

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Физический факультет

На правах рукописи

Арташкин Алексей Игоревич

**Энергетический спектр и примесные состояния
ванадия в узкощелевых полупроводниках на основе
теллурида свинца**

Специальность 01.04.09

физика низких температур

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

научные руководители:

доктор физико-математических наук,

чл.-корр. РАН **Д. Р. Хохлов**,

доктор физико-математических наук,

Л. И. Рябова

Москва – 2016

Оглавление

| | |
|--|-----|
| Введение | 3 |
| Глава I. Энергетический спектр и примесные состояния в PbTe (обзор литературы) ... | 19 |
| Глава II. Методика эксперимента | 33 |
| Глава III. Транспортные и магнитные свойства $Pb_{1-x}Mn_xTe$ | 44 |
| Глава IV. Энергетический спектр и транспортные свойства монокристаллического теллурида свинца, легированного ванадием..... | 49 |
| Глава V. Энергетический спектр и транспортные свойства твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, легированных ванадием | 73 |
| Глава VI. Фотопроводимость теллурида свинца, легированного ванадием, в терагерцовом спектральном диапазоне..... | 92 |
| Основные результаты и выводы | 101 |
| Заключение..... | 103 |
| Литература | 104 |

Введение

Узкощелевые полупроводниковые твердые растворы на основе теллурида свинца являются важным базовым материалом современной инфракрасной и терагерцовой оптоэлектроники. Это связано с уникальной комбинацией свойств данного класса материалов. Рассматриваемые полупроводники являются прямозонными, что обеспечивает высокую эффективность излучательной рекомбинации. Немаловажным обстоятельством является зеркальность энергетического спектра зоны проводимости и валентной зоны, в отличие от полупроводников A^3B^5 и A^2B^6 . Эта особенность приводит к существенному подавлению Оже-рекомбинации. Высокая статическая диэлектрическая проницаемость и малая эффективная масса носителей заряда обеспечивают эффективное экранирование потенциала заряженных примесей и приводят к повышению подвижности носителей заряда при прочих равных условиях. Ширина запрещенной зоны E_g может очень плавно по сравнению, например, с материалами группы A^2B^6 , варьироваться при изменении состава сплава, результатом чего является высокая пространственная стабильность свойств полупроводниковых твердых растворов. Важным обстоятельством является возможность изменять ширину запрещенной зоны сплавов вплоть до нуля, что потенциально позволяет создавать оптоэлектронные приборы дальнего инфракрасного и терагерцового спектрального диапазонов на основе данных материалов. Более того, в некоторых твердых растворах, в частности, $Pb_{1-x}Sn_xTe$, возможен переход по составу от прямого к инверсному спектру, что обеспечивает возможность реализации состояния топологического изолятора.

Основные проблемы при использовании полупроводников класса A^4B^6 связаны с высокой дефектностью данных материалов. Они синтезируются со значительным количеством дефектов роста, таких как вакансии или атомы в междоузлиях, и все такие

ростовые дефекты являются электроактивными. Поэтому концентрация носителей заряда, например, в теллуриде свинца, как правило, не ниже $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Применение долговременных гомогенизирующих отжигов позволяет снизить эту концентрацию на один-два порядка величины, но не более. Именно это обстоятельство является основным ограничителем к более интенсивному использованию данного класса материалов в инфракрасной оптоэлектронике.

Одним из эффективных подходов к решению задачи изменения концентрации носителей заряда в полупроводнике является его легирование различными донорными или акцепторными примесями. В твердых растворах на основе халькогенидов свинца применение данного метода позволяет не только эффективно решать вышеуказанную задачу, но и приводит к появлению новых эффектов, не характерных для нелегированного материала. Так, в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$, $\text{PbTe}(\text{Ga})$ наблюдается эффект стабилизации уровня Ферми E_F в энергетическом спектре полупроводника, когда расположение E_F не зависит от количества введенной примеси, а определяется только составом твердого раствора. В частности, в некоторых случаях возможна стабилизация уровня Ферми внутри запрещенной зоны. В такой ситуации реализуется полуизолирующее состояние материала при низких температурах при сохранении узкощелевого характера энергетического спектра. Вторым эффектом, определяющим свойства сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ и $\text{PbTe}(\text{Ga})$, является задержанная фотопроводимость под действием инфракрасного и терагерцового излучения, наблюдающаяся при низких температурах. Этот эффект позволяет создать высокочувствительные терагерцовые и инфракрасные сенсоры на основе данных полупроводников.

С другой стороны, эффект задержанной фотопроводимости в некоторых случаях является нежелательным. Дело в том, что, поскольку характерные энергии энергетического спектра полупроводника невелики, даже фоновое излучение от

нагретых частей криостата приводит к генерации долгоживущих свободных неравновесных носителей заряда. В результате при изучении свойств полуизолирующего состояния материала требуется очень тщательная экранировка от фонового излучения, что в ряде случаев представляет большую проблему. Кроме того, высокая фоточувствительность является проблемой, если использовать легированный материал как согласованную по параметру решетки и по ее температурному коэффициенту высокоомную подложку для пленок или гетероструктур материалов класса A^4B^6 .

Стабилизация уровня Ферми при отсутствии фоточувствительности наблюдалась в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированных некоторыми переходными (Cr, Fe, Ti) и редкоземельными (Yb) элементами. Такая стабилизация, тем не менее, не приводила к реализации полуизолирующего состояния материала, поскольку уровень Ферми стабилизировался в одной из разрешенных зон. Дополнительное введение марганца в состав твердого раствора $Pb_{1-x}Mn_xTe$ является одним из способов увеличения ширины запрещенной зоны. В некоторых случаях, как, например, в $Pb_{1-x}Mn_xTe(Cr)$, это позволяло сместить стабилизированный уровень Ферми внутрь запрещенной зоны при отсутствии задержанной фотопроводимости.

Таким образом, легирование переходными металлами представляется перспективным для стабилизации уровня Ферми в сплавах на основе $PbTe$, а вариация энергетического спектра материала с помощью введения марганца в состав твердого раствора является эффективным методом модификации взаимного расположения разрешенных зон и стабилизированного уровня Ферми. К моменту начала выполнения настоящей работы в литературе отсутствовали данные о свойствах сплавов на основе теллурида свинца, легированных другим переходным элементом – ванадием.

Цель диссертационной работы заключалась в изучении характера влияния легирования ванадием на энергетический спектр, гальваномагнитные, магнитные и терагерцовые фотоэлектрические свойства твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$.

Основные задачи работы

1. Исследование характера и определение механизмов изменения гальваномагнитных (на постоянном и переменном токе) и магнитных свойств монокристаллов теллурида свинца, легированных ванадием, при изменении содержания примеси ванадия.

2. Изучение характера перестройки энергетического спектра, а также причины изменения гальваномагнитных (на постоянном и переменном токе) и магнитных свойств монокристаллов твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, легированных ванадием, при изменении состава сплава.

3. Исследование кинетики терагерцовой фотопроводимости в монокристаллах $PbTe(V)$ под действием мощного лазерного терагерцового излучения.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Ванадий в $PbTe$ проявляет донорные свойства и формирует примесный уровень в запрещенной зоне, расположенный на ~ 20 мэВ ниже дна зоны проводимости. При низких температурах концентрация электронов уменьшается до 10^8 см⁻³, образцы переходят в полуизолирующее состояние.

2. Эффективный магнитный момент, рассчитанный на атом ванадия, уменьшается с увеличением концентрации V в $PbTe$. Значение эффективного магнитного момента не соответствует ни одному известному зарядовому состоянию

атома ванадия, что можно рассматривать как подтверждение проявления переменной валентности примеси ванадия в теллуриде свинца.

3. В $Pb_{1-x}Mn_xTe$ ванадий является донорной примесью и формирует примесный уровень, стабилизирующий положение уровня Ферми внутри запрещенной зоны. При низких температурах основным механизмом электронного переноса в $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$ является прыжковая проводимость, как в образцах *p*-типа так и *n*-типа.

4. В сплавах $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$ отсутствует задержанная фотопроводимость.

5. Обнаружена положительная и отрицательная терагерцовая фотопроводимость в $PbTe(V)$ при воздействии лазерными импульсами с длинами волн 90, 148 и 280 мкм. Положительная фотопроводимость доминирует при всех длинах волн лазера и во всем диапазоне температур (4.2 – 300) К, однако в начале лазерного импульса на длинах волн 90 и 148 мкм при температурах выше 80 К наблюдается отрицательная фотопроводимость. Показано, что положительный фотоотклик обусловлен возбуждением электронов с примесных состояний в зону проводимости, отрицательный сигнал связан с разогревом электронного газа при прохождении лазерного импульса.

Научная новизна полученных результатов

Проанализирован характер изменения гальваномагнитных свойств монокристаллов $PbTe(V)$ при изменении содержания легирующей примеси. Определено влияние межпримесной корреляции на величину подвижности носителей заряда и вид годографа импеданса. Из анализа температурной зависимости намагниченности получена величина эффективного магнитного момента примесных атомов ванадия.

Исследована температурная зависимость гальваномагнитных параметров монокристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te(V)}$. Получена зависимость энергии активации примесных состояний в зависимости от содержания марганца.

Исследован годограф импеданса $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te(V)}$ в зависимости от состава сплава. Полученные данные сопоставлены с теоретическими зависимостями. На основе этого сопоставления сделан вывод о механизме проводимости в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te(V)}$ при низких температурах.

Проведен поиск эффекта задержанной фотопроводимости в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te(V)}$. На основе полученных результатов сделан вывод о сравнительной величине рекомбинационных барьеров в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te(V)}$ и в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, легированном индием или галлием.

Исследована кинетика фотопроводимости монокристаллов PbTe(V) при походе лазерных импульсов с длиной волны 90, 148, 280 мкм в температурном диапазоне от 8 до 300 К. На основе анализа кинетики фотопроводимости в зависимости от температуры и длины волны падающего излучения сделаны выводы о механизмах терагерцовой фотопроводимости.

Научная и практическая значимость

Научная ценность работы заключается в установлении характера стабилизации уровня Ферми в теллуриде свинца и $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при легировании ванадием. Одним из важнейших результатов работы является обнаружение стабилизации уровня Ферми в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te(V)}$ внутри запрещенной зоны, что приводит к реализации полуизолирующего состояния материала при низких температурах. В сочетании с отсутствием задержанной фотопроводимости, что также было обнаружено в настоящей работе, данный результат открывает перспективы фундаментальных исследований

полуизолирующего состояния в пространственно однородных узкощелевых полупроводниках. Кроме того, указанный результат позволяет использовать данный материал в качестве согласованной по постоянной решетки и ее температурному коэффициенту высококачественной монокристаллической полуизолирующей подложки для синтеза квантовых ям и двумерных гетероструктур на основе полупроводников A^4B^6 . Наконец, отсутствие задержанной фотопроводимости в сочетании с большой величиной статической диэлектрической проницаемостью материала создает основы для создания узкополосных фильтров терагерцового излучения, перестраиваемых ультразвуком.

Обоснованность и достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов определяется использованием апробированных экспериментальных методик и взаимодополняющим характером информации, получаемой с помощью этих методик. Экспериментальные данные являются воспроизводимыми и получены на значительном количестве образцов. Анализ экспериментальных данных проводился с учетом большого количества литературных данных.

Апробация результатов работы

Результаты, полученные в настоящей работе, докладывались на научных конференциях:

34 International School on the Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec, Poland, 4–10 June 2005.

7 Российская конференция по физике полупроводников, Москва-Звенигород, 18–23 сентября 2005.

XVI Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников, Екатеринбург, 27 февраля – 4 марта 2006.

XXXV International School on the Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec, Poland, June 17–23, 2006.

28th International Conference on the Physics of Semiconductors. Vienna, Austria, July 24–28, 2006.

13 International Conference on Narrow Gap Semiconductors, Guildford, Great Britain, 8–12 July 2007.

8 Российская конференция по физике полупроводников, Екатеринбург, 30 сентября – 5 октября 2007.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 15 работ, в том числе 5 статей, 8 тезисов докладов, 2 трудов конференций.

Личный вклад автора

Автором внесен основной творческий вклад в диссертацию. Им получены экспериментальные данные по гальваномагнитным (на постоянном и переменном токе), магнитным и фотоэлектрическим свойствам исследованных материалов. Кроме того, анализ и систематизация результатов проведены автором лично.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, включает список цитированной литературы из 112 наименований. Объем диссертации составляет 116 страниц текста, 30 рисунков и 1 таблица.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и выбор объектов исследований, указаны цели и задачи исследований, приведена новизна результатов работы, а также сведения об апробации и структуре диссертации.

Первая глава посвящена обзору литературы по проблематике диссертации. В начале главы рассмотрены основные свойства нелегированных узкощелевых полупроводников A^4B^6 . Описан электронный энергетический спектр указанного класса полупроводниковых материалов. Приводятся сведения о дефектах структуры полупроводников группы A^4B^6 , об электронных энергетических уровнях этих дефектов. Указывается, что особенности свойств кристаллической решетки сплавов на основе теллурида свинца, в частности, ее высокая поляризуемость, приводят к малости энергии связи мелких водородоподобных уровней и к невозможности реализации режима слабого легирования. В результате локализация электронов на дефектах оказывается невозможной даже при самых низких температурах, и концентрация свободных носителей заряда в специально не легированных полупроводниках на основе халькогенидов свинца составляет не ниже $10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Описаны эффекты, возникающие в узкощелевых полупроводниках на основе теллурида свинца при его легировании элементами III группы, в частности, индием и галлием. К таким эффектам относятся стабилизация уровня Ферми, а также появление эффектов долговременных релаксаций электронных распределений при выведении системы из состояния равновесия при низких температурах. Указанные эффекты приводят к ряду важных следствий. Прежде всего, в ряде случаев оказывается возможной стабилизация уровня Ферми внутри запрещенной зоны полупроводника, что невозможно для специально не легированного материала. Кроме того, стабилизация уровня Ферми приводит к пространственной гомогенизации свойств

полупроводника, обеспечивая повышенное значение подвижности носителей заряда по сравнению с нелегированным материалом. Наконец, при выведении системы из состояния равновесия излучением, фотовозбужденные электроны практически не рекомбинируют при низких температурах, следствием чего является эффект задержанной фотопроводимости. Представлены другие эффекты, появление которых связано со стабилизацией уровня Ферми и задержанной фотопроводимостью. Приведены теоретические представления, разработанные для объяснения указанных эффектов.

Представлены особенности свойств сплавов на основе теллурида свинца, легированного переходными и редкоземельными элементами. Показано, что в зависимости от элемента, реализуются различные сценарии. Так, в теллуриде свинца, легированном хромом, уровень Ферми стабилизируется высоко в зоне проводимости, а задержанная фотопроводимость не наблюдается. В $\text{PbTe}(\text{Yb})$ уровень Ферми стабилизирован в нижней половине запрещенной зоны при низких температурах, задержанная фотопроводимость также отсутствует.

Создание твердого раствора теллурид свинца – теллурид марганца, напротив, не приводит к формированию глубоких уровней с высокой плотностью состояний, которые могли бы стабилизировать уровень Ферми. В то же время введение марганца сильно изменяет электронный спектр твердого раствора, приводя к быстрому увеличению ширины запрещенной зоны. В этом смысле представляют особый интерес комбинированно легированные сплавы, в которых легирование иттербием, либо другим элементом, приводит к стабилизации уровня Ферми, а введение марганца обеспечивает возможность вариации расположения этого уровня относительно краев зоны проводимости и валентной зоны. Приведены сведения о свойствах комбинированно легированных твердых растворов.

Наконец, в первой главе описываются известные данные о свойствах теллурида свинца, легированного ванадием.

Вторая глава посвящена изложению методики эксперимента и характеристики исследованных образцов, а также описанию процедуры подготовки образцов к измерениям.

В качестве объектов исследования в работе использовались образцы $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$, $Pb_{1-x}Mn_xTe$ и $PbTe(V)$. Объемные кристаллы исследуемых материалов выращивались методом Бриджмена. Состав сплава и концентрация ванадия определялась методом искровой масс-спектрометрии, содержание марганца дополнительно определялось методом рентгеновской дифракции.

Слитки разрезались на шайбы вдоль оси роста, из которых вырезались образцы с размерами $1 \times 1,5 \times 4$ мм³ электроэрозионным методом. Вырезанные образцы протравливались до блеска в полирующем травителе $HBr-VBr_2$. Контакты к образцам *n*-типа припаивались индием, к образцам *p*-типа приваривались платиновые проволочки.

Образец монтировался на специальный держатель, снабженный контактными ножками, причем контакты одновременно выполняли и крепежную функцию. Держатель с образцом помещался в герметичную латунную камеру, позволяющую экранировать его от внешних излучений. Провода подводились через специальный световой ключ, не нарушающий экранировки измерительной камеры. Измерительная камера наполнялась газообразным гелием в качестве теплообменной среды. Температура изменялась путем регулирования высоты измерительной камеры над уровнем жидкого гелия в дьюаре.

Измерения сопротивления и коэффициента Холла проводились в холловской геометрии. Измерения производились с помощью цифровых многоканальных

вольтметров Kiethley, управляемых компьютерной программой. Описана процедура измерений, а также способы определения электрофизических характеристик образцов.

Представлена методика измерений на переменном токе, указаны ее особенности по сравнению с измерениями на постоянном токе. Приведены диапазоны изменения сопротивления и емкости, при которых возможны корректные измерения данных параметров с помощью используемого в работе RLC-метра QuadTech 1920. Проведена работа по калибровке прибора, показано, что корректные измерения возможны не при всех значениях сопротивления и емкости образцов, указанных в паспортных данных, а лишь при удовлетворении определенных условий на комбинацию этих параметров. При изучении свойств исследуемых образцов на переменном токе обращалось особое внимание на корректность измерений с учетом указанных выше ограничений.

Приведена методика измерений магнитных свойств образцов. Измерения магнитной восприимчивости производились на магнитометре LakeShore 2129 в Институте Физики Польской Академии Наук.

Описана методика измерений фотопроводимости под действием лазерного терагерцового излучения. Фотоотклик в терагерцовом спектральном диапазоне исследован с применением импульсного газового NH_3 лазера, излучающего на частотах 1–2,5 ТГц. Мощность излучения в импульсе составляла от 5 до 20 кВт. Образец не экранировался от фонового излучения нагретых частей криостата. Измерения проводились на установке в университете Регенсбурга (Германия).

В третьей главе представлены результаты измерений магнитных и гальваномагнитных свойств $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Показано, что содержание марганца полученное разными методами совпадает в образцах полученных из конца слитка и расходится для образцов из начала. Это расхождение связывается с неоднородностью образцов, обусловленной образованием кластеров марганца. Результаты

гальваномагнитных измерений свидетельствуют о большей однородности образцов из конца слитка.

В четвертой главе приводятся результаты исследований электронного энергетического спектра, гальваномагнитных и фотоэлектрических свойств теллурида свинца, легированного ванадием. Содержание примеси ванадия в PbTe варьировалось в пределах от 0,05 до 0,26 ат. %.

Температурные зависимости удельного сопротивления имели активационный характер при температурах $T > 14$ К для всех исследованных образцов. При более низких температурах в образцах с малым содержанием ванадия $N_V < 0,1$ ат.% наблюдалось насыщение сопротивления. Следует отметить, что температурные зависимости удельного сопротивления образцов с содержанием ванадия от 0,08 до 0,26 ат.% практически совпадают при всех температурах от 300 К до 14 К. Помимо этого, наблюдается необычная особенность: в области температур от 30 до 14 К видимая энергия активации сопротивления заметно возрастает.

Температурные зависимости концентрации электронов в области температур выше 30 К близки для всех образцов: величина n испытывает практически экспоненциальное падение с уменьшением температуры. Соответствующая энергия активации составляет около 20 мэВ. В области более низких температур зависимости концентрации электронов от температуры начинают различаться для образцов с различным содержанием ванадия.

Из данных по температурной зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла была вычислена температурная зависимость холловской подвижности электронов. Показано, что в области температур выше 30 К зависимость $\mu(T)$ близка к степенной $\mu \sim T^{-5/2}$, что характерно для рассеяния на оптических фононах. В образце с максимальным количеством введенного ванадия $N_V = 0,26$ ат.%

подвижность свободных электронов продолжает резко возрастать по мере понижения температуры, достигая значений около $3 \cdot 10^6$ см²/В·с при $T \approx 14$ К, что является, насколько нам известно, рекордно высоким значением подвижности в данной области температур.

Проведены измерения частотных зависимостей действительной и мнимой частей импеданса исследованных образцов при низких температурах. Кроме того, изучались температурные зависимости компонент импеданса при некоторых фиксированных частотах. Анализ экспериментальных данных проведен в рамках приближения эквивалентных схем.

Для монокристаллического образца простейшая эквивалентная схема может быть представлена контуром с параллельно соединенными емкостью C и сопротивлением R . Показано, что если для образцов с малым содержанием ванадия $N_V < 0.2$ ат.% получаемые данные можно интерпретировать и использованием параллельного RC -контур с независимыми от частоты емкостью и сопротивлением, то для образца с максимальным содержанием ванадия $N_V = 0,26$ ат.% годограф импеданса является деформированной полуокружностью, что соответствует зависящим от частоты значениям эффективного сопротивления и емкости. Приведенная емкость составляет $(C/C_0) = 2,5 \times 10^3$ на частоте 1 МГц и повышается до $(C/C_0) = 7 \times 10^4$ при $f = 20$ Гц.

Магнитная восприимчивость χ образцов измерена на установке PPMS-9 (Quantum Design) в температурном диапазоне 1,9–300 К в магнитном поле $B = 1$ Т. При температурах $T < 40$ К магнитная восприимчивость следовала закону Кюри-Вейсса. Эффективный магнитный момент убывает с увеличением концентрации ванадия от 2,4 в образце с $N_V = 0,06$ ат.% до 1,05 в образце с $N_V = 0,26$ ат.%. Экспериментально определенные значения эффективного магнитного момента отличаются от рассчитанных для любых возможных зарядовых состояний атома ванадия. Таким

образом, показано, что ванадий в PbTe распределен по разным зарядовым состояниям и соотношение между этими зарядовыми состояниями зависит от N_V .

Полученные результаты интерпретируются в рамках предположения о том, что примесные состояния ванадия стабилизируют уровень Ферми внутри запрещенной зоны, на 20 мэВ ниже дна зоны проводимости. Высокая подвижность носителей заряда в полупроводнике с максимальной степенью легирования $N_V = 0,26$ ат.% связывается с переменной валентностью примесных атомов ванадия и с упорядочением зарядовых состояний в примесной подрешетке. Эффективный магнитный момент, рассчитанный на атом ванадия, уменьшается с увеличением концентрации V в PbTe. Значение эффективного магнитного момента не соответствует ни одному известному зарядовому состоянию атома ванадия. Это можно рассматривать как подтверждение проявления переменной валентности примеси ванадия в теллуриде свинца

В пятой главе рассмотрены результаты исследования энергетического спектра на основе транспортных измерений в комбинированно легированных полупроводниковых системах PbTe(Mn,V). Показано, что ванадий является донорной примесью в $Pb_{1-x}Mn_xTe$ и формирует примесный уровень внутри запрещенной зоны. На основании результатов измерения импеданса можно заключить, что при низких температурах основным механизмом электронного переноса в $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$ является прыжковая проводимость как в образцах *p*-типа так и *n*-типа. Частотная зависимость сопротивления образца с меньшим содержанием примеси лучше совпадает с теоретической кривой. Это может быть связано с уширением примесного уровня в образцах с большим количеством ванадия.

Важным результатом следует считать отсутствие фотопроводимости в $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$. Легирование теллурида свинца и твердых растворов на его основе другими примесями, стабилизирующими уровень Ферми в запрещенной зоне, приводит

к образованию полуизолирующего состояния и одновременно появлению фотопроводимости. Особенностью ванадия в качестве примеси в исследуемых материалах является отсутствие фотопроводимости в полуизолирующем состоянии. Рекомбинационный барьер позволяющий накапливать неравновесные носители заряда в разрешенной зоне отсутствует в $Pb_{1-x}Mn_xTe$, легированном ванадием.

В шестой главе приведены результаты исследования проводимости монокристаллов $PbTe(V)$ под действием мощных лазерных импульсов с длинами волн от 90 до 280 мкм в температурном диапазоне от 8 до 300 К. Наблюдалась как положительная, так и отрицательная фотопроводимость. Показано, что положительный сигнал является доминирующим во всем диапазоне температур. Отрицательный сигнал обнаружен только при длинах волн лазерного импульса 90 и 148 мкм при температурах выше 80 К. Так же, как и в $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te(In)$ [11,12], положительный фотоотклик обусловлен возбуждением электронов с примесных состояний в зону проводимости, отрицательный сигнал связан с разогревом электронного газа при прохождении лазерного импульса.

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в процессе проведенных исследований.

Диссертационная работа выполнена на физическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Глава I. Энергетический спектр и примесные состояния в PbTe (обзор литературы)

1.1 Нелегированные полупроводники класса A^4B^6

Инфракрасная оптоэлектроника – одно из важнейших направлений современной физики. Базовыми материалами для изготовления приемников и излучателей в инфракрасном и, особенно, дальнем инфракрасном диапазонах могут служить узкощелевые полупроводники. Особое место занимают среди них полупроводники типа A^4B^6 [1]. На основе этих материалов создаются светодиоды, ИК-лазеры, фотодиоды и фоторезисторы работающие в области длин волн $\lambda > 3$ мкм [2 – 10]. Стоит отметить, что эти материалы являются хорошими термоэлектриками и используются для термоэлектрических преобразователей энергии [11].

Основные свойства теллурида свинца давно и хорошо изучены [12 – 16]. Теллурид свинца – узкощелевой полупроводник с шириной запрещенной зоны 190 мэВ при нулевой температуре [17]. Экстремумы разрешенных зон находятся в L-точках зоны Бриллюэна (на краю зоны в направлении $\langle 111 \rangle$) [17, 19]. Кроме того, имеется дополнительный экстремум валентной зоны в Σ -точке. Изоэнергетические поверхности вблизи экстремумов зон представляют собой семейство четырех эллипсоидов, вытянутых в направлении $\langle 111 \rangle$. Величина анизотропии изоэнергетических поверхностей составляет 3,24 [20]. Непараболичность спектра хорошо описывается законом дисперсии Кейна. Характерные значения эффективной массы носителей заряда малы – порядка $10^{-2}m_e$ [12, 13]. При росте температуры запрещенная зона увеличивается со скоростью 0,4 мэВ/К, а степень непараболичности уменьшается [20, 21, 22]. Приложение гидростатического сжатия приводит к обратному эффекту: ширина запрещенной зоны уменьшается, а непараболичность растет [23, 24, 25]. Сообщается об

отклонении от линейной зависимости запрещенной зоны от температуры. Нелинейность объясняется взаимодействием оптических фононов с электронами [26].

Твердые растворы на основе теллурида свинца, как и других полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, растут с большим отклонением от стехиометрии. Собственные дефекты – преимущественно вакансии – электрически активны [27]. Двукратно вырожденные уровни энергии, соответствующие вакансиям свинца, являются резонансными и лежат на фоне зоны проводимости. Соответственно, каждая вакансия свинца создает два свободных электрона в зоне проводимости, то есть является донором. Аналогично, в большинстве работ считается, что вакансии теллура являются двукратно вырожденными акцепторами, хотя имеются мнения, что уровни вакансий теллура могут располагаться внутри запрещенной зоны. Теоретический расчет локализованных состояний дефекта проведен в работе [28]. Равновесные значения концентраций вакансий в подрешетке свинца и в подрешетке теллура достигают 10^{18} – 10^{19} см^{-3} . Соответственно, и концентрация свободных носителей заряда достигает тех же значений. Только специальными технологическими приемами удастся снизить ее до 10^{16} – 10^{17} см^{-3} [29].

Кристаллическая решетка теллурида свинца – кубическая, типа NaCl. Химическая связь – смешанная, ионно-ковалентно-металлическая [30]. Теллурид свинца характеризуется необычно высокой поляризуемостью решетки (значения статической диэлектрической проницаемости достигают 10^3 и даже более) и существенной разницей между статической и высокочастотной диэлектрическими проницаемостями [32, 33]. Это обусловлено существенно отличающимися частотами продольных и поперечных оптических фононов и наличием мягкой поперечной моды.

Благодаря высокой поляризуемости решетки заряженный дефект или примесь эффективно экранируется ионами окружения, что в совокупности с малой эффективной

массой носителей заряда приводит к тому, что энергия связи мелких водородоподобных уровней должна быть ничтожно мала [31]. Действительно, в теллуриде свинца не наблюдаются такие уровни, а все примесные уровни и уровни собственных дефектов являются глубокими. Другим важным следствием высокой поляризуемости решетки является высокая электрофизическая однородность кристаллов PbTe – решетка реагирует на процесс перезарядки примесных центров, поляризуясь и экранируя возможные зарядовые флуктуации.

Основным недостатком чистого теллурида свинца с точки зрения приложений и возможностей изучения зонных спектров следует считать высокие концентрации свободных носителей заряда, обусловленные собственными дефектами. Концентрацию свободных носителей заряда можно менять путем легирования исходного материала элементами различных групп таблицы Менделеева (I, V, VII). С другой стороны, легирование теллурида свинца и других узкощелевых полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$ некоторыми другими примесями – в первую очередь элементами III группы, а также некоторыми переходными металлами и редкоземельными элементами – приводит к появлению ряда необычных эффектов (таких как стабилизация уровня Ферми и задержанная фотопроводимость), нехарактерных для исходного материала [15, 16, 34–38].

1.2 Характерные проявления примесей в сплавах PbTe

1.2.1 Эффекты легирования PbTe и твердых растворов на его основе примесями III группы.

В отличие от примесей I, VII групп являющимися соответственно акцепторами или донорами, примеси III группы, встраиваясь в подрешетку свинца, оказывают более сложное воздействие. Так, было обнаружено, что примесь индия, оказывая определенно донорное действие в p-PbTe, проявляет также и акцепторные свойства. Это приводит к

так называемой химической стабилизации – концентрация свободных электронов растет при увеличении концентрации индия до $6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а потом выходит на насыщение. Более того, при легировании этих материалов дополнительно донорами (I) или акцепторами (Na), концентрация свободных носителей заряда не меняется, пока концентрация дополнительной примеси остается меньше концентрации индия. Это связано с наличием глубокого уровня In большой емкости, лежащего на 70 мэВ выше дна зоны проводимости. Благодаря этому происходит компенсация носителей заряда, и уровень Ферми стабилизируется на примесном уровне индия. Исследования электрофизических свойств этих материалов в сильных магнитных полях и при высоких давлениях показали, что имеется не только химическая стабилизация, а уровень Ферми стабилизирован на примесном уровне и не меняет своего положения относительно середины запрещенной зоны при изменении внешних условий [44, 45]. Так, при приложении давления концентрация свободных носителей увеличивается. Этот эффект авторы объясняют таким образом: ширина запрещенной зоны уменьшается с ростом давления, поэтому расстояние между уровнем Ферми, стабилизированном в зоне проводимости, и краем зоны проводимости растет, и, соответственно, растет и концентрация свободных носителей заряда [46].

При этом было обнаружено, что данные сплавы, в отличие от чистого и слабелегированного теллурида свинца, обладают высокой электрической однородностью, значение холловской подвижности в этих материалах достигают $10^5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при температуре жидкого гелия [40, 47–49]. Так, сопротивление PbTe(In) в магнитном поле стремится к насыщению, при достижении сильного магнитного поля [44]. Еще более яркое свидетельство однородности этих материалов – наблюдение большого количества пиков осцилляций Шубникова-деГааза [45].

Однако анализ энергетического спектра PbTe(In) затрудняется наличием большого количества носителей заряда. Этого недостатка можно избежать при изучении изовалентных твердых растворов на основе теллурида свинца. При изменении состава матрицы плавно меняется как ширина запрещенной зоны, так и положение примесного уровня. Таким образом, становится возможным сместить уровень Ферми, стабилизированный на примесном уровне, в запрещенную зону. В частности в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ уровень индия пересекает запрещенную зону при $x = 0,22-0,28$ [36]. При этом возникает полуизолирующее состояние с малым количеством свободных носителей заряда и эффекты, связанные со стабилизацией уровня Ферми проявляются особенно ярко. Среди них – долговременные релаксационные процессы. При низких температурах процессы перетекания электронов из состояний разрешенной зоны в примесные оказались долговременными с характерными временами порядка нескольких часов и более. Причем долговременная релаксация носителей наблюдалась при различных способах возбуждения – с помощью излучения [50, 51], квантующего магнитного поля [45, 52], сильного электрического поля [53], быстрого изменения температуры [54].

В частности, в PbTe, легированном In, Ga, в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ и некоторых других сплавах наблюдалась задержанная фотопроводимость [49, 50, 55 – 69]. При низких температурах сопротивления образца меняется на несколько порядков при воздействии ИК-подсветки, при выключении подсветки, сопротивление не возвращается к темновому значению в течение долгого времени. Задержанная фотопроводимость в полупроводниках IV-VI, легированных элементами III группы, отличается от ранее наблюдавшейся фотопроводимости неоднородных материалов и структур квантовых ям. Температура возникновения эффекта не зависит ни от состава матрицы, ни от концентрации примеси и практически воспроизводится для определенной примеси. Так

для примеси индия T_c составляет порядка 25 К как для PbTe, так и для растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Стоит отметить, что в PbTe(In) и в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ при $x < 0,22$ и $x > 0,28$ фотопроводимость отрицательная, а в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ при $0,22 < x < 0,28$ и в PbTe(Ga) (то есть там, где УФ стабилизирован в запрещенной зоне) – положительная.

Для объяснения задержанной фотопроводимости и других долговременных релаксационных процессов в IV-VI была предложена теория, согласно которой при изменении зарядового состояния примесного центра кристаллическое окружение перестраивается, причем существует потенциальный барьер в конфигурационном пространстве между этими состояниями окружения. Поэтому для возвращения электрона из зоны на центр требуется либо активационная энергия, либо туннельный процесс [70].

Альтернативная теория, объясняющая данный эффект, – теория переменной валентности – предполагает наличие примесных ионов индия с состояниями In^+ , In^{2+} и In^{3+} . Нейтральное по отношению к матрице состояние In^{2+} оказывается нестабильным и распадается на донорно-акцепторную пару: $2In^{2+} \rightarrow In^+ + In^{3+}$. Переход $In^{3+} \rightarrow In^+$ является двухчастичным и поэтому имеет низкую вероятность, а состояние In^{2+} лежит выше по энергии и поэтому переход в него энергетически невыгоден [39].

1.2.2 Примесь Cr и Yb в PbTe

Кроме примесей III группы примесями с переменной валентностью оказались ионы переходных металлов и редкоземельных элементов, в частности такими примесями оказались примеси хрома и иттербия.

В работе [71] был обнаружен эффект стабилизации уровня Ферми в теллуриде свинца, легированном хромом. Уровень Ферми стабилизируется примерно на 100 мэВ выше дна зоны проводимости. Концентрация носителей заряда при этом составляет $n \sim 1,2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В этой работе были построены диаграммы перестройки

энергетического спектра с изменением температуры и давления. При повышении температуры ширина запрещенной зоны растет, в то время как при росте давления уменьшается вплоть до бесщелевого состояния при $P \sim 30$ кбар. Выяснилось, что и в том и в другом случае положение уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны не меняется.

В работе [72] изучались транспортные, гальваномагнитные, оптические и магнитооптические свойства PbTe, легированного хромом. Авторы выяснили, что Cr обладает донорным действием. Причем свойства образца, а также температурные зависимости его параметров существенно зависят от уровня легирования. Кроме того, в этой же работе были проведены эксперименты по определению электронного парамагнитного резонанса. Однако, по результатам этого исследования не удалось определить зарядовое состояние примеси. Для объяснения полученных результатов авторы предлагают модель, согласно которой в энергетическом спектре PbTe(Cr) возникают два примесных уровня на фоне зоны проводимости – один у края зоны, другой на 110 мэВ выше дна зоны.

В работе [40] было предположено наличие атомов хрома в состоянии Cr^{2+} в условиях химической стабилизации.

Авторы [73] путем ЭПР экспериментов подтвердили наличие атомов хрома в состоянии Cr^{2+} . В этой же работе было предложено объяснение эффекта стабилизации уровня Ферми. Когда уровень Ферми лежит ниже примесного уровня ионы хрома ионизированы и находятся в состоянии Cr^{3+} , соответственно количество носителей заряда растет с ростом количества примеси. Когда же уровень Ферми достигает примесного уровня, ионы хрома входят в состояние $2+$ и концентрация носителей заряда выходит на насыщение. Благодаря наличию магнитного момента у атомов хрома, удалось установить, что валентность примесного хрома в теллуриде свинца в

отличие от примесей третьей группы изменяется на единицу $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$. В этой же работе проведены исследования по определению поведения g -фактора с изменением количества примеси. Выяснилось, что g -фактор изменяется от 1,96 при низких содержаниях хрома, до 1,93 при $N_{\text{Cr}} \sim 0,3$ ат.% и выходит на насыщение при дальнейшем увеличении количества примеси. Следует отметить, что важным отличием примеси хрома от примесей третьей группы таблицы Менделеева является изменение валентности на единицу, а не на два. С этим обстоятельством связывают отсутствие задержанной фотопроводимости в $\text{PbTe}(\text{Cr})$.

В сплавах PbTe , легированных хромом, со стабилизированным уровнем Ферми наблюдается эффект Шубникова-де Гааза. При температуре 2,1 К в $\text{PbTe}(\text{Cr})$ наблюдается до ста осцилляций Шубникова-де Гааза в магнитном поле до 6 Т с выраженным спиновым расщеплением [74]. Такое большое количество осцилляций свидетельствует о высокой электрической однородности кристалла, что является следствием стабилизации уровня Ферми. С помощью анализа осцилляционных зависимостей полученных при различных температурах, авторами [74] был оценен вклад обменного взаимодействия с ионами Cr в g -фактор электронов проводимости.

Не меньший интерес исследователей привлекает легирование теллурида свинца редкоземельными элементами, в частности иттербием. В $\text{PbTe}(\text{Yb})$ был обнаружен эффект стабилизации уровня Ферми. По данным работы [79] $\text{PbTe}(\text{Yb})$ обладает проводимостью p -типа, причем концентрация дырок меняется с изменением количества иттербия. Примесный уровень иттербия при низком содержании примеси расположен на 10 мэВ ниже потолка валентной зоны на фоне разрешенного спектра [79, 75].

Исследования магнитной восприимчивости показали, что около 15 % атомов иттербия находятся в магнитоактивном состоянии $3+$ ($S = 1/2$), в то время как остальные – в состоянии $2+$ ($S = 0$). Это же подтверждают и данные работы [77],

полученные с помощью ЭПР. При этом авторы [79] связывают рост количества атомов в состоянии $3+$ с ростом собственных дефектов-акцепторов. Стабилизация уровня Ферми в $\text{PbTe}(\text{Yb})$ обеспечивается механизмом, аналогичном Cr – переключением между состояниями $3+$ и $2+$ [77].

Отличительной особенностью примеси иттербия в теллуриде свинца является зависимость ширины запрещенной зоны от содержания примеси. При увеличении количества иттербия ширина запрещенной зоны растет со скоростью $dE_g/dx = 33 \text{ мэВ/мол\% YbTe}$ [78] при этом примесный уровень и стабилизированный на нем уровень Ферми смещается по направлению потолка валентной зоны и входит в запрещенную зону [79]. Другой особенностью примеси иттербия является значительное уширение примесного уровня. По данным работы [76] ширина примесного уровня Yb составляет порядка 7 мэВ .

1.2.3 Примесь ванадия.

В работе [91] исследовались гальваномагнитные свойства $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$ в диапазоне температур от комнатной до гелиевой в магнитных полях до 80 мТл ($x = 0,06-0,26$, $y = 0,002-0,066$). Был обнаружен низкотемпературный активационный участок на температурной зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла сильно легированных образцов. Авторы связывают наличие этого участка с глубоким примесным уровнем ванадия внутри запрещенной зоны. Была обнаружена высокая фоточувствительность образцов в полуизолирующей фазе в ИК-диапазоне с критической температурой около 40 К . Переход металл-диэлектрик вблизи состава $x = 0,2$ связывается авторами с движением стабилизированного уровня Ферми из валентной зоны в запрещенную с увеличением количества олова и ванадия. Была предложена диаграмма перестройки энергетического спектра $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$.

В работе [90] исследовались магнитные и структурные свойства и электронный парамагнитный резонанс в твердых растворах $Pb_{1-x}V_xTe$ ($x \leq 0,7$ ат.%). Выяснилось, что температурные и полевые зависимости намагниченности имеют парамагнитный характер. Авторы полагают, что магнитные свойства данных материалов обусловлены парамагнетизмом изолированных ионов ванадия. Были измерены спектры ЭПР и получена температурная зависимость g-фактора в диапазоне температур 85–200 К.

В работе [89] исследовались структура, состав и гальваномагнитные свойства монокристаллов $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$, $Pb_{1-y}Ti_yTe$ и $Pb_{1-y}Sc_yTe$ ($4,2 \leq T \leq 300$ К, $B \leq 0,07$ Т). С увеличением содержания примеси меняется концентрация свободных носителей заряда в связи со стабилизацией уровня Ферми на глубоком донорном примесном уровне. Обсуждается положение примесного уровня ванадия в энергетическом спектре. Сообщается, что при малых концентрациях ванадия эти материалы представляют из себя вырожденный полупроводник. При увеличении содержания ванадия до $y = 0,01$ примесный уровень обнаруживается ниже дна зоны проводимости и сдвигается к середине запрещенной зоны с увеличением содержания олова.

В работе [88] исследовались магнитные свойства сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$. Интерес авторов был сосредоточен на соотношении количеств ионов ванадия в состояниях V^{2+} и V^{3+} . Авторы работы считают, что в этих состояниях эффективные спины $S = 3/2$ и $S = 1$, соответственно, орбитальный магнитный момент заморожен ($J = S$), g-фактор равен 2. Экспериментальные зависимости $M(B)$ и $M(T)$ аппроксимировались модифицированной функцией Бриллюэна.

В работе [87] предложена диаграмма перестройки электронной структуры $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ при изменении состава матрицы. Обнаружен переход металл-диэлектрик при изменении состава кристалла и стабилизация уровня Ферми на

глубоком примесном уровне ванадия. Определена скорость движения уровня ванадия относительно дна зоны проводимости.

В серии работ [86, 85, 84] изучались гальваномагнитные свойства $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ в слабом магнитном поле, наблюдался эффект Шубникова-де Гааза под давлением до 15 кбар. Сообщается, что при увеличении содержания ванадия в этих материалах меняется тип проводимости, происходит переход металл-диэлектрик. Значения холловской подвижности в образцах с металлическим типом проводимости достигают $3 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Наблюдается стабилизация уровня Ферми на примесном уровне ванадия, лежащем ниже дна зоны проводимости. В результате приложения гидростатического давления уровень ванадия смещается от дна зоны проводимости, наблюдается смена типа проводимости и переход диэлектрик-металл.

В работах [83, 82] обнаружено, что при увеличении содержания ванадия могут образовываться области с концентрацией примеси большей, чем средняя по кристаллу и микроскопические включения соединений, близких по составу к V_3Te_4 . Кроме того в этой работе сопоставляется кинетика изменения концентрации свободных носителей заряда при увеличении концентрации примеси ванадия в $Pb_{1-y}V_yTe$ и сплавах $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ ($x = 0,05-0,18$). Обсуждаются возможные модели перестройки электронной структуры сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ при легировании.

1.2.4 Основные свойства $PbTe(Mn)$

Интересны примеси, которые, являясь электрически нейтральными относительно решетки, не создают никаких локальных уровней в энергетическом спектре, но при этом модифицируют его. Такой примесью в теллуриде свинца является в частности Mn [92]. Марганец входит в подрешетку свинца в состоянии Mn^{2+} , при этом постоянная решетки уменьшается [94], а величина запрещенной зоны соответственно растет со скоростью $\sim 0,048 \text{ эВ/ат.}\%$ в интервале растворимости

марганца ($x < 0,04$) [93]. В связи с этим легирование теллурида свинца марганцем является очень удобным инструментом для перестройки энергетического спектра и, соответственно, обнаружения и исследования динамики уровней, связанных с наличием других примесей.

Особого внимания заслуживают магнитные свойства $\text{PbTe}(\text{Mn})$. Атом марганца имеет незаполненную d-оболочку и, следовательно, может обладать магнитным моментом. Таким образом, $\text{PbTe}(\text{Mn})$, вообще говоря, является полумагнитным полупроводником. Локализованные магнитные моменты Mn ($s = 5/2$) взаимодействуют с дырками в PbTe . Величины обменных интегралов таковы, что для валентной зоны J_v сравним по величине со значениями обменного интеграла в полупроводниках группы A^2B^6 . Для зоны проводимости J_c близок к нулю. Растворимость марганца в PbTe составляет ~30 мол% при 1170 К и ~10 мол% при 770 К. При этом концентрация электронов не превышает $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [94].

В практическом плане $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ может быть использован для создания инжекционных лазеров с длинной волны, перестраиваемой магнитным полем [95]. Также если будут найдены сплавы, в зонных структурах которых будут глубокие уровни внутри запрещенной зоны, то появится возможность создавать приборы с изменяемым магнитным полем типом проводимости полупроводника.

1.2.5 Комбинированное легирование (Примесь Cr, Mo и Yb в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$).

При использовании комбинированного легирования, например Mn и Cr или Mn и Yb, появляются новые эффекты не характерные для материалов, легированных только одной примесью. Так в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}(\text{Yb})$ наблюдается эффект гигантского отрицательного магнетосопротивления [96]. Сопротивление этого материала при гелиевой температуре падает более чем на три порядка при приложении магнитного

поля 6 Тл. При дальнейшем увеличении поля до 12 Тл падение сопротивления сменяется ростом. Авторами [96] были измерены температурные зависимости сопротивления в различных полях, а также температурные зависимости коэффициента Холла. Оказалось, что температурная зависимость сопротивления состоит из двух участков – высокотемпературного с энергией активации порядка 50 мэВ и низкотемпературного с энергией активации 5–7 мэВ. При приложении магнитного поля энергия активации на низкотемпературном участке уменьшается до нуля при 6 Тл, и далее опять возрастает. На температурной зависимости Холловской подвижности наблюдается падение при температурах соответствующих переходу от большей энергии активации к меньшей. На основании полученных данных авторами была предложена модель, согласно которой, при высоких температурах проводимость определяется активацией носителей с уровня Ферми, стабилизированного на примесном уровне, в разрешенную зону, а при низких температурах транспорт определяется проводимостью по уширенному примесному уровню. Причем благодаря флуктуациям рельефа дна примесной полосы возникает порог протекания, расстояние между которым и уровнем Ферми и есть низкотемпературная энергия активации. При приложении магнитного поля примесная зона расщепляется на две подзоны, причем в нижней подзоне растет количество носителей, и квазиуровень Ферми движется к порогу протекания – соответственно энергия активации уменьшается. Дальнейшее увеличение энергии активации возникает, когда квазиуровень Ферми пересекает второй порог протекания, связанный уже с рельефом потолка примесной полосы.

В $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}(\text{Cr})$ было обнаружено падение сопротивления в магнитных полях до 10 Тл при низких температурах [102]. Авторы отмечают, что температурная зависимость сопротивления состоит из двух активационных участков, причем энергия активации, соответствующая низкотемпературному участку, меняется с увеличением магнитного

поля: уменьшается до нуля в поле 7 Тл, а затем возрастает. Кроме того, было обнаружено падение холловской подвижности при понижении температуры до значений порядка $50 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ при температурах ниже 10 К. Падение подвижности наблюдается в неупорядоченных системах с прыжковой проводимостью [103]. В соответствии с этим авторы [102] предполагают наличие перколяционного транспорта по неоднородностям уширенного примесного уровня. Подобное уширение было обнаружено ранее в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$, легированных иттербием [104]. Стоит отметить, что амплитуда эффекта отрицательного магнитосопротивления в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}(\text{Cr})$ значительно меньше, чем в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}(\text{Yb})$ и составляет не три порядка, а тридцать процентов. Кроме того, примесный уровень хрома располагается вблизи зоны проводимости, соответственно тип проводимости в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}(\text{Cr})$ – n, в отличие от p-типа в случае $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}(\text{Yb})$.

Глава II Методика эксперимента

2.1 Исследованные образцы

В качестве объектов исследования в работе использовались образцы $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$, $Pb_{1-x}Mn_xTe$ и $PbTe(V)$. Объемные кристаллы исследуемых материалов выращивались методом Бриджмена. Для кристаллов, синтезированных методом Бриджмена, существует градиент состава сплава и концентрации примеси вдоль оси роста. Таким образом, есть возможность получить серию образцов выращенных в одинаковых условиях с разным составом сплава и разным количеством примеси. Состав сплава и концентрация ванадия определялась методом искровой масс-спектрометрии, содержание марганца дополнительно определялось методом рентгеновской дифракции (соответствующие измерения проводились в центре коллективного пользования МИСиС). Параметры исследованных образцов приводятся в начале каждой из оригинальных глав работы.

Слитки разрезались на шайбы вдоль оси роста, из которых вырезались образцы с размерами $1 \times 1,5 \times 4 \text{ мм}^3$ электроэрозионным методом. Вырезанные образцы протравливались до блеска в полирующем травителе $HBr-VBr_2$. Контакты к образцам *n*-типа припаивались индием, к образцам *p*-типа приваривались платиновые проволочки.

2.2 Измерительные установки

2.2.1 Измерения температурных зависимостей сопротивления.

Измерения сопротивления проводились четырехзондовым методом. Два контакта – «токовые» – в этом методе используются только для подведения тока к образцу, в то время как разность потенциалов измеряется между двумя другими – «потенциальными». Поскольку входное сопротивление вольтметра много больше сопротивления образца, ток в контуре вольтметр-контакт-образец-контакт-вольтметр

не течет, поэтому сопротивление контактов не дает вклада в измеряемую величину. Напряжение, пропорциональное силе тока через образец, измерялось на нагрузочном сопротивлении, включенном последовательно с образцом. Разность потенциалов на потенциальных контактах измерялась в двух коммутациях тока и усреднялась, чтобы избежать вклада термо-ЭДС.

Образец монтировался на специальный держатель, снабженный контактными ножками, причем контакты одновременно выполняли и крепежную функцию. Образцы *n*-типа проводимости припаивались к ножкам держателя тонкой медной проволокой. Проволока подпаивалась к образцу индием, чтобы избежать перегрева образца, а к ножке держателя – оловянным припоем. Для пайки индием к образцу использовался флюс на основе спиртового раствора салициловой кислоты. В качестве контактов к образцам *p*-типа использовались платиновые проволоки, которые приваривались к образцу микроэлектросваркой. К ножкам держателя платиновые проволоки припаивались с помощью медной проволоки и оловянного припоя. Использование контактов, соответствующих типу проводимости, позволяет избежать возникновения барьера Шоттки между образцом и контактом. Получающиеся контакты были омическими во всем температурном диапазоне, сопротивление контактов было много ниже сопротивления образцов.

Такой способ монтажа позволяет решить сразу две важные задачи низкотемпературных измерений. Благодаря тому, что образец подвешен на тонких проволоках, во-первых, минимизируется теплоподвод, что приводит к лучшему выравниванию температуры внутри образца и окружающего образец пространства, во-вторых, не возникает механических напряжений в образце, связанных с разницей коэффициентов теплового расширения образца и держателя.

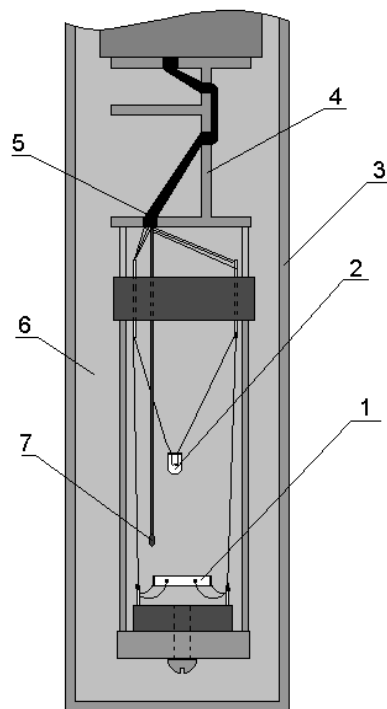


Рис. 2.1. Камера для транспортных измерений.

Держатель с образцом (1) помещался в герметичную латунную камеру (3), позволяющую экранировать его от внешних излучений. Провода (5) подводились через специальный световой ключ (4), не нарушающий экранировки измерительной камеры. Измерительная камера наполнялась газообразным гелием в качестве теплообменной среды (6). Температура изменялась путем регулирования высоты измерительной камеры над уровнем жидкого гелия в дьюаре. Температура в камере измерялась с помощью термопары Cu-CuFe. «Холодный» спай термопары (7) располагался в измерительной камере вблизи образца, а «теплый» помещался в тающий снег. Источником ИК-излучения служила миниатюрная лампочка накаливания (2).

2.2.2 Измерения температурных зависимостей коэффициента Холла.

Для холловских измерений образцы монтировались так же, как и для температурных измерений сопротивления, с той разницей, что использовалась еще одна пара потенциальных контактов. Вторая пара потенциальных контактов расположена напротив первых. Таким образом, они составляют две пары холловских контактов, одна из которых является запасной. Образец монтировался так, чтобы магнитное поле было перпендикулярно грани образца, свободной от контактов.

Напряжение, снимаемое с двух расположенных друг напротив друга контактов состоит в основном из трех вкладов: собственно холловского напряжения, термо-ЭДС и разности потенциалов связанной с «разориентацией» контактов. Последний связан с тем, что практически невозможно добиться, чтобы холловские контакты располагались на одной эквипотенциальной поверхности в отсутствие поля, и представляет собой обычное падение напряжения на промежутке между контактами. Чтобы избавиться от этих «лишних» вкладов, используется коммутация тока и магнитного поля. Измеряемое напряжение в четырех различных сочетаниях коммутации тока и магнитного поля, можно представить в виде:

$$U_{+\uparrow} = U_H + U_T + U_R;$$

$$U_{-\uparrow} = -U_H + U_T - U_R;$$

$$U_{+\downarrow} = -U_H + U_T + U_R;$$

$$U_{-\downarrow} = U_H + U_T - U_R.$$

Индексы «+» и «-» относятся к разным коммутациям тока, а «↑» и «↓» соответственно поля. При коммутации тока меняют знак первое и третье слагаемое, а при коммутации поля – только первое. Таким образом, искомое холловское напряжение $U_H = (U_{+\uparrow} - U_{-\uparrow} - U_{+\downarrow} + U_{-\downarrow})/4$.

Коэффициент Холла рассчитывался по известной формуле: $R_H = U_H d / (IB)$, где U_H – Холловское напряжение, d – толщина образца вдоль магнитного поля, I – сила тока в образце, B – индукция магнитного поля.

Измерения производились с помощью цифровых многоканальных вольтметров Kiethley, управляемых компьютерной программой. Один из приборов измерял напряжение на потенциальных и холловских контактах и на нагрузочном сопротивлении, другой – на термопаре. На соленоид подавался ток до 300 мА, что при постоянной соленоида 1650 Э/А, позволяло получить магнитные поля до 0,05 Тл. Источник подключался к соленоиду через коммутатор, позволявший менять направление магнитного поля как в ручном режиме, так и в автоматическом, с помощью компьютера. Сила тока через соленоид контролировалась с помощью амперметра.

Температура измерительной камеры изменялась путем изменения положения измерительной камеры в устойчивом градиенте температур над уровнем жидкого гелия. В отличие от измерений сопротивления, при холловских измерениях необходимо обеспечить постоянство внешнего магнитного поля. Для холловских измерений использовался криостат, состоящий из двух стеклянных сосудов Дьюара: внешнего –

азотного и внутреннего – гелиевого. При этом измерительная камера находилась в парах гелия во внутреннем дьюаре, а соленоид, использовавшийся в качестве источника магнитного поля, – в жидком азоте, во внешнем. Соленоид подвешивался к верхней части вставки, таким образом, что, при перемещении вставки в устойчивом градиенте температур в парах гелия, соленоид оставался неподвижным относительно образца. Одновременно решалась задача охлаждения и термостатирования соленоида – его температура во время эксперимента была равна температуре окружающего его жидкого азота, а джоулево тепло отводилось за счет кипения азота. Этот способ охлаждения, однако, накладывает ограничение на максимальный ток через соленоид. При большом токе кипение становится интенсивным настолько, что образуется газовая прослойка между соленоидом и жидким азотом, температура соленоида начинает увеличиваться, а вместе с ней растет и сопротивление – стабилизация магнитного поля нарушается.

Конфигурация установки позволяла одновременно с холловским сигналом записывать и сигнал с потенциальных контактов, находящихся на одной грани образца. Таким образом, сопротивление измерялось при тех же значениях температуры, что и холловское напряжение, что существенно облегчает расчет холловской подвижности. Заодно эта методика позволяет измерять магнитосопротивление в тех образцах, в которых оно превышает шум.

2.2.3 Измерения на переменном токе.

Измерительная камера для измерений на переменном токе аналогична камере для измерений на постоянном токе с той лишь разницей, что в ней использовались коаксиальные кабели. При измерениях на переменном токе использование четырехзондового метода нецелесообразно, так как сдвиг фаз между сигналами с потенциальных и токовых контактов имеет вклад, связанный с расстоянием между

контактами. Этот вклад не представляет интереса, и его трудно вычлениить. В тоже время, проблема вклада контактов в сопротивление в эксперименте на переменном токе решается по-другому – с помощью анализа годографа импеданса $Z^* = Z' + iZ''$ – зависимости мнимой части импеданса Z'' от действительной Z' . В том случае если контакт к образцу является высокоомным, годограф сдвигается вправо вдоль оси Z' , на величину сопротивления контактов. Поэтому использовалась двухконтактная схема – и токовый и потенциальный кабель подключались к одному контакту на образце. Стоит отметить, что кабелей остается четыре – два токовых и два потенциальных – для того, чтобы избежать вкладов от кабелей, поэтому такую схему иногда называют квазичетырехконтактной.

Измерение импеданса образцов производилось с помощью прибора QuadTech 1920, вольтамперным методом. Напряжение с генератора подается на последовательно включенные образец и нагрузочное сопротивление. Прибор измеряет амплитуды и сдвиг фаз напряжения на них, которые пересчитываются в полный импеданс по формуле $Z^* = (U^*/U_{*н}^*)R_n$, где U^* и $U_{*н}^*$ – комплексные напряжения на образце и нагрузочном сопротивлении соответственно, а R_n – величина нагрузочного сопротивления. После этого модуль и фаза импеданса передаются на компьютер и записываются в файл экспериментальных данных. Паспортные данные прибора представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Паспортные данные прибора QuadTech 1920.

| Измеряемые параметры: | Доступный диапазон | точность |
|------------------------------|---|---------------------------------|
| $ Z^* , R_p$ | 0,00001 МОм – 99,999 МОм | $\pm 0,1\%$ |
| Фазовый угол φ | $-180^\circ \dots +179,99^\circ$ | $\pm 0,18^\circ$ |
| C_p | 0,01 пФ – 9,9999 Ф | $\pm 0,1\%$ |
| Частота опорного сигнала f | 20 Гц – 100 кГц с шагом 1,0 Гц 100 кГц – 1 МГц с шагом 10,0 Гц | $\pm(0,02\% + 0,02 \text{ Гц})$ |
| Импеданс источника | 5, 25, 50 или 100 Ом | |
| Амплитуда опорного сигнала | 20 мВ – 1,0 В с шагом 5 мВ | |

Важной особенностью данного прибора является ограничение на сопротивление и емкость измеряемой схемы, при которых прибор работает корректно. В действительности, диапазоны, указанные в первой и третьей строках таблицы 2.1, не образуют «прямоугольной» области в координатах R , C корректно измеряемых значений сопротивления и емкости измеряемой схемы. В работе [110] была проведена калибровка прибора с помощью реперных схем. Проводились измерения сопротивления и емкости параллельной RC -цепочки, составленной из резисторов и конденсаторов известного номинала на различных частотах. Выяснилось, что при малых значениях обоих параметров даже в пределах «паспортных» диапазонов результаты измерений некорректны. На рисунке 2.2 представлены результаты калибровочных измерений. На рисунке хорошо видна область некорректных измерений при малых R и C , отделенная пунктирной линией соответствующей $R^2C = 1 \times 10^{-6} \text{ Ом}^2\text{Ф}$.

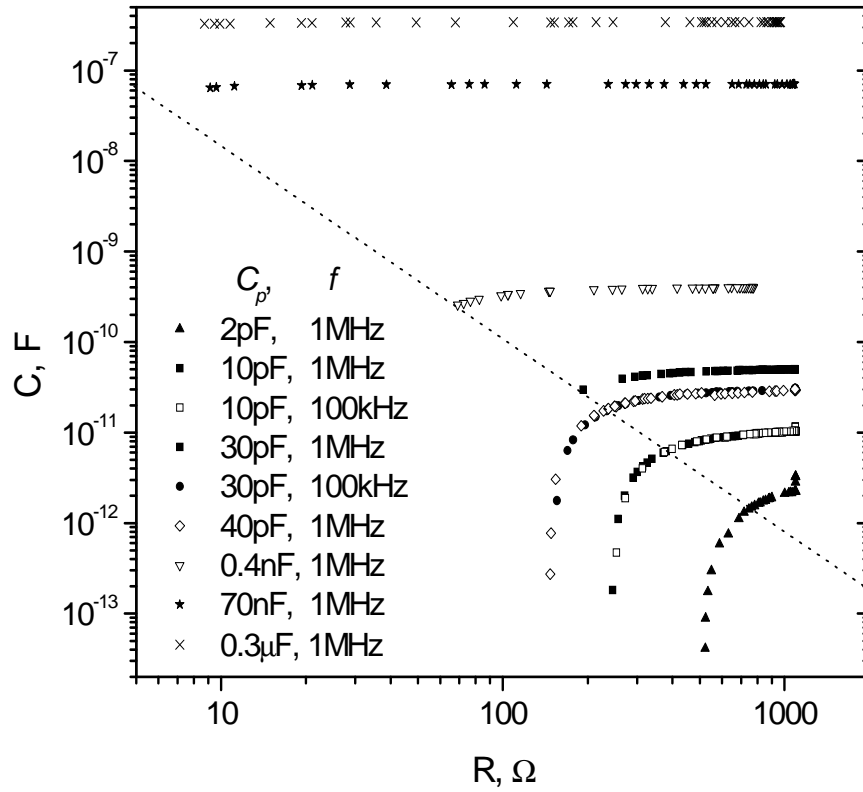


Рис.2.2. Зависимость модуля емкости от сопротивления параллельной RC цепочки, измеренной прибором QuadTech 1920 LCR-meter, пунктирной прямой отсечена область недостоверности измерений. [110]

2.2.4 Магнитные измерения.

Измерения магнитной восприимчивости производились на магнитометре LakeShore 2129 в Институте Физики Польской Академии Наук. Установка представляет собой продувной криостат, в котором соосно смонтированы задающая катушка и две принимающие. Вся конструкция помещена при этом в сверхпроводящий соленоид, позволяющий получать магнитные поля до 9 Тл.

Образец подвешивается на нити, намотанной на вал шагового двигателя в верхней части установки. На задающую катушку подается переменное напряжение, наводящее в принимающих ЭДС индукции. Принимающие катушки соединены навстречу друг другу, таким образом, в отсутствие образца ЭДС индукции, наведенные в них, компенсируют друг друга. При введении образца в верхнюю катушку ее индуктивность меняется и появляется сигнал пропорциональный этому изменению и магнитной восприимчивости образца. Для повышения точности образец не устанавливается в центре принимающей катушки, а движется сквозь нее вниз, а затем вверх. В результате развертка сигнала по времени представляет собой два равновеликих пика, по высоте которых можно судить о величине магнитной восприимчивости. Сигнал с принимающих катушек регистрируется синхронным детектором на частоте задающего напряжения. Таким образом, измеряется не только амплитуда напряжения на принимающих катушках, но и сдвиг фазы относительно задающего напряжения. Это позволяет вычислить реальную и мнимую части комплексной восприимчивости. Температуру образца можно менять, регулируя поток холодного газообразного гелия, и с помощью нагревателя. Были получены зависимости магнитной восприимчивости от температуры и от магнитного поля при фиксированной температуре. Следует отметить, что результат измерения представляет собой объемную магнитную восприимчивость,

которую необходимо поделить на плотность образца для получения удельной восприимчивости.

Глава III Транспортные и магнитные свойства $Pb_{1-x}Mn_xTe$

3.1 Экспериментальные результаты

3.1.1 Транспортные свойства

Были померены температурные зависимости сопротивления и коэффициента Холла серии образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$. Концентрация примеси определялась несколькими методами.

Исследованные образцы были выращены методом Бриджмена. Полученные слитки были разрезаны на шайбы перпендикулярно оси роста. При данном способе роста примесь не распределяется равномерно по слитку, а существует градиент концентрации примеси вдоль оси роста. Таким образом, шайбы образуют серию образцов с различным содержанием Mn.

Концентрация марганца определялась различными методами. На рисунке 3.1 представлено распределение марганца вдоль слитка, полученное методами рентгеновской флуоресценции, искровой масс-спектрометрии, рентгеновской дифракции и с помощью магнитометрии. Искровая масс-спектрометрия и метод рентгеновской флуоресценции позволяют определить общее количество марганца, вне зависимости от того, какую позицию занимают атомы в кристаллической решетке. С помощью рентгеновской дифракции можно определить количество атомов марганца, встроенных в кристаллическую решетку на позиции свинца. В результате такого встраивания атомов примеси изменяется постоянная решетки, которая, собственно, и измеряется этим методом непосредственно. Результаты этих измерений коррелируют между собой для образцов из конца слитка и расходятся для образцов из начала слитка. Кроме того, оказалось, что в образцах из конца и середины слитка присутствует монокристаллическая фаза наряду с поликристаллической, в то время как в начале слитка – только поликристаллическая.

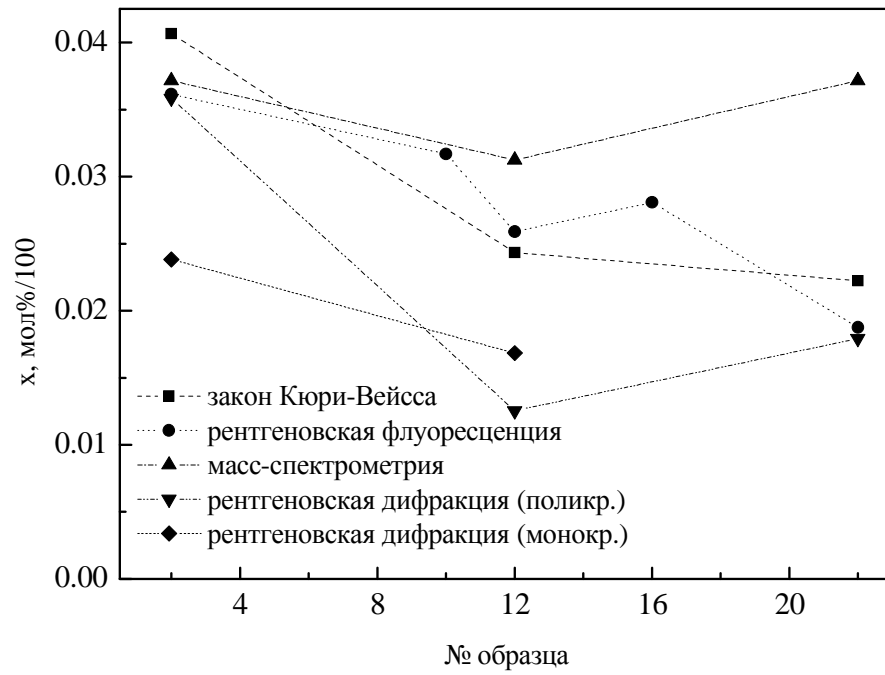


Рис. 3.1. Распределение марганца вдоль слитка, полученное с помощью различных методов.

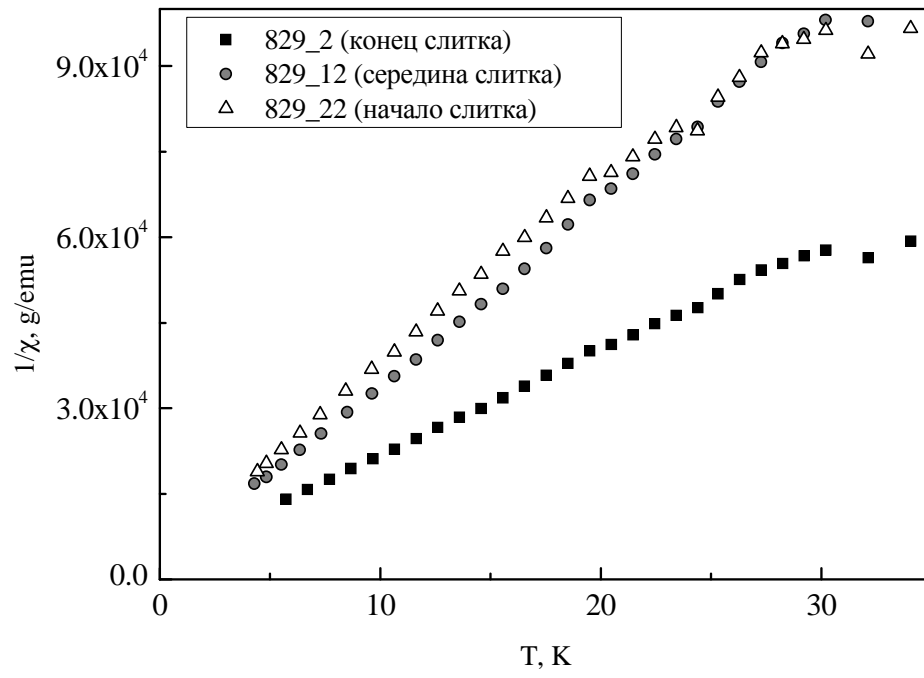


Рис. 3.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Были получены температурные зависимости магнитной восприимчивости в диапазоне температур от гелиевой до 40 К. На рисунке видно, что данные зависимости хорошо укладываются в закон Кюри-Вейсса – линеаризуются в координатах $T, 1/\chi$.

Были получены температурные зависимости сопротивления и коэффициента Холла для всех образцов. Сопротивление образцов, вырезанных из конца слитка («№2», «№8»), растет при понижении температуры от комнатной до 70–100 К, с дальнейшим понижением температуры выходит на насыщение и даже незначительно уменьшается. Следует отметить, что вольтамперные характеристики при $T = 77$ К, снятые с потенциальных контактов в четырехконтактной схеме, линейны, в то время как ВАХ, снятые с токовых контактов, нелинейны. Так же нелинейными и более того не воспроизводимыми оказались вольтамперные характеристики, снятые с потенциальных контактов в двухконтактной схеме.

Для образцов из середины («№12») и начала («№22») слитка температурные зависимости сопротивления имеют металлический вид – сопротивление падает с понижением температуры. Фотопроводимость не наблюдается ни в каких образцах.

Температурные зависимости коэффициента Холла были промерены для трех образцов – из начала («№22»), середины («№12») и конца («№2») слитка. Холловская концентрация для образца из начала слитка («№22») растет с $5 \cdot 10^{17}$ до $9 \cdot 10^{17}$ см^{-3} при понижении температуры с 200 до 100 К и выходит на насыщение при дальнейшем понижении температуры. Холловская концентрация образца, вырезанного из середины слитка («№12»), слегка уменьшается в том же диапазоне температур и выходит на насыщение на уровне $1 \cdot 10^{17}$ см^{-3} . Для образца из конца слитка («№2») концентрация значительно падает – с $7 \cdot 10^{17}$ до $1,5 \cdot 10^{17}$ см^{-3} , ниже 100 К она также выходит на насыщение.

Концентрация свободных носителей заряда в образцах из начала слитка оказалась на несколько порядков больше, чем в образцах из конца слитка. Марганец в теллуриде свинца является нейтральной примесью, поэтому концентрация свободных носителей заряда связана с концентрацией собственных дефектов. Таким образом, видно, что в образцах с меньшим количеством дефектов марганец распределяется более равномерно.

Глава IV. Энергетический спектр и транспортные свойства монокристаллического теллурида свинца, легированного ванадием

В данной главе приводятся результаты измерения гальваномагнитных характеристик монокристаллов теллурида свинца, легированного ванадием. Измерения проводились в интервале температур от 4,2 до 300 К, магнитных полей от 0 до 0,05 Тл, в статическом режиме и в переменном электрическом поле в области частот от 20 до 10^6 Гц. Содержание примеси ванадия в PbTe варьировалось в пределах от 0,05 до 0,26 ат. %.

4.1. Гальваномагнитные характеристики в постоянном электрическом поле

Все исследованные образцы обладали проводимостью *n*-типа. В работе были проведены измерения температурной зависимости удельного сопротивления, постоянной Холла и подвижности свободных электронов в диапазоне температур от 4,2 до 300 К. Измерения проводились 4-зондовым методом, описанном в гл.2.

Температурные зависимости удельного сопротивления образцов с различным содержанием ванадия приведены на рисунке 4.1.1. Эти зависимости имеют ряд характерных особенностей. Прежде всего, для всех исследованных образцов в области температур от 50 до 100 К наблюдается активационный участок. Энергия активации, рассчитанная согласно соотношению $\rho \sim \exp(E_a/kT)$ составляет для всех образцов около 20 мэВ. Для образца с минимальным содержанием ванадия $N_V = 0,05$ ат.% при уменьшении температуры ниже 50 К величина удельного сопротивления стабилизируется. Рост количества введенного ванадия до 0,08 ат.% приводит к увеличению уровня насыщения удельного сопротивления на 4 порядка величины, а само насыщение происходит при температуре ниже 14 К. При дальнейшем увеличении N_V до 0,10 ат.% насыщение перестает наблюдаться, и температурная зависимость

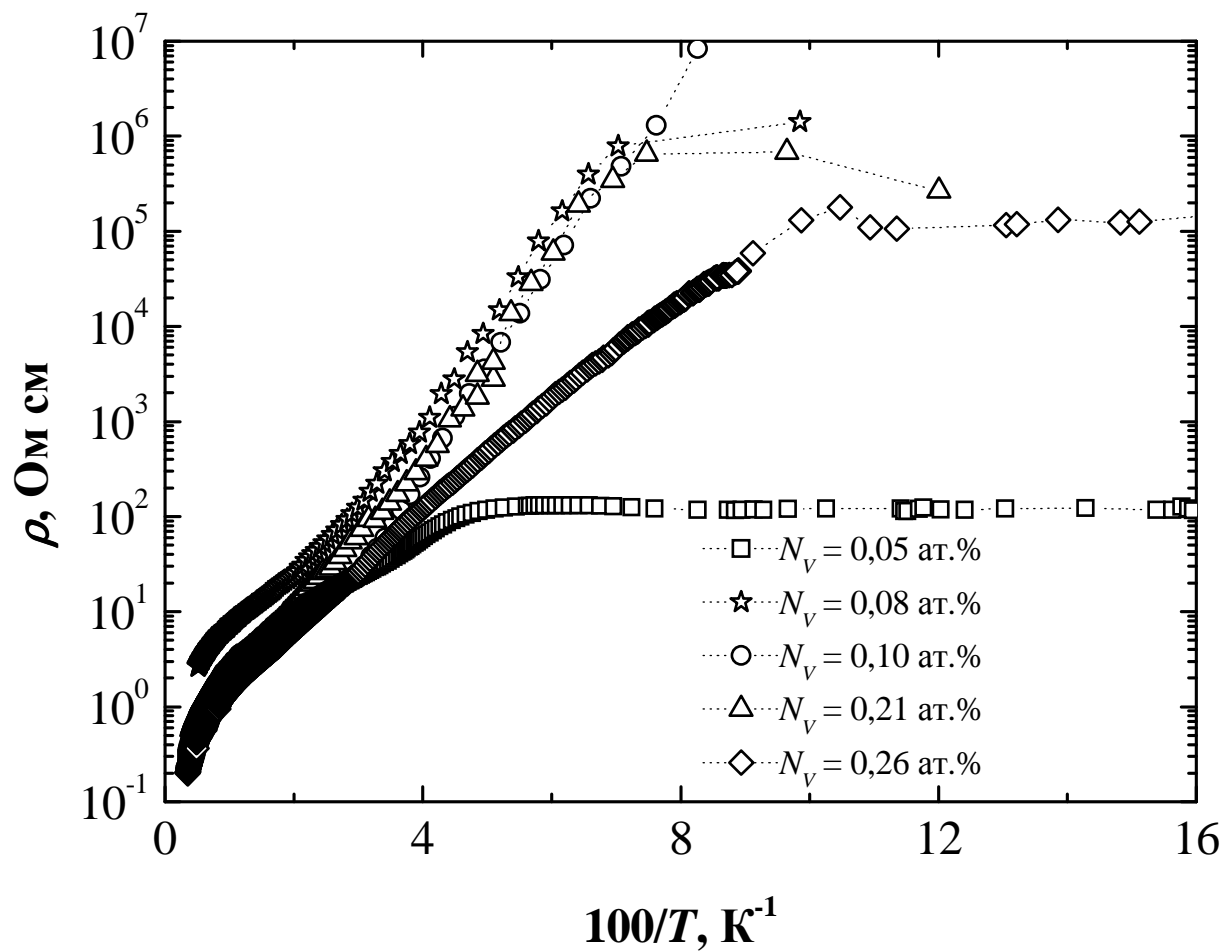


Рис. 4.1.1 Температурные зависимости удельного сопротивления ρ образцов PbTe(V) с различным содержанием ванадия.

удельного сопротивления остается активационной вплоть до гелиевых температур. При увеличении N_V до 0,20 при температурах ниже 14 К вновь начинает наблюдаться тенденция к снижению удельного сопротивления. Следует отметить, что температурные зависимости удельного сопротивления образцов с содержанием ванадия от 0,08 до 0,20 ат.% практически совпадают при всех температурах от 300 К до 14 К. Помимо этого, наблюдается необычная особенность: в области температур от 30 до 14 К энергия активации заметно возрастает.

Наконец, при максимальном значении $N_V = 0,26$ ат.% энергия активации удельного сопротивления не испытывает изменения при температурах от 30 до 14 К, а само удельное сопротивление насыщается при температурах ниже 10 К.

Для установления причины столь необычного характера изменений удельного сопротивления в зависимости от температуры были проведены измерения температурной зависимости постоянной Холла. Из измерений постоянной Холла была рассчитана концентрация свободных электронов n , кривые зависимостей $n(100/T)$ представлены на рис. 4.1.2.

Температурные зависимости концентрации электронов в области температур выше 30 К близки для всех образцов: величина n испытывает практически экспоненциальное падение с уменьшением температуры. Соответствующая энергия активации составляет около 20 мэВ. В области более низких температур зависимости концентрации электронов от температуры начинают различаться для образцов с различным содержанием ванадия. При самом низком значении $N_V = 0,05$ ат.% при $T < 30$ К наблюдается тенденция к насыщению концентрации свободных электронов на уровне около 10^{12} см⁻³. В образцах с более высоким N_V концентрация электронов продолжает экспоненциально снижаться при уменьшении температуры вплоть до величин порядка 10^8 см⁻³. Такие характерные значения концентрации электронов

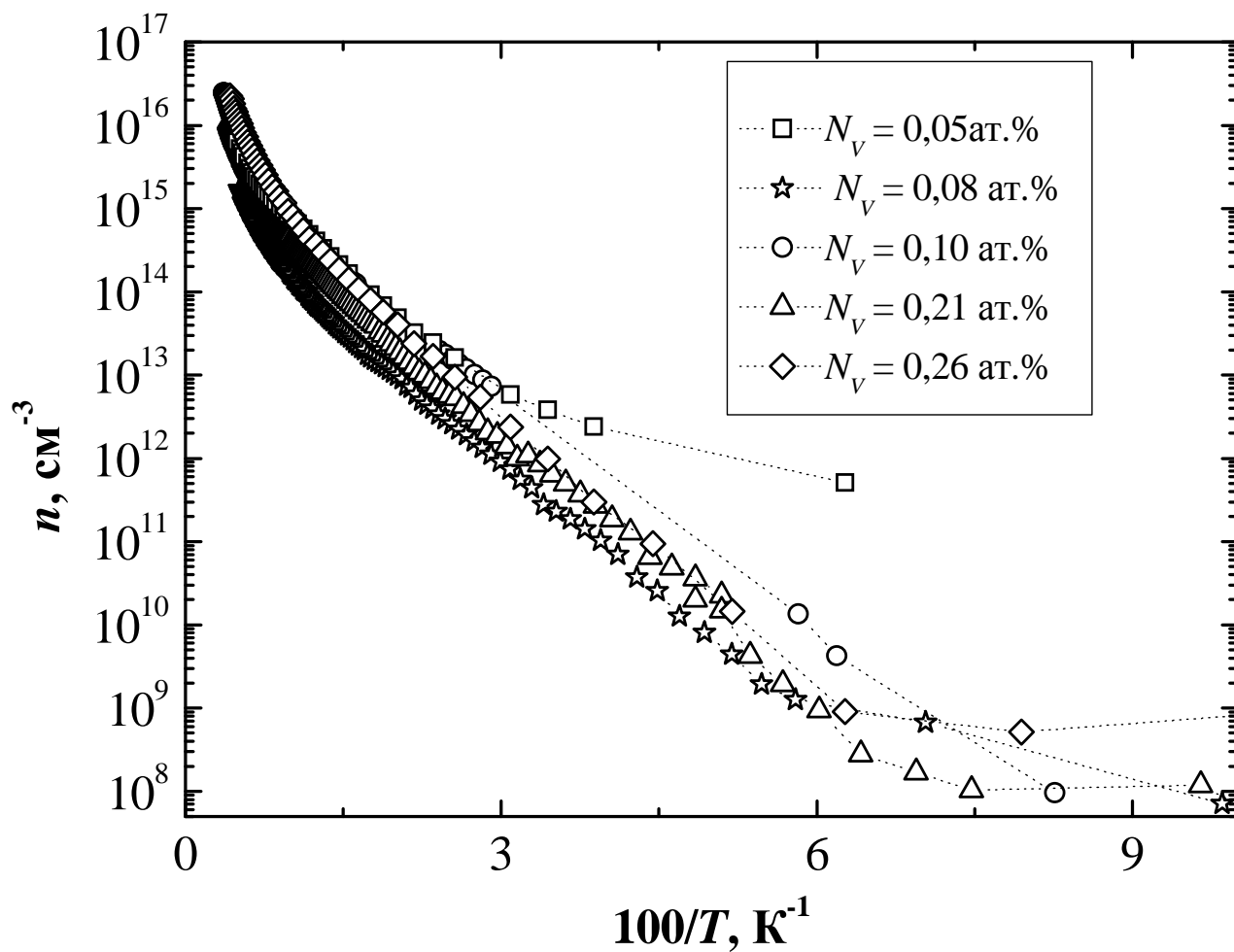


Рис. 4.1.2 Температурные зависимости холловской концентрации n образцов PbTe(V) с различным содержанием ванадия.

наблюдаются при температуре около 14 К, при более низких температурах величину n определить не удается.

Величина холловской подвижности электронов μ вычислялась на основе данных об удельном сопротивлении и коэффициенте Холла. Температурные зависимости подвижности электронов для образцов с различным содержанием ванадия представлены на рис.4.1.3. При температурах выше 30 К кривые $\mu(T)$ практически совпадают для всех исследованных образцов. В этой области температур зависимость $\mu(T)$ близка к степенной $\mu \sim T^{-5/2}$, что характерно для рассеяния на оптических фононах и является весьма типичным для монокристаллов теллурида свинца. При более низких температурах для образцов с $N_V \leq 0.2$ подвижность электронов насыщается, причем уровень насыщения очень высок $\mu \approx 10^5$ см²/В·с. В образце с максимальным количеством введенного ванадия $N_V = 0.26$ ат.% подвижность свободных электронов продолжает резко возрастать по мере понижения температуры, достигая значений около $3 \cdot 10^6$ см²/В·с при $T \approx 14$ К, что является, насколько нам известно, рекордно высоким значением подвижности в данной области температур.

4.2 Процессы переноса в переменном электрическом поле.

В работе были проведены измерения частотных зависимостей действительной и мнимой частей импеданса исследованных образцов при низких температурах. Кроме того, изучались температурные зависимости компонент импеданса при некоторых фиксированных частотах. Методика измерений импеданса представлена в гл.2. Анализ экспериментальных данных проведен в рамках приближения эквивалентных схем.

Для монокристаллического образца простейшая эквивалентная схема может быть представлена контуром с параллельно соединенными емкостью C и сопротивлением R .

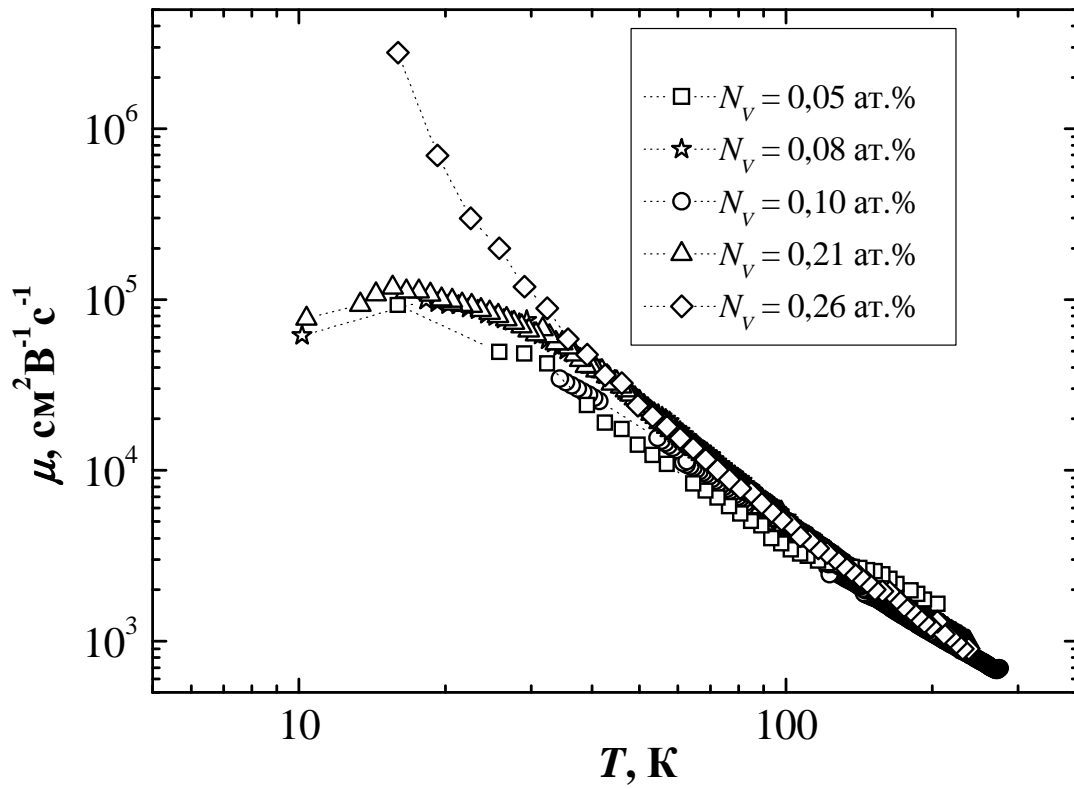


Рис. 4.1.3 Температурные зависимости холловской подвижности носителей заряда μ образцов PbTe(V) с различным содержанием ванадия.

В этом случае компоненты полного импеданса определяются соотношениями

$$Z' = R/(1 + \omega^2 R^2 C^2); Z'' = \omega R^2 C/(1 + \omega^2 R^2 C^2), \quad (3.1)$$

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

Приведенные выше соображения в применении к исследованным образцам более наглядно можно представить следующим образом. На рисунке 4.2.1 приведены температурные зависимости модуля удельного импеданса $|z|$ и его действительной части z' образца с $N_V = 0,08 \text{ ат.}\%$ на частоте $f = 100 \text{ кГц}$. Модуль импеданса этого образца составляет $|z| = 0,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при комнатной температуре и возрастает с ее понижением. Это возрастание имеет активационный характер при температурах ниже $T = 55 \text{ К}$ вплоть до температуры $T = 20 \text{ К}$. Ниже $T = 20 \text{ К}$ модуль импеданса выходит на насыщение и составляет $|z| = 1260 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Действительная часть импеданса повторяет ход модуля импеданса в диапазоне температур от комнатной до $T = 20 \text{ К}$. Ниже этой температуры наблюдается падение z' , до температуры $T = 11 \text{ К}$, при которой она составляет $z' = 200 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. При дальнейшем понижении температуры z' незначительно снижается и составляет $z' = 140 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при температуре жидкого гелия. Температурные

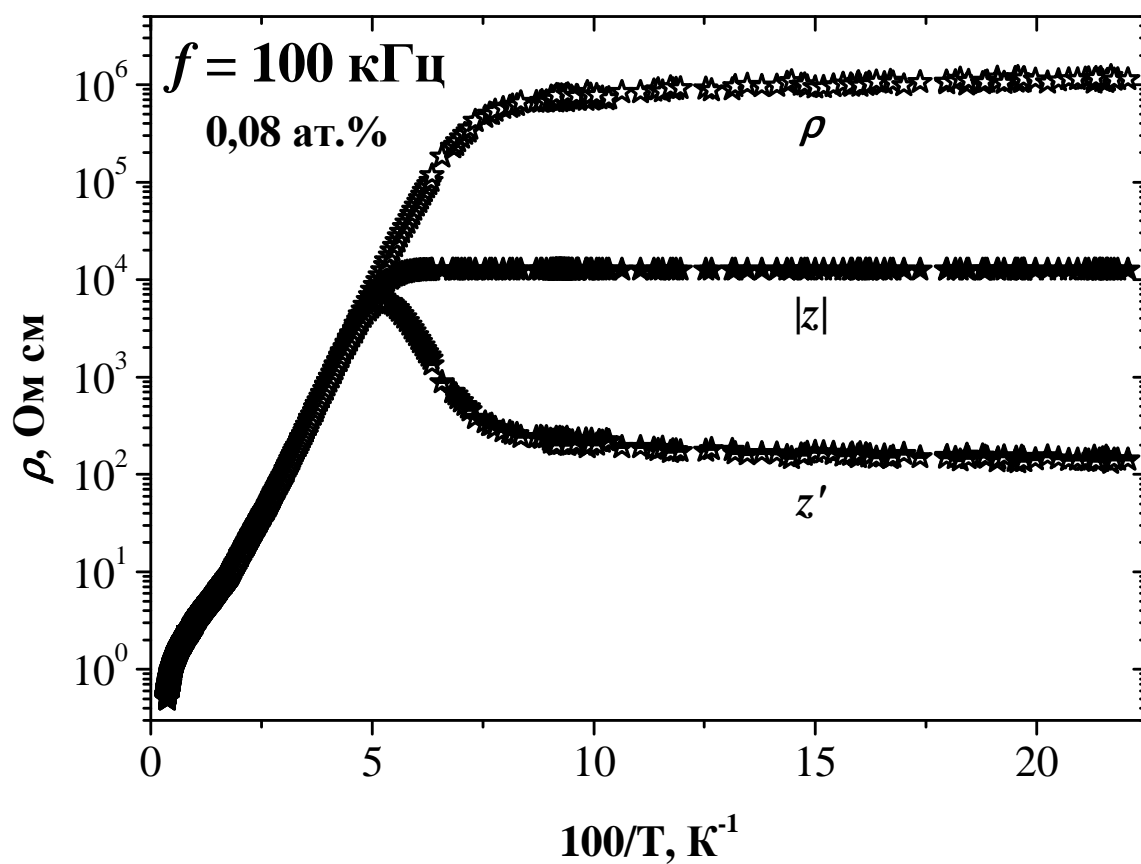


Рисунок 4.2.1. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ , модуля импеданса $|z|$ и действительной части импеданса z' образца с $N_V = 0.08 \text{ ат.}\%$ на частоте 100 кГц.

зависимости импеданса образца с $N_V = 0.26$ ат.% имеют аналогичный вид. Фаза импеданса φ обоих образцов близка к нулю при температурах выше $T = 20$ К и близка к $\varphi = 90^\circ$ при температурах ниже $T = 11$ К во всем диапазоне частот, доступных для используемой установки, – от 20 до 10^6 Гц. И в том и в другом случае частотные зависимости импеданса являются малоинформативными (рисунок 4.2.2), так как максимум мнимой части и, соответственно, перегиб действительной части не попадают в интервал используемых частот. Поэтому для исследования частотных зависимостей импеданса были выбраны температуры, лежащие внутри «переходного» диапазона – $T = 18$ К для образца $N_V = 0,08$ ат.% и $T = 15$ К для образца $N_V = 0,26$ ат.%.

На рисунке 4.2.3 представлена зависимость удельного импеданса образца z с малым содержанием ванадия $N_V = 0,08$ ат.% от частоты при температуре $T = 18$ К. Пунктирными линиями дан численный расчет мнимой и действительной частей импеданса RC-цепочки, выбранной в качестве эквивалентной схемы. Соответствующий годограф импеданса представлен на рисунке 4.2.4. Хорошо видно, что годограф импеданса образца $N_V = 0,08$ ат.% при выбранной температуре с хорошей точностью повторяет годограф эквивалентной RC-цепочки – полуокружность.

Частотные зависимости действительной и мнимой частей импеданса образца с высоким содержанием ванадия, измеренные при температуре $T = 15$ К представлены на рисунке 4.2.4. Эти зависимости не удается приблизить теоретическими расчетами для RC-цепочки с постоянными параметрами R и C . Это хорошо видно по годографу, представленному на рисунке 4.2.5. Кривую годографа импеданса данного образца можно интерпретировать как деформированную полуокружность. Соответственно, в качестве эквивалентной схемы следует выбрать RC-цепочку с переменными параметрами $R(f)$ и $C(f)$, зависящими от частоты.

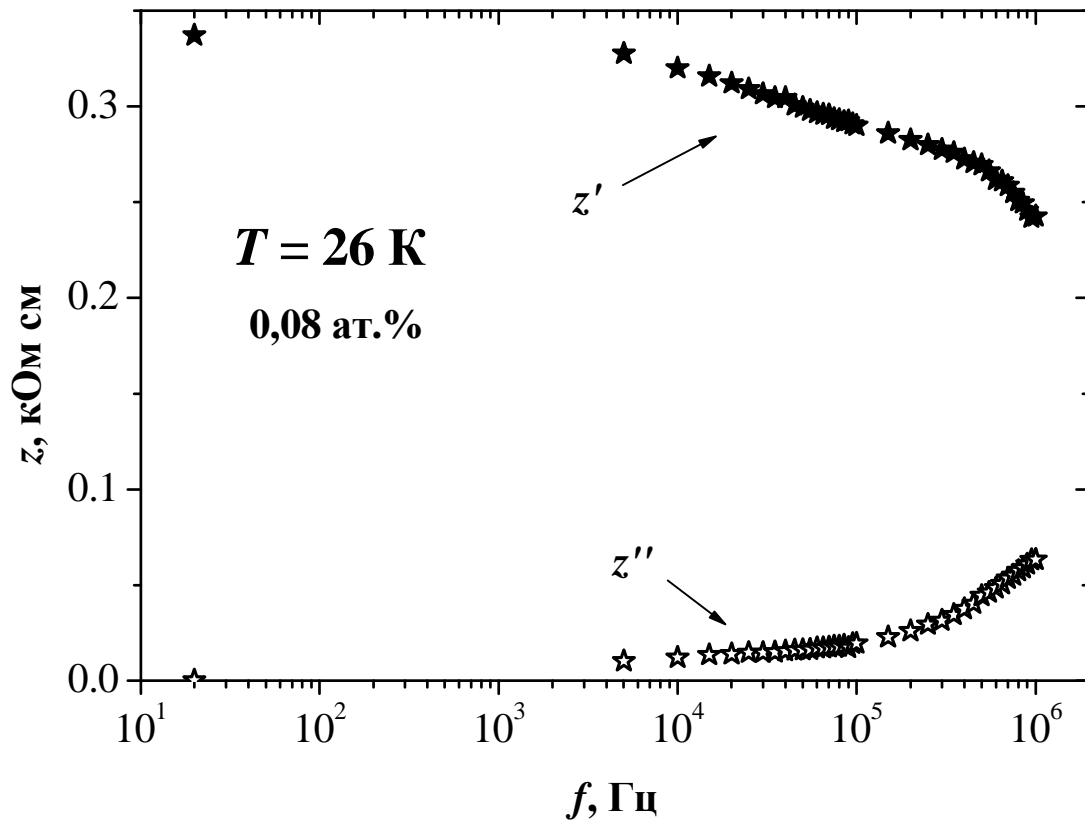


Рисунок 4.2.2. Зависимости действительной z' и мнимой z'' составляющих импеданса образца с $N_V = 0,08 \text{ ат.}\%$ от частоты ω при температуре $T = 26 \text{ K}$.

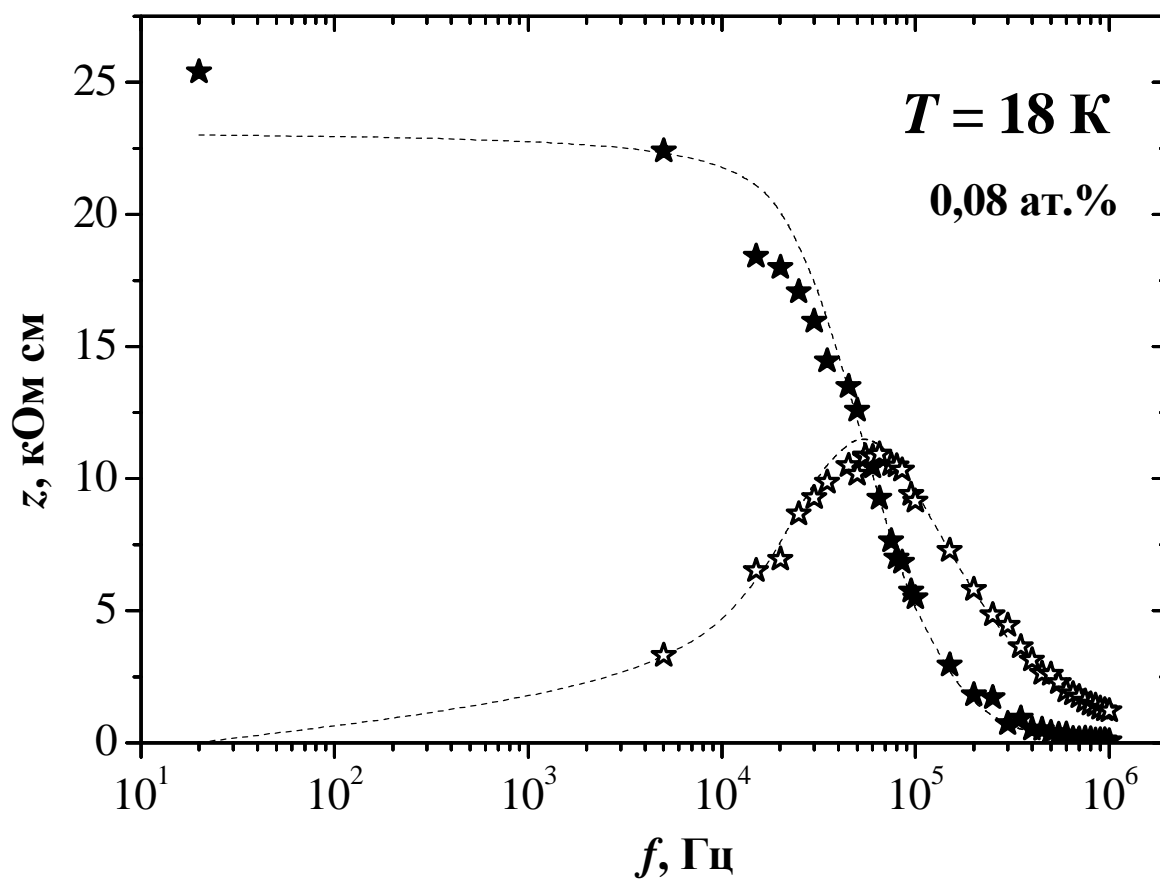


Рисунок 4.2.3. Зависимости действительной z' (полный символ) и мнимой z'' (пустой символ) составляющих импеданса образца $N_V = 0,08 \text{ ат.}\%$ от частоты f при температуре 18 К.

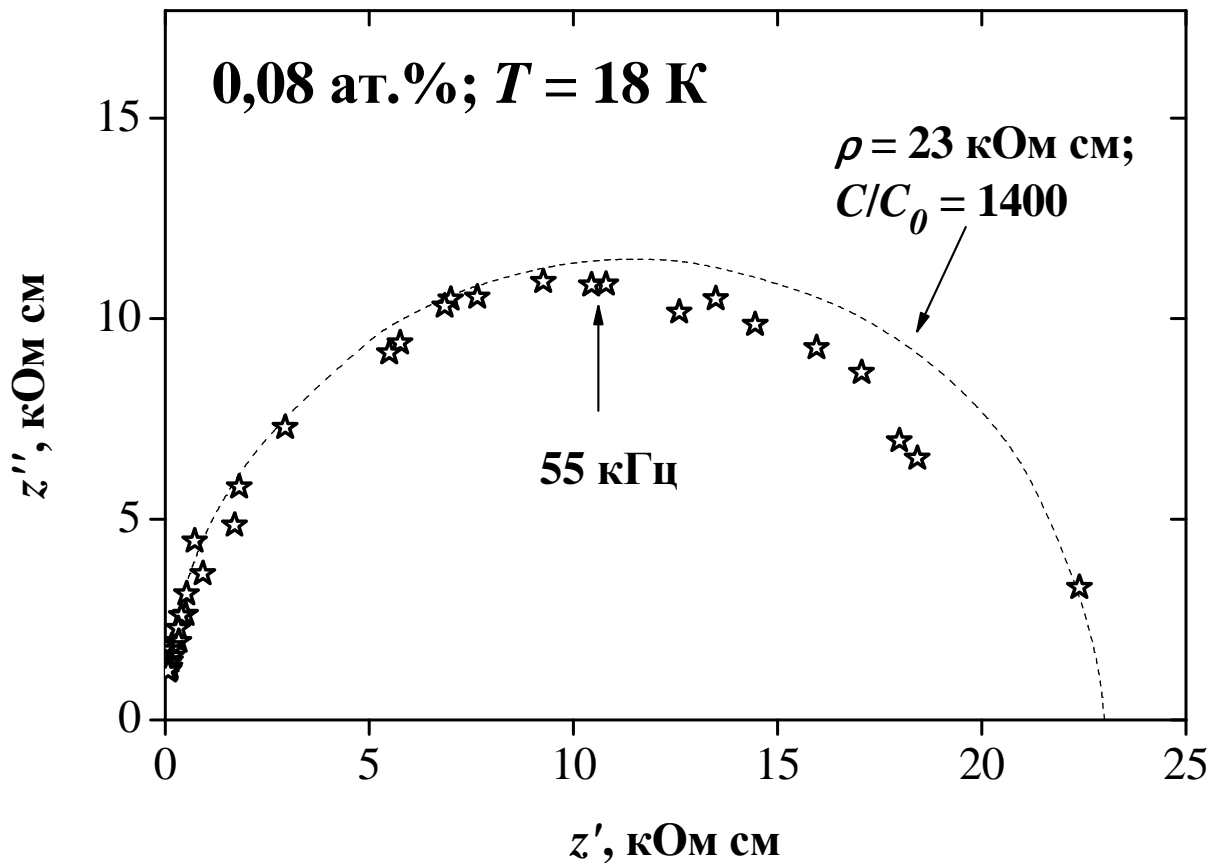


Рисунок 4.2.4. Годограф импеданса образца $N_V = 0,08$ ат.% при температуре $T = 18$ К.

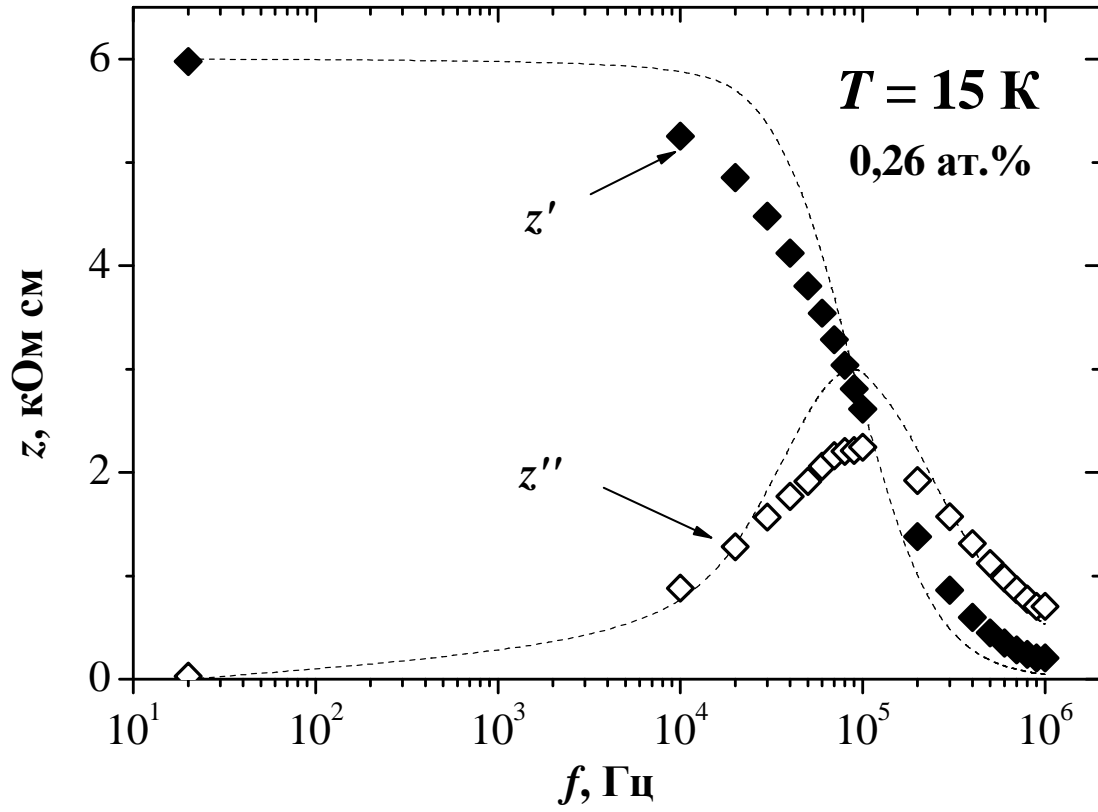


Рисунок 4.2.5. Частотные зависимости мнимой z'' (пустые символы) и действительной z' (полные символы) частей импеданса образца $N_V = 0,26 \text{ ат.}\%$ при температуре $T = 15 \text{ K}$.

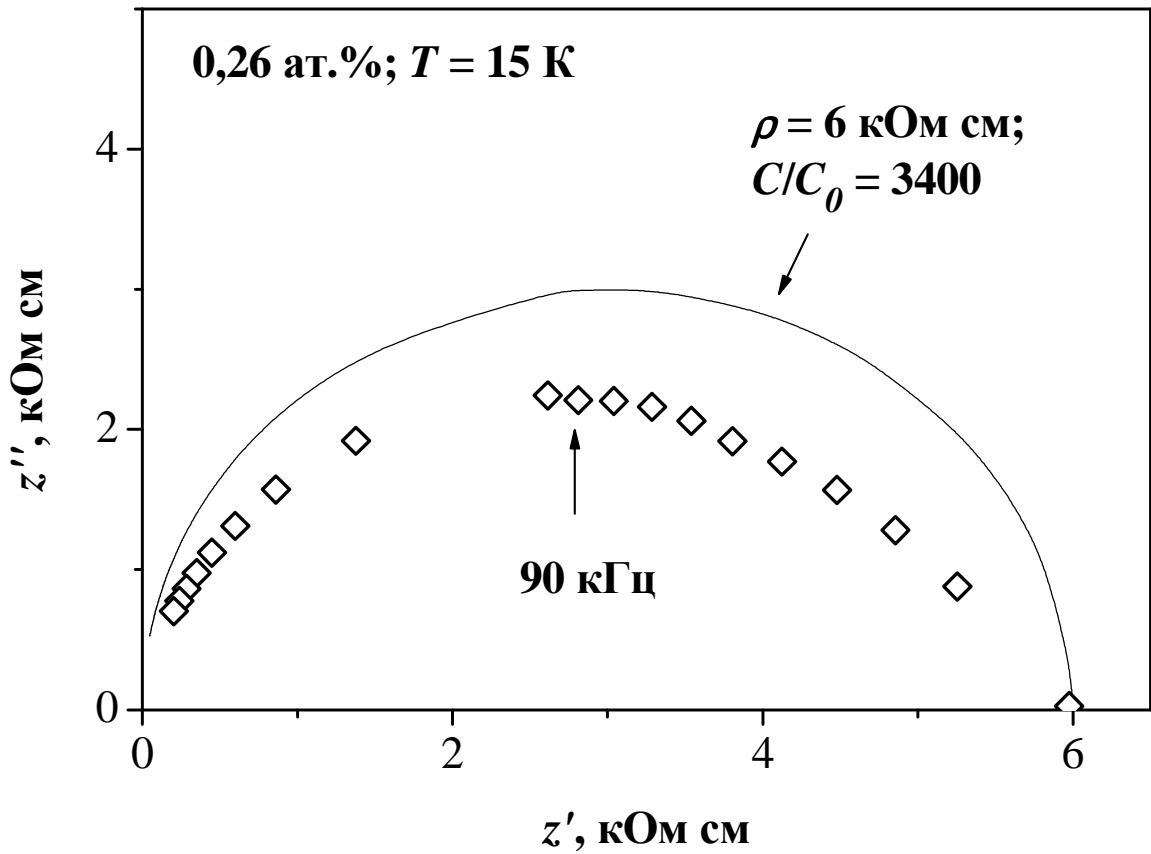


Рисунок 4.2.6. Годограф импеданса образца $N_V = 0,26 \text{ ат.}\%$ при температуре $T = 15 \text{ К}$.

Сплошная линия – годограф RC-цепочки с параметрами, указанными на рисунке.

Исходя из вида выбранных эквивалентных схем, были вычислены сопротивление и емкость образцов с помощью формул $z' = R/(1 + (2\pi fRC)^2)$ и $z'' = 2\pi fR^2C/(1 + (2\pi fRC)^2)$. Зависимости удельного сопротивления ρ исследованных образцов от частоты f , представлены на рисунке 4.2.7. Сопротивление образца $N_V = 0,08$ ат.% не зависит от частоты, в то время как сопротивление образца $N_V = 0,26$ ат.% меняется по степенному закону $\rho \sim f^\alpha$, где $\alpha \approx 1,35$.

На рисунке 4.2.8 представлены графики частотных зависимостей приведенной емкости C/C_0 образцов $N_V = 0,08$ ат.% и $N_V = 0,26$ ат.%. Приведенная емкость, в сущности, представляет собой диэлектрическую проницаемость, умноженную на коэффициент, характеризующий отклонение формы образца от формы плоского конденсатора. Оценка этого коэффициента, кроме того, что представляет собой отдельную трудоемкую задачу, видится излишней в рамках данной работы, поскольку анализируются не количественные, а качественные изменения свойств материала. Приведенная емкость образца $N_V = 0,08$ ат.% составляет $1,4 \times 10^3$ и практически не меняется с изменением частоты. Для образца с высоким содержанием ванадия наблюдается существенная зависимость приведенной емкости от частоты. На высоких частотах приведенная емкость этого образца составляет $(C/C_0)_{1M} = 2,5 \times 10^3$. При понижении частоты приведенная емкость возрастает и достигает $(C/C_0)_{20} = 7 \times 10^4$ при $f = 20$ Гц.

4.3 Магнитные свойства.

Магнитная восприимчивость χ образцов измерена на установке PPMS-9 (Quantum Design) в температурном диапазоне 1,9–300 К в магнитном поле $B = 1$ Т. При температурах $T < 40$ К магнитная восприимчивость следовала закону Кюри-Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C_c}{T - \Theta} \quad (3.2)$$

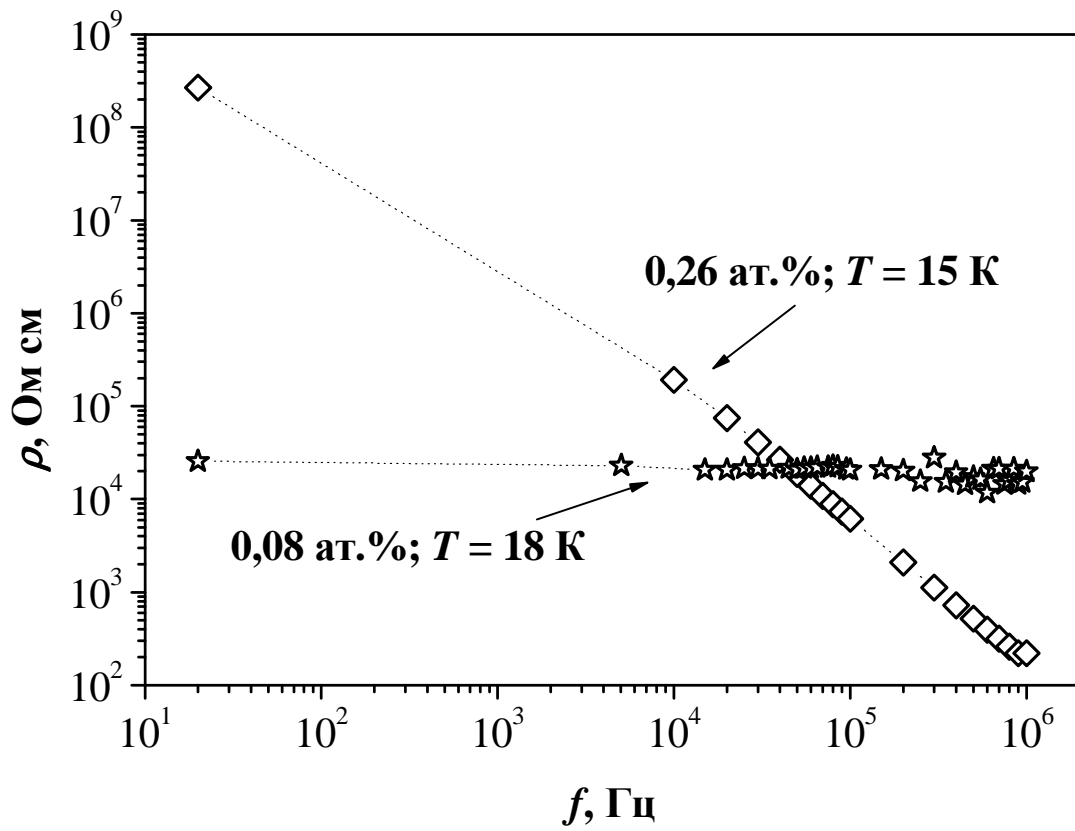


Рисунок 4.2.7. Частотные зависимости удельного сопротивления ρ образцов $N_V = 0,08$ ат.% (звездочки) и $N_V = 0,26$ ат.% (ромбы) при температурах $T = 18$ К и $T = 15$ К, соответственно.

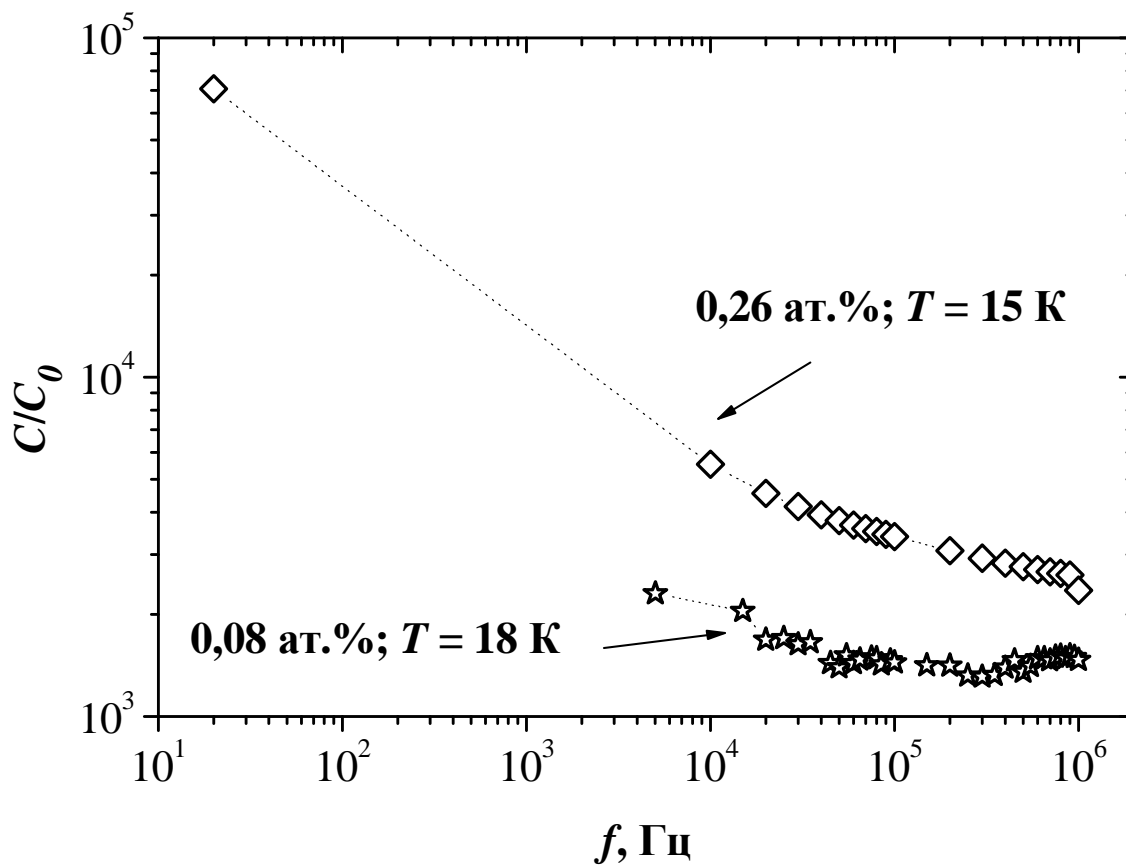


Рисунок 4.2.8. Частотные зависимости приведенной емкости C/C_0 образцов $N_V = 0,08$ ат.% (звездочки) и $N_V = 0,26$ ат.% (ромбы) при температуре $T = 18$ К и $T = 15$ К, соответственно.

$$C_c = \frac{N_V p^2 \mu_B^2}{3k_B} \quad (3.3)$$

где $\chi_0 \sim 4,3 \cdot 10^{-7}$ еми/г не зависит от температуры, температура Вейсса Θ близка к нулю, C_c – постоянная Кюри, N_V – концентрация магнитных атомов, p – эффективный магнитный момент, приходящийся на один атом в единицах магнетонов Бора μ_B . Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости для образцов с различным содержанием ванадия показаны на рис. 4.2.9. Эффективный магнитный момент p , рассчитанный с использованием соотношений (3.2, 3.3), убывает с увеличением концентрации ванадия от 2,4 в образце с $N_V = 0,06$ ат.% до 1,05 в образце с $N_V = 0,26$ ат.%. Экспериментально определенные значения p отличаются от рассчитанных для любых возможных зарядовых состояний атома ванадия [106]. Для образцов с максимальным содержанием ванадия значение p находится в интервале между значениями 0,77 для атома ванадия в зарядовом состоянии V^{2+} и 1,63 для V^{3+} , рассчитанными в предположении $p = g[J(J + 1)]^{1/2}$, где J – полный магнитный момент [106]. Следует отметить, что в $V_{1+x}Te_2$, значение эффективного магнитного момента при низких температурах по данным [107] составляет 0,99. Таким образом, магнитные измерения показывают, что ванадий в $PbTe$ распределен по разным зарядовым состояниям и соотношение между этими зарядовыми состояниями зависит от N_V .

4.4. Обсуждение результатов.

Одним из первых вопросов, касающихся электрической активности легирующей примеси в полупроводниках, связан с типом легирования. Все исследованные в настоящей работе образцы обладают n -типом проводимости, в то время как специально не легированный теллурид свинца имеет, как правило, проводимость p -типа. Это может указывать на донорные свойства ванадия в теллуриде свинца. Анализ температурных

зависимостей сопротивления исследованных образцов показывает, что при введении ванадия возможно достижение полуизолирующего состояния материала. Следует отметить, что в нелегированном теллуриде свинца всегда имеется значительное количество дефектов роста, таких как вакансии и атомы в междоузлиях, которые обеспечивают высокую «невыверстающую» концентрацию свободных носителей заряда, как правило, не ниже 10^{17} см^{-3} . Как отмечалось в литературном обзоре, появление полуизолирующего состояния в теллуриде свинца и сплавах на его основе обычно связывают с эффектом стабилизации уровня Ферми внутри запрещенной зоны при легировании.

Аргументом в пользу предположения о стабилизации уровня Ферми является зависимость температурного хода сопротивления от количества введенной примеси. Действительно, при низкой концентрации примеси – 0,05 ат. % – сопротивление повышается с понижением температуры и выходит на насыщение при относительно низких значениях сопротивления. В то же время при большем количестве введенной примеси рост сопротивления продолжается вплоть до пределов возможности измерительной установки. Как правило, такой характер температурной зависимости сопротивления связывают с тем, что стабилизация уровня Ферми предполагает наличие, переменной валентности примеси с, как минимум, двумя различными зарядовыми состояниями. Баланс между числом примесных атомов, находящихся в том или ином зарядовом состоянии, обеспечивает возможность стабилизации уровня Ферми в определенной позиции в энергетическом спектре полупроводника. В то же время ясно, что при небольшой концентрации примеси ее количества может не хватить для обеспечения стабилизации, и тогда наблюдается выход из режима стабилизации, когда уровень Ферми уже не может поддерживаться в положении, заданном составом сплава и химическим составом примесных атомов.

Энергия активации проводимости составляет $E_a = 20$ мэВ. То же значение получается при анализе температурной зависимости концентрации носителей заряда. Таким образом, есть основания считать, что в PbTe(V) уровень Ферми оказывается стабилизированным внутри запрещенной зоны на 20 мэВ ниже ее дна, что обеспечивает появление полуизолирующего состояния материала при низких температурах.

Совокупность полученных экспериментальных данных показывает, что характер транспорта носителей заряда в исследованных образцах существенно изменяется при увеличении содержания примеси ванадия выше 0,21 ат.%. При этом само значение 0,21 ат.% относится к интегральному содержанию ванадия в образцах и не может расцениваться как некий критический параметр, поскольку во всех исследованных кристаллах эта величина почти на два порядка выше, чем концентрация электронов. Подобное несоответствие может быть обусловлено рядом причин. Несомненно, несмотря на то, что визуально обнаружить включения ванадия не удалось, образование сравнительно небольших сегрегаций вполне вероятно. В виде точечных дефектов ванадий также может занимать разные позиции в кристаллической решетке. Зарядовые состояния ванадия, а, следовательно, и его электрическая активность в разных позициях может отличаться. Наконец, как указывалось выше аналогично другому переходному металлу Cr [105, 74, 47], ванадий может проявлять в PbTe переменную валентность, и только в позициях замещающих свинец в зарядовом состоянии V^{3+} являться донором.

Следует обратить особое внимание на высокие значения подвижности носителей заряда в PbTe(V) . Это также является достаточно характерным эффектом для материалов, в которых уровень Ферми стабилизирован [38]. Интересно, что в образцах с разным содержанием ванадия до $T = 30$ К подвижности практически совпадают. По всей вероятности, возрастание подвижности в образце с $N_V = 0,26$ ат.% при $T < 30$ К

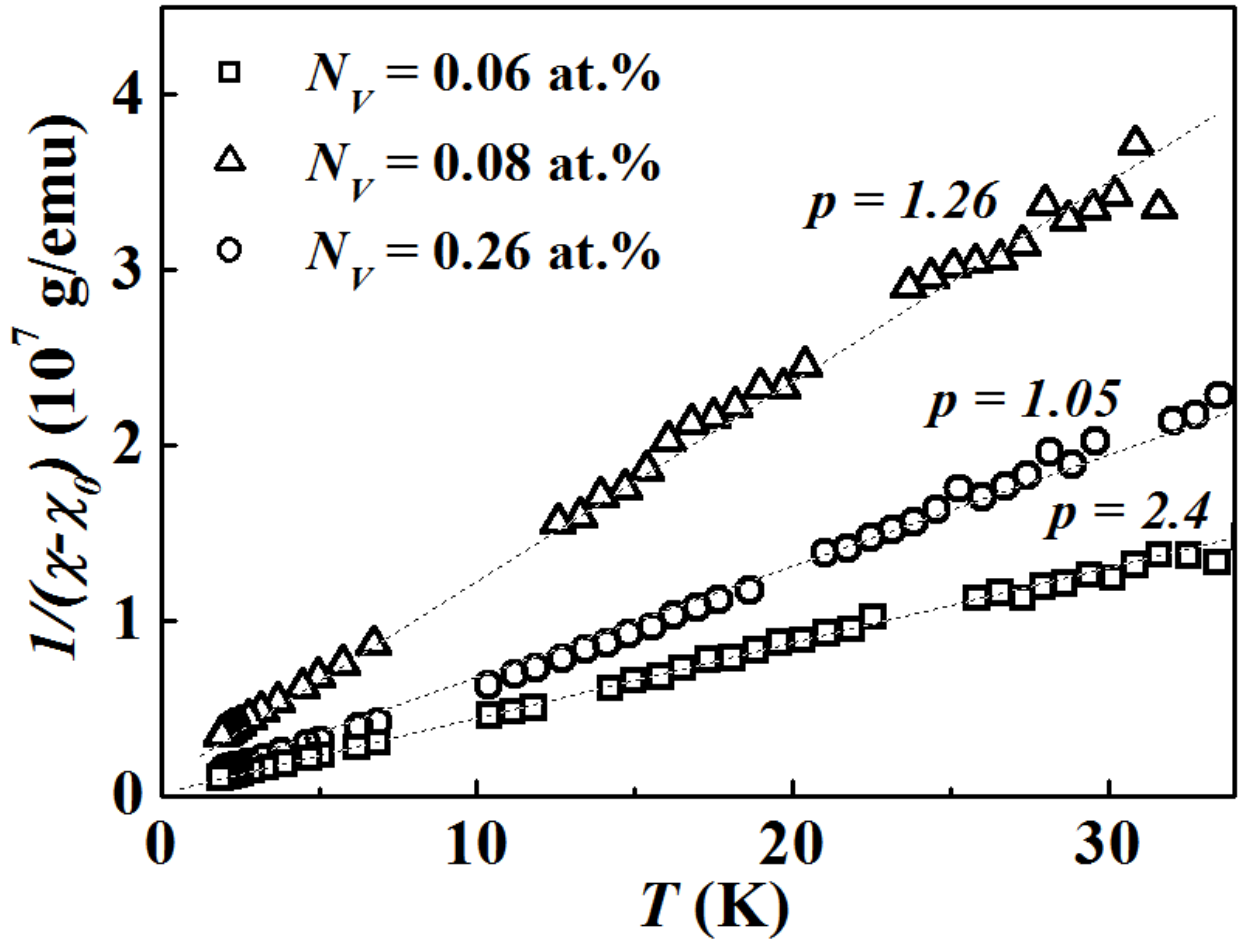


Рисунок 4.2.9. Температурная зависимость обратной приведенной магнитной восприимчивости $1/(\chi - \chi_0)$ для образцов с различным содержанием ванадия. Пунктирные линии – расчетные кривые, соответствующие указанным у кривых значениям эффективного магнитного момента p .

аналогично эффекту, ранее обнаруженному в $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ [108]. В этом соединении резкое увеличение подвижности при низких температурах наблюдалось лишь при введении Fe в количествах выше некоторого установленного предела и связывалось с упорядочением зарядовых состояний в примесной подрешетке. К сожалению, провести более подробное исследование для образцов PbTe(V) с более высоким содержанием примеси не удастся из-за низкой растворимости ванадия в PbTe .

Исследование проводимости в переменных электрических полях показывает, что транспорт носителей заряда в образце с максимальным содержанием ванадия характеризуется рядом отличительных особенностей. Частотная зависимость действительной части проводимости характеризуется степенным законом $\sigma' \sim f^\alpha$ с весьма высоким значением показателя степени $\alpha = 1.35$. В случае прыжковой проводимости по примесному уровню α в соответствии с теорией [109] не превышает 1. Теоретический аспект проблемы, связанной с особенностями явлений переноса в системах с упорядочением в примесной подрешетке в переменных электрических полях, до настоящего времени не изучался. Прежде всего, это было связано с отсутствием экспериментальных данных, которые можно было бы положить в основу модели. На качественном уровне, данным полученным на основе измерений импеданса, можно предложить следующее объяснение. В образце с низким содержанием ванадия приведенная емкость не зависит от частоты, причем значение ее находится в соответствии с литературными данными для диэлектрической проницаемости теллурида свинца. Однако при увеличении количества ванадия, проявляется рост приведенной емкости при низких частотах. Это возрастание может быть связано с процессами перезарядки примесных центров, например соответствующих переходу $\text{V}^{2+} - \text{V}^{3+}$.

В целом следует отметить, что упорядочение в примесной подрешетке в легированных полупроводниках может наблюдаться при введении примесей, проявляющих переменную валентность. По сути, единственной системой, где эффект упорядочения убедительно экспериментально доказан, является $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$. В $\text{PbTe}(\text{Cr})$ с уровнем Ферми, стабилизированным на ~ 100 мэВ выше дна зоны проводимости, и с концентрацией электронов $n \sim 1,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ были зарегистрированы чрезвычайно высокие подвижности носителей заряда $\mu > 10^5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [47]. Однако появление участка низкотемпературного возрастания подвижности в образцах $\text{PbTe}(\text{Cr})$ при увеличении содержания Cr обнаружено не было. Тем не менее, авторы [47] предположили, что высокие подвижности в этом соединении обусловлены подавлением резонансного рассеяния. Эффект был рассмотрен как косвенное свидетельство наличия пространственной межпримесной корреляции, а отсутствие низкотемпературного роста подвижности объяснено подавлением рассеяния на заряженной примеси в PbTe из-за высокого значения диэлектрической проницаемости. В отличие от сильно вырожденного полупроводника $\text{PbTe}(\text{Cr})$, образцы $\text{PbTe}(\text{V})$ при низких температурах находятся в полуизолирующем состоянии. При $T = 30$ К концентрации электронов в этих полупроводниках отличаются более чем на семь порядков величины. Условия экранирования заряженных примесных центров в $\text{PbTe}(\text{V})$ и $\text{PbTe}(\text{Cr})$ существенно отличаются. В полуизолирующих кристаллах температуры, при которых рассеяние на заряженной примеси оказывается эффективным, могут оказаться существенно выше.

4.5. Выводы к главе 4

Ванадий в PbTe проявляет донорные свойства и формирует примесный уровень в запрещенной зоне, расположенный на ~ 20 мэВ ниже дна зоны проводимости. При

низких температурах концентрация электронов уменьшается до 10^8 см^{-3} , образцы переходят в полуизолирующее состояние. В образцах с содержанием ванадия $N_V \leq 0,21 \text{ ат.}\%$ температурные зависимости удельного сопротивления, концентрации электронов и подвижности практически совпадают. В образце с $N_V = 0,26 \text{ ат.}\%$ при $T < 30 \text{ К}$ наблюдается резкое возрастание подвижности. В этом же образце в переменном электрическом поле обнаружена частотная зависимость действительной части проводимости. Особенности транспорта носителей заряда в образце с максимальным содержанием ванадия как в постоянном, так и в переменном электрическом поле, могут быть обусловлены эффектом межпримесной корреляции. Эффективный магнитный момент, рассчитанный на атом ванадия, уменьшается с увеличением концентрации V в PbTe. Значение p не соответствует ни одному известному зарядовому состоянию атома ванадия. Это можно рассматривать как подтверждение проявления переменной валентности примеси ванадия в теллуриде свинца.

Глава V. Энергетический спектр и транспортные свойства твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, легированных ванадием

5.1. Исследованные образцы

Образцы $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$ были получены из слитка, выращенного методом Бриджмена. При росте кристаллов этим методом, примесь не входит равномерно в кристалл, но имеется градиент концентрации примеси вдоль оси роста. В случае роста кристаллов с двумя примесями, как в нашем случае, часто бывает, что концентрации этих примесей меняются «навстречу друг другу» – концентрация одной примеси максимальна в начале слитка и убывает к его концу, а концентрация другой примеси в начале слитка минимальна и к концу возрастает. Исследованные образцы были вырезаны из слитка перпендикулярно оси роста. Таким образом, они представляют собой серию образцов с различным содержанием обеих примесей. Образцы были пронумерованы от конца слитка к началу. Таким образом, номер образца соответствует его положению в слитке. Для дальнейшего изложения будет удобно пользоваться номером в качестве идентификатора образца.

Концентрация марганца была определена методом рентгеновской дифракции. Известно (см. п. 1.2.3), что параметр ячейки в твердых растворах $Pb_{1-x}Mn_xTe$ меняется линейно с изменением содержания марганца (закон Vegarda). Изменение концентрации марганца вдоль оси исходного слитка показано на рисунке 5.1. В то же время известно, что примесь марганца меняет ширину запрещенной зоны теллурида свинца. Зависимость E_g от содержания марганца линейна, поэтому на том же графике можно увидеть зависимость и ширины запрещенной зоны от номера образца (дополнительная ось справа). Кроме того, содержание марганца было измерено методом атомно-эмиссионной спектроскопии в индуктивно связанной плазме. В отличие от метода

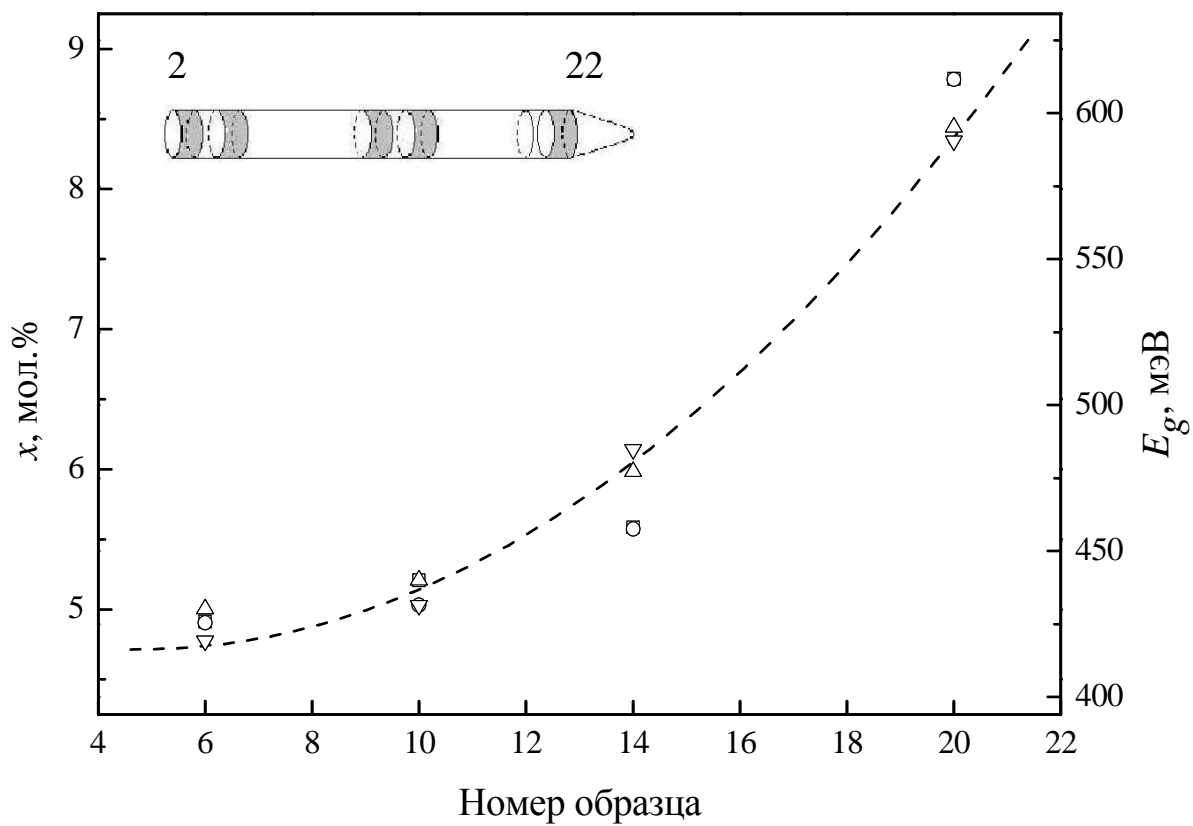


Рисунок 5.1.1. Содержание марганца и ширина запрещенной зоны в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te(V)}$ по данным рентгеновской дифракции.

рентгеновской дифракции, этот метод дает полное содержание атомов марганца, как тех, которые встроились в решетку, так и тех, что оказались в междоузлиях или выпали в кластеры или включения другой фазы (если таковые имеются). Количество марганца, полученное этим методом не более чем на 10% превышает результаты рентгеновской дифракции. Это означает, что незначительная часть атомов марганца не входит в решетку, а может образовывать кластеры или находиться в междоузельном положении.

Концентрация ванадия, определявшаяся методом атомно-эмиссионной спектроскопии, оказалась достаточно мала ($\sim 0,05$ ат%) в образцах из начала слитка, в то время как в образцах из конца слитка составляла 0,5 ат%. В литературе нет данных о влиянии примеси ванадия на ширину запрещенной зоны теллурида свинца. Однако, учитывая, что количество ванадия значительно меньше количества марганца в исследуемых образцах, это влияние, если оно и есть, при расчете ширины запрещенной зоны можно не учитывать.

Тип проводимости исследованных образцов определялся по знаку коэффициента Зеебека при комнатной температуре. Оказалось, что образцы из начала слитка с относительно малым содержанием ванадия (номера с 12 по 20) обладают *p*-типом проводимости, в то время как образцы с более высоким содержанием марганца (со 2 по 10) – *n*-типом.

Магнитная восприимчивость исследованных образцов определялась с помощью SQUID-магнитометра. Были получены температурные зависимости магнитной восприимчивости в температурном диапазоне от 4,2 К до 140 К. На рисунке 5.1.2 представлены графики этих зависимостей для двух образцов, построенные в координатах $1/\chi(T)$. Такая система координат удобна для анализа температурных зависимостей восприимчивости так как в ней хорошо видны участки, на которых

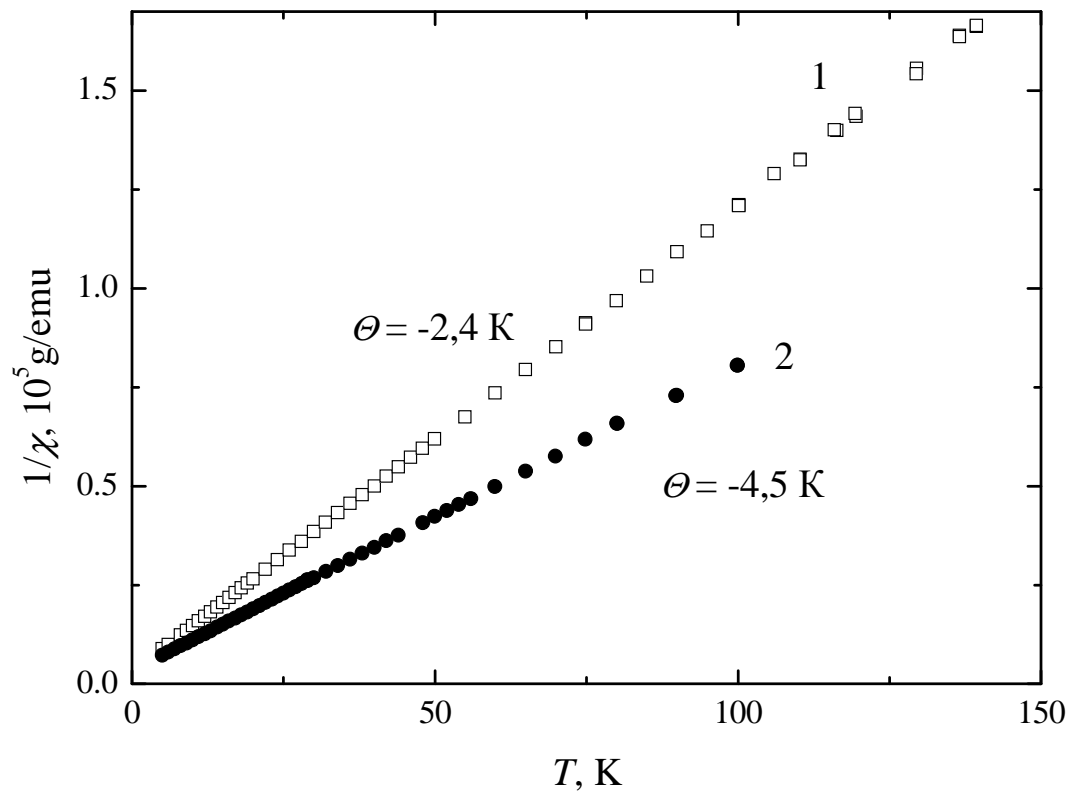


Рисунок 5.1.2. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости образцов №6 и №16 (кривые 1 и 2, соответственно).

выполняется закон Кюри-Вейсса: $\chi = \chi_0 + C/(T + \Theta)$. Из рисунка видно, что представленные зависимости хорошо описываются законом Кюри-Вейсса с отрицательной, близкой к нулю температурой Кюри-Вейсса Θ . Это свидетельствует о том, что в образцах присутствуют парамагнитные центры и образцы являются парамагнетиками во всем используемом температурном диапазоне.

5.2. Электронный транспорт в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te(V)}$

В работе были проведены измерения сопротивления и коэффициента Холла всех исследованных образцов в диапазоне температур от комнатной до гелиевой. Характерные зависимости удельного сопротивления ρ , концентрации носителей заряда n , p и холловской подвижности носителей заряда μ представлены на рисунке 5.2.1, 5.2.2 и 5.2.3, соответственно. Приведенные данные соответствуют как образцам n -типа – номера 2, 10, так и p -типа – 14, 18. Все исследованные образцы имеют активационный участок на температурной зависимости сопротивления в области температур от 100 до 300 К. При более низких температурах сопротивление образцов достигает значений более 10^7 Ом, при этом регистрация сигнала становится затруднительной. При температуре ниже $T \sim 100$ К концентрация носителей заряда падает до 10^{-10} – 10^{-11} см $^{-3}$. Все образцы характеризуются высокой подвижностью зонных носителей заряда, которая быстро возрастает с падением температуры.

Задержанная фотопроводимость отсутствует во всех исследованных образцах.

Измерения импеданса могут дать важную информацию о механизмах процессов электронного переноса в материалах. В настоящей работе были определены частотные зависимости действительной z' и мнимой z'' частей импеданса $z^* = z' - jz''$ при температуре $T = 77$ К характерных образцов с проводимостью n - и p -типа – 2 и 18, соответственно (рис. 5.2.4, 5.2.5).

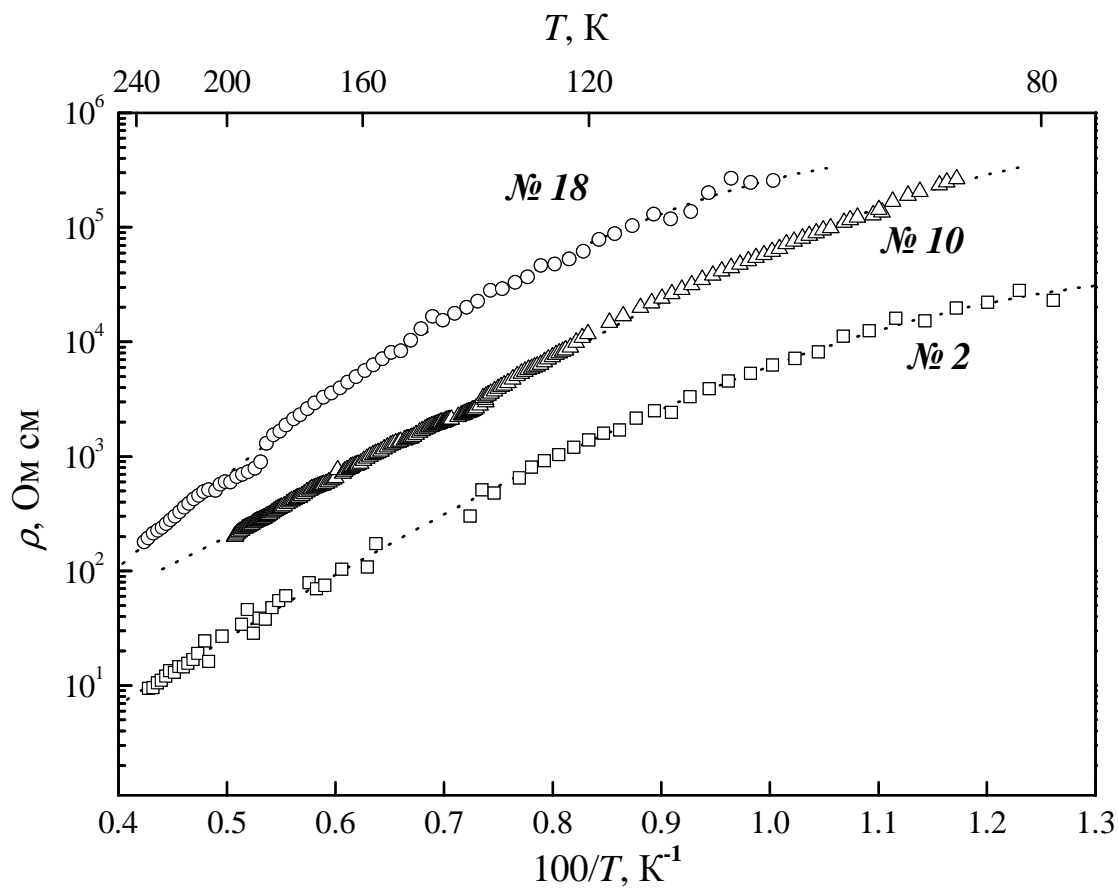


Рисунок 5.2.1. Температурные зависимости сопротивления образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$.

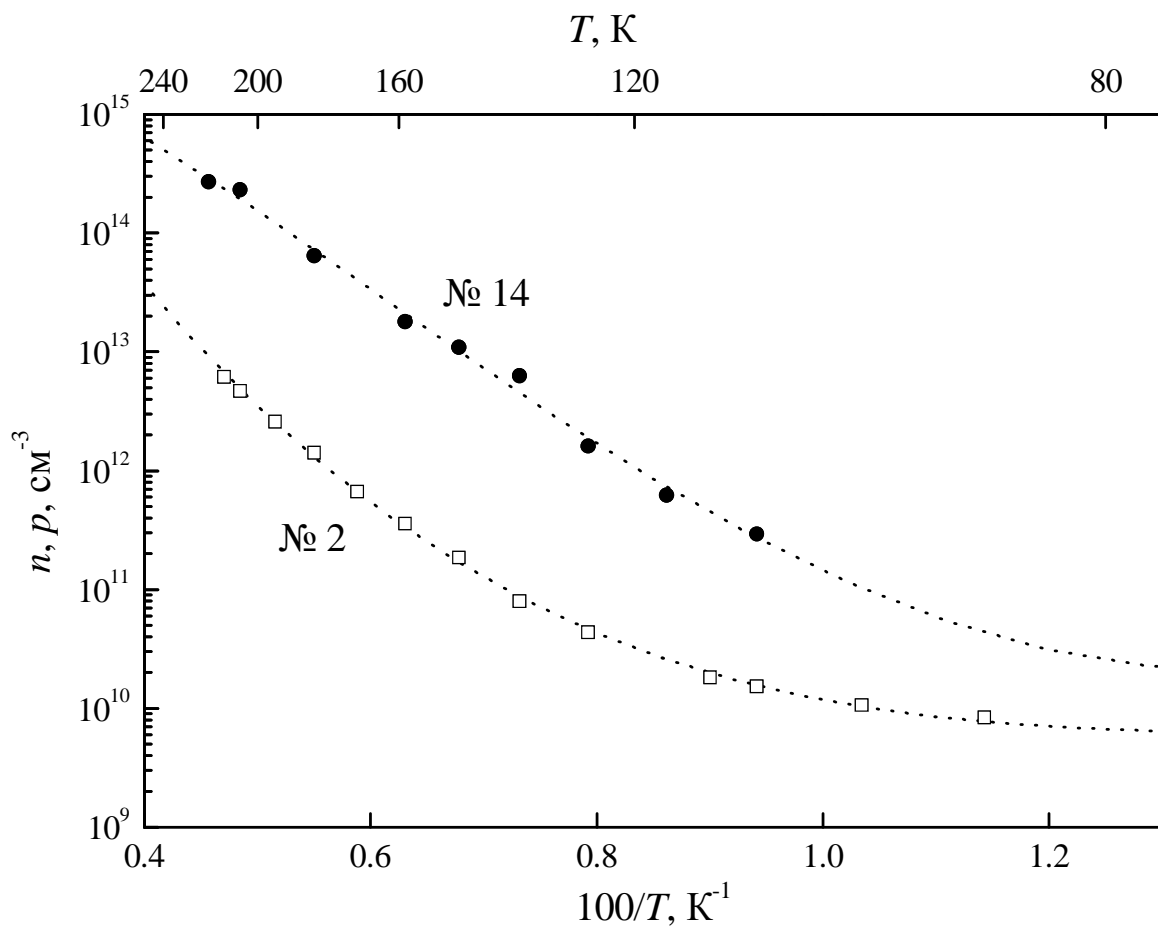


Рисунок 5.2.2. Температурная зависимость холловской концентрации носителей заряда в образцах n - и p -типа (№ 2 и № 14, соответственно).

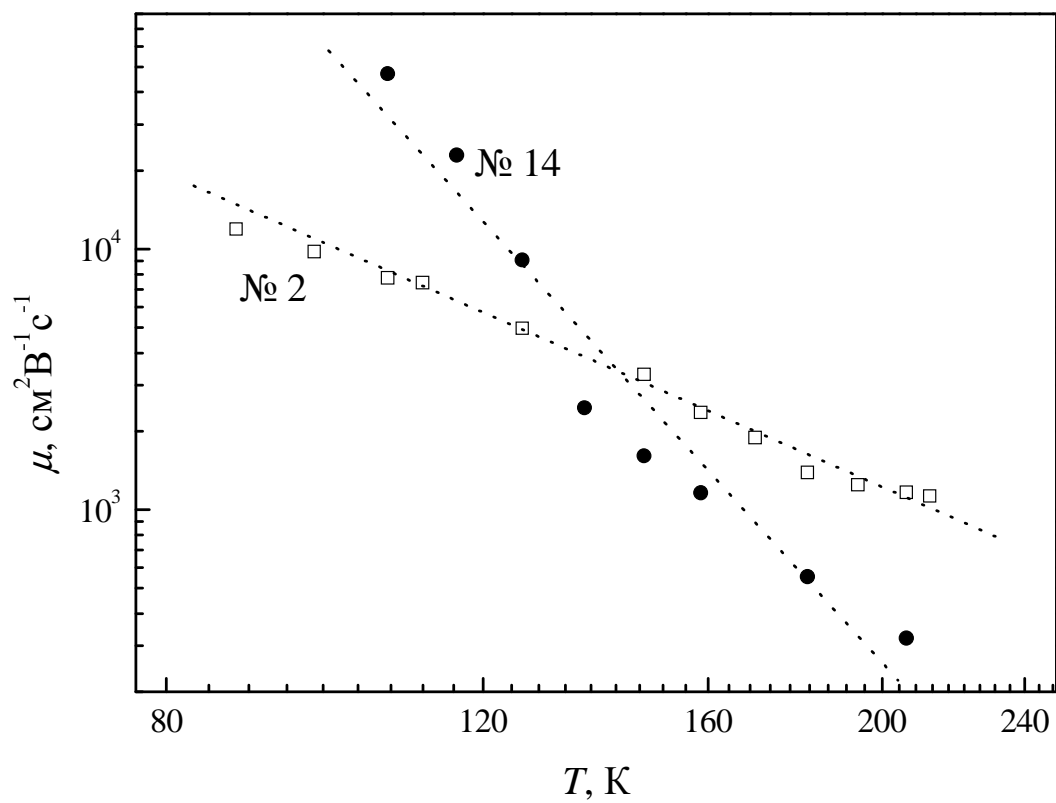


Рисунок 5.2.3. Температурные зависимости холловской подвижности $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te(V)}$.

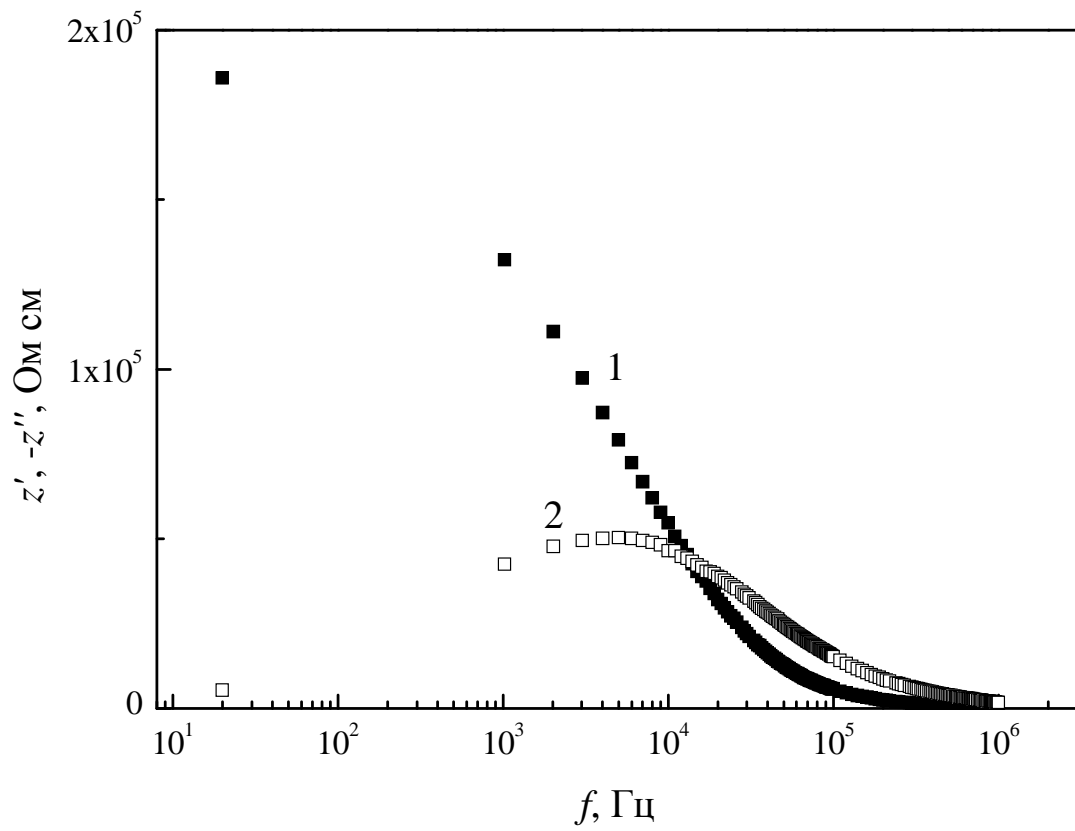


Рисунок 5.2.4. Зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей импеданса образца № 2 (n -типа) от частоты.

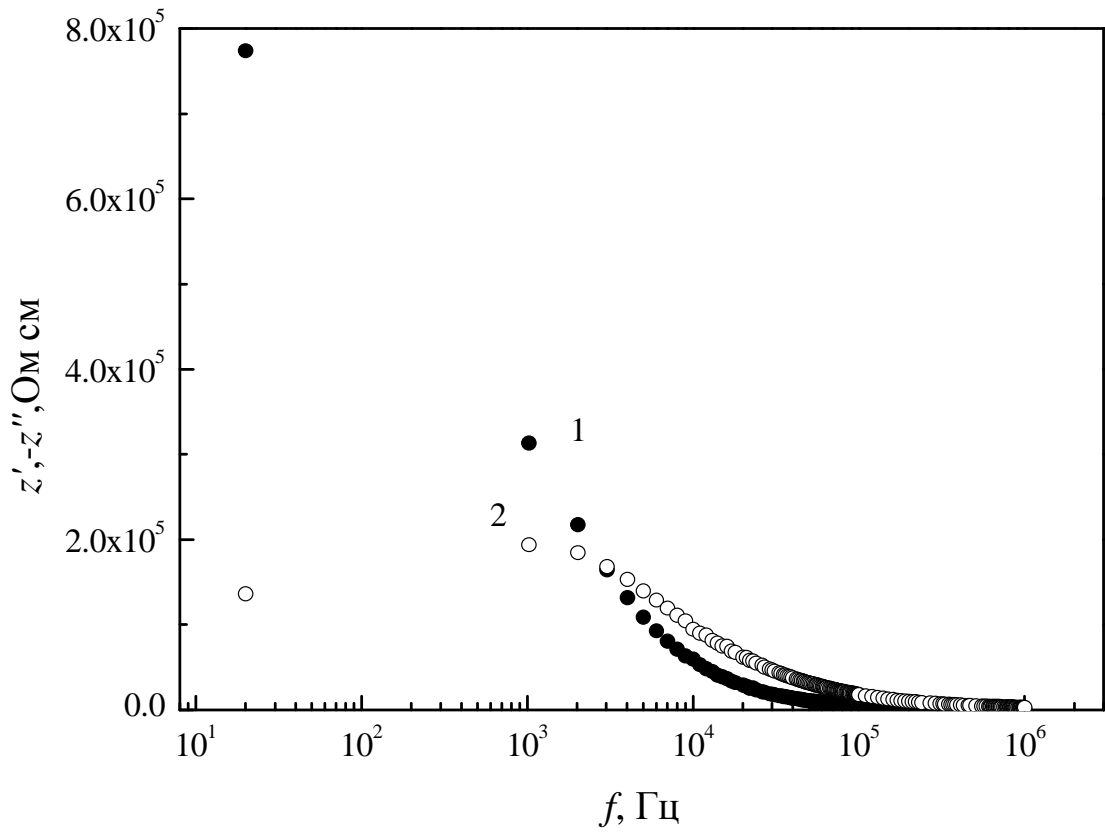


Рисунок 5.2.5. Зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей импеданса образца № 18 (p -типа) от частоты.

Напомним, что для анализа данных об импедансе, как правило, используется приближение эквивалентных схем. В качестве модели образца используется комбинация резисторов и конденсаторов, включенных в измерительный контур. Для многих электрических схем годограф импеданса – график параметрической зависимости мнимой части импеданса от действительной с частотой ω в качестве параметра – принимает вид простых геометрических фигур, например, полуокружности, вертикальной или наклонной полупрямой и их комбинаций. В частности, во многих случаях в качестве эквивалентной схемы для образца может быть принят RC-контур – параллельно соединенные резистор и конденсатор. Годограф импеданса этой схемы представляет собой полуокружность с центром на оси z' , проходящую через начало координат при $\omega \rightarrow \infty$. Если годограф выглядит как полуокружность, сдвинутая вправо относительно начала координат, значит, имеется последовательно включенное сопротивление, сопоставимое по величине с сопротивлением образца. Чаще всего это сопротивление контактов.

Характерные годографы импеданса исследованных образцов представлены на рисунке 5.2.6. Из рисунка видно, что z' и z'' стремятся к нулю при высоких частотах. Это означает, что в соответствующей эквивалентной схеме отсутствует последовательно включенный резистор, следовательно, сопротивление контактов ничтожно мало. С другой стороны, форма годографа заметно отличается от полуокружности, поэтому его невозможно аппроксимировать годографом RC-контра с емкостью и сопротивлением, не зависящими от частоты. Строго говоря, аппроксимация этих годографов с помощью эквивалентных схем представляется затруднительной. Можно, однако, использовать схемы, содержащие сопротивления и емкости, зависящие от частоты. Правомерность такого подхода объясняется тем, что концентрация носителей заряда в исследованных образцах очень низка при азотной температуре.

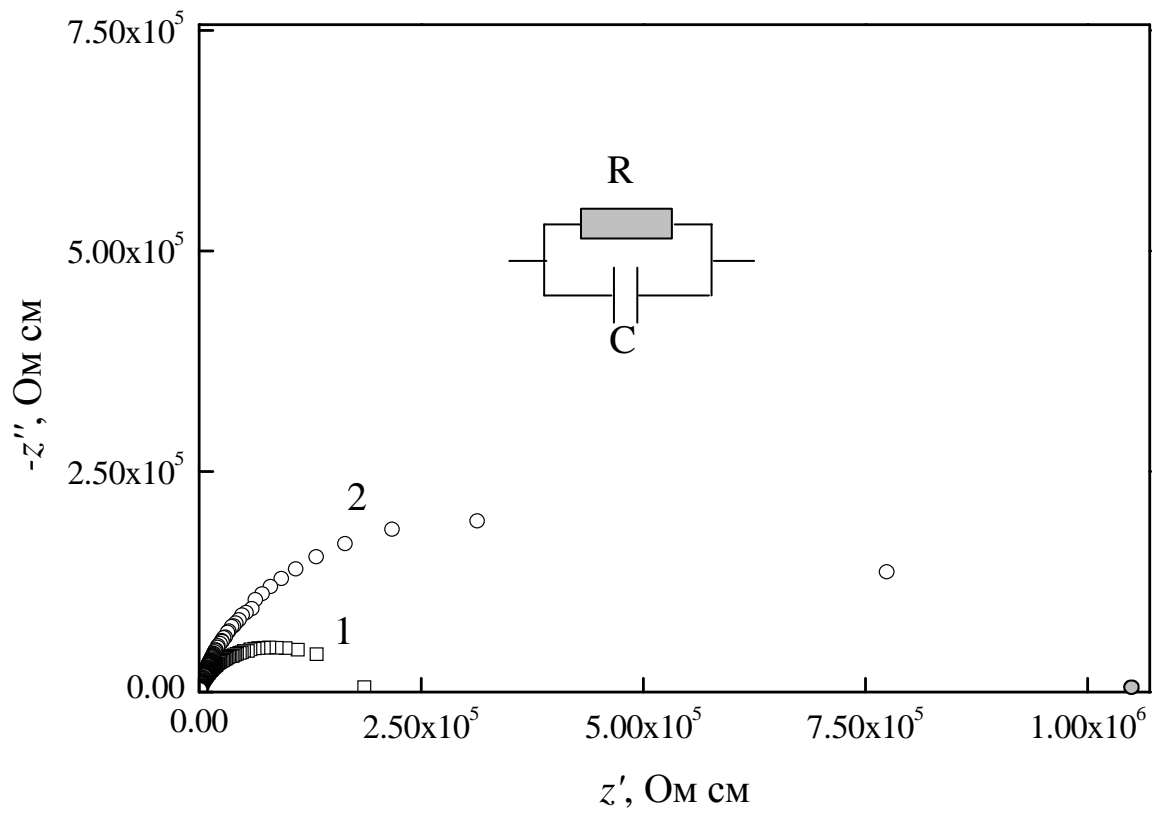


Рисунок 5.2.6. Годографы импеданса образцов № 2 (кривая 1) и № 18 (кривая 2).

Такое падение концентрации носителей заряда характерно для ситуации, когда уровень Ферми стабилизирован примесным уровнем или узкой примесной полосой, располагающимися в запрещенной зоне. В этом случае проводимость по примесной полосе связана с зависящими от частоты сопротивлением и емкостью. Исходя из того что форма интересующих нас годографов может быть охарактеризована как деформированная полуокружность, для вычисления R и C при любой заданной частоте использовались формулы описывающие импеданс параллельного RC-контура:

$$z' = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2}; z'' = \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 R^2 C^2}. \quad (5.1)$$

Рассчитанные по этим формулам частотные зависимости сопротивления R и приведенной емкости C/C_0 (где $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ – геометрическая емкость, S – площадь контакта, d – расстояние между контактами, ε_0 – диэлектрическая постоянная), представлены на рисунках 5.2.7 и 5.2.8, соответственно. Получившаяся зависимость $R(f)$ при высоких частотах хорошо аппроксимируется функцией $R \sim f^{-\alpha}$. Такая зависимость сопротивления от частоты характерна для систем, обладающих прыжковой проводимостью, причем параметр α обычно близок к 0,8 [111]. В нашем случае $\alpha = 0,5$ для образца номер 2 и $\alpha = 0,74$ – для образца 18.

На низких частотах значение приведенной емкости C/C_0 более, чем на порядок превышает диэлектрическую проницаемость ε нелегированного теллурида свинца. На высоких частотах величина C/C_0 близка к значениям ε , известным из литературы [112]. Одним из возможных механизмов изменения емкости с частотой может быть процесс перезарядки примесных центров в переменном электрическом поле.

5.3. Обсуждение результатов.

В объемных кристаллах на основе теллурида свинца, выращенных из жидкой фазы, коэффициент распределения компонент, формирующих подрешетку металла,

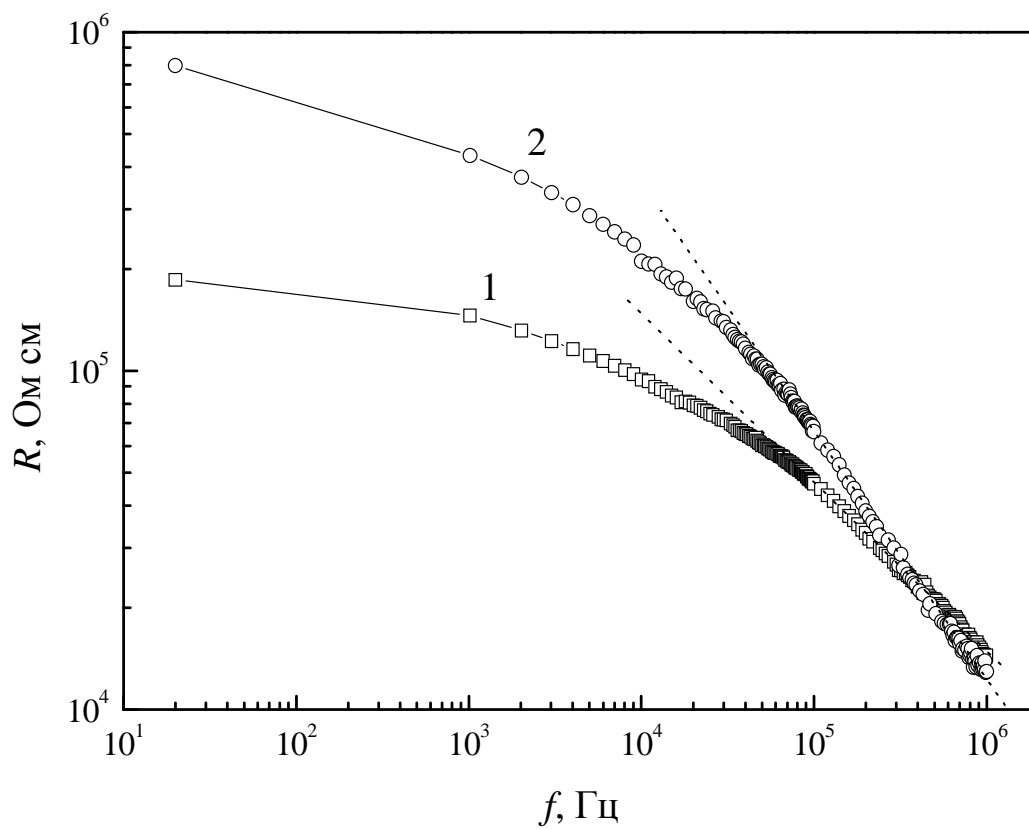


Рисунок 5.2.7 Частотные зависимости сопротивления образцов № 2 (1) и № 18 (2).

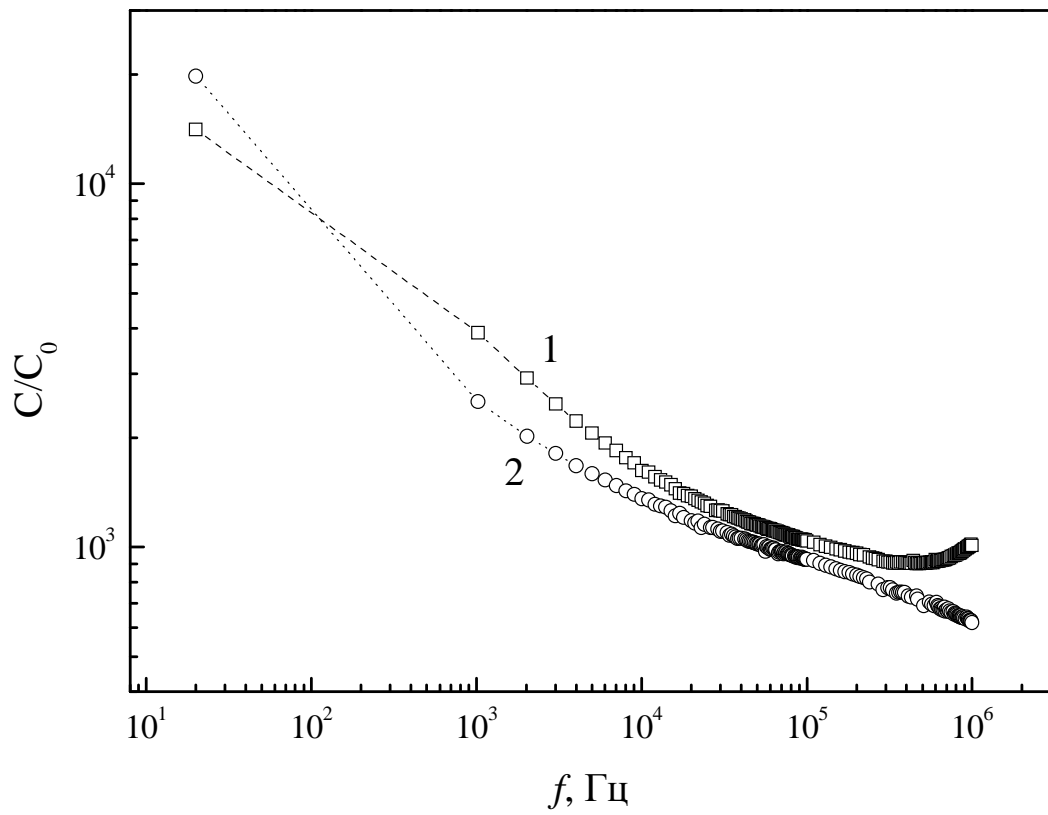


Рисунок 5.2.8. Частотные зависимости приведенной емкости образцов № 2 (1) и № 18 (2).

может существенно отличаться от единицы. Это приводит к неравномерному распределению компонент вдоль слитка. Это верно и для распределения легирующих примесей. В нашем случае концентрация марганца в твердом растворе $Pb_{1-x}Mn_xTe$ уменьшается в направлении конца слитка (малые номера образцов), стабилизируясь, начиная с номера 10. Концентрация ванадия наоборот становится относительно большой в образцах с номером, большим 10. Таким образом, образцы, вырезанные из конца слитка ($N \leq 10$) являются более однородными по содержанию марганца и в то же время сильнее легированными ванадием. Образцы p -типа с $N > 12$, напротив, слабее легированы и, по-видимому, менее однородны.

Полученные данные показывают, что ванадий является донорной примесью в $Pb_{1-x}Mn_xTe$ и формирует примесный уровень внутри запрещенной зоны. Действительно, на температурных зависимостях сопротивления и коэффициента Холла имеются активационные участки. Активационный ход температурной зависимости сопротивления обычно связывают с активацией носителей с примесного уровня в разрешенную зону или с уровня Ферми на порог протекания. Однако во втором случае холловская подвижность должна быть низкой и должна падать с понижением температуры. В исследованных образцах наблюдается прямо противоположное поведение холловской подвижности. Кроме того, энергии активации сопротивления для всех образцов с n -типом проводимости ($N \leq 12$) близки, что свидетельствует о высокой электрической однородности образцов. Таким образом, можно предположить, что уровень Ферми определяется положением примесного уровня ванадия, и активационный процесс соответствует термической активации носителей с этого уровня. Расстояние по энергии между уровнем ванадия и разрешенной зоной E_a было вычислено по формуле $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$. На рисунке 5.2.9 показано взаимное

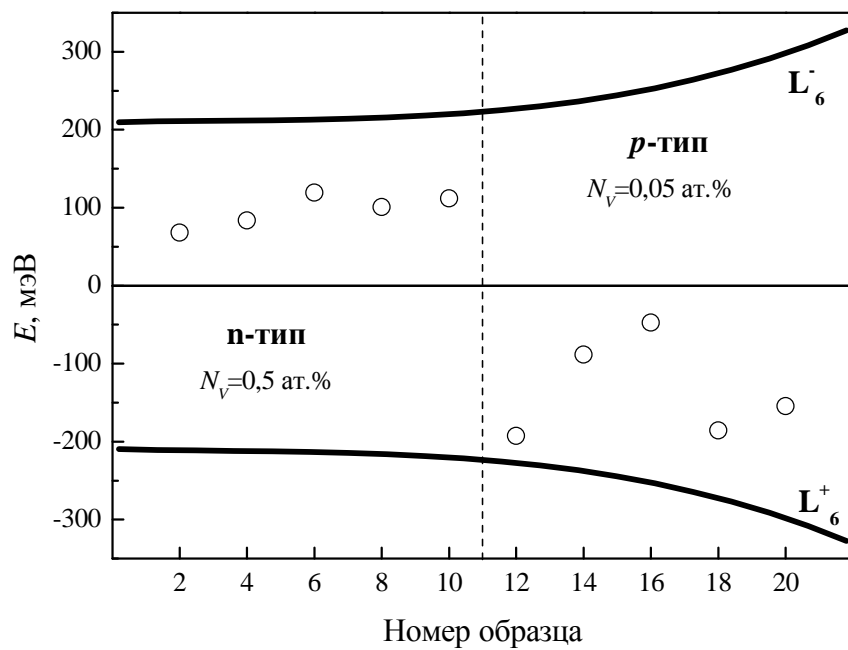


Рисунок 5.2.9. Диаграмма перестройки энергетического спектра образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$.

расположение экстремумов зон L_6^- , L_6^+ и примесного уровня. Следует отметить, что для образцов из начала слитка, с относительно большим содержанием марганца, эта диаграмма весьма приближительна. Действительно, в этих образцах содержание марганца x меняется достаточно быстро, поэтому они должны быть сильно неоднородными, благодаря высокому коэффициенту $\partial E_g/\partial x$. Тем не менее, не похоже чтобы активационный процесс в образцах p -типа был связан с неоднородностью материала и активацией носителей заряда на порог протекания. В этом случае, как говорилось выше, холловская подвижность должна была бы падать с понижением температуры. Однако холловская подвижность этих образцов также высока и растет с понижением температуры, что нехарактерно для материалов с сильной модуляцией зонного рельефа. Возможно, энергия активации, полученная из температурной зависимости сопротивления, в случае образцов p -типа имеет отношение не к примесному уровню ванадия, а к другому глубокому уровню. Можно предположить, что этот уровень формируется собственными дефектами или комплексом дефект-примесь.

На основании результатов измерения импеданса можно заключить, что при низких температурах основным механизмом электронного переноса в $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$ является прыжковая проводимость как в образцах p -типа так и n -типа. Частотная зависимость сопротивления образца с меньшим содержанием примеси лучше совпадает с теоретической кривой. Это может быть связано с уширением примесного уровня в образцах с большим количеством ванадия.

Важным результатом следует считать отсутствие фотопроводимости в $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$. Легирование теллурида свинца и твердых растворов на его основе другими примесями, стабилизирующими уровень Ферми в запрещенной зоне, приводит к образованию полуизолирующего состояния и одновременно появлению

фотопроводимости. Особенностью ванадия в качестве примеси в исследуемых материалах является отсутствие фотопроводимости в полуизолирующем состоянии. Рекомбинационный барьер позволяющий накапливать неравновесные носители заряда в разрешенной зоне отсутствует в $Pb_{1-x}Mn_xTe$, легированном ванадием.

5.4. Выводы к главе 5

Показано, что ванадий является донорной примесью в твердых растворах $Pb_{1-x}Mn_xTe$ и формирует примесный уровень внутри запрещенной зоны. Такой примесный уровень обеспечивает стабилизацию уровня Ферми при количестве введенного ванадия более 0,5 ат.%. В $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с содержанием марганца около 5 мол.% уровень стабилизации сдвигается по сравнению с $PbTe(V)$ приблизительно на 100 мэВ относительно дна зоны проводимости вглубь запрещенной зоны. Эта величина составляет приблизительно половину изменения ширины запрещенной зоны, следовательно, примесный уровень, стабилизирующий положение уровня Ферми в $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$ слабо смещается относительно середины запрещенной зоны в ряду твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$.

В случае, если количество введенного ванадия в $Pb_{1-x}Mn_xTe$ менее 0,05 ат.%, уровень Ферми не является стабилизированным. При низких температурах основным механизмом электронного переноса в $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$ является прыжковая проводимость как в образцах *p*-типа так и *n*-типа.

Особенностью ванадия в качестве примеси в исследуемых материалах является отсутствие фотопроводимости в полуизолирующем состоянии, в отличие от ряда других примесей, в частности, индия и галлия. Рекомбинационный барьер позволяющий накапливать неравновесные носители заряда в разрешенной зоне отсутствует в $Pb_{1-x}Mn_xTe$, легированном ванадием.

Глава VI. Фотопроводимость теллурида свинца, легированного ванадием, в терагерцовом спектральном диапазоне

В данной главе приведены результаты исследования проводимости монокристаллов PbTe(V) под действием мощных лазерных импульсов с длинами волн от 90 до 280 мкм в температурном диапазоне от 8 до 300 К. Следует отметить, что энергия квантов лазерных импульсов существенно меньше термической энергии активации носителей с примесных центров в PbTe(V). Проведенное исследование может предоставить информацию о возможном уширении примесного уровня, о его энергетическом положении и характере смещения при изменении температуры. Кроме того, представляло интерес сравнить PbTe(V) с ранее исследованными образцами Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te(In) [11, 12], поскольку в этих кристаллах стабилизированный уровень Ферми расположен внутри запрещенной зоны на таком же энергетическом расстоянии от дна зоны проводимости E_c .

6.1. Исследованные образцы и методика измерений

Исследованные образцы PbTe(V) выращены методом Бриджмена из шихты, содержащей 0,5 мольн.% VTe₂ и 10,47 мольн.% VTe₂. Состав выращенных кристаллов определяли рентгено-флуоресцентным методом по линии V-L_α на установке “SPECTROSCAN” с возбуждением излучением Mo-K_α. Погрешность в определении содержания ванадия составляла ±0,01–0,02 ат.%. Для исследования были выбраны монокристаллы с содержанием ванадия 0,08 ат.%. Температурные зависимости проводимости и концентрации электронов имеют активационный характер [6]. Энергия активации примесной проводимости составляет 20 мэВ. Подвижности электронов при низких температурах ($T \sim 10$ К) достигают 10^5 см²/В·с, при этом концентрация понижается до 10^8 см⁻³.

Фотоотклик в терагерцовом спектральном диапазоне исследован с применением импульсного газового NH_3 лазера, излучающего на частотах 1–2,5 ТГц [13–15]. Лазер обеспечивал генерацию импульсов длительностью около 100 нс на частотах 2,5 ТГц (длина волны 90 мкм, энергия кванта 13,75 мэВ), 2 ТГц (длина волны 148 мкм, энергия кванта 8,36 мэВ) и 1,1 ТГц (длина волны 280 мкм, энергия кванта 4,42 мэВ). Для контроля мощности подаваемого излучения использовался калиброванный детектор на фонном увлечении [16]. Мощность излучения в импульсе составляла от 5 до 20 кВт. Лазерный пучок фокусировался на образец с помощью параболического зеркала. Образец не экранировался от фонового излучения нагретых частей криостата. Детали экспериментальной процедуры подробно описаны в работе [11].

6.2. Фотопроводимость в PbTe(V) под действием мощного терагерцового излучения

Заметный фотоотклик был обнаружен в образцах PbTe(V) во всем исследованном интервале температур. Типичные зависимости, иллюстрирующие кинетику фотопроводимости при различных температурах, показаны на рис. 6.2.1 для длин волн лазерного импульса 90 мкм (а) и 280 мкм (б). На рис. 2 показана кинетика фотоотклика при наиболее низкой температуре 8 К. Важной особенностью экспериментальных кривых является то, что максимальная амплитуда абсолютного значения фотопроводимости $\Delta\sigma_{\text{max}}$ возрастает с увеличением температуры до 300 К на ~ 3 порядка величины. При этом максимальное относительное изменение проводимости $\Delta\sigma_{\text{max}}/\sigma_0$ уменьшается с ростом температуры приблизительно на порядок.

При низких температурах для всех длин волн лазерных импульсов наблюдается

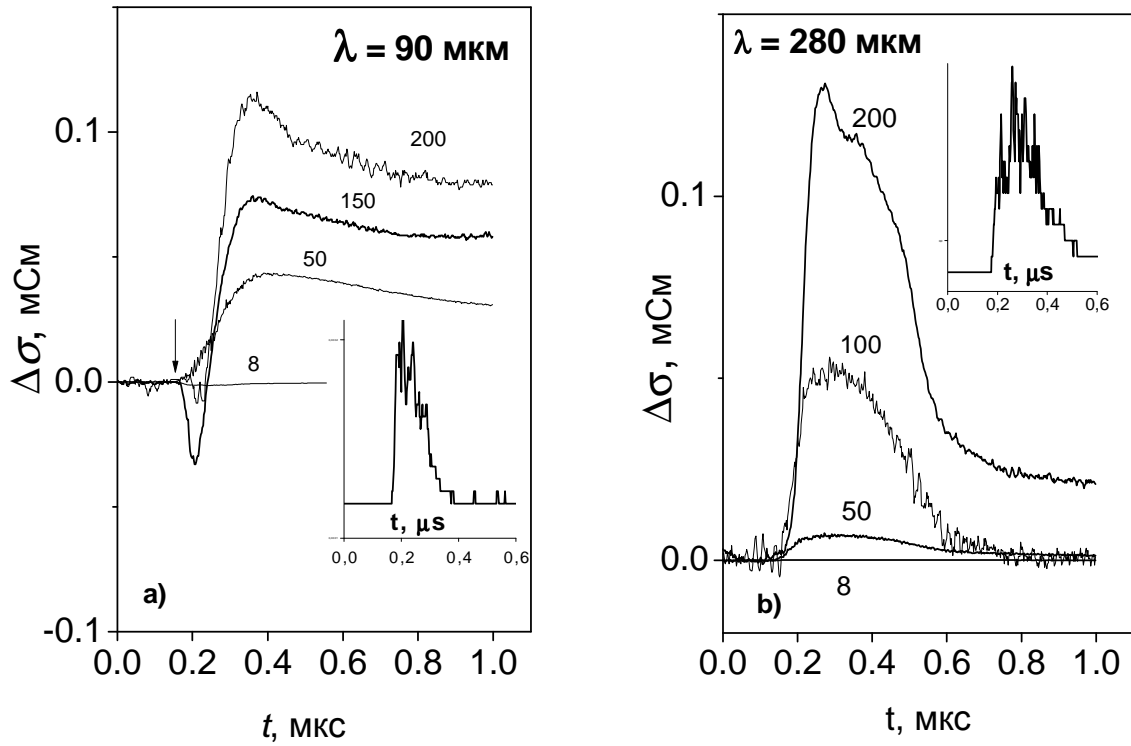


Рисунок 6.2.1. Изменение проводимости при прохождении лазерных импульсов с длинами волн $\lambda = 90$ мкм (а) и 280 мкм (б) при различных температурах. Цифры у кривых – температура T в К. Стрелки указывают момент времени, соответствующий началу прохождения импульса. На вставке показана форма соответствующего лазерного импульса.

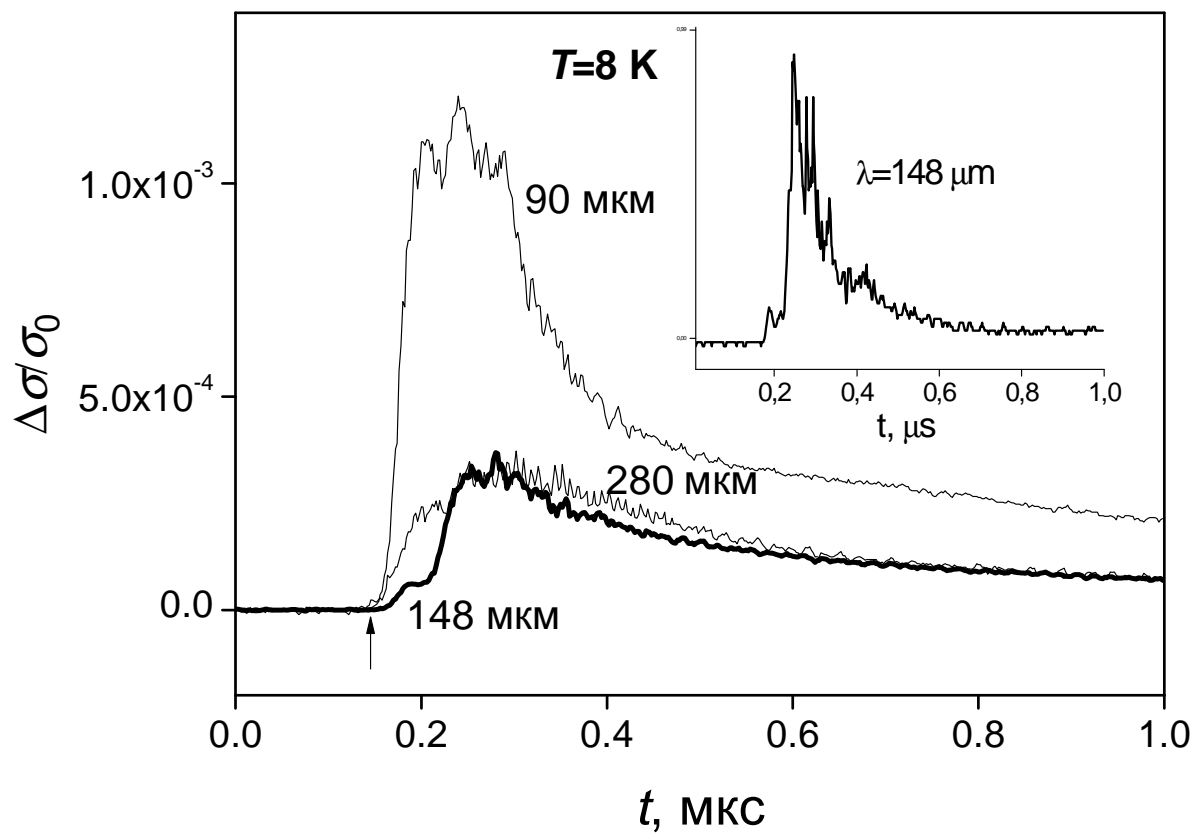


Рисунок 6.2.2. Изменение сигнала относительной фотопроводимости $\Delta\sigma/\sigma_0$ при прохождении лазерных импульсов с различной длиной волны. Данные рассчитаны на мощность в импульсе $P = 1$ кВт. Цифры у кривых – длина волны лазерного импульса. Стрелка указывает момент времени, соответствующий началу прохождения импульса. На вставке показана форма лазерного импульса с длиной волны 148 мкм. $T = 8$ К.

только положительная фотопроводимость. Повышение температуры до 80 К приводит к появлению отрицательной фотопроводимости при подсветке импульсами с длиной волны 90 и 148 мкм. В то же время сигнал положительной фотопроводимости приобретает задержанный характер в масштабе времен, сравнимых с длительностью импульса. Отрицательный фотоотклик является быстрым и фактически повторяет форму лазерного импульса. Импульсы с максимальной длиной волны 280 мкм индуцируют только быстрый положительный фотоотклик.

6.3. Обсуждение результатов

Свойства примесных центров в легированных твердых растворах на основе теллурида свинца в существенной степени связаны с корреляционными процессами в системе примесный центр – ближайшее кристаллическое окружение, обусловленными высокой поляризуемостью кристаллической решетки вблизи примесного центра. Следствием этого процесса может являться переменная валентность легирующей добавки, сопровождаемая эффектом стабилизации положения уровня Ферми [1–3]. Как указывалось в гл. 3, в PbTe(V) , по данным прямых измерений температурных зависимостей концентрации электронов стабилизированный уровень Ферми расположен на ~ 20 мэВ ниже E_c . Однако это значение не вполне коррелирует с аппроксимацией, полученной при исследовании гальваномагнитных свойств твердых растворов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$ [10, 17, 18]. Важно отметить, что именно исследования указанных твердых растворов предоставили наиболее убедительные доказательства эффекта стабилизации уровня Ферми при легировании ванадием. Диаграммы перестройки энергетического спектра при изменении содержания SnTe в твердом растворе и под действием гидростатического сжатия показывают, что уровень Ферми смещается вниз по шкале энергий как при увеличении x , так и под действием давления. Наблюдаются переходы из полуизолирующего в металлическое состояние. Тем не

менее, данные [10, 17, 18] неоднозначно определяют положение уровня Ферми в PbTe. Согласно результатам исследования нескольких серий образцов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$, уровень Ферми в PbTe(V) может располагаться в зоне проводимости [10], непосредственно под ее дном и на расстоянии ~ 20 мэВ от края E_c [17, 18]. При этом рассматриваются возможности существования второго примесного уровня на фоне разрешенных энергий зоны проводимости [10] и значительного уширения примесного уровня, расположенного внутри щели [18]. Дополнительную информацию по этому вопросу предоставляют эксперименты по фотопроводимости в PbTe(V), выполненные в настоящей работе.

Поскольку темновая проводимость исследованных образцов активационным образом возрастает с повышением температуры, интересно сопоставить амплитуду максимального фотоотклика $\Delta\sigma_{\text{max}}$ не только с температурой измерения, но и со значением темновой проводимости. На рис. 6.3.1 представлены данные, показывающие изменение $\Delta\sigma_{\text{max}}$ и $\Delta\sigma_{\text{max}}/\sigma_0$ в зависимости от σ_0 . Рост темновой проводимости с повышением температуры обусловлен увеличением концентрации свободных электронов. Возрастание сигнала положительной фотопроводимости в условиях постоянной интенсивности подсветки может быть вызвано только увеличением скорости генерации неравновесных носителей заряда, поскольку подвижность с ростом температуры убывает. Наиболее вероятной причиной увеличения скорости генерации может быть перестройка энергетического спектра PbTe(V) при изменении температуры. Действительно, согласно оценкам, сделанным для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$ в работе [17], примесный уровень ванадия приближается к дну зоны проводимости со скоростью $\sim 0,1$ мэВ/К. Таким образом, при повышении температуры энергии квантов лазерных импульсов могут стать сравнимыми с термической энергией активации носителей с примесных центров.

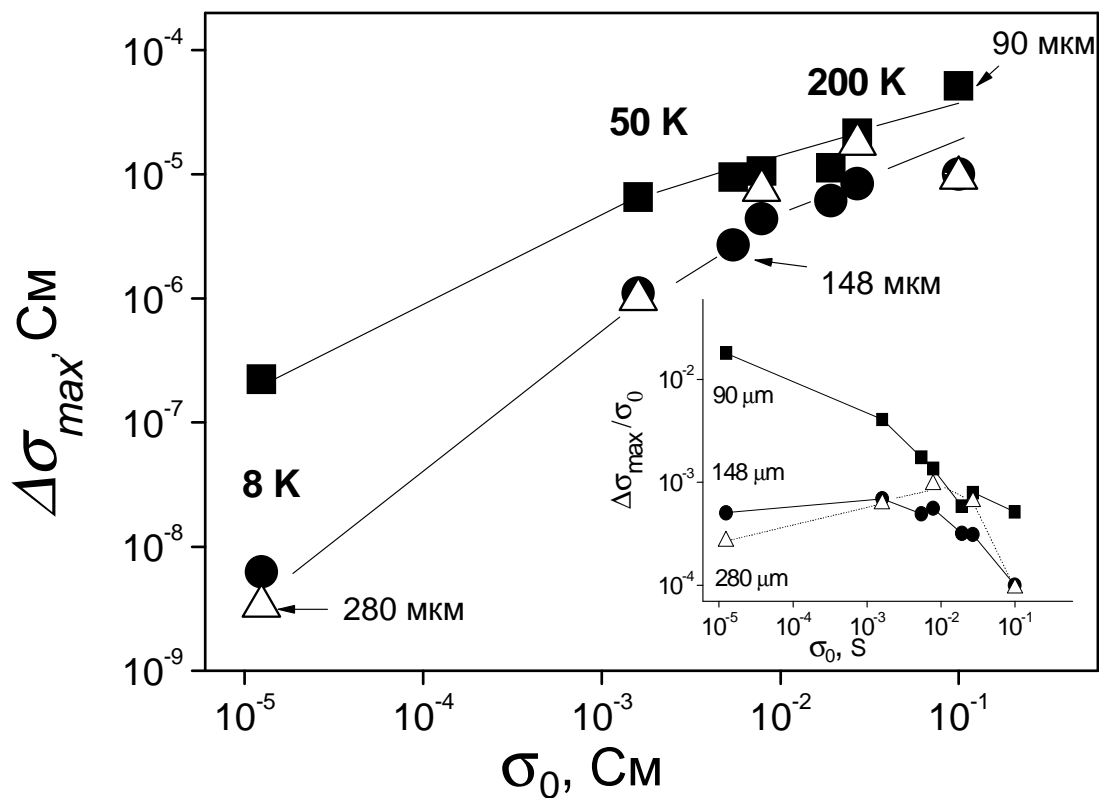


Рисунок 6.3.1. Изменение максимального сигнала фотопроводимости $\Delta\sigma_{max}$ в зависимости от проводимости σ_0 образца в исходном состоянии. Соответствующие значения температуры и длины волн лазерных импульсов указаны на рисунке. На вставке показано изменение сигнала относительной проводимости $\Delta\sigma_{max}/\sigma_0$ от σ_0 . Данные рассчитаны на поток 10^{24} квантов.

В то же время в области низких температур энергия квантов терагерцового излучения существенно ниже энергии термической активации примесных состояний, отвечающих за стабилизацию уровня Ферми. Это приводит к резкому снижению амплитуды фотоотклика при низких температурах, в особенности для малых энергий кванта излучения (см. рис. 6.2.2.). В то же время и в области низких температур наблюдается слабая положительная фотопроводимость. Одним из возможных объяснений ее существования является значительное уширение примесного уровня и, возможно, формирование примесной зоны. Действительно, в отсутствие терагерцового излучения даже при низких температурах возможно слабое термоактивационное заселение электронных состояний в примесной зоне, расположенных несколько выше уровня Ферми. Генерация электронов в зону проводимости терагерцовым излучением может происходить именно с этих состояний, заселенность которых экспоненциально растет с ростом температуры, увеличивая амплитуду фотоотклика. При этом и энергия термической активации носителей из примесной зоны уменьшается, что также способствует увеличению амплитуды абсолютного значения сигнала фотопроводимости. При росте температуры выше 100 К амплитуда абсолютного фотоотклика не имеет выраженной зависимости от длины волны лазерного импульса (рис.6.3.1). Именно в этой температурной области энергии возбуждающих квантов становятся сравнимыми с расстоянием от уровня Ферми до E_c . Приведенные соображения согласуются с выводами работ [17, 18]. В то же время, нельзя исключить, что наблюдаемый эффект обусловлен фононно-стимулированным туннелированием под воздействием мощного терагерцового излучения [19].

Отрицательная фотопроводимость в $PbTe(V)$ появляется только при условии наличия в зоне проводимости достаточно заметной концентрации электронов. Наряду с генерацией неравновесных носителей при прохождении лазерного импульса

происходит разогрев носителей. Следствием этого процесса становится понижение подвижности, обусловленное увеличением эффективной массы электрона при возрастании его энергии. Аналогичный эффект ранее наблюдался в $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{In})$ [11, 12]. Однако, в отличие от $\text{PbTe}(\text{V})$, в $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{In})$ при высоких температурах отрицательная фотопроводимость доминирует.

6.4. Выводы к гл.6.

Исследована кинетика фотопроводимости монокристаллов $\text{PbTe}(\text{V})$ при прохождении лазерных импульсов с длиной волны 90, 148, 280 мкм в температурном диапазоне от 8 до 300 К. Наблюдалась как положительная, так и отрицательная фотопроводимость. Показано, что положительный сигнал является доминирующим во всем диапазоне температур. Отрицательный сигнал обнаружен только при длинах волн лазерного импульса 90 и 148 мкм при температурах выше 80 К. Так же, как и в $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{In})$ [11, 12], положительный фотоотклик обусловлен возбуждением электронов с примесных состояний в зону проводимости, отрицательный сигнал связан с разогревом электронного газа при прохождении лазерного импульса.

Основные результаты и выводы.

На основании проведенных в работе исследований можно сделать следующие заключения и выводы.

- 1) Ванадий в PbTe проявляет донорные свойства и формирует примесный уровень в запрещенной зоне, расположенный на ~ 20 мэВ ниже дна зоны проводимости. При низких температурах концентрация электронов уменьшается до 10^8 см⁻³, образцы переходят в полуизолирующее состояние.
- 2) Показано, что в образцах PbTe(V) с максимальным содержанием ванадия $N_V = 0,26$ ат.% при $T < 30$ К наблюдается резкое возрастание подвижности. В этом же образце в переменном электрическом поле обнаружена частотная зависимость действительной части проводимости. Особенности транспорта носителей заряда в образце с максимальным содержанием ванадия как в постоянном, так и в переменном электрическом поле, могут быть обусловлены эффектом межпримесной корреляции.
- 3) Эффективный магнитный момент, рассчитанный на атом ванадия, уменьшается с увеличением концентрации V в PbTe. Значение эффективного магнитного момента не соответствует ни одному известному зарядовому состоянию атома ванадия. Это можно рассматривать как подтверждение проявления переменной валентности примеси ванадия в теллуриде свинца.
- 4) Показано, что ванадий является донорной примесью в твердых растворах $Pb_{1-x}Mn_xTe$ и формирует примесный уровень внутри запрещенной зоны. Такой примесный уровень обеспечивает стабилизацию уровня Ферми при количестве введенного ванадия более 0,5 ат.%. В $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с содержанием марганца около 5 мол.% уровень стабилизации сдвигается по сравнению с PbTe(V) приблизительно на 100 мэВ относительно дна зоны проводимости вглубь запрещенной зоны. Эта величина составляет приблизительно половину изменения ширины запрещенной зоны,

следовательно, примесный уровень, стабилизирующий положение уровня Ферми в $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$ слабо смещается относительно середины запрещенной зоны в ряду твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$.

5) В случае, если количество введенного ванадия в $Pb_{1-x}Mn_xTe$ менее 0,05 ат.%, уровень Ферми не является стабилизированным. При низких температурах основным механизмом электронного переноса в $Pb_{1-x}Mn_xTe(V)$ является прыжковая проводимость как в образцах *p*-типа так и *n*-типа.

б) Особенностью ванадия в качестве примеси в исследуемых материалах является отсутствие задержанной фотопроводимости в полуизолирующем состоянии, в отличие от ряда других примесей, в частности, индия и галлия. Рекомбинационный барьер позволяющий накапливать неравновесные носители заряда в разрешенной зоне отсутствует в $Pb_{1-x}Mn_xTe$, легированном ванадием.

7) При исследовании кинетики фотопроводимости в монокристаллах $PbTe(V)$ при прохождении терагерцовых лазерных импульсов с длиной волны 90, 148, 280 мкм в температурном диапазоне от 8 до 300 К наблюдалась как положительная, так и отрицательная фотопроводимость. Показано, что положительный сигнал является доминирующим во всем диапазоне температур. Отрицательный сигнал обнаружен только при длинах волн лазерного импульса 90 и 148 мкм при температурах выше 80 К. Установлено, что положительный фотоотклик обусловлен возбуждением электронов с примесных состояний в зону проводимости, отрицательный сигнал связан с разогревом электронного газа при прохождении лазерного импульса.

В заключение, пользуясь возможностью, выражаю искреннюю благодарность:

Моим научным руководителям, доктору физико-математических наук *Людмиле Ивановне Рябовой* и доктору физико-математических наук, профессору *Дмитрию Ремовичу Хохлову* за предоставление интересной темы, постоянное внимание и помощь в работе;

Доктору физико-математических наук *Евгению Владимировичу Богданову* за постоянный интерес к работе и плодотворные обсуждения;

Доктору физико-математических наук, профессору *Евгению Павловичу Скипетрову* за плодотворные обсуждения и помощь в поиске литературных данных.

Литература

1. Springholz G., Schwarzla T., Hei W., Aigleb M., Pascher H. Molecular beam epitaxy of leadsalt-based vertical cavity surface emitting lasers for the 4–6 μm spectral region. // *Journal of Crystal Growth* – 2001. – V. 227–228. – P. 722–728.
2. Feit Z., Mak P., Woods R., McDonald M. MBE grown buried heterostructure separate confinement multiple quantum well $\text{Pb}_{0.9854}\text{Eu}_{0.0146}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}/\text{Pb}_{0.981}\text{Sn}_{0.019}\text{Te}$ tunable diode lasers for high resolution spectroscopy. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 1996. – V. 52. – I. 8. – P. 851–855
3. Henini M. An Overview of Narrow Bandgap Semiconductors. // *III-Vs Review* – 1994. – V. 7. – N. 2. – P. 44–49.
4. Zogg H., Alchalabi K., Zimin D., Kellermann K. Lead chalcogenide on silicon infrared sensors: focal plane array with 96×128 pixels on active Si-chip. // *Infrared Physics and Technology*. – 2002. – V. 43. – P. 251–255.
5. Zogg, H., Maissen, C., Masek, J., Hoshino, T., Blunier, S., Tiwarl, A. N. Photovoltaic infrared sensor arrays in monolithic lead chalcogenides on silicon. // *Semiconductor Science and Technology*. – 1991. – V. 6. – P. C36–C41.
6. Pitcher P., Goldberg B. B., Bauer G. Far-infrared investigations of strained PbTe. // *Physical Review B*. – 1994. – V. 49. – N. 24 – P. 17029–17039.
7. Varshava S. S., Pelekh L. N., Vainberg V. V. Low-temperature sensors based on telluride microcrystals. // *Sensors and Actuators A*. – 1992. – V. 30 – P. 55–58.
8. Fürst J., Pascher H., Schwarzl T., Böberl M., Heiss W., Springholz G., Bauer G. Midiinfrared IV-VI vertical-cavity surface-emitting lasers with zero-, two- and three-dimensional in the active regions. // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 81. – N. 2. – P. 208–210.

9. Oswald J., Pippin M. Review of nipi structures for photon detection. // *Semiconductor Science and Technology*. – 1993. – V. 8. – P. S435–S442.
10. Rogalski A. Infrared detectors: an overview. // *Infrared Physics & Technology*. – 2002. – V. 43. – P. 187–210.
11. Gelbstein Y., Dashevsky Z., Dariel M. P. High performance n-type PbTe-based materials for thermoelectric applications. // *Physica B*. – 2005. – V. 363. I. 1–4. – P. 196–205.
12. Равич Ю. И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS / Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. – Москва : Наука, 1968. – 384 с.
13. Абрикосов Н. Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Абрикосов, Н. Х., Шелимова Л. Е. – Москва : Наука, 1975. – 196 с.
14. Dalven R. A review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO. // *Infrared Physics* – 1969. – V. 9 – P. 141–189
15. Кайданов В. И., Равич Ю. И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа IV-VI. // *УФН*. – 1985. – Т. 145. – В. 1. – С. 51–86.
16. Lead chalcogenides: Physics and Applications / ed. by D. Khokhlov. – N. Y. : Taylor & Francis, 2002. – 372 p.
17. Nimtz G., Schlicht B. Narrow-gap lead salts. *Narrow-Gap Semiconductors*. // *Springer Tracts in Modern Physics*. – 1983. – V. 98. – P. 1–117.
18. Martinez G., Schluter M., Cohen M. L. Electronic structure of PbSe and PbTe. I. Band structures, densities of states, and effective masses. // *Phys. Rev. B*. – 1975. – V. 11. – N. 2. – P. 651–659.
19. Tung Y. W., Cohen M. L. Relativistic band structure and electronic properties of SnTe, GeTe, and PbTe. // *Physical Review*. – 1969. – V. 180. – N. 3. – P. 823–826.

20. Melngailis J., Kafalas J. A., Harman T. C. Shubnikov-de Haas Measurements in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ under hydrostatic pressure. / Proc. of Conf. Phys. Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors, ed. by Carter D. L., Bate R. T. – Oxford: Pergamon Press, 1971. – P. 407–419.
21. Dixon J. R., Bis R. F. Band inversion and the electrical properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. // Phys. Rev. – 1968. – V. 176 – N. 3 – P. 942–949.
22. Baleva M., Matveeva E. Temperature dependence of the energy gaps of the high-pressure phases of PbTe. // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – N. 4 – P. 2659–2665.
23. Schlüter M., Martinez G., Cohen M. L. Pressure and temperature dependence of electronic energy levels in PbSe and PbTe. // Phys. Rev. B. – 1975. – V. 12. – I. 2 – P. 650–658
24. Melngailis I., Calewa A. R. Photovoltaic effect in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ diodes. // Appl. Phys. Lett. – 1966. – V. 9. – N. 3. – P. 304–306.
25. Ovsyannikov S. V., Shchennikov V. V., Popova S. V., Derevskov A. Yu. Semiconductor–metal transitions in lead chalcogenides at high pressure. // Phys. Stat. Sol. (b). – 2003. – V. 235. – N. 2. – P. 521–525.
26. Baleva M., Georgiev T., Lashkarev G. On the temperature dependence of the energy gap in PbSe and PbTe // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1990. – V. 2. – N. 13. – P. 2935–2940.
27. Oswald J., Goldberg B. B., Bauer G., Stiles P. J. Magnetotransport studies on the metallic side of the metal-insulator transition in PbTe. // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 40. – I. 5. – P.3032–3039.
28. Волков Б. А., Панкратов О. А. Электронная структура точечных дефектов в полупроводниках A^4B^6 . // ЖЭТФ. – 1985. – Т. 88. – В. 1 – С. 280–293.
29. Bauer G., Burkhard H., Heinrich H., Lopez-Otero A. Impurity and vacancy states in PbTe. // Journal of Applied Physics. – 1976. – V. 47. – I. 4. – P. 1721–1723.

30. Wegner J. W., Willardson R. K. Growth and Characterization of Single crystals of PbTe-SnTe. // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1968. – V. 242. – N. 3. – P. 366–371.
31. Асоцкий В. В., Кузнецова Т. А., Лашкарев Г. В., Радченко М. В., Тананаева О. И., Тетеркин В. В. Электрически активное состояние примеси кобальта в теллуриде свинца // Физика и техника полупроводников. – 1996. – Т. 30. – В. 1. – С. 156–158.
32. Burstein E., Perkowitz S., Brodsky M. H. The Dielectric Properties of the Cubic IV-VI Compound Semiconductors. // Journal de Physique Colloques. – 1968 – V. 29 – N. C4. – P. C4-78–C4-83.
33. Kanai Ya., Shohnno K. Dielectric Constant of PbTe.// Japanese Journal of Applied Physics. – 1963 – V. 2 – I. 1 – P. 6–10.
34. Akimov B. A., Dmitriev A. V., Khokhlov D. R., Ryabova L. I. Carrier Transport and Non-Equilibrium Phenomena in Doped PbTe and Related Materials.// Physica Status Solidi (a). – 1993. – Volume 137. – Issue 1. –Pages 9–55.
35. Nimtz G. Narrow-gap lead salts / Nimtz G., Schlicht B. // Narrow Gap Semiconductors. Springer Tracts in Modern Physics – V. 98 / Ed. G. Hohler. – Berlin : Springer-Verlag, 1983 – P. 1–117.
36. Равич Ю. И., Немов С. А. Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в PbTe и твердых растворов на его основе. // ФТП. – 2002. – Т. 36 – В. 1 – С. 3–23.
37. Немов С. А., Равич Ю. И. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности. // УФН. – 1998. – Т. 168. – В. 8. – С. 817–842.
38. Волков Б. А., Рябова Л. И., Хохлов Д. Р. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца. // УФН. – 2002. – Т. 172 – № 8 – С. 875–906.

39. Белогорохов А. И., Волков Б. А., Иванчик И. И., Хохлов Д. Р. Модель "DX-подобных" примесных центров в $\text{PbTe}(\text{Ga})$. // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 72. – В. 3. – Стр. 178–182.
40. Каширская Л. М., Рябова Л. И., Тананаева О. И., Широкова Н. А. Гальваномагнитные характеристики твердых растворов $\text{PbTe}(\text{Cr})$ при изменении температуры и под давлением. // ФТП. – 1990. – Т. 24. – В. 8. – С. 1349–1353.
41. Ivanchik I. I., Khokhlov D. R., Ponomarev S. V., Slyn'ko E. I., Terekhov A. A., de Visser A., Vygranenko Yu. K. [Электронный ресурс] // Proceedings of the 24 International Conference On the Physics of Semiconductors – ed. D. Gershoni – World Scientific, 1999 – VIII B-8 – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
42. Niewodniczanska-Zawadzka J., Elsinger G., Palmeshofer L., Lopez-Otero A., Fantner E. J., Bauer G., Zawadzki W. Influence of exchange interaction on bandstructure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. // Physica B+C. – 1983. – V. 117–118. – Part 1. – P. 458–460.
43. Artamkin A. I., Kozhanov A. E., Arciszewska M., Dobrowolski W. D., Story T., Slynko E. I., Slynko W. E., Khokhlov D. R. Transport and Magnetic Properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ Doped with Cr and Mo. // Acta Physica Polonica A. – 2004. – V. 106. – I. 2. – P. 223–231.
44. Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Черник И. А. Исследование теллурида свинца с примесью индия. // ФТП. – 1973. – Т. 7. – В. 4. – С. 759 – 762.
45. Лыков С. Н., Черник И. А. Осцилляционные эффекты Шубникова-де Газа в теллуриде свинца с примесью индия. // ФТП. – 1980. – Т. 14. – В. 1. – С. 47–54.
46. Акимов Б. А., Зломанов В. П., Рябова Л. И., Чудинов С. М., Яценко О. Б. Переходы полупроводник-металл-полупроводник в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ под действием давления. // ФТП. – 1979. – Т. 13 – В. 7 – С. 1293–1301

47. Grodzicka E., Dobrowolski W., Kossut J., Story T., Witkowska B. Peculiarities of transport properties in semiconductors with resonant impurities: HgSe:Fe versus PbTe:Cr. // J.Cryst.Growth. – 1994. – V. 138. – P. 1034–1039.
48. Story T., Wilamowski Z., Grodzicka E., Dobrowolski W., Witkowska B., Voiron J. PbSe:Cr – new resonant donor system. // Acta Physica Polonica A. – 1995. – V. 87. – P. 229–231.
49. Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Курбанов К. Р., Рябова Л. И., Хасанов А. Т., Хохлов Д. Р. Фотоэлектрические явления в PbTe, легированном индием. // ФТП. – 1983. – Т. 11. – В. 9. – С. 1604–1608.
50. Вул Б. М., Воронова И. Д., Калюжная Г. А., Мамедов Т. С., Рагимова Т. Ш. Особенности явлений переноса в $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$ с большим содержанием индия. // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – Т. 29. – В. 1. – С. 21–25.
51. Вул Б. М., Гришечкина С. П., Рагимова Т. Ш. О фотоэффекте в кристаллах $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$. // ФТП. – 1982. – Т. 16. – № 8. – С. 1452–1458.
52. Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Богословский С. А., Рябова Л. И., Чудинов С. М. Неравновесное металлическое состояние в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (In). // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – Т. 29. – В. 1. – С. 11–14.
53. Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Никифоров В. Н., Соковишин В. В., Яценко О. Я. Неравновесные состояния в сплавах $PbSnTe$ (In), индуцированные электрическим полем. // Материалы V Всесоюзного симпозиума по полупроводникам с узкой запрещенной зоной и полуметаллам. – Львов. – 1980. – Т. 2. – С. 80–82.
54. Гейман К. И., Драбкин И. А., Матвеев А. В., Можаяев Е. А., Парфеньев Р. В. Аномальные электрические свойства слоев $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с примесью индия. // ФТП. – 1977. – Т. 11. – В. 5. – С. 846–854.

55. Möllmann K.-P., Siche D. and Zajnudinov S., Doping of PbTe with Ga during Growth from the Vapour Phase. // *Crystal Research and Technology*. – 1986. V. 21. – I. 10. – P. 1273–1280.
56. Белоконь С. А., Верещагина Л. Н., Иванчик И. И., Рябова Л. И., Хохлов Д. Р. Характер изменения свойств PbTe<Ga> при изменении степени легирования. // *ФТП*. – 1992. – Т. 26. – В. 2. – С. 264–269.
57. Akimov B. A., Brandt N. B., Klimonskiy S. O., Ryabova L. I., Khokhlov D. R. Dynamics of the semiconductor-metal transition induced by infrared illumination in $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ alloys. // *Physics Letters A*. – 1982. – V. 88. – I. 9. – P. 483–486.
58. Акимов Б. А., Зломанов В. П., Рябова Л. И., Хохлов Д. Р. Перспективные материалы ИК-оптоэлектроники на основе соединений группы A^4B^6 . // *Высокочистые вещества*. – 1991. – Т. 6. – С. 22–35.
59. Волков Б. А., Воронова И. Д., Шотов А. П. Логарифмическая релаксация долговременной фотопроводимости в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$. // *ДАН СССР, сер. "Физика"*. – 1987. – Т. 293. – В. 3. – С. 602–606.
60. Вул Б. М., Воронова И. Д., Гришечкина С. П., Рагимова Т. Ш. Накопление и время релаксации электронов при фотоэффекте в $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$. // *Письма в ЖЭТФ*. – 1981. – Т. 33. – В. 6. – С. 346–350.
61. Martinez A., Abbundi R. J., Houston B., Davis J. L. and Allgaier R. S. Effect of illumination and magnetic fields on the electron transport properties of $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ doped with indium. // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – V. 57. – No. 4 – P. 1165–1170.
62. Martinez A., Santiago F., Davis J. L., Houston B., Drew H. D. Decay kinetics of photoconductivity of PbSnTe doped with indium. // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – V. 58. – No. 12 – P. 4618–4620.

63. Möllmann K.-P., Herrmann K. H., Enderlein R. Direct observation of ferroelectric phase in $Pb_{1-x}Sn_xTe$. // *Physica B+C*. – 1983. – V. 117–118. – Part 2. – P. 582–584.
- 64 Herrmann K. H., Möllmann K.-P., Wendt M. Photoeffects in strongly gallium-doped lead telluride above critical temperature. // *Physica Status Solidi (a)*. – 1983. – V. 80. – I. 2. – P. 541–546.
65. Лебедев А. И., Айтикеева Т. Д. Фотопроводимость и рекомбинационные процессы в PbTe, легированном Ga. // *ФТП*. – 1984. – Т. 18. – В. 11 – С. 1964–1967.
66. Троян Ю. Г., Сизов Ф. Ф., Лакеенков В. М. Фотоэлектрические свойства высокоомных монокристаллов PbTe(Ga). // *ФТП*. – 1986. – Т. 20. – В. 10 – С. 1776–1781.
67. Akimov B. A., Bogoyavlenskiy V. A., Ryabova L. I., Vasil'kov V. N., Zimin S. P. Photoconductivity kinetics in high resistivity n-PbTe(Ga) epitaxial films. // *Semiconductor Science and Technology*. – 1999. – V. 14. – No. 8. – P. 679–684.
68. Акимов Б. А., Богоявленский В. А., Рябова Л. И., Васильков В. Н. Особенности фотопроводимости тонких эпитаксиальных слоев n-PbTe(Ga). // *ФТП*. – 2001. – Т. 35. – В. 5. – С. 524–527.
69. Akimov B. A., Bogoyavlenskiy V. A., Ryabova L. I., Vasil'kov V. N. Experimental study of negative photoconductivity in n-PbTe(Ga) epitaxial films. // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 61. – I. 23. – P. 16045-16051.
70. Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Рябова Л. И., Соковишин В. В. Долговременные релаксационные процессы, индуцированные квантующим магнитным полем, в металлической фазе сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$. // *ЖЭТФ*. – 1984. – Т. 87. – В. 4(10). – С. 1349–1360.
71. Львова Н. А. Модификация энергетического спектра теллурида свинца при введении индия, марганца и хрома. : диссертация ... кандидата физико–математических наук: 01.04.09 / Львова Наталья Анатольевна. – Троицк, 1994. – 139 с.

72. Тетеркин В. В., Сизов Ф. Ф., Прокофьева Л. В., Громовой Ю. С., Виноградова М. Н. Резонансные состояния примесей переходных элементов (Ti, Cr) в PbTe. // ФТТ. – 1983. – Т. 17. – В. 5. – С. 782–785.
73. Wilamowski Z., Story T. The ground state of a magnetic impurity determined by the hybridization with conduction band. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1995. – Volume 140–144. – Part 3. – Pages 1731–1732.
74. Akimov B. A., Lvova N. A., Ryabova L. I. Quantum oscillatory properties of the semimagnetic semiconductor PbTe(Cr). // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58. – N. 16. Pages 10430–10434.
75. Ivanchik I. I. et al. in Proceedings of the 24th International Conference on Physics of Semiconductors – Jerusalem – Israel – 1998 (Singapore: World Scientific, 1998) – Pt. VIII B – paper 8.
76. Skipetrov E. P., Chernova N. A., Slynko E. I., Vygranenko Yu .K. Ytterbium-induced impurity states and insulator-metal transition under pressure in $Pb_{1-x}Ge_xTe$ alloys. // Physica Status Solidi B. – 1998. – Volume 210. – Issue 2. – Pages 289–293.
77. Isber S., Charar S., Gratens X., Fau C., Averous M., Misra S. K., Golacki Z. EPR study of the hyperfine structure of Yb^{3+} ion in $Pb_{1-x}Yb_xS$, $Pb_{1-x}Yb_xSe$, and $Pb_{1-x}Yb_xTe$ single crystals. // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – Volume 54. – Issue 11. – 1996. – Pages 7634-7636.
78. Partin D. L. Lead telluride doped with rare earth elements. // J. Appl. Phys. – 1985. – V. 57. –P. 1997–2000.
79. Skipetrov E. P., Chernova N. A., Skipetrova L. A., Slyn'ko E. I. Electric and magnetic characterization of impurity-induced states in diluted magnetic $Pb_{1-y}Yb_yTe$ semiconductors. // Materials Science and Engineering B. – 2002. – V. 91–92. – P. 412–415.

80. Skipetrov E. P., Kruleveckaya O. V., Skipetrova L. A., Knotko A. V., Slynko E. I. and Slynko V. E. Galvanomagnetic properties and electronic structure of iron-doped PbTe. // Journal of Applied Physics. – 2015. – V. 118 – N. 19. – P. 195701–1–195701–8.
81. Skipetrov E. P., Kruleveckaya O. V., Skipetrova L. A., Slynko E. I. and Slynko V. E. Fermi level pinning in Fe-doped PbTe under pressure// Applied Physics Letters. – 2014. – V. 105 – N. 2. – P. 022101–1–022101–5.
82. Скипетров Е. П., Кнотько А. В., Слынько Е. И., Слынько В. Е. Кинетика изменения концентрации носителей заряда при легировании в сплавах на основе теллурида свинца с примесями переходных металлов // Физика низких температур. – 2015. – Т. 41 – № 2. – С. 185–195.
83. Скипетров Е. П., Голованов А. Н., Слынько Е. И., Слынько В. Е.. Электронная структура сплавов на основе теллурида свинца, легированных ванадием.// Физика низких температур. – 2013. – Т. 39 – № 1. – С. 98–108.
84. Skipetrov E. P., Golovanov A. N., Kovalev B. B., Knotko A. V., Slyn'ko E. I. and Slyn'ko V. E. Galvanomagnetic properties and electronic structure of $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ under pressure. // Semiconductor Science and Technology. – 2012. – V. 27 – N. 1. – P. 015019–1–015019–9.
85. Skipetrov E. P., Golovanov A. N., Kovalev B. B., Skipetrova L. A., Mousalitin A. M., Slynko E. I., Slynko V. E.. Insulator-metal transition in diluted magnetic semiconductor $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ under pressure.// Solid State Phenomena. – 2012. – Vol. 190 – no. 6. – P. 566–569.
86. Skipetrov E. P., Golovanov A. N., Kovalev B. B., Mousalitin A. M., Slyn'ko E. I. and Slyn'ko V. E. Rearrangement of electronic structure of $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ under pressure. // Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – V. 377 – I. 1. – P. 012021–1–012021–4.

87. Скипетров Е. П., Голованов А. Н., Кнотько А. В., Слынько Е. И., Слынько В. Е. Глубокий уровень ванадия в разбавленных магнитных полупроводниках $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$. // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46 – В. 6. – С. 761–768.
88. Скипетров Е. П., Голованов А. Н., Маркина М. М. и др. Магнитные свойства разбавленных магнитных полупроводников $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$. // Сборник трудов XXII Международной конференции "Новое в магнетизме и магнитных материалах" 17 – 21 сентября 2012 г. – Астраханский государственный университет, Астрахань, 2012. – С. 106–108.
89. Skipetrov E. P., Golovanov A. N., Kovalev B. B., Skipetrova L. A., Knotko A. V., Slynko E. I. and Slynko V. E. Novel IV-VI diluted magnetic semiconductors doped with transition metals. // AIP Conference Proceedings. – Vol. 1416 of Narrow Gap Systems. – American Institute of Physics (United States) Blacksburg – VA, 2011. – P. 131–134.
90. Skipetrov E. P., Zvereva E. A., Golovanov A. N., Pichugin N. A., Primenko A. E., Savelieva O. A., Zlomanov V. P., Vinokurov A. A. Magnetic properties of diluted magnetic semiconductors $Pb_{1-x}V_xTe$. // Solid State Phenomena. – 2009. – V. 152–153. – P. 291–294.
91. Skipetrov E. P., Golovanov A. N., Zvereva E. A., Slynko E. I. and Slynko V. E. Vanadium-induced deep impurity level in $Pb_{1-x}Sn_xTe$. // Physica B: Condensed Matter. – 2009. – V. 404 – I. 23–24. – P. 5262–5265.
92. Андрианов Д. Г., Белоконь С. А., Климонский С. О., Лакеенков В. М. Осцилляции Шубникова-де Гааза в $Pb_{1-x}Mn_xTe$. // ФТП. – 1988. – Т. 22. – В. 4. – С. 670–674.
93. Niewodniczanska-Zawadzka J., Szczerbakow A. Photovoltaic effect in $Pb_{1-x}Mn_xTe$ // Solid State Comm. – 1980. – V. 34. – I. 11. – P. 887–889.

94. Korczak Z., Subotowicz M. Structural and galvanomagnetic properties of $Pb_{1-x}Mn_xTe$ single crystals grown by the Brigman-Stockbarger method. // *Phys. Stat. Sol. A* – 1983. – V. 77. – I. 2. – P. 497–503.
95. Хохлов Д. Р. Примесные метастабильные состояния в теллуридах свинца и олова, легированных элементами III группы. : диссертация ... кандидата физико-математических наук 01.04.10 / Хохлов Дмитрий Ремович. – Москва, 1991 – 282 с.
96. Ivanchik I. I., Khokhlov D. R., Morozov A. V., Terekhov A. A., Slyn'ko E. I., Slyn'ko V. E., de Visser A., Dobrowolski W. D. Giant negative magnetoresistance effect in $PbTe(Yb, Mn)$. // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61. – N. 22. – P. R14 889–R14 892.
97. Выграненко Ю. К., Слынько В. Е., Слынько Е. И. Электрические свойства твердых растворов $Pb_{1-x}Ge_xTe$, легированных иттербием. // *Неорганические материалы*. – 1995. – Т. 31. – В. 10. – С. 1938 – 1339.
98. Dobrowolski W. Resonant states in narrow-gap semimagnetic semiconductors. // *World Scientific 1999 – September – №69. Proc.9th Intern. Conf. on Narrow Gap Semiconductors*, ed. N.Puhlmann, H.-U.Muller, M. von Ortenberg – Berlin – Germany – 1999.
99. Grodzicka E., Dobrowolski W., Story T., Slynko E. I., Vygranenko Yu. K., Willekens M. M. H., Swagten H. J. M., de Jonge W. J. M.. Resonant state of $4f^{14/13}$ Yb ion in $Pb_{1-x}Ge_xTe$. // *Acta Physica Polonica A*. – 1996. – V. 90. – I. 4. – P. 801–804.
100. Выграненко Ю. К., Слынько Е. И. Фотоэлектрические свойства твердых растворов $Pb_{1-x}Ge_xTe<Ga, Yb>$. // *ФТП*. – 1996. – Т. 30. – В. 10. – С. 1876–1878.
101. Терехов А. А. Особенности примесных состояний в твердых растворах $PbTe(Yb)$ и $PbTe(Yb, Ga)$: дипломная работа 01.04.10/ Терехов Антон Александрович. – Москва, 1998 – 63с.
102. Морозов А. В., Кожанов А. Е., Артамкин А. И., Слынько Е. И., Слынько В. Е., Dobrowolski W. D., Story T., Хохлов Д. Р. Стабилизация уровня Ферми и

- отрицательное магнитосопротивление в $\text{PbTe}(\text{Mn,Cr})$. // ФТП. – 2004 – Т. 38 – В. 1 – С. 30–33.
103. Шейнкман М. К., Шик А. Я. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках. // ФТП. – 1976. – Т. 10. – В. 2. – С. 209–232.
104. Skipetrov E. P., Chernova N. A., Slynko E. I., Vygranenko Yu. K. Energy spectrum and parameters of deep impurity level in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ alloys doped with Yb. // Physical Review B. – 1999. – V. 59. – No 20. – P. 12928–12934.
105. Story T. IV-VI Semimagnetic Semiconductors with Rare Earth Ions. // Acta Physica Polonica – 1997. – V. 92. – I. 4. – P. 663 – 672.
106. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. с. 526.
107. Ohtani T., Hayashi R., Nakahira M. Phase transition in $\text{V}_{1+x}\text{Te}_2$ ($0.04 \leq x \leq 0.11$) // Solid State Communications. – 1981. – V. 40. – I. 5 – P. 629–631.
108. Kossut J., Dobrowolski W., Wilamowski Z., Dietl T., Swiatek K. Correlation of donor electrons in diluted magnetic semiconductors with iron // Semiconductor Science and Technology. – 1990. – V. 5. – I. S3. – P. S260–S265.
109. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. М.: Мир, 1982. 368 с.
110. Кожанов А. Е. Явления переноса в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ в переменных электрических полях. : диссертация ... кандидата физико–математических наук: 01.04.09 / Кожанов Александр Евгеньевич. – Москва, 2006. – 136 с.
111. Звягин И. П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. — Изд. Московского университета Москва, 1984. — 192 с.
112. Kawamura H. H. Phase transition in IV-VI compounds // Lect. Notes Phys. – 1980. – V. 133. – P. 470-494.