

Примесный уровень Со в сплавах $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$

© Е.П. Скипетров¹, Н.С. Константинов¹, И.В. Шевченко¹, Е.В. Богданов¹,
Л.А. Скипетрова¹, А.В. Кнотько²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119991 Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (факультет наук о материалах),
119991 Москва, Россия

E-mail: skip@mig.phys.msu.ru

Поступила в Редакцию 6 июля 2025 г.

В окончательной редакции 11 ноября 2025 г.

Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Исследованы фазовый и элементный составы и гальваномагнитные свойства образцов из монокристаллического слитка $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ ($x = 0.08$, $y = 0.01$). Определены распределения олова и примеси кобальта по длине слитка, а в конце слитка обнаружены микроскопические включения второй фазы, обогащенные кобальтом. Обнаружены аномальный рост коэффициента Холла при увеличении температуры, а в образцах из средней части слитка — увеличение концентрации дырок и линейный рост энергии Ферми при $T = 4.2$ К с ростом содержания олова, указывающие на пиннинг уровня Ферми резонансным уровнем Со, находящимся в валентной зоне. Оценены положение уровня Со и композиционный коэффициент его движения относительно потолка валентной зоны. Предложена диаграмма перестройки электронной структуры сплавов при увеличении концентрации олова.

Ключевые слова: сплавы $Pb_{1-x}Sn_xTe$, примеси $3d$ переходных металлов, гальваномагнитные свойства, резонансный уровень Со, перестройка электронной структуры.

DOI: 10.61011/FTP.2025.08.62191.8347

1. Введение

Электронная структура сплавов на основе теллурида свинца с примесями $3d$ переходных металлов с переменной валентностью, а также связанные с ее особенностями и параметрами гальваномагнитные, термоэлектрические и магнитные свойства исследуются уже несколько десятилетий. Однако долгое время эти исследования ограничивались в основном теллуридом свинца, легированным хромом [1–8], и лишь после обнаружения в 2006 году глубокого примесного уровня ванадия в запрещенной зоне $PbTe$ [9] распространились на сплавы $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Pb_{1-x}Ge_xTe$ и т.д., в том числе и с другими примесями этого ряда (Sc, Ti, Cr, V, Fe, Ni).

В настоящее время известно, что в $PbTe$ глубокие уровни примесей из начала ряда $3d$ переходных металлов (Sc, Ti, Cr) являются резонансными и находятся высоко в зоне проводимости [10–12, 1–8], уровень V расположен в запрещенной зоне под самым дном зоны проводимости [9, 13], а уровни Fe и Ni — в окрестности потолка валентной [14, 15]. В сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с ростом концентрации олова ширина запрещенной зоны уменьшается, а уровни Cr, V, Fe и Ni с примерно одинаковой скоростью движутся вниз относительно середины запрещенной зоны, постепенно сближаясь с экстремумами „тяжелой“ валентной зоны в точках Σ зоны Бриллюэна [16–19]. Поэтому уровни Fe и Ni могут пересекаться с потолком Σ -зоны, который движется навстречу им, и приводить к существенному увеличению термоэлектрической эффективности сплавов [20–23].

Энергии глубоких уровней из конца ряда $3d$ переходных металлов (уровней Со и Cu) в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$, которые так же, как и уровни Fe и Ni, по аналогии с уровнями $3d$ переходных металлов в полупроводниках $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$ [24] могут находиться в валентной зоне, пока не известны.

Для экспериментального обнаружения примесного уровня Со в электронном спектре сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и определения его энергетического положения относительно потолка валентной зоны в точках L зоны Бриллюэна в зависимости от концентрации олова в матрице в настоящей работе исследованы гальваномагнитные свойства в слабых магнитных полях ($B \leq 0.07$ Тл, $4.2 \leq T \leq 300$ К) образцов из монокристаллического слитка $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ ($x = 0.08$, $y = 0.01$).

2. Образцы, методика эксперимента

Монокристаллический слиток $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ (1199) с концентрациями олова $x = 0.08$ и кобальта $y = 0.01$ в исходной шихте был синтезирован вертикальным методом Бриджмена–Стокбаргера из смеси предварительно синтезированных соединений $PbTe$ и $CoTe_2$. При этом предполагалось, что выбор $CoTe_2$ с более низкой по сравнению с Со и $CoTe$ температурой плавления в качестве легирующей добавки позволит увеличить растворимость примеси Со в матрице $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Методики дополнительной очистки и подготовки исходных компонентов и соединений, а

также режимы синтеза монокристаллического слитка подробно описаны в работах [25,26].

Слиток разрезался на серию из 20 шайб толщиной ~ 1.5 мм, из которых затем вырезались по 2–3 образца с размерами $4.0 \times 0.7 \times 0.7$ мм. Номера шайб далее используются как номера исследованных образцов.

Гальваномагнитные параметры образцов измерялись четырехзондовым методом на постоянном токе в диапазоне температур 4.2–300 К, в магнитных полях до 0.07 Тл.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Состав исследованных образцов

Распределения олова и кобальта вдоль слитка определялись методом рентгенофлюоресцентного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP. Микрофотографии поверхностей скола исследованных образцов и спектры рентгеновского излучения из указанных на рисунках областей представлены на рис. 1 (номера на фотографиях соответствуют номерам исследованных образцов из слитка 1199).

Практически все образцы однофазны и в пределах экспериментальной ошибки имеют хорошую однородность. Кроме того, как и в исследованных ранее сплавах $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$ [16] и $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ [25,26], в ряде образцов, в основном из конца слитка, обнаружены микроскопические включения второй фазы, представляющие собой единичные четко очерченные области с пониженным содержанием Pb и Sn, но обогащенные Со и Te (близкие по составу к соединению $CoTe_2$) (см. рис. 1). Ранее было показано, что наличие таких включений, связанное, по-видимому, с превышением предела растворимости примеси, обеспечивает однородность распределения примеси в основной фазе, занимающей практически весь объем образцов, и не влияет на их гальваномагнитные и даже осцилляционные параметры [16,25,26].

Так же, как и в других легированных сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$, в основной фазе концентрация олова экспоненциально увеличивается вдоль слитка [27,28] в интервале концентраций $x = 0.07–0.14$ (рис. 2). При этом площадь под кривой распределения олова, соответствующая полной концентрации олова в слитке $S_x \approx 0.088$, неплохо согласуется с концентрацией олова в исходной ростовой шихте ($x = 0.08$).

К сожалению, экспериментальные значения концентрации кобальта во всех образцах оказались меньше ошибки их определения, что не позволило нам при почти такой же точности определения концентрации, как в случае олова, установить характер распределения примеси Со вдоль слитка. Однако, поскольку в конце слитка обнаружено появление микроскопических включений второй фазы, обогащенной кобальтом, и по аналогии с распределением других примесей $3d$ переходных

металлов в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ можно предположить, что концентрация примеси Со также увеличивается вдоль слитка.

3.2. Зависимости гальваномагнитных параметров от концентрации олова в сплавах и температуры

Установлено, что во всем исследованном диапазоне температур все образцы характеризуются „металлической“ проводимостью p -типа (рис. 3, 4). При гелиевых температурах с ростом концентрации олова в сплавах удельное сопротивление ρ сначала быстро уменьшается примерно вдвое и затем почти не меняется. Коэффициент Холла R_H от начала до середины слитка увеличивается примерно вдвое, а затем монотонно уменьшается вдоль слитка. При этом зависимость холловской подвижности $\mu_H = R_H/\rho$ от концентрации олова в сплавах имеет примерно такую же форму, как и зависимость $R_H(x)$, а величина холловской подвижности достигает значений $> 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, типичных для сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с примесями других $3d$ переходных металлов.

Самым важным результатом здесь является наличие протяженного участка уменьшения коэффициента Холла, указывающее на значительное (в ~ 3 раза) увеличение концентрации дырок во второй половине слитка. Подобное поведение коэффициента Холла наблюдалось ранее и в исследованных ранее сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с резонансными уровнями примесей в валентной зоне ($Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ [26] и $Pb_{1-x-y}Sn_xNi_yTe$ [19]). Оно считалось одним из прямых доказательств существования резонансного примесного уровня в валентной зоне и стабилизации (пиннинга) уровня Ферми этим уровнем. У нас протяженность участка спада коэффициента Холла немного отличается, но общий вид зависимости такой же. Поэтому мы также, как и в двух предыдущих случаях, считаем, что полученная нами зависимость $R_H(x)$ указывает на пиннинг уровня Ферми уровнем примеси Со и перераспределение электронов между примесным уровнем и валентной зоной с ростом содержания олова.

Зависимости удельного сопротивления и холловской подвижности дырок в исследованных образцах от температуры, представленные на рис. 4, *a* и *c*, имеют вид, типичный для вырожденных полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ при рассеянии носителей заряда на ионах и нейтральных атомах примеси при низких температурах и преимущественно на акустических фононах в области высоких температур [26,29].

В то же время на температурных зависимостях коэффициента Холла при увеличении температуры наблюдается существенное (в 2–2.5 раза) аномальное увеличение коэффициента Холла, указывающее на постепенное уменьшение концентрации дырок (рис. 4, *b*). Этот эффект можно считать вторым прямым доказательством существования резонансного примесного уровня Со в валентной зоне. Тогда в результате увеличения ширины

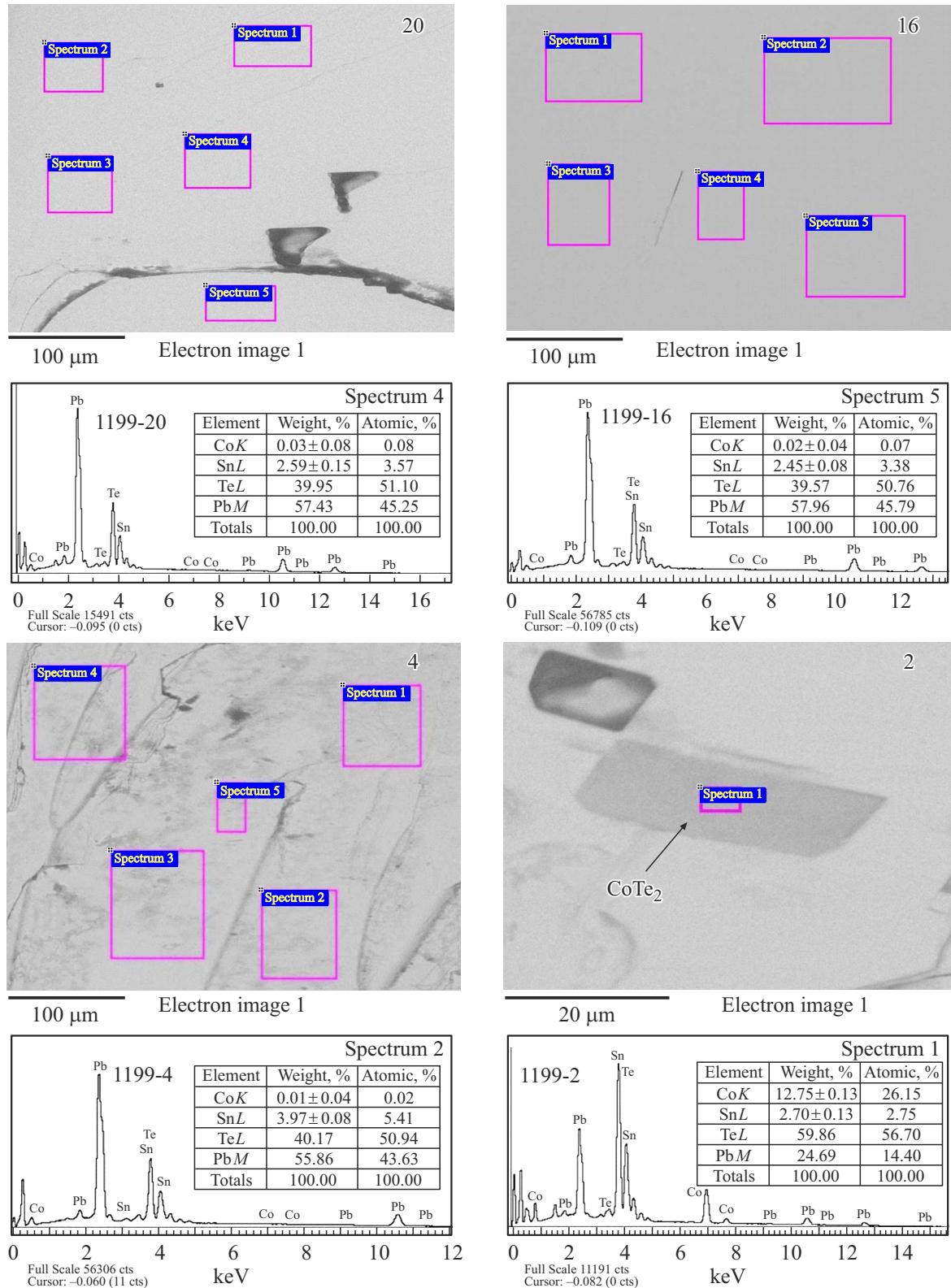


Рис. 1. Фотографии поверхностей сколов и рентгеноэмиссионные спектры для указанных на них областей в образцах 20, 16, 4 и 2.

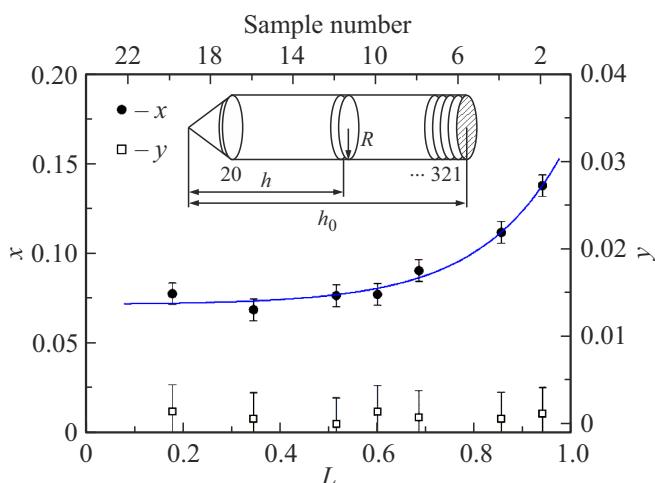


Рис. 2. Распределения олова и примеси кобальта вдоль слитка $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ ($L = h/h_0$ — относительная координата шайбы в слитке).

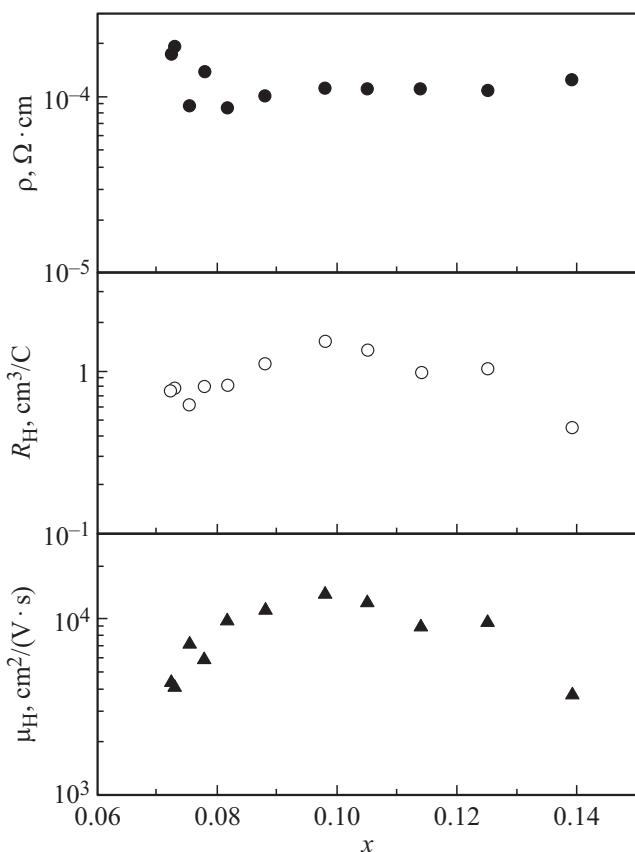


Рис. 3. Зависимости удельного сопротивления, коэффициента Холла и холловской подвижности при $T = 4.2$ К от концентрации олова в сплавах.

запрещенной зоны и сближения потолка валентной зоны с резонансным уровнем при увеличении температуры происходит перетекание электронов с резонансного уровня в валентную зону и уменьшение концентрации дырок в валентной зоне. В полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ этот

эффект был впервые обнаружен в теллуриде свинца с примесью In и подробно обсуждается в обзорных статьях [30,31]. Кроме того, он наблюдался и в целом ряде сплавов на основе PbTe с примесными уровнями 3d переходных металлов, расположенные как в зоне проводимости [2,3,16], так и в валентной зоне [19,25,26].

3.3. Перестройка электронной структуры при изменении состава сплавов

Результаты исследования гальваномагнитных параметров образцов $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ позволили нам построить зависимости концентрации дырок p и энергии Ферми ($E_v - E_F$) при $T = 4.2$ К от содержания олова x . Подобные расчеты в рамках двухзонного закона дисперсии для полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ [29] проводились нами ранее при исследовании электронной структуры сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированных Cr, Fe и Ni, и их основные особенности подробно описаны в работах [16,26].

Полученные таким образом зависимости для сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ представлены точками и сплошными линиями на рис. 5. Здесь же штриховыми линиями показаны зависимости положения резонансных уровней Fe и Ni и концентрации дырок от содержания олова в сплавах $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ [26] и $Pb_{1-x-y}Sn_xNi_yTe$ [19]. При построении этих линий считалось, что в широком диапазоне концентраций олова наблюдается пиннинг уровня Ферми уровнями примеси, которые движутся относительно потолка валентной зоны со скоростью $d(E_v - E_{Fe,Ni,Co})/dx \approx 7.3$ мэВ/моль %, полученной для сплавов, легированных Fe. Дело в том, что в этих сплавах для этого использовались результаты исследования образцов сразу из двух слитков с концентрациями олова в диапазоне $x = 0.06-0.15$ и двумя разными исходными концентрациями железа $y = 0.01, 0.02$, а также значение энергии уровня Fe в PbTe (т.е. при $x = 0$), надежно установленное ранее [14]. Поэтому участок линейного роста энергии Ферми при увеличении концентрации олова, соответствующий диапазону пиннинга уровня Ферми уровнем примеси, перекрывал самый широкий диапазон составов $x = 0-0.15$ и точность определения угла наклона при экстраполяции экспериментальных точек на зависимости $(E_v - E_F)(x)$ прямой линией была максимальной.

Сопоставление приведенных на рис. 5 зависимостей для сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ с аналогичными зависимостями для хорошо исследованных ранее сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ [26] показывает, что монотонный рост энергии Ферми и концентрации дырок наблюдаются только при концентрациях олова $x = 0.10-0.13$. Скорее всего, это объясняется более низкой степенью растворимости примеси кобальта и, как результат, более узким диапазоном составов матрицы, в котором наблюдается эффект пиннинга уровня Ферми в исследованных нами образцах. Поэтому независимое определение скорости движения уровня Со при изменении состава матрицы оказалось затруднено и при линейной аппроксимации

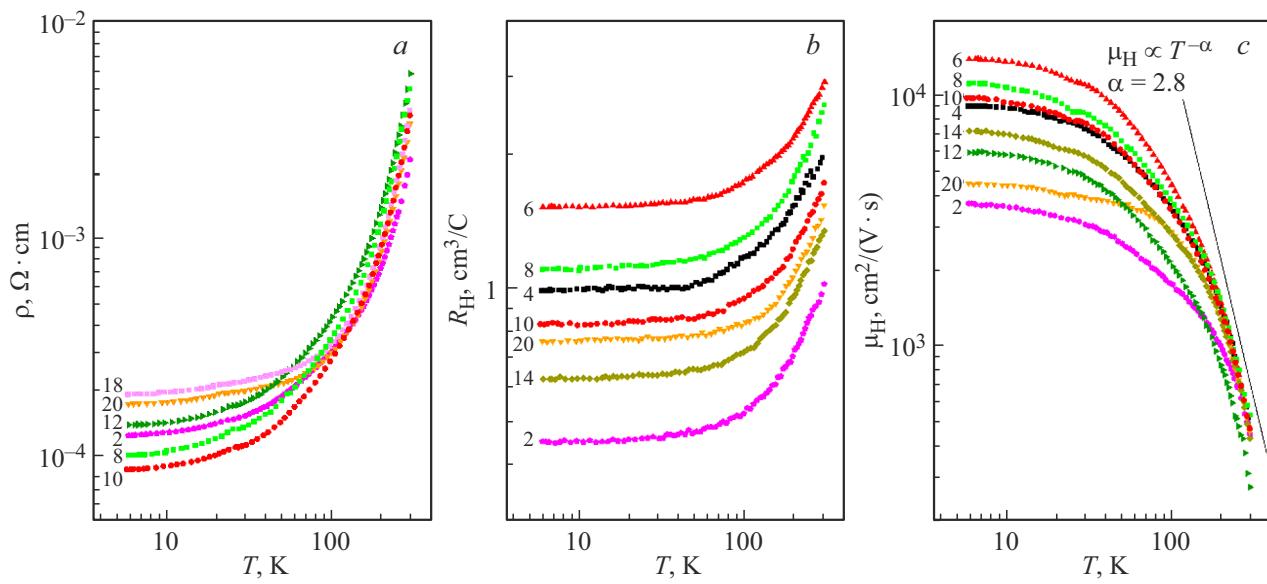


Рис. 4. Температурные зависимости гальваниомагнитных параметров $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Co}_y\text{Te}$ (номера кривых соответствуют номерам образцов в слитке).

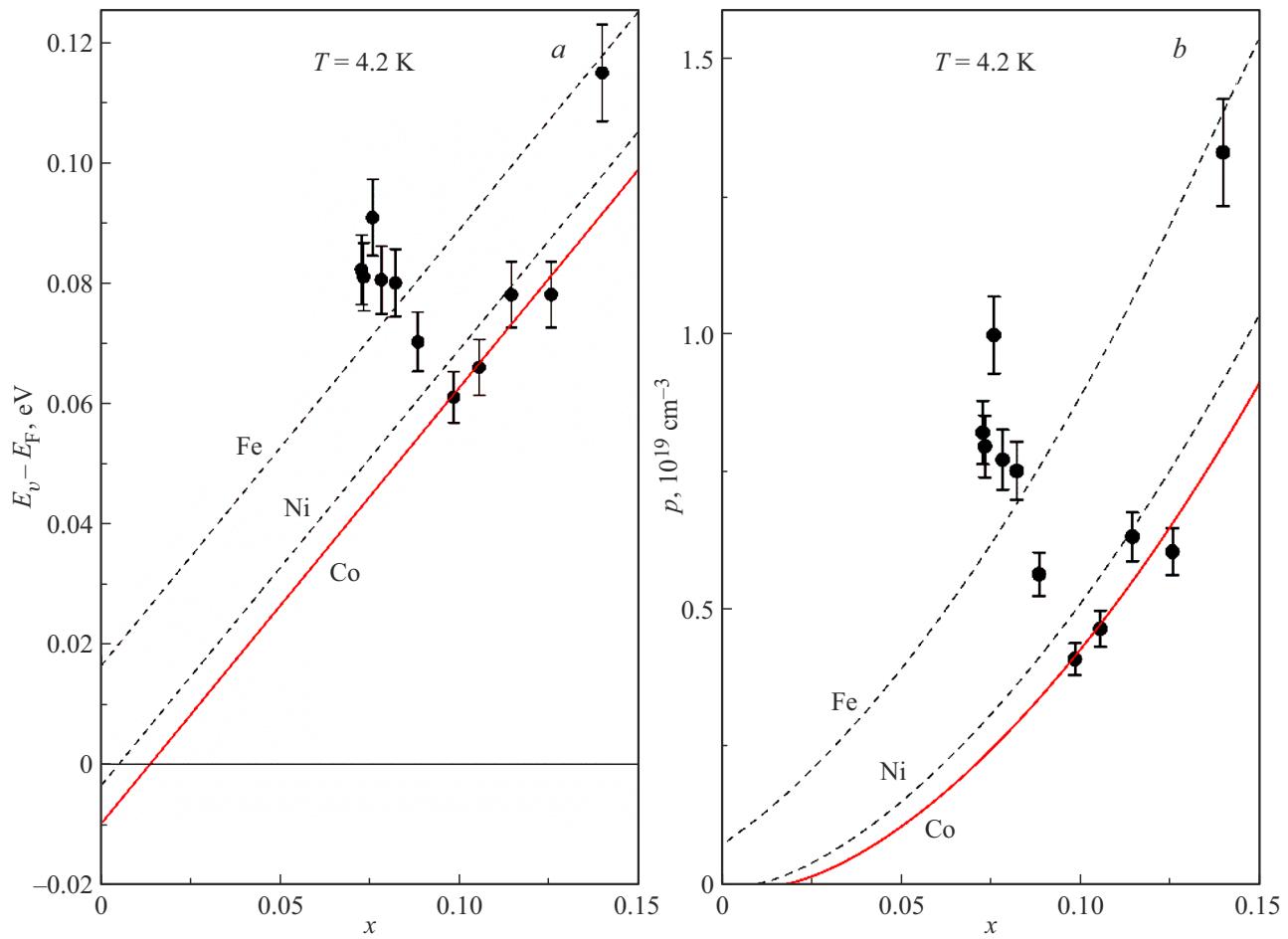


Рис. 5. Зависимости энергии Ферми и концентрации дырок при $T = 4.2$ К от концентрации олова в сплавах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Co}_y\text{Te}$.

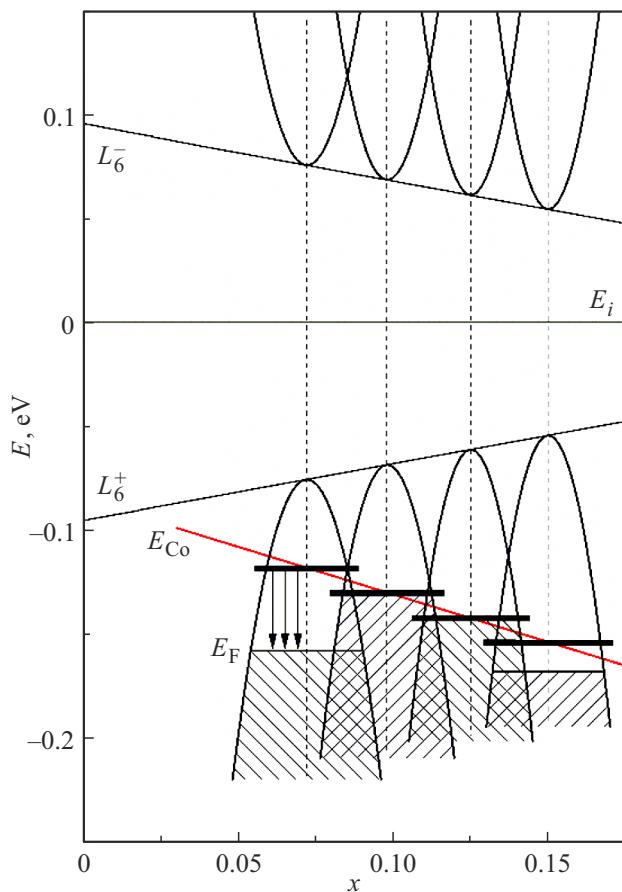


Рис. 6. Диаграмма перестройки электронной структуры $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ при $T = 4.2$ К с ростом концентраций олова и примеси кобальта вдоль слитка.

зависимости $(E_v - E_F)(x)$ мы использовали указанный выше композиционный коэффициент движения резонансного уровня, надежно установленный для сплавов, легированных Fe, в которых пиннинг уровня Ферми наблюдался в широких диапазонах изменения состава матрицы, практически совпадающий с композиционными коэффициентами движения уровней Cr и V в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [16,17]. Оказалось, что резонансный уровень Со расположен выше уровня Fe и лишь чуть выше уровня Ni. Экстраполяция сплошных линий на рис. 5 к значению $x = 0$ показывает, что при уменьшении содержания олова примесный уровень Со приближается к потолку валентной зоны, концентрация дырок должна уменьшаться и обращаться в нуль, а в PbTe уровень Со должен оказаться в запрещенной зоне.

Результаты экспериментов и расчетов, представленные на рис. 5, позволили нам построить диаграмму перестройки электронной структуры сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ ($x = 0.07$ – 0.14) при $T = 4.2$ К (рис. 6). При увеличении концентраций олова и примеси кобальта вдоль слитка происходит уменьшение ширины запрещенной зоны, а резонансный уровень Со, находящийся в начале слитка выше уровня Ферми E_F , движется

вниз по линейному закону, удаляясь от потолка валентной зоны со скоростью $d(E_v - E_{Co})/dx \approx 7.3$ мэВ/моль %. При этом увеличивается концентрация заполненных электронами состояний на примесном уровне и в области от начала до середины слитка электроны с уровня Со постепенно заполняют валентную зону. Поэтому происходит быстрое уменьшение концентрации дырок (см. рис. 5), движение уровня Ферми и пустого уровня Со навстречу друг другу и пиннинг уровня Ферми резонансным уровнем. При дальнейшем движении уровня Со вниз по энергии происходит перераспределение электронов между валентной зоной и примесным уровнем (перетекание электронов из валентной зоны на примесный уровень) и увеличение концентрации дырок в валентной зоне (см. рис. 5). И наконец, в самом конце слитка нарушается режим пиннинга уровня Ферми уровнем примеси Со, концентрация дырок оказывается несколько выше ожидаемой в режиме пиннинга величины, а уровень Ферми — ниже уровня Со (см. рис. 5), что соответствует полному опустошению этого уровня.

На первый взгляд, последний экспериментальный результат не укладывается в общую схему описанной выше модели, так как, следуя ее логике, скорее можно было бы ожидать полного заполнения примесного уровня электронами, перетекающими из валентной зоны, как это уже наблюдалось в одном из слитков $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ [26]. Скорее всего, нарушение режима пиннинга уровня Ферми и резкое увеличение концентрации дырок связаны с ослаблением донорного действия примеси Со в результате образования включений второй фазы, обогащенной Со, и, следовательно, замедления роста или даже понижения концентрации примеси в основной фазе в конце слитка.

Кроме того, для обоснованного объяснения характера изменения концентрации свободных носителей заряда при увеличении концентрации олова в исследованных нами сплавах $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ необходимо также иметь информацию об изменении концентраций собственных точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов в подрешетках металла и халькогена), обеспечивающих определенный (электронный или дырочный) тип проводимости и величину концентрации свободных носителей заряда в нелегированных образцах. К сожалению, эта информация практически всегда и в нашем случае отсутствует. Однако хорошо известно, что нелегированный PbTe обычно характеризуется металлической проводимостью p -типа с типичной концентрацией дырок $(2\text{--}5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, обусловленной превалирующим действием дефектов акцепторного типа (вакансий в подрешетке металла) [29]. С ростом концентрации олова в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ концентрация дырок монотонно увеличивается, как считается, в результате увеличения концентрации этих вакансий. Это обстоятельство также может быть причиной нарушения режима пиннинга уровня Ферми в самом конце слитка.

Вполне возможно также, что именно по этой причине, а также из-за низкой растворимости примесей

3d переходных металлов ни в одном из исследованных ранее слитков $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированных Cr, Fe и Ni, режим пиннинга уровня Ферми резонансным примесным уровнем не распространялся на весь слиток и нарушался в образцах либо из начала, либо из конца слитка, а в нашем случае при низкой растворимости примеси Co — и в начале и в конце слитка.

4. Заключение

Показано, что концентрация олова экспоненциально возрастает вдоль слитка $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ ($x = 0.08$, $y = 0.01$), перекрывая диапазон составов $x = 0.07$ – 0.14 . В ряде образцов, в основном из конца слитка, обнаружены микроскопические включения второй фазы, представляющие собой четко очерченные области с пониженным содержанием Pb и Sn, но обогащенные Co и Te (близкие по составу к соединению $CoTe_2$).

Обнаружены качественные эффекты, указывающие на пиннинг уровня Ферми резонансным примесным уровнем Co в валентной зоне сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$, и получены зависимости энергии Ферми и концентрации дырок при гелиевых температурах от концентрации олова. На основе этих расчетов установлено, что уровень Co расположен чуть выше уровня Ni и оценен композиционный коэффициент его движения относительно потолка валентной зоны.

Построена диаграмма перестройки электронной структуры $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ с ростом концентрации олова вдоль слитка. Показано, что в отличие от исследованных ранее сплавов с примесями Cr, Fe, Ni пиннинг уровня Ферми уровнем Co наблюдается только в узком диапазоне концентраций олова ($x = 0.10$ – 0.13). В образцах до середины слитка и в самом его конце режим пиннинга нарушается, обсуждаются возможные причины этого эффекта.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ им. М.В. Ломоносова.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.В. Тетеркин, Ф.Ф. Сизов, Л.В. Прокофьева, Ю.С. Громовой, М.Н. Виноградова. ФТП, **17**, 782 (1983).
- [2] M. Ratuszek, M.J. Ratuszek. J. Phys. Chem. Solids, **46**, 837 (1985).
- [3] V.D. Vulchev, L.D. Borisova. Phys. Status Solidi A, **99**, K53 (1987).
- [4] Б.А. Акимов, П.В. Вертеленский, В.П. Зломанов, Л.И. Рябова, О.И. Тананаева, Н.А. Широкова. ФТП, **23**, 244 (1989).
- [5] Л.М. Каширская, Л.И. Рябова, О.И. Тананаева, Н.А. Широкова. ФТП, **24**, 1349 (1990).
- [6] E. Grodzicka, W. Dobrowolski, T. Story, Z. Wilamowski, B. Witkowska. Cryst. Res. Technol., **31**, S651 (1996).
- [7] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **172**, 875 (2002).
- [8] *Lead Chalcogenides: Physics and Applications, Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices*, ed. by D.R. Khokhlov (N.Y.–London, Taylor and Francis, 2003) v. 183.
- [9] А.А. Винокуров, С.Г. Дорофеев, О.И. Тананаева, А.И. Артамкин, Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов. Неорг. матер., **42** (12), 1445 (2006).
- [10] E.P. Skipetrov, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. J. Appl. Phys., **115**, 133702 (2014).
- [11] J.D. König, M.D. Nielsen, Y. Gao, M. Winkler, A. Jacquot, H. Böttner, J.P. Heremans. Phys. Rev. B, **84**, 205126 (2011).
- [12] Е.П. Скипетров, А.В. Кнотько, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько. ФНТ, **41**, 185 (2015).
- [13] А.А. Винокуров, А.И. Артамкин, С.Г. Дорофеев, Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов. Неорг. матер., **44**, 666 (2008).
- [14] E.P. Skipetrov, O.V. Kruleveckaya, L.A. Skipetrova, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. Appl. Phys. Lett., **105**, 022101 (2014).
- [15] Е.П. Скипетров, Б.Б. Ковалев, И.В. Шевченко, А.В. Кнотько, В.Е. Слынько. ФТП, **54**, 987 (2020).
- [16] Е.П. Скипетров, Н.А. Пичугин, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько. ФНТ, **37**, 269 (2011).
- [17] Е.П. Скипетров, А.Н. Голованов, А.В. Кнотько, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько. ФТП, **46**, 761 (2012).
- [18] E.P. Skipetrov, B.B. Kovalev, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, V.E. Slyn'ko. J. Alloys Compd., **775**, 769 (2019).
- [19] E.P. Skipetrov, N.S. Konstantinov, E.V. Bogdanov, A.V. Knotko, V.E. Slyn'ko. Low Temp. Phys., **47**, 24 (2021).
- [20] J.P. Heremans, V. Jovovich, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder. Science, **321**, 554 (2008).
- [21] J.P. Heremans, B. Wiendlocha, A.M. Chamoire. Energy Environ. Sci., **5**, 5510 (2012).
- [22] B. Wiendlocha. Phys. Rev. B, **97**, 205203 (2018).
- [23] T. Parashchuk, B. Wiendlocha, O. Cherniushok, R. Knura, K.T. Wojciechowski. ACS Appl. Mater. Interfaces, **13**, 49027 (2021).
- [24] К.А. Кикоин. Электронные свойства примесей переходных металлов в полупроводниках (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [25] E.P. Skipetrov, O.V. Kruleveckaya, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. J. Appl. Phys., **118**, 195701 (2015).
- [26] Е.П. Скипетров, Б.Б. Ковалев, Л.А. Скипетрова, А.В. Кнотько, В.Е. Слынько. ФНТ, **45**, 233 (2019).
- [27] В.Е. Слынько, W. Dobrowolski. Вестн. нац. ун-та „Львовская политехника“, Электроника, № 681, 144 (2010).
- [28] E.I. Slyn'ko, V.M. Vodopyanov, A.P. Bakhtinov, V.I. Ivanov, V.E. Slyn'ko, W. Dobrowolski, V. Domukhowski. Visn. Lviv Polytec. Natl. Univ., Electronica, № 734, 67 (2012).
- [29] G. Nimtz, B. Schlicht. In: *Narrow-Gap Semiconductors, Springer Tracts in Modern Physics* (Berlin–Heidelberg–N. Y.–Tokyo, Springer, 1983) v. 98, p. 1.
- [30] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).

- [31] S. Nemov, M. Auslender, R. Shneck, Z. Dashevsky. In: *Advanced Thermoelectric Materials — Theory, Development, and Applications*, ed. by Uday Basheer Al-Naib (IntechOpen, 2025) chapter 4.

Редактор Г.А. Оганесян

Impurity level of Co in $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ alloys

E.P. Skipetrov¹, N.S. Konstantinov¹, I.V. Shevchenko¹,
E.V. Bogdanov¹, L.A. Skipetrova¹, A.V. Knotko²

¹ Lomonosov Moscow State University

(Faculty of Physics),

119991 Moscow, Russia

² Lomonosov Moscow State University

(Faculty of Materials Science),

119991 Moscow, Russia

Abstract The phase and elemental compositions and galvanomagnetic properties of samples from the $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ single crystal ingot ($x = 0.08$, $y = 0.01$) were studied. The distributions of tin and cobalt impurities along the length of the ingot were determined, and microscopic inclusions of the second phase enriched in cobalt were found at the end of the ingot. An abnormal increase in the Hall coefficient was found with increasing temperature, and in samples from the middle part of the ingot, an increase in the hole concentration and a linear increase in the Fermi energy at $T = 4.2$ K with increasing tin content were found, indicating pinning of the Fermi level by the resonant Co level located in the valence band. The position of the Co level and the compositional coefficient of its motion relative to the top of the valence band are estimated. A diagram of the rearrangement of the electronic structure of alloys with increasing tin concentration is proposed.