает с содержанием олова в ростовой шихте. По нашему мнению, это говорит о повышенной растворимости примеси в слитке 1197. Можно предположить, что в слитке 1085, с большей исходной концентрацией примеси железа, олово, не вошедшее в состав микроскопических включений, обогащенных железом, в процессе роста кристалла вытеснялось в основную фазу, таким образом обогащая ее.

Для изучения гальваномагнитных эффектов из шайб вырезались образцы в форме прямоугольных параллелепипедов с типичными размерами 4,0×0,7×0,7 мм. Все образцы травились в растворе брома в бромистоводородной кислоте и тщательно промывались этиловым спиртом и дистиллированной водой. Электрические

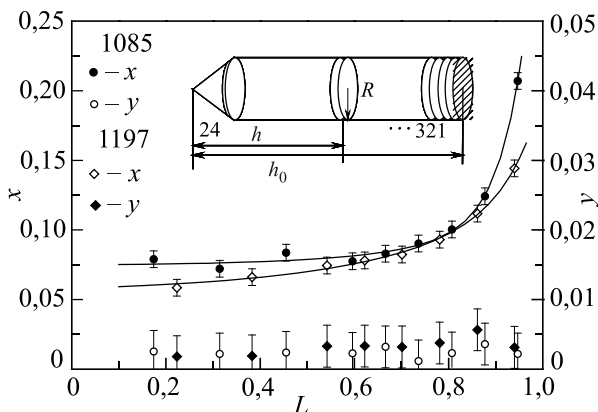


Рис. 3. Распределения олова и железа по длине слитков $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ (1085 и 1197) (точки — данные рентгенофлуоресцентного микроанализа, сплошные линии проведены по ним методом наименьших квадратов по формуле (1)).

контакты к образцам изготавливались из платиновой или покрытой индием медной проволоки диаметром 0,03 или 0,05 мм соответственно. Токковые контакты припаивались к торцам образцов микропаяльником с использованием припоя $In+4\%Ag+1\%Au$. Потенциальные и холловские контакты приваривались к образцам с помощью электроискровой установки.

Для исследования температурных зависимостей удельного сопротивления ρ , коэффициента Холла R_H и холловской подвижности μ_H в слабых магнитных полях ($4,2\text{ К} \leq T \leq 300\text{ К}$, $B \leq 0,07\text{ Тл}$) и осцилляций поперечного магнитосопротивления (эффекта Шубникова–де Гааза при $T = 4,2\text{ К}$, $B \leq 6,5\text{ Тл}$) использовался четырехзондовый метод на постоянном токе.

3. Гальваномагнитные свойства в слабых магнитных полях

Исследование гальваномагнитных эффектов показало, что все образцы $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ обладают проводимостью p -типа, а их электрофизические параметры при гелиевых температурах изменяются регулярным образом при движении от начала к концу слитков (от образца 24 к образцу 2) (рис. 4, 5). В начальной части обоих слитков коэффициент Холла R_H находится на уровне $1\text{ см}^3/\text{Кл}$, соответствующем концентрации свободных дырок $p = (6-7) \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$. С ростом концентрации олова и железа вдоль слитков 1085 и 1197 коэффициент Холла при $T = 4,2\text{ К}$ сначала немного увеличивается, а затем монотонно уменьшается до 0,6 и 0,4 $\text{см}^3/\text{Кл}$, что указывает на увеличение концентрации дырок в легированных кристаллах. Если учесть, что железо в $PbTe$ является донорной примесью и считать, что так же, как и в исследованном ранее $PbTe$ с примесью железа, уровень Ферми в исследованных образцах стабилизирован резонансным уровнем железа

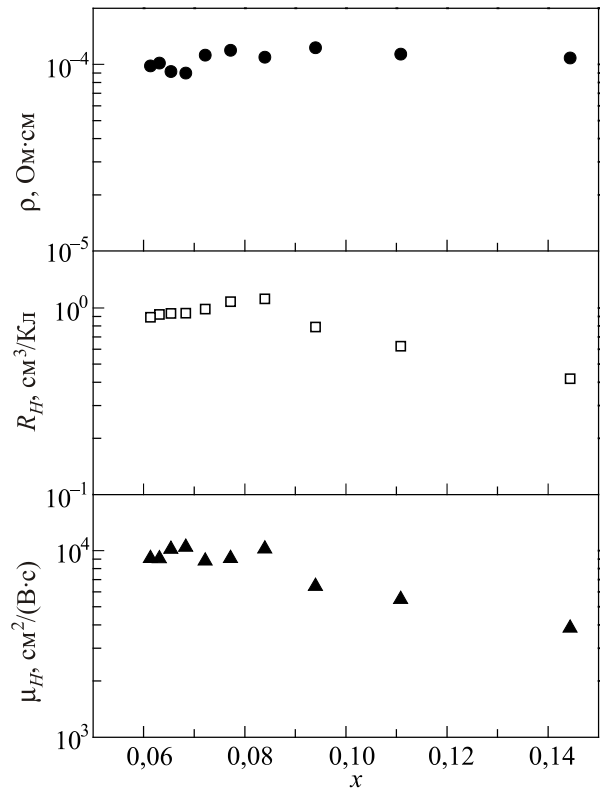


Рис. 4. Зависимости электрофизических параметров образцов $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ (слиток 1197) при $T = 4,2\text{ К}$ от содержания олова в сплавах.

[28,29], этот результат позволяет сделать предположение о движении уровня железа в глубь валентной зоны при увеличении концентрации олова в $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

Это предположение подтверждается характером изменения коэффициента Холла при увеличении температуры: величина R_H увеличивается в 2–2,5 раза почти во всех исследованных образцах (см. рис. 5(a)). Такое пове-

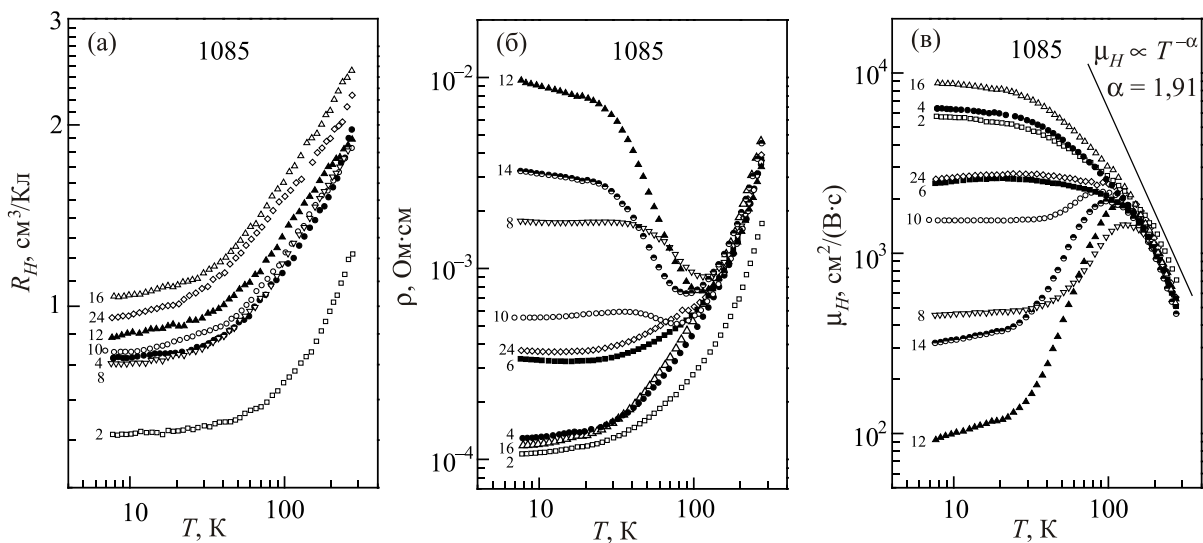


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента Холла, удельного сопротивления и холловской подвижности в $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ (номера кривых соответствуют номерам образцов в слитке 1085).

дение коэффициента Холла считается прямым доказательством перераспределения электронов между примесными и зонными состояниями при увеличении ширины запрещенной зоны в условиях пиннинга уровня Ферми резонансным примесным уровнем, расположенным на фоне состояний разрешенной зоны. Впервые подобное поведение наблюдалось на зависимостях $R_H(T)$ теллурида свинца n -типа, легированного индием [36]. Аналогичное возрастание абсолютной величины коэффициента Холла при увеличении температуры было обнаружено затем в кристаллах n -PbTe, легированных хромом [37,38], в сплавах n -Pb_{1-x}Sn_xTe и n -Pb_{1-x}Ge_xTe, с примесью галлия [39,40], а совсем недавно и в p -PbTe, легированном железом [29,30].

Во всех образцах из слитка 1197 и в образцах из начала и конца слитка 1085 удельное сопротивление ρ и холловская подвижность дырок μ_H при $T = 4,2$ К меняются вдоль слитков довольно слабо (см. рис. 4, 5(а) и 5(б)), а их температурные зависимости имеют «металлический» характер, типичный для нелегированных монокристаллов теллурида свинца и других полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ (см. [41] и рис. 5(б), 5(в)): при понижении температуры от комнатной до гелиевой сопротивление монотонно уменьшается, а подвижность монотонно увеличивается на 1–2 порядка. При этом степенная зависимость холловской подвижности от температуры в области высоких температур ($\mu_H \propto T^{-\alpha}$) объясняется, очевидно, преимущественным рассеянием электронов на акустических фононах.

В то же время в образцах из средней части слитка 1085 (в образцах от 14 до 8) удельное сопротивление при гелиевых температурах резко увеличивается на 1–2 порядка, а зависимости $\rho(T)$ приобретают «полупроводниковый» характер (см. рис. 5(б)). Учитывая, что на температурных зависимостях коэффициента Холла этих образцов никаких дополнительных особенностей при этом не возникает, и они качественно соответствуют зависимостям $R_H(T)$ для образцов из начала и конца слитка с «металлическим» типом проводимости, очевидно, эти особенности не связаны с изменением концентрации носителей заряда при понижении температуры. Скорее всего, они обусловлены спецификой процессов рассеяния носителей заряда, приводящей к резкому уменьшению подвижности дырок при понижении температуры (см. рис. 5(в)). Поскольку уровень железа является резонансным уровнем, расположенным на фоне валентной зоны, такими процессами могли бы быть процессы резонансного рассеяния носителей заряда [42,43]. Однако тогда непонятно, почему при примерно тех же концентрациях олова в образцах из двух слитков они проявляются только в одном из них. Вполне возможно, что причиной этого могут быть разные растворимость примеси в подрешетке металла, определяющая полную емкость примесной полосы, и соотношение концентраций электрически активных собственных точечных де-

фектов (вакансий и межузельных атомов в подрешетках металла и теллура), влияющее на степень ее заполнения, в двух исследованных слитках.

4. Осцилляции Шубникова–де Гааза

Несмотря на относительно низкие значения холловской подвижности дырок в исследованных образцах, в сильных квантующих магнитных полях ($B > 1-2$ Тл) в большей части образцов из обоих исследованных слитков обнаружены отчетливые осцилляции поперечного магнитосопротивления (эффект Шубникова–де Гааза) (рис. 6). Хорошо видно, что амплитуда осцилляций заметно меняется при движении вдоль слитка (от образца 24 к образцу 4), а максимальная амплитуда осцилляций наблюдается в образцах из средней части слитков. В слитке 1085 осцилляции не обнаружены в образцах 8, 12 и 14 с самыми низкими подвижностями дырок $\mu_H < 10^3$ см²/(В·с), а в остальных образцах амплитуда осцилляций заметно уменьшается к концу слитка (в образцах от 6 до 2 с максимальными концентрациями олова и железа) (см. рис. 6(а)). В слитке 1197, кроме аналогичного уменьшения амплитуды осцилляций в конце слитка, низкие амплитуды осцилляций характерны также и для образцов 20–14 из первой половины слитка (см. рис. 6(б)). Эти результаты могут считаться еще одним качественным признаком существования пиннинга уровня Ферми, по крайней мере, в образцах из средней части слитков. Дело в том, что в отсутствие пиннинга осцилляции магнитосопротивления обусловлены осцилляциями уровня Ферми в условиях постоянства концентрации носителей заряда, а в условиях пиннинга уровня Ферми — осцилляциями концентрации свободных носителей заряда, что вместе с повышенной однородностью электрофизических параметров образцов со стабилизированным уровнем Ферми [44] приводит к существенному увеличению амплитуды осцилляций.

Поскольку гальваномагнитные эффекты измерялись нами на неориентированных образцах, осцилляции в целом оказались немонотонными и представляли собой суперпозицию нескольких близких осцилляционных частот, связанных с существованием в сплавах Pb_{1-x}Sn_xTe четырех близких к эллипсоидам вращения долин поверхности Ферми с центрами в точках L зоны Бриллюэна [26]. Это обстоятельство существенно затрудняет процедуру определения концентраций свободных носителей заряда по периоду осцилляций в обратном магнитном поле, которая подробно обсуждалась ранее на примере сплавов Pb_{1-x}Sn_xTe, легированных другой примесью из ряда $3d$ -переходных металлов (примесью хрома) [31]. Тем не менее проведенные нами оценки показали, что значения определенных таким образом концентраций дырок в исследованных образцах совпадают со значениями, рассчитанными по величинам коэффициента Холла при гелиевых температурах, с точ-

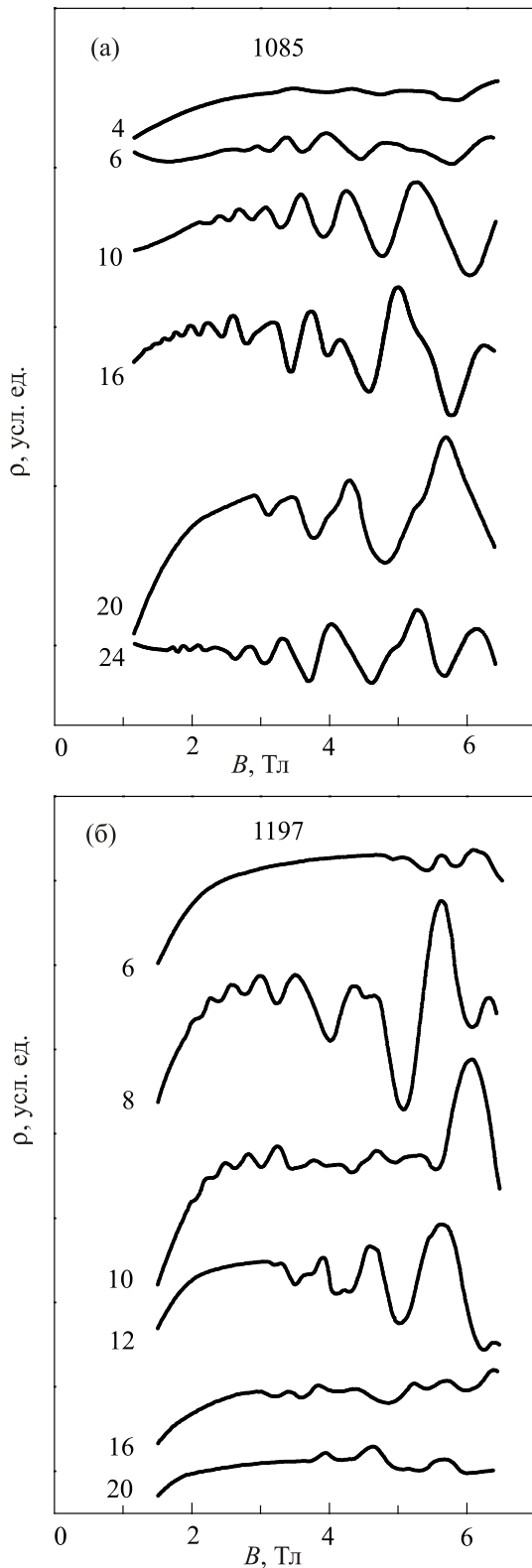


Рис. 6. Осцилляции Шубникова–де Гааза при $T = 4,2$ К в образцах из слитков 1085 (а) и 1197 (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов в слитках.

ностью не хуже 20%. Кроме того, отметим, что сам факт экспериментального наблюдения квантовых осцилляций Шубникова–де Гааза почти во всех исследованных об-

разцах свидетельствует о слабом влиянии микроскопических включений второй фазы на гальваномагнитные свойства и высокой степени однородности основной фазы исследованных нами сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$.

5. Перестройка электронной структуры при увеличении содержания олова в сплаве

Полученные экспериментальные результаты использованы нами для определения зависимостей концентрации свободных дырок и положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны от концентрации олова в сплавах и построения на их основе диаграммы перестройки электронной структуры $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ при изменении состава матрицы. Для этого сначала в предположении вырожденной статистики носителей заряда по значениям коэффициента Холла при гелиевой температуре рассчитывались величины концентраций дырок $p = 1/eR_H$ (e — заряд электрона) во всех образцах из двух исследованных слитков (рис. 7(а)). Затем в рамках неквадратичного двухзонного закона дисперсии Кейна для сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [26] по значениям концентрации дырок рассчитывалось положение уровня Ферми E_F относительно потолка валентной зоны E_V (рис. 7(б)). Последовательность и детали подобных расчетов с параметрами закона дисперсии, приведенными в [26], подробно описаны в [31].

Хорошо видно, что представленные на рис. 7 результаты, полученные для образцов из двух слитков, неплохо согласуются и дополняют друг друга особенно в средней части зависимостей. Кроме того, зависимость энергии Ферми от концентрации олова в сплаве для основной части образцов хорошо описывается прямой линией, которая при $x = 0$ экстраполируется к значению $(E_V - E_F) \approx 16$ мэВ, соответствующему положению резонансного уровня железа в $PbTe$ [28]. Соответствующая ей теоретическая зависимость концентрации дырок от содержания олова, рассчитанная в рамках закона дисперсии Кейна (линия на рис. 7(а)), также хорошо согласуется с экспериментальными данными. Мы считаем, что эти результаты подтверждают сделанное нами выше предположение о пиннинге уровня Ферми резонансным уровнем железа и свидетельствуют о линейном по содержанию олова движении уровня железа в глубь валентной зоны с ростом концентрации олова в сплавах. В слитке 1085 от теоретических зависимостей существенно отклоняются только точки для образцов из самого конца слитка — для образцов 4 и 2, в которых пиннинг уровня Ферми, по-видимому, отсутствует. В слитке 1197, наоборот, на теоретические зависимости не ложатся точки для образцов из начала слитка (для образцов от 20 до 14). Более того, для этих образцов характерно первоначальное уменьшение, а не увеличение концентрации дырок при движении вдоль слитка (при увеличении концентрации олова).

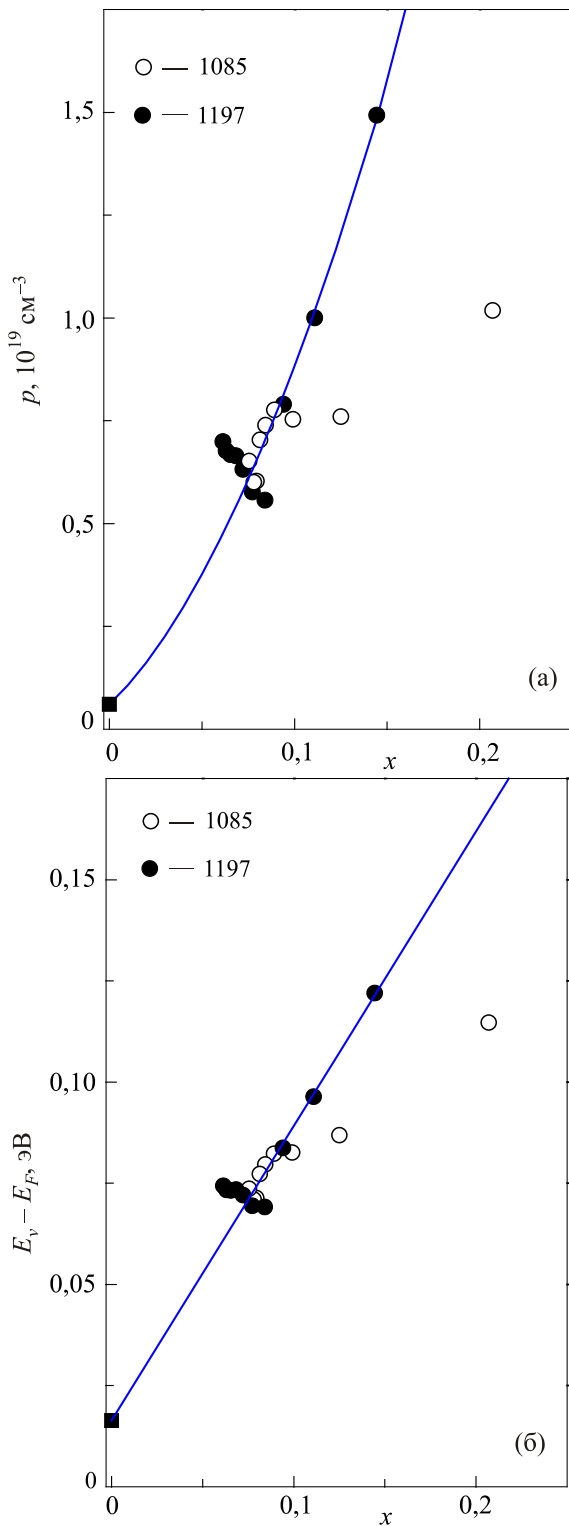


Рис. 7. Зависимости концентрации дырок и положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны при $T = 4,2 \text{ K}$ от концентрации олова в исследованных сплавах $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ (точки на рис. 7(a) — экспериментальные данные, точки на рис. 7(б) и линия на рис. 7(a) — расчет в рамках двухзонного закона дисперсии Кейна).

Вывод о пиннинге уровня Ферми резонансным уровнем железа, движущимся в глубь валентной зоны с рос-

том концентрации олова, и все характерные особенности зависимостей, представленных на рис. 7, хорошо согласуются с отмеченными нами выше основными признаками пиннинга уровня Ферми в исследованных сплавах: увеличение концентрации дырок при низких температурах с ростом содержания олова, увеличение коэффициента Холла с ростом температуры и повышенные амплитуды осцилляций Шубникова–де Гааза в образцах со стабилизированным уровнем Ферми. В частности, низкая амплитуда осцилляций характерна как раз для образцов из начальной части слитка 1197, в которых пиннинг уровня Ферми по нашим предположениям отсутствует.

Практически все, отмеченные выше особенности, могут быть непротиворечиво описаны в рамках следующих качественных моделей перестройки электронной структуры сплавов с ростом концентраций примеси и олова вдоль слитков 1085 и 1197 (рис. 8). В слитке 1085 практически с самого его начала (с $x \approx 0,078$) уровень Ферми E_F оказался стабилизированным в пределах частично заполненной электронами примесной полосы железа (см. рис. 8(a)). При увеличении концентрации донорной примеси железа и олова вдоль слитка происходит увеличение полной емкости резонансного уровня и степени его заполнения как в результате появления по одному дополнительному состоянию, заполненному электроном, при растворении иона примеси в состоянии Fe^{2+} в подрешетке металла, так и в результате изменения концентраций электрически активных собственных точечных дефектов в подрешетках металла и халькогена при увеличении концентрации олова в сплаве [26]. Кроме того, рост концентрации олова приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и движению уровня железа E_{Fe} вниз относительно середины запрещенной зоны E_i . В условиях пиннинга уровня Ферми это вызывает перетекание электронов из валентной зоны на уровень и увеличение концентрации свободных дырок в валентной зоне с ростом x . Однако уже при $x \approx 0,10$ примесная полоса полностью заполняется электронами и происходит «срыв» режима пиннинга уровня Ферми резонансным уровнем железа, а рост концентрации дырок в валентной зоне замедляется (см. рис. 7(a)). При дальнейшем увеличении концентрации олова положение уровня Ферми и концентрация дырок не зависят от положения уровня железа и определяются только концентрациями собственных точечных дефектов в сплаве, а целиком заполненный электронами резонансный уровень железа постепенно «тонет» в валентной зоне.

В начальной части слитка 1197 концентрация олова несколько меньше, чем в слитке 1085 ($x \approx 0,06$) и концентрации растворенной в кристалле примеси железа, по-видимому, не хватает для компенсации акцепторного действия собственных точечных дефектов (преимущественно вакансий в подрешетке металла). Поэтому уровень Ферми E_F находится ниже пустого донорного уровня железа E_{Fe} , электроны с которого перешли в валентную

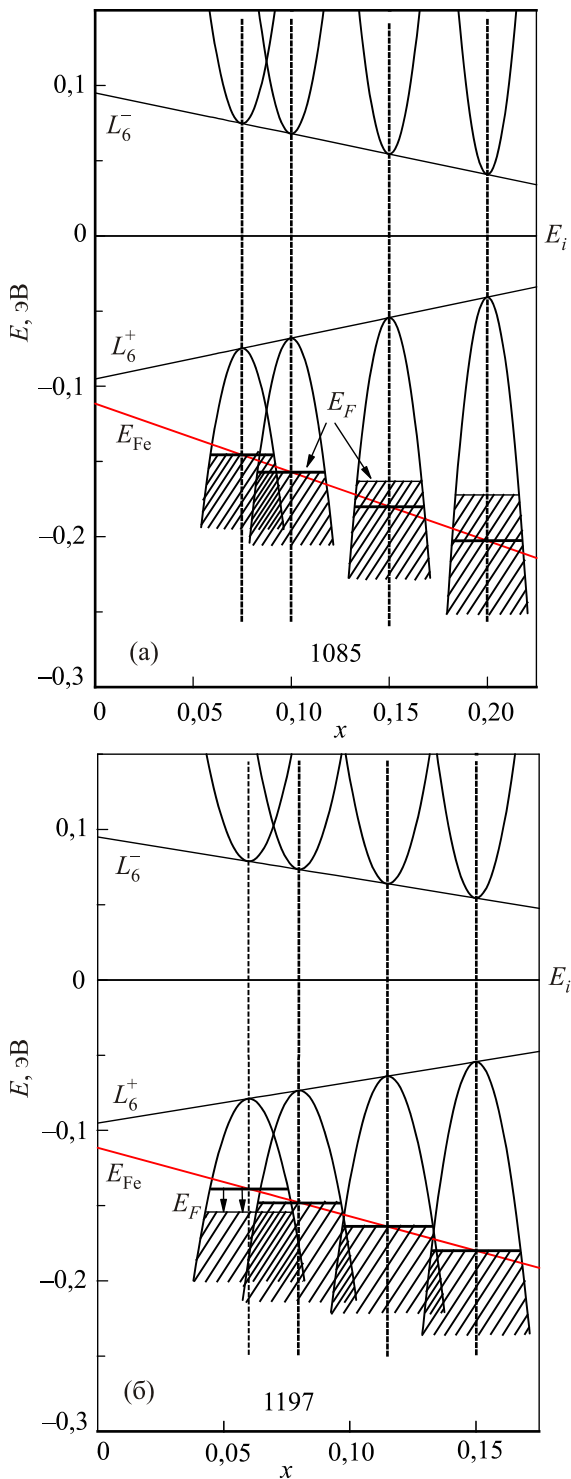


Рис. 8. Модели перестройки электронной структуры $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ при $T = 4,2$ К при увеличении содержания олова вдоль слитков 1085 (а) и 1197 (б), предполагающие перетекание электронов с донорного уровня железа в валентную зону, пиннинг уровня Ферми уровнем примеси, движение уровня железа в глубь валентной зоны с ростом концентрации олова и «срыв» режима пиннинга в конце слитка 1085.

зону (см. рис. 8(б)). При увеличении концентрации железа вдоль слитка растет емкость примесной полосы, до-

полнительные электроны, появившиеся в результате самоионизации ионов примеси ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e_{band}$), переходят с уровня железа в валентную зону, постепенно заполняя ее. Этим, очевидно, объясняется первоначальное уменьшение концентрации дырок в образцах от 20 до 10 на зависимости $p(x)$ (см. рис. 7(а)). В то же время, рост концентрации олова вдоль слитка вызывает изменение концентраций электрически активных собственных точечных дефектов, влияющих на положение уровня Ферми относительно потолка валентной зоны, и сближение уровня железа с уровнем Ферми. При $x \approx 0,08$ происходит пиннинг уровня Ферми резонансным уровнем железа и при дальнейшем увеличении содержания олова в сплавах уровень Ферми остается стабилизированным в пределах примесной полосы железа, а концентрация дырок начинает быстро увеличиваться вдоль слитка вплоть до $x \approx 0,15$ (см. рис. 7(а)). По нашему мнению, этот результат говорит о более высокой емкости примесной полосы железа и, следовательно, более высокой растворимости примеси железа в слитке 1197, даже несмотря на то, что исходная концентрация железа при загрузке в ростовую шихту в этом слитке была вдвое меньше. Причиной этого, очевидно, является использование $FeTe_2$ в качестве компонента шихты слитка 1197, которое, как отмечалось выше, как раз и было направлено на улучшение растворимости железа в матрице (см. описание синтеза монокристаллов в разд. 2).

В рамках этих моделей по наклону прямой на рис. 7(б) мы определили композиционный коэффициент движения резонансного уровня железа относительно потолка валентной зоны при увеличении концентрации олова ($d(E_V - E_{Fe})/dx \approx 7,3$ мэВ/мол.%) и построили диаграмму перестройки электронной структуры сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированных железом, при увеличении содержания олова (рис. 9). Кроме полученных в настоящей работе результатов, на диаграмме представлены точка при $x = 0$, соответствующая положению резонансного уровня железа в $PbTe$ [28], и две сплошные линии, демонстрирующие движение исследованных ранее резонансных уровней хрома ($d(E_C - E_{Cr})/dx \approx 2,3$ мэВ/мол.%) [31] и ванадия ($d(E_C - E_V)/dx \approx (1,5-2,0)$ мэВ/мол.%) [32] относительно краев энергетических зон. Хорошо видно, что при увеличении концентрации олова уровень железа E_{Fe} движется вниз по энергии практически параллельно уровням хрома и ванадия, что полностью подтверждает нашу исходную гипотезу.

Если учесть, что ширина запрещенной зоны в сплавах изменяется со скоростью $dE_g/dx \approx 5,43$ мэВ/мол.%) [26], термический коэффициент движения уровня железа относительно дна зоны проводимости составляет $d(E_C - E_{Fe})/dx \approx 1,85$ мэВ/мол.%, т.е. почти совпадает с аналогичными величинами для уровней хрома и ванадия, которые также были получены в рамках двухзонного закона дисперсии Кейна, и заметно превосходит

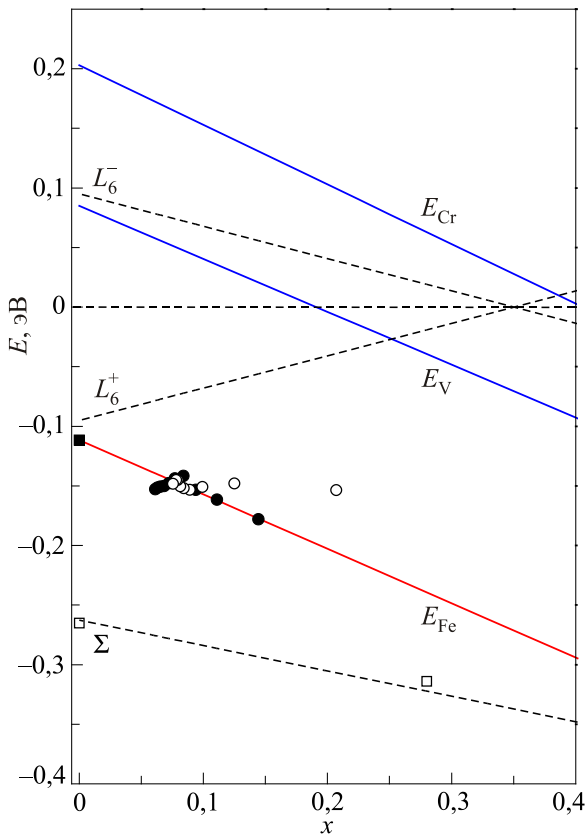


Рис. 9. Диаграмма перестройки электронной структуры сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированных Cr [31], V [32] и Fe, при $T = 4,2$ К с ростом концентрации олова.

термический коэффициент движения Σ -подзоны «тяжелых» дырок [26] (см. рис. 9). Однако, поскольку уровень железа в PbTe находится на 310 мэВ и 190 мэВ ниже уровней хрома и ванадия, смещаясь с той же скоростью в глубь валентной зоны в точках L зоны Бриллюэна с ростом концентрации олова, при гелиевых температурах он догоняет «тяжелую» валентную Σ -зону и действительно может войти в нее при концентрациях олова ($x = 0,60-0,65$) в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

6. Заключение

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного микроанализа определены фазовый и элементный составы образцов из слитков $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ ($x = 0,08, y = 0,01, 0,02$), синтезированных методом Бриджмена–Стокбаргера. Показано, что концентрация олова монотонно возрастает вдоль слитка, монокристаллы обладают высокой однородностью основной фазы, но превышение предела растворимости примеси приводит к появлению микроскопических областей и иглообразных включений с пониженным содержанием свинца и олова, обогащенных железом. Легирование предварительно синтезированным $FeTe_2$ и понижение интегральной концентрации железа в

слитке 1197 приводит к повышению растворимости примеси железа в основной фазе.

Обнаружены существенное увеличение концентрации дырок при $T = 4,2$ К с ростом концентраций олова и железа вдоль слитков, аномальный рост коэффициента Холла при увеличении температуры и характерные изменения амплитуды осцилляций Шубникова–де Гааза вдоль слитков, указывающие на пиннинг уровня Ферми резонансным уровнем железа в большей части исследованных образцов из обоих слитков. В рамках двухзонного закона дисперсии Кейна получены зависимости концентрации дырок p и положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны ($E_V - E_F$) при $T = 4,2$ К от концентрации олова в сплавах. Показано, что для большей части исследованных образцов из обоих слитков экспериментальные точки на зависимости уровня Ферми от концентрации олова хорошо ложатся на прямую линию, которая при $x = 0$ экстраполируется к значению, соответствующему положению резонансного уровня железа в PbTe. Для объяснения полученных результатов предложены качественные модели перестройки электронной структуры образцов из двух изученных слитков при увеличении концентраций железа и олова вдоль слитков, предполагающие изменение полной емкости и степени заполнения примесной полосы вдоль слитков, пиннинг уровня Ферми уровнем примеси в большей части образцов и «срыв» режима пиннинга в образцах из конца слитка 1085 с меньшей растворимостью примеси.

В рамках этих моделей определен композиционный коэффициент движения резонансного уровня железа относительно потолка валентной зоны $d(E_V - E_{Fe})/dx \approx 7,3$ мэВ/мол.% и построена диаграмма перестройки электронной структуры сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированных железом, при увеличении содержания олова в сплавах. Показано, что с ростом концентрации олова резонансный уровень железа E_{Fe} движется в глубь валентной зоны практически параллельно исследованным ранее глубоким уровням хрома и ванадия, приближается к потолку «тяжелой» валентной подзоны в точках Σ зоны Бриллюэна и при гелиевых температурах может пересечь его при концентрации олова $x = 0,60-0,65$.

Авторы благодарны Н.С. Константинову (физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова) за помощь в обработке результатов осцилляционных измерений.

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

1. G.J. Snyder and E.S. Toberer, *Nature Mater.* **7**, 105 (2008).
2. J.R. Soostman, D.Y. Chung, and M.G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8616 (2009).
3. A.D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, and G.J. Snyder, *Mater. Today* **14**, 526 (2011).

4. L.-D. Zhao, V.P. Dravid, and M.G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* **7**, 251 (2014).
5. X. Zhang and L.-D. Zhao, *J. Materiomics* **1**, 92 (2015).
6. G.D. Mahan and J.O. Sofo, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, 7436 (1996).
7. V. Jovovic, S.J. Thiagarajan, J.P. Heremans, T. Komissarova, D. Khokhlov, and A. Nicorici, *J. Appl. Phys.* **103**, 053710 (2008).
8. V. Jovovic, S.J. Thiagarajan, J.P. Heremans, D. Khokhlov, T. Komissarova, and A. Nicorici, in: *Thermoelectric Power Generation, MRS Symposium Proc.* **1044**, 141 (2008).
9. J.P. Heremans, V. Jovovich, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G.J. Snyder, *Science* **321**, 554 (2008).
10. J. Androulakis, Y. Lee, I. Todorov, D.-Y. Chung, and M. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **83**, 195209 (2011).
11. M. Guch, C.R. Sankar, J.R. Salvador, G.P. Meisner, and H. Kleinke, *J. Appl. Phys.* **111**, 063706 (2012).
12. Q. Zhang, B. Liao, Y. Lan, K. Lukas, W. Liu, K. Esfarjani, C. Opeil, D. Broido, G. Chen, and Z. Ren, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110**, 1361 (2013).
13. B. Paul and P. Banerji, *J. Appl. Phys.* **109**, 103710 (2011).
14. B. Paul, P.K. Rawat, and P. Banerji, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 262101 (2011).
15. M.D. Nielsen, E.M. Levin, C.M. Jaworski, K. Schmidt-Rohr, and J.P. Heremans, *Phys. Rev. B* **85**, 045210 (2012).
16. J.D. Konig, M.D. Nielsen, Y. Gao, M. Winkler, A. Jacquot, H. Bottner, and J.P. Heremans, *Phys. Rev. B* **84**, 205126 (2011).
17. P.K. Rawat, B. Paul, and P. Banerji, *Phys. Status Solidi RRL* **6**, 481 (2012).
18. P.K. Rawat, B. Paul, and P. Banerji, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16686 (2013).
19. K. Ahn, M. Han, J. He, J. Androulakis, S. Ballikaya, C. Uher, V.P. Dravid, and M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 5227 (2010).
20. M.-K. Han, X. Zhou, C. Uher, S.-J. Kim, and M.G. Kanatzidis, *Adv. Energy Mater.* **2**, 1218 (2012).
21. K. Ahn, K. Biswas, M.J. He, I. Chung, V. Dravid, and M.G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* **6**, 1529 (2013).
22. J. Androulakis, I. Todorov, D.-Y. Chung, S. Ballikaya, G. Wang, C. Uher, and M. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **82**, 115209 (2010).
23. Q. Zhang, H. Wang, W. Liu, H. Wang, B. Yu, Q. Zhang, Z. Tian, G. Ni, S. Lee, K. Esfarjani, G. Chen, and Z. Ren, *Energy Environ. Sci.* **5**, 5246 (2012).
24. C.M. Jaworski and J.P. Heremans, *Phys. Rev. B* **85**, 033204 (2012).
25. Y. Pei, H. Wang, Z.M. Gibbs, A.D. LaLonde, and G.J. Snyder, *NPG Asia Mater.* **4**, e28 (2012).
26. G. Nimitz and B. Schlicht, *Narrow-Gap Semiconductors*, Springer Tracts in Modern Physics, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo (1983), Vol. 98.
27. С.А. Немов, Ю.И. Равич, *УФН* **168**, 817 (1998) [*Phys. Usp.* **41**, 735 (1998)].
28. Е.Р. Скипетров, О.В. Крулеveckaya, Л.А. Скипетрова, Е.И. Слынько, and В.Е. Слынько, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 022101 (2014).
29. Е.Р. Скипетров, О.В. Крулеveckaya, Л.А. Скипетрова, А.В. Кнотко, Е.И. Слынько, and В.Е. Слынько, *J. Appl. Phys.* **118**, 195701 (2015).
30. Е.Р. Скипетров, О.В. Крулеveckaya, Л.А. Скипетрова, and В.Е. Слынько, *J. Appl. Phys.* **121**, 045702 (2017).
31. Е.П. Скипетров, Н.А. Пичугин, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько, *ФНТ* **37**, 269 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 210 (2011)].
32. Е.П. Скипетров, А.Н. Голованов, А.В. Кнотько, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько, *ФТП* **46**, 761 (2012) [*Semiconductors* **46**, 741 (2012)].
33. *Диаграммы состояния двойных металлических систем, Справочник*, Н.П. Лякишев (ред.), Машиностроение, Москва (1997), т. 2, с. 565.
34. В.Е. Слынько, W. Dobrowolski. *Вестн. Нац. Ун-та «Львовская политехника», Електроника*, №681, 144 (2010).
35. Е.И. Слынько, V.M. Vodopyanov, A.P. Bakhtinov, V.I. Ivanov, V.E. Slynko, W. Dobrowolski, and V. Domukhowski, *Visn. Lviv Polytec. Natl. Univ., Electron.*, No. 734, 67 (2012).
36. В.И. Кайданов, Ю.И. Равич, *УФН* **145**, 51 (1985) [*Phys. Usp.* **28**, 31 (1985)].
37. M. Ratuszek and M.J. Ratuszek, *J. Phys. Chem. Solidi* **46**, 837 (1985).
38. V.D. Vulchev and L.D. Borisova, *Phys. Status Solidi A* **99**, K53 (1987).
39. Е.П. Скипетров, Е.А. Зверева, Н.Н. Дмитриев, А.В. Голубев, В.Е. Слынько, *ФТП* **40**, 922 (2006) [*Semiconductors* **40**, 893 (2006)].
40. Е.П. Скипетров, Н.А. Пичугин, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько, *ФТП* **47**, 721 (2013) [*Semiconductors* **47**, 729 (2013)].
41. Е.Р. Скипетров, В.В. Kovalev, Л.А. Скипетрова, А.В. Кнотко, and В.Е. Слынько, *J. Alloys Compd.* **775**, 769 (2018).
42. В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич, *ФТП* **26**, 201 (1992) [*Sov. Phys. Semicond.* **26**, 113 (1992)].
43. R. Hong, J.D. Dow, O.F. Sankey, and R.S. Allgaier, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2696 (1996).
44. Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, *УФН* **172**, 875 (2002) [*Phys. Usp.* **45**, 819 (2002)].

Електронна структура сплавів $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$

Є.П. Скіпетров, Б.Б. Ковальов,
Л.А. Скіпетрова, О.В. Кнотько, В.Є. Слынько

Досліджено фазовий та елементний склад, гальваномагнітні властивості ($4,2 \leq T \leq 300$ К, $B \leq 0,07$ Тл) та осциляції Шубнікова–де Гааза ($T = 4,2$ К, $B \leq 6,5$ Тл) в сплавах $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ при варіації концентрацій олова та заліза вздовж монокристалічних злитків, які синтезовані методом Бріджмена–Стокбаргера. За допомогою скануючої електронної

мікроскопії та рентгенофлуоресцентного мікроаналізу виявлено мікроскопічні включення, які збагачені залізом, і визначено розподіл олова та заліза вздовж злитків. Виявлено збільшення концентрації дірок зі зростанням концентрацій олова та заліза і аномальні температурні залежності коефіцієнта Холла, що вказують на пінінг рівня Фермі резонансним рівнем заліза. Для пояснення експериментальних залежностей концентрації дірок та енергії Фермі відносно вершини валентної зони від вмісту олова в сплавах запропоновано модель перебудови електронної структури, яка передбачає рух рівня заліза від вершини в глибину валентної зони з ростом концентрації олова. В рамках двозонного закону дисперсії Кейна визначено композиційний коефіцієнт руху рівня заліза відносно країв енергетичних зон при збільшенні вмісту олова в сплавах $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$.

Ключові слова: сплави на основі PbTe, домішки 3d-перехідних металів, гальваномагнітні ефекти, електронна структура, резонансний рівень заліза, композиційний коефіцієнт руху рівня.

Electronic structure of $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ alloys

E.P. Skipetrov, B.B. Kovalev, L.A. Skipetrova,
A.V. Knotko, and V.E. Slynko

The phase and elemental composition, galvanomagnetic properties ($4,2 \leq T \leq 300$ K, $B \leq 0,07$ T) and Shubnikov–de Haas oscillations ($T = 4,2$ K, $B \leq 6,5$ T) in $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ alloys are studied at a variation of the tin and iron concentration along the single-crystal ingots synthesized by the Bridgman–Stockbarger technique. The microscopic inclusions enriched with iron are found and the distribution of the tin and iron along ingots are determined using the scanning electron microscopy and the x-ray fluorescence microanalysis. An increase in the concentration of holes with increasing concentrations of tin and iron and abnormal temperature dependences of the Hall coefficient, indicating the pinning of the Fermi level by the resonant level of iron are found. To explain the experimental dependences of the hole concentration and Fermi energy relative to the valence band top on the tin content in alloys, a model for the rearrangement of the electronic structure is proposed, assuming the movement of the iron level from the top into the depth of the valence band with an increase in the tin concentration. In the framework of the two-band Kane dispersion law, the compositional coefficient of the iron level movement with respect to the edges of the energy bands with an increase in the tin content in the $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ alloys is determined.

Keywords: PbTe-based alloys, 3d-transition metal impurities, galvanomagnetic effects, electronic structure, resonant iron level, compositional coefficient of the level motion.