

УДК 621.315.592

## Резонансный уровень хрома в ромбоэдрической и кубической фазах сплавов $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$

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

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),  
119991 Москва, Россия

\* Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,  
58001 Черновцы, Украина

(Получена 6 августа 2012 г. Принята к печати 20 августа 2012 г.)

Исследованы температурные зависимости коэффициента Холла ( $4.2 \leq T \leq 300$  К,  $B \leq 0.07$  Тл) в твердых растворах  $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$  ( $x = 0.03-0.08$ ,  $y \leq 0.01$ ). Обнаружено увеличение абсолютной величины коэффициента Холла с ростом температуры, указывающее на уменьшение концентрации свободных электронов в результате движения резонансного уровня хрома, стабилизирующего уровень Ферми, относительно дна зоны проводимости. В рамках двухзонного закона дисперсии Кейна с учетом структурного фазового перехода при увеличении температуры рассчитаны температурные зависимости коэффициента Холла, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными. Определены энергетическое положение и температурные коэффициенты движения резонансного уровня хрома относительно середины запрещенной зоны в ромбоэдрической и кубической фазах.

### 1. Введение

Известно, что легирование теллурида свинца и сплавов на его основе хромом приводит к появлению глубокого резонансного уровня, который в  $PbTe$  при гелиевых температурах находится в зоне проводимости ( $E_{Cr} \approx E_c + 100$  мэВ) [1–4]. Увеличение концентрации донорной примеси хрома в кристаллах  $PbTe$   $p$ -типа вызывает постепенное заполнение валентной зоны, а затем и зоны проводимости электронами с примесного уровня вплоть до стабилизации уровня Ферми резонансным уровнем [5,6]. При увеличении ширины запрещенной зоны с ростом содержания германия в сплавах  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  уровень хрома, стабилизирующий уровень Ферми, движется почти параллельно середине запрещенной зоны [7], а при уменьшении ширины запрещенной зоны с ростом содержания олова в сплавах  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  медленно приближается ко дну зоны проводимости [8,9]. В обоих случаях при определенных составах сплавов ( $x \approx 0.10$  и  $x > 0.4$  соответственно) уровень хрома должен пересекать дно зоны проводимости и выходить в запрещенную зону, индуцируя перетекание электронов из зоны проводимости на уровень и переход типа металл–диэлектрик. В то же время данные о движении уровня хрома в сплавах на основе теллурида свинца при изменении температуры до сих пор почти отсутствуют.

На первый взгляд, наиболее надежные и прямые методы получения этой информации должны быть основаны на исследовании оптических свойств в инфракрасном диапазоне электромагнитного излучения. Однако, как это следует из экспериментальных данных, полученных для  $PbTe$ ,  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  и  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ , легированных индием, галлием, титаном и хромом [10–14], в случае резонансных примесных уровней точность этих результатов

оказывается довольно низкой. Другим, правда косвенным способом является изучение гальваномагнитных свойств при вариации температуры. В частности, давно известно, что одним из основных признаков существования примесного резонансного уровня, стабилизирующего уровень Ферми в разрешенной зоне полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$ , является существенное (в несколько раз) увеличение коэффициента Холла в вырожденных полупроводниковых материалах при увеличении температуры от гелиевой до комнатной [2,10,15,16]. Такое поведение коэффициента Холла свидетельствует об уменьшении концентрации свободных носителей заряда с ростом температуры и обычно связывается с увеличением ширины запрещенной зоны и сближением дна зоны проводимости с глубоким резонансным уровнем, положение которого относительно середины запрещенной зоны считается слабо зависящим от температуры.

Таким образом, в полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$  со стабилизированным уровнем Ферми температурные зависимости коэффициента Холла содержат информацию о характере движения резонансного уровня относительно краев зон при увеличении температуры. Ранее расчеты энергетического положения резонансного уровня хрома и температурного коэффициента его движения относительно дна зоны проводимости, основанные на моделировании температурной зависимости коэффициента Холла, были выполнены только для  $PbTe:Cr$  [2,15,17]. Для других соединений этой группы и сплавов на их основе с примесью хрома подобные расчеты пока не проводились. В то же время эти сведения могут оказаться исключительно полезными при расчетах электрофизических и термоэлектрических параметров сильно легированных полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$  с резонансными уровнями в энергетическом спектре, которые в последнее время вызывают повышенный интерес исследователей в связи с возможностью значительного увеличения термоэлектри-

<sup>¶</sup> E-mail: skip@mig.phys.msu.ru

ческой эффективности, связанной с искажением функции плотности состояний в окрестности резонансного уровня и повышением плотности состояний на уровне Ферми при легировании [17–22].

В данной работе исследованы температурные зависимости коэффициента Холла в сплавах  $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$  ( $x = 0.03–0.08$ ,  $y \leq 0.010$ ), в которых при понижении температуры происходит структурный фазовый переход из кубической фазы в ромбоэдрическую. Основными целями были определение параметров уровня хрома и построение диаграмм перестройки электронной структуры сплавов, находящихся как в кубической, так и в ромбоэдрической фазах, при изменении температуры и состава матрицы.

## 2. Структура и состав образцов, методика эксперимента

Монокристаллический слиток  $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$  с номинальным содержанием олова и хрома  $x = 0.12$  и  $y = 0.015$  был синтезирован вертикальным методом Бриджмена. Затем с помощью струнной резки он был разрезан перпендикулярно оси роста, совпадающей с точностью до нескольких угловых градусов с кристаллографическим направлением  $\langle 111 \rangle$ , на 28 шайб толщиной около 1.5 мм.

Состав матрицы (концентрация германия) и содержание примеси хрома в каждой шайбе определялись методом рентгенофлуоресцентного анализа на растворе электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Germany) с системой микроанализа INCA Energy (Oxford Instruments, England). Установлено, что образцы из начала и средней части слитка (из шайб от 28 до 5) характеризуются хорошей (в пределах точности определения) однородностью состава матрицы и не содержат заметных включений других фаз. В конце слитка (шайбы 3 и 2) быстрое увеличение содержания германия и хрома, оттесняемых в процессе роста монокристалла к концу слитка, приводит к появлению микроскопических областей, обогащенных германием и хромом, близких по составу к  $GeTe$  и  $Cr_2Te_3$  соответственно.

Измерение состава основной фазы  $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$  показало, что концентрация германия экспоненциально увеличивается от начала к концу слитка ( $x = 0.03–0.20$ ) и практически совпадает с предварительным прогнозом распределения германия [23,24]. Экспериментальная погрешность в определении концентрации хрома ( $\pm 0.5$  мол%) оказалась сопоставимой, а в ряде образцов даже превышала реальное содержание хрома. Тем не менее можно утверждать, что концентрация примеси хрома также увеличивается, но в конце слитка оказывается в несколько раз меньше прогноза и не превышает 1.0–1.5 мол%. Этот результат указывает на достижение предела растворимости хрома и не противоречит известным литературным данным по растворимости примеси хрома в теллуриде свинца [1].

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

№	x	y	$\rho$ , Ом·см	$-R_H$ , см <sup>3</sup> /Кл	$-\mu_H$ , см <sup>2</sup> /В·с	n, см <sup>-3</sup>
26	0.028	0.003	$3.7 \cdot 10^{-5}$	0.68	$1.8 \cdot 10^4$	$9.2 \cdot 10^{18}$
14	0.033	0.005	$4.4 \cdot 10^{-5}$	0.66	$1.5 \cdot 10^4$	$9.5 \cdot 10^{18}$
10	0.042	0.010	$5.8 \cdot 10^{-5}$	0.77	$1.3 \cdot 10^4$	$8.1 \cdot 10^{18}$
8	0.051	~ 0.010	$8.2 \cdot 10^{-5}$	0.92	$1.1 \cdot 10^4$	$6.8 \cdot 10^{18}$
6	0.068	~ 0.010	$1.6 \cdot 10^{-4}$	1.25	$7.9 \cdot 10^3$	$5.0 \cdot 10^{18}$
5	0.081	~ 0.010	$4.1 \cdot 10^{-4}$	2.00	$4.9 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^{18}$

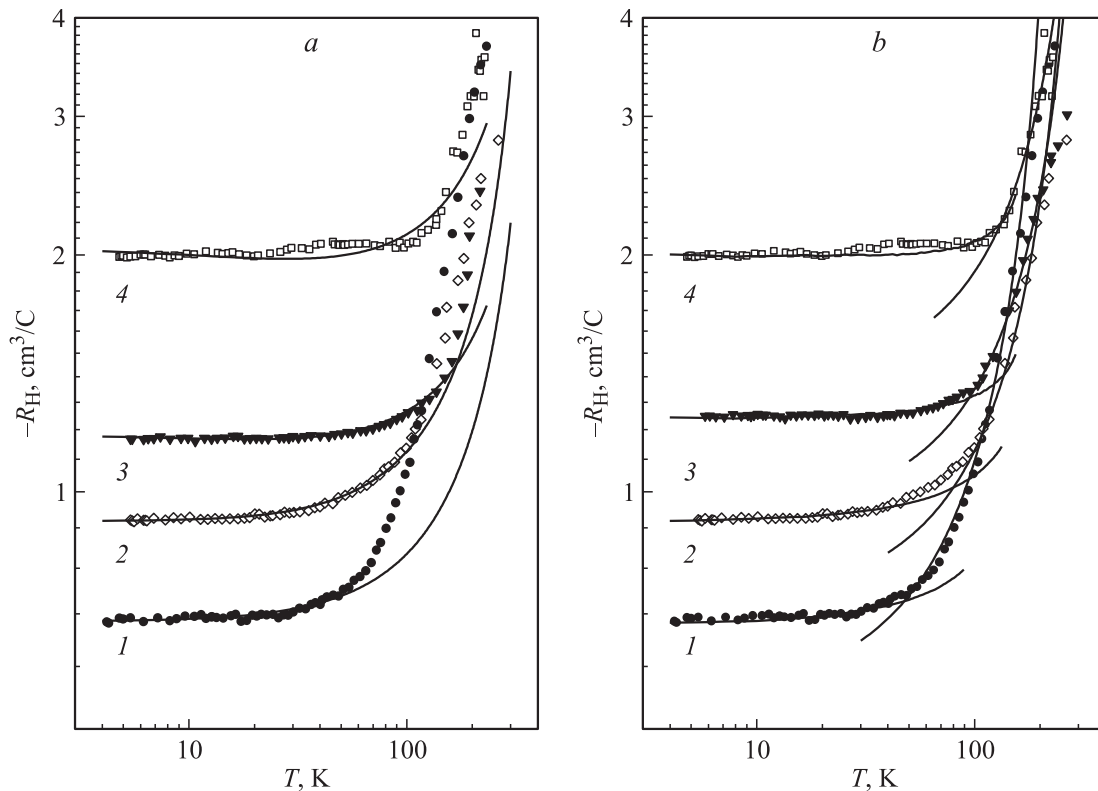
Кристаллическое совершенство образцов контролировалось также при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН 4-07 на излучении  $CuK\alpha$  с использованием графитового монохроматора, в интервале углов  $2\theta = 20–150^\circ$ . На дифрактограммах порошкообразных образцов 28–4 наблюдались только рефлексы от характерных для ГЦК решетки типа NaCl атомных плоскостей вплоть до рефлекса (800). Затем (шайбы 3 и 2) появляются дополнительные пики, соответствующие примесной фазе  $GeTe$ , и слабые пики, не поддающиеся надежной идентификации. В целом этот результат вполне согласуется с данными рентгенофлуоресцентного анализа и подтверждает высокое структурное совершенство образцов из начальной и средней частей слитка.

Для исследования гальваномагнитных эффектов в слабых магнитных полях ( $4.2 \leq T \leq 300$  К,  $B \leq 0.07$  Тл) из шайб с помощью электроэрозионного станка вырезались образцы в виде прямоугольных параллелепипедов с характерными размерами  $4.0 \times 0.7 \times 0.7$  мм. Затем образцы травились в растворе брома в бромистоводородной кислоте и тщательно промывались в этиловом спирте и дистиллированной воде. Контакты изготавливались из луженой индием медной проволоки диаметром 0.05 мм. Токовые контакты припаивались микропаяльником к торцам образцов сплавом  $In + 4\%Ag + 1\%Au$ , а потенциальные и холловские контакты приваривались к образцам с помощью электроискровой установки.

Для изучения температурных зависимостей коэффициента Холла были отобраны образцы из шайб 26–5 с высокими концентрациями электронов ( $n \gtrsim 3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>), находящиеся в металлической фазе ( $x \lesssim 0.08$ ) [7]. Основные электрофизические параметры и составы этих образцов представлены в таблице.

## 3. Температурные зависимости коэффициента Холла в сплавах $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$

Исследование гальваномагнитных эффектов в слабых магнитных полях показало, что все образцы  $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$  характеризуются электронной проводимостью металлического типа: удельное сопротивление  $\rho$  уменьшается и выходит на насыщение при по-



**Рис. 1.** Температурные зависимости коэффициента Холла для  $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$ . Сплошные линии рассчитаны в рамках двухзонной модели Кейна без учета (а) и с учетом (б) изменения температурного коэффициента ширины запрещенной зоны при структурном фазовом переходе из кубической в ромбоэдрическую фазу при понижении температуры.  $x$ : 1 — 0.03, 2 — 0.05, 3 — 0.07, 4 — 0.08.

нижении температуры, а коэффициент Холла  $R_H$  почти не меняется в области низких температур ( $T < 50$  К). Однако при дальнейшем повышении температуры до комнатной абсолютная величина коэффициента Холла увеличивается в несколько раз (экспериментальные точки на рис. 1). Как уже отмечалось, такое поведение коэффициента Холла свидетельствует о стабилизации уровня Ферми резонансным примесным уровнем хрома, расположенным на фоне состояний зоны проводимости. По мере увеличения концентрации германия абсолютная величина коэффициента Холла при низких температурах увеличивается и несколько меняется форма его температурной зависимости, указывая на движение резонансного уровня хрома, стабилизирующего уровень Ферми, относительно дна зоны проводимости при изменении состава сплава и температуры. Для определения характера движения уровня хрома и построения диаграмм перестройки электронной структуры сплавов с различным содержанием германия при изменении температуры проведено сопоставление экспериментальных и теоретических зависимостей  $R_H(T)$  в сплавах с  $x = 0.03-0.08$ .

С этой целью рассчитывались теоретические зависимости коэффициента Холла от температуры для сплавов различного состава. Учитывая высокие значения концентраций свободных электронов  $n$  в образцах, а также некоторое увеличение ширины запрещенной зоны  $E_g$  с

ростом температуры, расчет проводился в предположениях вырожденной статистики носителей заряда во всем исследованном температурном интервале и отсутствия собственной ионизации носителей заряда вплоть до комнатной температуры:

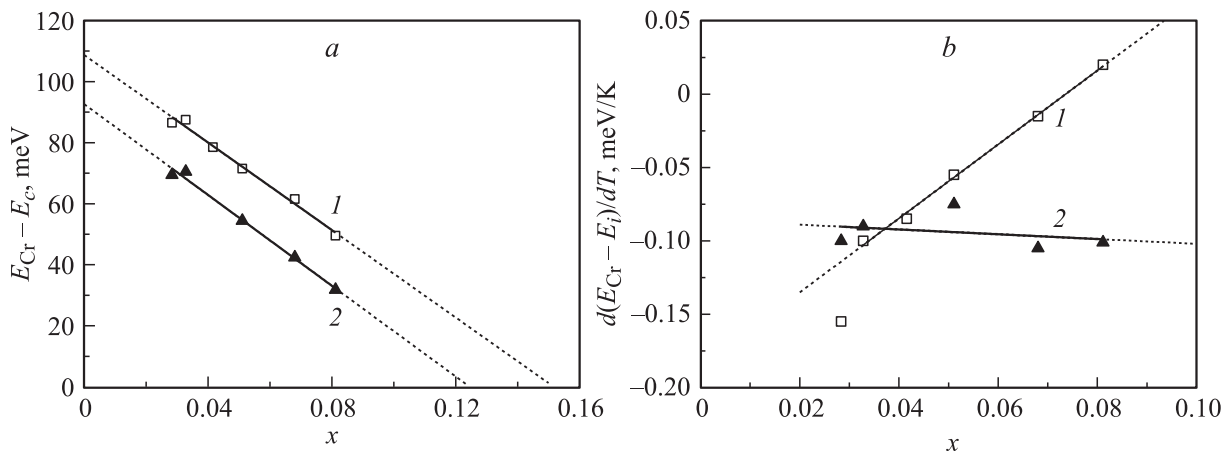
$$R_H(T) = \frac{1}{en(T)}. \quad (1)$$

Кроме того, считалось, что во всех исследованных образцах уровень Ферми стабилизирован резонансным уровнем хрома, а положение уровня хрома  $E_{Cr}$  относительно дна зоны проводимости при изменении температуры меняется по линейному закону:

$$E_{Cr}(x, T) = E_{Cr}(x, 0) - \frac{E_g(x, T)}{2} + \frac{d(E_{Cr} - E_i)}{dT} T, \quad (2)$$

где  $E_{Cr}(x, 0)$  и  $d(E_{Cr} - E_i)/dT$  — положение уровня хрома при  $T = 0$  и температурный коэффициент движения уровня хрома относительно середины запрещенной зоны  $E_i$ .

Концентрация электронов  $n(T)$  рассчитывалась по положению уровня Ферми относительно дна зоны проводимости в рамках двухзонного закона дисперсии Кейна [25] с параметрами, экспериментально определенными для сплавов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  в [26] (методика расчета



**Рис. 2.** Зависимости положения уровня хрома при  $T = 0$  (a) и температурного коэффициента изменения положения уровня хрома (b) от содержания германия в  $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$  в кубической (1) и ромбоэдрической (2) фазах.

подробно описана нами ранее в [27]). Затем, подставляя температурную зависимость концентрации электронов  $n(T)$  в формулу (1), получали теоретическую температурную зависимость коэффициента Холла. Для достижения согласия теоретических зависимостей  $R_H(T)$  с экспериментальными проводилась вариация положения уровня хрома при низких температурах  $E_{Cr}(x, 0)$  и скорости движения уровня хрома относительно середины запрещенной зоны при изменении температуры  $d(E_{Cr} - E_i)/dT$ .

Первоначально считалось, что при увеличении концентрации германия ширина запрещенной зоны растет со скоростью  $dE_g/dx \approx 20$  мэВ/мол%, типичной для нелегированных сплавов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  при гелиевых температурах [28,29], а характер изменения ширины запрещенной зоны от температуры такой же, как в теллуриде свинца, и не зависит от концентрации германия в сплаве [25]:

$$E_g(x, T) [\text{мэВ}] = 190 + 2000x + \frac{0.45T^2}{T + 50}. \quad (3)$$

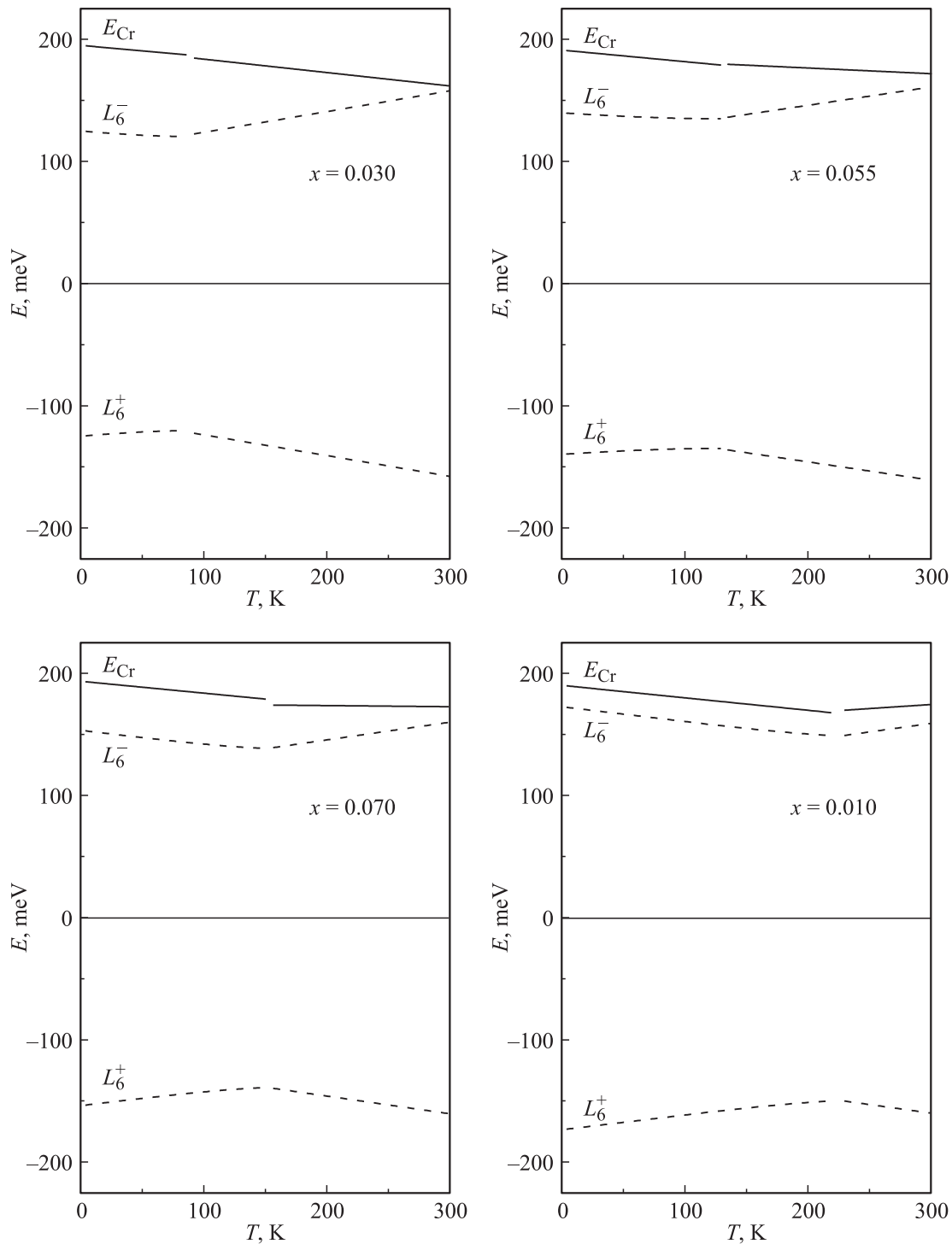
Однако в этом случае не удалось добиться удовлетворительного согласия теоретических и экспериментальных зависимостей  $R_H(T)$  во всем исследованном диапазоне температур (один из результатов такого расчета — линии на рис. 1, a), что связано, очевидно, с необходимостью учета структурного фазового перехода из кубической фазы в ромбоэдрическую в сплавах  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  при понижении температуры [30,31].

Поэтому на втором этапе расчетов использовались экспериментальные зависимости  $E_g(T)$ , полученные по результатам оптических исследований в широком диапазоне температур (от гелиевой температуры до комнатной) для близких по составу нелегированных твердых растворов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  ( $x = 0.015, 0.03, 0.055, 0.07$ ) [30,31]. В соответствии с этими данными при температуре фазового перехода ( $T_c = (50-150)$  К) происходит изменение знака и абсолютной величины температурного коэффициента ширины запрещенной зоны.

В ромбоэдрической фазе ( $T < T_c$ ) ширина запрещенной зоны почти линейно уменьшается с ростом температуры со скоростью  $dE_g/dT = -(0.1-0.15)$  мэВ/К и достигает минимума при температуре, близкой к  $T_c$ . Дальнейшее увеличение температуры ( $T > T_c$ ) приводит к характерному для кубической фазы линейному росту  $E_g$  со скоростью  $dE_g/dT$ , зависящей от состава сплава (при увеличении содержания германия  $x$  от 0.015 до 0.07 величина  $dE_g/dT$  монотонно уменьшается от 0.41 до 0.29 мэВ/К). По этой причине расчет теоретических зависимостей  $R_H(T)$  и оптимизация параметров уровня хрома (положения и температурного коэффициента движения уровня относительно середины запрещенной зоны) были проведены отдельно для ромбоэдрической (низкотемпературной) и кубической (высокотемпературной) фаз. Результаты этих расчетов при оптимальных значениях параметров уровня хрома представлены сплошными линиями на рис. 1, b. Видно, что теоретические и экспериментальные зависимости  $R_H(T)$  хорошо согласуются друг с другом, а теоретические зависимости, полученные экстраполяцией к температуре фазового перехода из ромбоэдрической и кубической фаз, неплохо „сшиваются“ в переходных температурных интервалах.

#### 4. Перестройка электронной структуры при изменении температуры и состава сплавов

Результаты проведенных расчетов, представленные на рис. 2, позволяют построить диаграммы перестройки электронной структуры сплавов  $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$ , находящихся в металлической фазе, при изменении температуры и состава матрицы (рис. 3) и сопоставить их с полученными ранее экспериментальными данными. Так, оказалось, что в полном соответствии с известными литературными данными в теллуриде свинца в области гелиевых температур уровень хрома находится



**Рис. 3.** Диаграммы движения резонансного уровня хрома относительно краев энергетических зон в  $L$  при изменении температуры для сплавов  $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$ .

примерно на 100 мэВ выше дна зоны проводимости. При этом для  $PbTe$  величины  $E_{Cr} - E_c$ , полученные путем экстраполяции зависимостей  $E_{Cr} - E_c$  от  $x$ , построенных для ромбоэдрической и кубической фаз, к значению  $x = 0$ , отличаются всего на 15–20 мэВ (рис. 2, *a*).

В ромбоэдрической фазе (при низких температурах) положение глубокого уровня хрома относительно се-

редины запрещенной зоны практически не зависит от состава сплава (рис. 3). Поэтому увеличение ширины запрещенной зоны с ростом концентрации германия приводит к тому, что он приближается к дну зоны проводимости (рис. 2, *a*, 3) и должен пересекать его при значении  $x^* \approx 0.12$ , неплохо согласующемся с полученным ранее экспериментальным значением  $x^* \approx 0.10$ , соответ-

ствующим переходу металл–диэлектрик при изменении состава в сплавах  $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$  [7]. В виртуальной кубической фазе при низких температурах уровень хрома должен находиться на 15–20 мэВ выше дна зоны проводимости, чем в ромбоэдрической фазе, но характер его движения относительно дна зоны проводимости при изменении состава сплава не меняется (рис. 2, а).

Как в ромбоэдрической, так и в кубической фазе положение глубокого уровня хрома относительно середины запрещенной зоны слабо зависит от температуры и характер его движения относительно дна зоны проводимости при изменении температуры в основном определяется температурной зависимостью ширины запрещенной зоны  $E_g$  (рис. 3). В ромбоэдрической фазе скорость движения уровня хрома относительно середины запрещенной зоны отрицательная ( $d(E_{Cr} - E_i)/dT \approx -0.1$  мэВ/К) и почти не зависит от состава сплава (рис. 2, б). Потому при увеличении температуры положение уровня хрома относительно дна зоны проводимости почти не меняется (рис. 3). В то же время в кубической фазе происходит смена знака температурного коэффициента изменения ширины запрещенной зоны на положительный, что приводит к сближению уровня хрома с дном зоны проводимости в сплавах с  $x \leq 0.07$  (рис. 2, б, 3). В частности, экстраполяция результатов нашего расчета к  $x = 0$  дает значение скорости сближения уровня хрома с дном зоны проводимости  $d(E_{Cr} - E_c)/dT \approx -0.38$  мэВ/К, которое несколько превосходит полученные ранее величины (от  $-0.31$  до  $-0.23$  мэВ/К) для  $PbTe:Cr$  с содержанием хрома от 0.25 до 2 мол% [2,17].

По мере увеличения содержания германия в сплаве величина термического коэффициента  $d(E_{Cr} - E_i)/dT$  в кубической фазе постепенно увеличивается от  $-0.1$  до  $+0.05$  мэВ/К, меняя знак при  $x \approx 0.08$  (рис. 2, б). Поэтому в сплавах с  $x > 0.03$  пересечения уровня хрома с дном зоны проводимости в диапазоне температур вплоть до комнатной не происходит, а скорость сближения уровня хрома с дном зоны проводимости  $d(E_{Cr} - E_c)/dT$  постепенно уменьшается почти до нуля при  $x = 0.10$ . В результате этого, согласно результатам нашего расчета, в сплаве с  $x = 0.10$  при изменении температуры от гелиевой до комнатной положение уровня хрома относительно середины запрещенной зоны должно изменяться лишь примерно на 10%, а относительно дна зоны проводимости — практически не должно меняться, несмотря на структурный фазовый переход, происходящий в этом интервале температур (рис. 3). Это обстоятельство представляет интерес с точки зрения термоэлектрических применений исследованных нами сплавов, поскольку указывает на возможность сохранения высоких значений концентраций свободных электронов при температурах выше комнатной в сплавах с высоким содержанием германия.

## 5. Заключение

В настоящей работе исследованы температурные зависимости коэффициента Холла и установлен харак-

тер движения резонансного уровня хрома относительно краев энергетических зон при изменении температуры в ромбоэдрической и кубической фазах сплавов  $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$  ( $x = 0.03-0.08$ ). В рамках двухзонного закона дисперсии Кейна с учетом смены величины и знака температурного коэффициента изменения ширины запрещенной зоны при температуре структурного фазового перехода из ромбоэдрической фазы в кубическую при повышении температуры рассчитаны температурные зависимости коэффициента Холла, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными. Определены энергетическое положение и температурные коэффициенты движения уровня хрома относительно середины запрещенной зоны в ромбоэдрической и кубической фазах. Предложены диаграммы перестройки электронной структуры сплавов  $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$  ( $x \leq 0.10$ ) при изменении температуры и состава матрицы.

Авторы благодарны В.Ф. Козловскому и А.В. Кнотьюко (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за проведение рентгеновских исследований и исследование образцов на растровом электронном микроскопе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-02-01298) и Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт № 14.740.11.0051).

## Список литературы

- [1] V.D. Vulchev, L.D. Borisova, S.K. Dimitrova. Phys. Status Solidi A, **97**, K79 (1986).
- [2] V.D. Vulchev, L.D. Borisova. Phys. Status Solidi A, **99**, K53 (1987).
- [3] Л.М. Каширская, Л.И. Рябова, О.И. Тананаева, Н.А. Широкова. ФТП, **24**, 1349 (1990).
- [4] T. Story, E. Grodzicka, B. Witkowska, J. Gorecka, W. Dobrowolski. Acta Phys. Polon. A, **82**, 879 (1992).
- [5] T. Story, Z. Wilamowski, E. Grodzicka, B. Witkowska, W. Dobrowolski. Acta Phys. Polon. A, **84**, 773 (1993).
- [6] E. Grodzicka, W. Dobrowolski, T. Story, Z. Wilamowski, B. Witkowska. Cryst. Res. Technol., **31**, 651 (1996).
- [7] Е.П. Скипетров, Ф.А. Пакпур, Н.А. Пичугин, В.Е. Слынько. ФТП, **41**, 1053 (2007).
- [8] Е.П. Скипетров, Н.А. Пичугин, В.В. Ковалев, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько. Physica B, **404**, 5255 (2009).
- [9] Е.П. Скипетров, Н.А. Пичугин, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько. ФНТ, **37**, 269 (2011).
- [10] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **45**, 51 (1985).
- [11] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **172**, 875 (2002).
- [12] Ф.Ф. Сизов, В.В. Тетеркин, Л.В. Прокофьева, Е.А. Гуриева. ФТП, **14**, 1788 (1980).
- [13] В.В. Тетеркин, Ф.Ф. Сизов, Л.В. Прокофьева, Ю.С. Громовой, М.Н. Виноградова. ФТП, **17**, 782 (1983).
- [14] M.I. Baleva, L.D. Borisova. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **16**, L907 (1983).
- [15] M. Ratuszek, M.J. Ratuszek. J. Phys. Chem. Sol., **46**, 837 (1985).
- [16] E. Grodzicka, W. Dobrowolski, J. Kossut, T. Story, B. Witkowska. Acta Phys. Polon. A, **84**, 599 (1993).

- [17] M.D. Nielsen, E.M. Levin, C.M. Jaworski, K. Schmidt, J.P. Heremans. *Phys. Rev. B*, **85**, 045 210 (2012).
- [18] J.P. Heremans, V. Jovovich, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder. *Science*, **321**, 554 (2008).
- [19] J.D. König, M.D. Nielsen, Yi-Bin Gao, M. Winkler, A. Jacqout, H. Böttner, J.P. Heremans. *Phys. Rev. B*, **84**, 205 126 (2011).
- [20] Biplab Paul, P.K. Rawat, P. Banerji. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 262 101 (2011).
- [21] Biplab Paul, P. Banerji. *J. Appl. Phys.*, **109**, 103 710 (2011).
- [22] J.P. Heremans, B. Wiendlocha, A.M. Chamoire. *Energy & Environmental Science*, **5**, 5510 (2012).
- [23] В.Е. Слынько. *Вестн. Львов. ун-та. Сер. физ.*, **34**, 291 (2001).
- [24] В.Е. Слынько, W. Dobrowolski. *Вестн. нац. ун-та „Львовская политехника“*, *Электроника*, № 681, 144 (2010).
- [25] G. Nimtz, B. Schlicht. In: *Narrow-gap semiconductors*, ed. R. Dornhaus, G. Nimtz, B. Schlicht (Berlin–Heidelberg–N. Y.–Tokyo, Springer, 1983) p. 1.
- [26] Б.А. Акимов, Р.С. Вадхва, С.М. Чудинов. *ФТП*, **12**, 1927 (1978).
- [27] Е.П. Скипетров, Е.А. Зверева, Н.Н. Дмитриев, А.В. Голубев, В.Е. Слынько. *ФТП*, **40**, 922 (2006).
- [28] G.A. Antcliffe, S.G. Parker, R.T. Bate. *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 505 (1972).
- [29] G.A. Antcliffe, R.A. Chapman. *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 576 (1975).
- [30] S. Takaoka, K. Murase. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 1857 (1982).
- [31] H. Yusheng, A.D.C. Grassie. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **15**, 337 (1985).

Редактор Т.А. Полянская

## Resonant chromium level in rhombohedral and cubic phases of $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$ alloys

*E.P. Skipetrov, N.A. Pichugin, E.I. Slyn'ko\**,  
*V.E. Slyn'ko\**

Faculty of Physics, Moscow State University,  
119991 Moscow, Russia

\* Institute of Materials Science Problems,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
58001 Chernovtsy, Ukraine

**Abstract** Temperature dependences of the Hall coefficient ( $4.2 \leq T \leq 300$  K,  $B \leq 0.07$  T) in  $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$  ( $x = 0.03-0.08$ ,  $y \leq 0.01$ ) solid solutions are studied. An increase of the absolute value of the Hall coefficient upon increasing of temperature, indicating the decrease of the free electron concentration due to the movement of the chromium resonant level, stabilizing the Fermi level, relative to the conduction band bottom, is found. In the frame of the two-band Kane dispersion law, taking into account the structural phase transition upon increasing of temperature, the temperature dependences of the Hall coefficient, satisfactorily coinciding with experimental ones, are calculated. The energy position and temperature coefficients of the chromium resonant level movement relative to the middle of the gap in rhombohedral and cubic phases are determined.