МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Обронова Светлана Германовна

Поверхностные состояния в твердых растворах на основе халькогенидов висмута и свинца

Специальность 01.04.10 – Физика полупроводников

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научные руководители	_	Хохлов Дмитрий Ремович, доктор физико- математических наук, профессор, член-корреспондент РАН
		Галеева Алексанра Викторовна, кандидат физико- математических наук
Официальные оппоненты	_	Аронзон Борис Аронович, доктор физико-математических наук, высококвалифицированный главный научный сотрудник лаборатории физики твердотельных структур для космических приложений Физического институт имени П.Н. Лебедева РАН
		Васильевский Иван Сергеевич, доктор физико- математических наук, доцент, профессор кафедры «Физика конденсированных сред» Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»
		Каган Мирон Соломонович, доктор физико- математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией электронных процессов в полупроводниковых материалах Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН

Защита диссертации состоится «10» июня 2021 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.01.18 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал. E-mail: perov@magn.ru

Диссертация находится на хранении в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). С информацией о регистрации участия в защите и с диссертацией в электронном виде можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: http://istina.msu.ru/dissertations/365858310/

Автореферат разослан «___» ____ 20_ г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Исследованные в работе твердые растворы относятся к топологическим материалам. Особенностью топологического изолятора (ТИ) является формирование бесщелевого спектра поверхностных состояний, характеризующихся линейной дисперсией и спиновой поляризацией, и одновременно существование запрещенной зоны в спектре электронных состояний в объеме кристалла [1]. К основным свойствам топологического поверхностного слоя следует отнести отсутствие обратного рассеяния электронов и принципиальную возможность реализации бездиссипативного транспорта. Благодаря нетривиальным электронным свойствам ТИ рассматриваются как перспективные материалы для создания новых устройств микроэлектроники: приборов спинтроники и квантовых компьютеров [2].

Экспериментальное обнаружение топологических состояний инициировало большое количество работ, связанных как с прогнозированием формирования топологических фаз, так и с изучением свойств топологического слоя [3, 4]. В соответствии с современной классификацией выделяют различные типы топологических материалов: 2D и 3D TU, топологические кристаллические изоляторы (ТКИ), дираковские и вейлевские полуметаллы [5] и др., отличающиеся особенностями электронных свойств поверхностных состояний.

К числу топологически нетривиальных материалов, в частности, относятся хорошо известные полупроводники Bi₂Se₃ и SnSe и твердые растворы на их основе. Основным и, по сути, единственным инструментом прямого детектирования топологических состояний является методика фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР), позволяющая непосредственно определить закон дисперсии поверхностных носителей. Вместе с тем, ограниченность получаемой с помощью ФЭСУР информации обуславливает необходимость развития других экспериментальных методов исследования.

Наиболее важными как для прикладных разработок, так и для развития фундаментальных представлений являются сведения о транспортных процессах в топологическом слое. В этой связи, привлечение новых подходов, нацеленных на регистрацию вклада топологических состояний в кинетические явления и изучение транспорта в топологических материалах представляется весьма актуальным.

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы было определение особенностей транспорта и фотоэлектрических свойств, связанных с нетривиальными поверхностными состояниями в твердых растворах на основе селенидов висмута и свинца. Выбор объектов – твердых растворов (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃ и Pb_{1-x}Sn_xSe – был обусловлен тем, что изменение их состава позволяет реализовать переход из тривиальной фазы с инверсным энергетическим спектром в топологическую фазу с прямым спектром и провести сравнительный анализ транспортных и фотоэлектрических явлений, наблюдаемых в топологической и тривиальной фазах.

Определение вклада топологического слоя в электронный транспорт осложнено высокими концентрациями носителей в объеме. Подход, предложенный в настоящей работе,

основан на исследовании фотоэлектромагнитного (ФЭМ) эффекта [6], обусловленного процессами диффузии электронов в приповерхностном слое образца в условиях комбинированного воздействия терагерцового излучения и постоянного магнитного поля.

Задачи работы включали изучение ФЭМ эффекта в полупроводниковых твердых растворах $(Bi_{1-x}In_x)_2Se_3$ и $Pb_{1-x}Sn_xSe$, исследование гальваномагнитных и фотоэлектрических свойств указанных объектов.

При исследовании транспорта в топологических материалах важно иметь в виду, что нетопологические состояния на поверхности могут существенно модифицировать энергетический спектр. В частности, процессы окисления поверхности могут не только влиять на структуру и морфологию образца, но и изменять его электрофизические и фотоэлектрические свойства [7, 8]. Поэтому наряду с твердыми растворами Pb_{1-x}Sn_xSe были исследованы пленки PbSe с модифицируемой микроструктурой для уточнения влияния окисления и микроструктуры на механизмы проводимости.

Научная новизна и практическая значимость работы

Научная новизна работы заключается в том, что впервые для зондирования поверхностных электронных состояний в ТИ был использован метод, основанный на изучении ФЭМ эффекта в терагерцовом диапазоне. Впервые проведен сравнительный анализ особенностей фотоиндуцированных процессов диффузии электронов в приповерхностном слое в топологической и тривиальной фазе полупроводниковых твердых растворов (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃ и Pb_{1-x}Sn_xSe.

С помощью указанного подхода был обнаружен эффект повышения подвижности носителей на поверхности в указанных твердых растворах, а также обнаружены отличительные особенности релаксации неравновесных носителей в 3D ТИ (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃.

Установлено, что состояния, ответственные за высокие подвижности на поверхности пленок PbSe не связаны с кислородом.

Подход, основанный на исследовании неравновесных процессов в магнитном поле в условиях терагерцового возбуждения, можно рассматривать как информативный метод оптоэлектронного зондирования поверхностных электронных состояний. Предложенный метод может быть эффективен при изучении транспортных процессов на поверхности различных полупроводниковых объектов.

Апробация результатов

Результаты, полученные в ходе диссертационной работы, были доложены на 5-й Всероссийской молодежной конференции «Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики» (10-15 ноября 2013 г., ФИАН, Москва), 15-ой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (25-29 ноября 2013 г., Санкт-Петербург), Международной конференции-школе «Уединенные примеси» (1-5 июня 2014 г., Санкт-Петербург), 16-ой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводников и наноструктур, полупроводников и наноструктур, и наноструктур, и наноструктур, и наноструктур, и наноструктур, полупроводников и наноструктур, и нанострукту

конференции-конкурсе молодых физиков (2 марта 2015 г., ФИАН, Москва), V Russian-Chinese Workshop on Laser Physics and Photonics (RCWLP&P, 26-30 августа 2015, Новосибирск, Россия), XII Российской конференции по физике полупроводников (21-25 сентября 2015, Москва, Ершово, Россия), XXI Уральской международной зимней школе по физике полупроводников (15-20 февраля 2016, Екатеринбург-Алапаевск, Россия).

Положения, выносимые на защиту

1. Комбинированное воздействие лазерного терагерцового излучения и магнитного поля является эффективным методом оптоэлектронного зондирования поверхностных электронных состояний в топологических изоляторах. Предложенный метод эффективен и в условиях высокой степени вырождения носителей в объеме.

2. Как в тривиальной, так и в топологической фазе твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ и $(Bi_{1-x}In_x)_2Se_3$ подвижность поверхностных носителей превышает подвижность носителей в объеме. Это указывает на то, что подвижность поверхностных носителей в существенной степени определяется поверхностными состояниями нетопологической природы.

3. Состояния, ответственные за высокие подвижности поверхностных носителей в пленках PbSe, не связаны с окислением поверхности.

4. Зависимость амплитуды ФЭМ эффекта от мощности падающего излучения качественно различается в тривиальной и топологической фазе твердых растворов (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃. Возможной причиной обнаруженных различий может быть влияние спиновой поляризации на характерные времена релаксации неравновесных носителей.

Обоснованность и достоверность результатов

Представленные в работе результаты получены на современном, предварительно откалиброванном оборудовании. Надежность экспериментального оборудования в сочетании с воспроизводимостью полученных данных обеспечивают достоверность результатов работы. Многократное обсуждение работы на российских и международных конференциях обуславливают обоснованность сформулированных выводов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем работы составляет 109 страниц. Список цитируемой литературы содержит 97 наименований.

Личный вклад автора в диссертационную работу

Исследования, включенные в настоящую работу, проводилась автором в период 2013-2016 гг. на кафедре Общей физики и физики конденсированного состояния Физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова. Представленные в работе экспериментальные данные по исследованию транспортных и фотоэлектрических свойств поликристаллических пленок PbSe и монокристаллов Pb_{1-x}Sn_xSe и (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃ были получены автором лично. Измерения методом импедансной спектроскопии пленок PbSe, а также оптические измерения монокристаллов (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃ были проведены лично автором. Автор участвовал при

исследовании микроструктуры пленок PbSe методами ACM, CЭM и рентгенофлюоресцентного анализа. Измерения спектров фотолюминесценции монокристаллов (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃ были проведены при участии автора, обработка полученных данных и анализ конечных результатов проведены автором лично. Автор проводил расчеты, анализ и систематизацию экспериментальных результатов, полученных при измерении ФЭМ эффекта, участвовал в подготовке материалов к публикациям.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации были опубликованы 5 статей в рецензируемых печатных изданиях [A1-A5], 3 из которых индексируются в базах данных Web of Science и Scopus [A1-A3].

Краткое содержание работы

Во Введении обоснована актуальность выбранной темы, определены цели и задачи диссертационной работы, сформулированы научная новизна и выносимые на защиту положения.

В Главе 1 содержится обзор литературы, в котором представлена общая информация о топологических изоляторах, рассмотрен энергетический спектр 3D ТИ Bi₂Se₃ и ТКИ SnSe, описана перестройка энергетического спектра при изменении состава х в твердых растворах (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃ и Pb_{1-x}Sn_xSe.

Повышенный интерес к ТИ обусловлен необычными свойствами энергетического спектра таких материалов [2]. Зонная структура в объеме характеризуется наличием запрещенной зоны и инверсным расположением термов, формирующих валентную зону и зону проводимости. Принципиальной особенностью энергетического спектра 3D ТИ является существование на поверхности бесщелевых спин-поляризованных состояний с линейным законом дисперсии. В k-пространстве таким поверхностным состояниям соответствует нечетное число конусов Дирака. Рассматриваемые состояния не могут быть разрушены при каких-либо воздействиях, приводящих к возникновению неоднородностей на поверхности, то есть являются «топологически защищенными» [9, 10]. Указанные особенности возникают за счет сильного спин-орбитального взаимодействия (СОВ) и симметрии гамильтониана относительно обращения времени.

Ключевую роль в открытии и исследовании ТИ играет методика ФЭСУР, которая непосредственно позволяет получить информацию о законе дисперсии поверхностных носителей. Этот метод основан на регистрации потока фотоэлектронов как функции их энергии и направления импульса.

Узкощелевой полупроводник Bi₂Se₃ следует отнести к числу наиболее подробно изученных 3D ТИ. В обзоре литературы подробно рассмотрена кристаллическая структура, особенности электронного строения и энергетический спектр данного соединения, а также перестройка энергетического спектра в твердых растворах Bi₂Se₃.

Ширина запрещённой зоны в Bi₂Se₃ составляет 330 мэВ [11]. СОВ обуславливает инверсию энергетических зон в объеме и появление топологических состояний на поверхности. Согласно работе [12] формирование твердых растворов (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃ возможно в

области составов 0<x<0,7. Замещение висмута индием и дальнейший рост концентрации индия приводит к ослаблению СОВ и уменьшению ширины запрещенной зоны. При критической концентрации индия ширина запрещенной зоны становится равной нулю. В работах [13, 14] продемонстрировано, что бесщелевое состояние наблюдается в диапазоне составов x = 3 - 7 %. При дальнейшем увеличении концентрации индия энергетический спектр становится прямым и типичным для тривиального полупроводника: дираковские поверхностные состояния отсутствуют. Таким образом, в системе твердых растворов (Bi₁, $xIn_x)_2Se_3$ с ростом х происходит изменение электронного энергетического спектра в соответствии со следующей последовательностью: инверсная зонная структура в объеме и дираковские состояния на поверхности – бесщелевое состояние – тривиальное состояние с прямой зонной структурой.

ТКИ – это особый класс ТИ, формирование топологических состояний на поверхности которых обусловлено симметрией кристаллической решетки [15]. При этом в обратном пространстве нетривиальным состояниям соответствует четное количество дираковских конусов.

Селенид олова SnSe является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,89 эВ. Прямая запрещенная зона полупроводника PbSe составляет 0,165 эВ. Pb_{1-x}Sn_xSe образуют непрерывный ряд твердых растворов во всем диапазоне составов 0 < x < 1. Перестройка энергетического спектра с ростом x сопровождается переходом от прямого упорядочения зон при x < 0,15 к инверсному (x > 0,15). Бесщелевое состояние наблюдается при x = 0,15 [16]. Область составов x < 0,15 соответствуют тривиальной фазе. Инверсия зон при x > 0,15 обеспечивает формирование фазы ТКИ. Прямое экспериментальное доказательство формирования парных поверхностных состояний с дираковским спектром в Pb_{1-x}Sn_xSe при x > 0.15 было получено при помощи ФЭСУР [17, 18].

Хотя существование нетривиальных состояний на поверхности 3D TИ (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃ и ТКИ Pb_{1-x}Sn_xSe убедительно продемонстрировано, вопрос о вкладе топологических состояний в транспорт остается открытым. Сложность выявления вклада топологических поверхностных состояний связана с тем, что собственные дефекты в рассматриваемых объектах обеспечивают высокую концентрацию свободных носителей в объеме. Проводимость объема шунтирует транспорт по поверхности. В этой связи необходимо применение методов, не чувствительных к транспорту в объеме. В качестве такого метода в диссертационной работе предложен подход, основанный на изучении фотоэлектромагнитного (ФЭМ) эффекта, который рассмотрен подробно в главе 2.

В **Главе 2** приводится описание использованных методов исследования и экспериментальных установок.

Для характеризации структуры поликристаллических пленок были использованы сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), атомно-силовой микроскоп (АСМ) и метод рентгеновской дифракции с использованием излучения Сu-Ка.

Измерение электрофизических свойств в темновых условиях и в условиях подсветки светодиодом с максимумом излучения на длине волны 465 нм проведено с использованием камеры, полностью экранирующей образец от фонового излучения. Транспортные свойства

образцов (проводимость, фотопроводимость, эффект Холла) измерялись в широком интервале температур от 2,3К до 300 К в магнитных полях до 4 Тл с использованием автоматизированной установки.

Импедансная спектроскопия как эффективная методика изучения транспортных процессов в образцах со сложной микроструктурой была привлечена при исследовании поликристаллических пленок PbSe. Измерения температурных и частотных зависимостей импеданса проводились с использованием автоматизированной установки в интервале температур 4,2 К – 300 К в частотном диапазоне от 20 Гц до 1 МГц.

Оптические измерения - измерения спектральных зависимостей коэффициента отражения R и коэффициента пропускания T при комнатной температуре проводилось на Фурье спектрометре Bruker Vertex 70v в инфракрасном диапазоне 400-6000 см⁻¹.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были измерены при помощи установки на базе инфракрасного Фурье спектрометра Bruker Vertex 80v в диапазоне 200-5200 см⁻¹ с использованием импульсного источника возбуждения Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм, длительность импульса 10 нс, максимальная энергия в импульсе 1 мДж).

ФЭМ эффект изучался в условиях комбинированного воздействия на образец терагерцового излучения и магнитного поля. Эффект заключается в появлении э.д.с. в образце, помещенном в магнитное поле, вследствие диффузионных процессов с участием фотовозбужденных носителей в приповерхностной области.

Характер индуцированных неравновесных процессов зависит от соотношения между энергией возбуждающего кванта излучения и шириной запрещенной зоны полупроводника. Если энергии кванта излучения достаточно для возбуждения межзонных переходов, то в приповерхностном слое образца возникают неравновесные электроны и дырки. Так как в объеме концентрация носителей меньше, чем у поверхности, то неравновесные носители диффундируют в направлении от поверхности в объем. Возникающие неравновесные потоки электронов и дырок отклоняются в магнитном поле, что обеспечивает пространственное разделение зарядов и возникновение эдс ФЭМ эффекта U_{ФЭМ}.

В случае, если энергия кванта меньше ширины запрещенной зоны полупроводника, генерации электронов и дырок не происходит. Возникают встречные потоки неравновесных носителей только вследствие процессов разогрева электронного газа. Знак эдс ФЭМ эффекта зависит от направления результирующего потока и не зависит от знака заряда самих носителей. В свою очередь, направление результирующего потока в отсутствие процессов фотогенерации определяется градиентом подвижности носителей.

Эксперимент заключался в непосредственном измерении э.д.с. ФЭМ эффекта. Фотовозбуждение носителей осуществлялось с помощью импульсного терагерцового излучения, создаваемого газовым лазером с оптической накачкой. Длина волны терагерцового излучения составляла 90, 148 и 280 мкм. Длительность импульса составляла величину порядка 100 нс. Максимальная мощность в импульсе достигала 30 кВт. Измерения эдс ФЭМ эффекта проводились в диапазоне температур 4,2 К – 30 К в постоянном магнитном поле величиной до 7 Тл. Излучение падало нормально поверхности образца. Магнитное поле было направлено параллельно поверхности образца. Схема измерения ФЭМ эффекта приведена на вставке к рис.1.

В Главе 3 рассмотрены результаты исследования ФЭМ эффекта в твердых растворах Pb_{1-x}Sn_xSe в диапазоне составов x, включающих как область прямого (x<0,15), так и инверсного (x>0,15) спектра.

Образцы $Pb_{1-x}Sn_xSe$ (0,03 $\leq x \leq 0,37$) представляли собой монокристаллы, ориентированные по направлению <100>, выращенные методом Бриджмена [19]. Состав образцов определен с помощью рентгено-флюоресцентного анализа. Все образцы обладали проводимостью n-типа. Концентрация свободных электронов в объеме составляла от 1.0×10^{17} до 3.2×10^{19} см⁻³ при T =4,2 К. Расчет положения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости E_F — E_C проводили с использованием шестизонной модели Диммока [20, 21].



Рис. 1 Кинетика фотоэлектромагнитного эффекта в образце Pb_{0.85}Sn_{0.15}Se. Верхняя кривая соответствует форме лазерного импульса. На вставке приведена схема измерения ФЭМ эффекта.

Типичный вид кинетики ФЭМ эффекта в образцах Pb_{1-x}Sn_xSe представлена на рисунке 1. Временной профиль эдс практически повторяет профиль лазерного импульса. Для всех образцов амплитуда сигнала падает экспоненциально при повышении температуры U_{ФЭМ} ~ exp (-T / T₀) и при T> ~20 К фотоэдс не регистрируется.

На рисунке 2 приведена зависимость амплитуды ФЭМ эффекта от магнитного поля в твердых растворах различного состава. Полевые зависимости амплитуды эффекта являются

нечетными по магнитному полю. В слабых полях (B<1.5 T) сигнал линейно растет, затем насыщается и начинает падать.



Рис. 2 Зависимость амплитуды ФЭМ эффекта от магнитного поля в образцах Pb_{1-x}Sn_xSe. Значения около кривых соответствуют составу х образцов. Температура образцов 4,2 К, длина волны лазера 148 мкм.

ФЭМ эффект был обнаружен в образцах как с инверсным энергетическим спектром (x > 0,15), так и с прямым спектром (x < 0,15). При переходе по составу через точку инверсии x = 0,15 знак эффекта не изменяется, амплитуда и характерные особенности эффекта не обнаруживают существенных отличий.

Важно, что знак наблюдаемого ФЭМ эффекта соответствует диффузии носителей заряда от поверхности вглубь образца. Так как энергия кванта возбуждающего излучения намного меньше ширины запрещенной зоны и расстояния между уровнем Ферми и дном зоны проводимости, то генерация электронно-дырочных пар маловероятна. Диффундирующий поток электронов может быть обусловлен только разогревом электронного газа терагерцовым лазерным излучением. Направление результирующего диффузионного потока электронов определяется направлением градиента подвижности [6]. Так как наблюдаемый поток электронов направлен от поверхности образца в его объем, то подвижность возбужденных носителей заряда на поверхности выше, чем в объеме.

При низких температурах T <20 К преобладающим механизмом рассеяния является независящее от температуры рассеяние на нейтральной или сильно экранированной

заряженной примеси. При T <15 К подвижность свободных электронов либо не изменяется, либо лишь незначительно падает [22]. Поэтому разумно полагать, что разогрев электронов на поверхности не может привести к росту их подвижности и, как следствие, к их диффузии в направлении от поверхности в объем образца.

Следует отметить, что одной из причин появления неравновесного потока, направленного от поверхности, могло бы быть повышение концентрации свободных электронов в приповерхностной области вследствие возбуждения поверхностных локальных электронных состояний с очень малыми энергиями связи. Однако в рассматриваемых материалах значение диэлектрической проницаемости очень высоко ($\varepsilon \sim 300$ [23]). В таких условиях изгибом зон на поверхности полупроводника можно пренебречь. Образование поверхностных локальных водородоподобных электронных состояний представляется также маловероятным.

Полученные экспериментальные данные, таким образом, однозначно указывают на наличие специфических поверхностных носителей, обладающих повышенной по сравнению с объемными носителями подвижностью. В [24] сообщалось о формировании поверхностных электронных состояний со спиновой поляризацией в Pb_{1-x}Sn_xSe как с прямым, так и с инверсным энергетическом спектром. Нельзя исключить, что наблюдаемые нами повышенные значения подвижности носителей на поверхности могут быть связаны с возникновением таких состояний. Вместе с тем, так как эффект повышения подвижности наблюдается как в области инверсного, так и в области прямого энергетического спектра, то его нельзя непосредственно связать с формированием топологического поверхностного слоя.

Важно отметить, что амплитуда ФЭМ эффекта практически не зависит от концентрации свободных носителей: в образцах с концентрацией, отличающейся на два порядка, амплитуда ФЭМ эффекта различается не более чем в 3-4 раза. Это означает, что предложенный метод детектирования поверхностных электронных состояний не чувствителен к концентрации свободных электронов в объеме, и может быть применен для других ТКИ и ТИ.

В образцах с x = 0,09 и 0,125 с наибольшей подвижностью электронов наблюдались осцилляции амплитуды ФЭМ эффекта в магнитном поле. На рис. 3 представлены осцилляции амплитуды ФЭМ эффекта и сопротивления в магнитном поле в образце состава x = 0,09. Осцилляции Шубникова - де Гааза и эдс ФЭМ эффекта характеризуются близкими значениями периода в обратном магнитном поле. Учитывая, что магнитное поле направлено параллельно поверхности образца и квантование Ландау спектра поверхностных состояний не происходит, можно заключить что наблюдаемый ФЭМ эффект связан не только с поверхностью, но и с объемными энергетическими состояниями полупроводника.



Рис. 3. Осцилляции Шубникова-де Гааза (верхняя кривая) и эдс ФЭМ-эффекта (нижние кривые). Данные для ФЭМ-эффекта при 90 мкм записаны при вводе и выводе магнитного поля (стрелки у кривых).

Так как повышенные значения подвижности поверхностных носителей наблюдаются даже в отсутствие топологического слоя на поверхности $Pb_{1-x}Sn_xSe$ (т.е. в области прямого спектра), то есть основания предполагать существование специфических нетопологических состояний, существенно модифицирующих энергетический спектр на поверхности. Один из факторов, отвечающих за возникновение таких специфических состояний, может быть связан с процессами окисления поверхности.

В Главе 4 представлены результаты исследования влияния окисления, микроструктуры и морфологии поверхности на электрофизические и фотоэлектрические свойства поликристаллических пленок PbSe.

Пленки PbSe осаждались из паровой фазы при помощи электронной пушки на полиимидные подложки. В зависимости от времени синтеза толщина пленок d варьировалась от 150 нм до 1500 нм. Некоторые из полученных пленок дополнительно отжигались в атмосфере кислорода при температуре 400 °C в течение одного часа под давлением кислорода 2-3 Торр. Микроструктура пленок была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), атомно-силового микроскопа (АСМ) и методом рентгеновской дифракции

с использованием излучения Cu-K_α. Пленки PbSe обладают поликристаллической структурой. Размер зерна растет с ростом толщины образца.



Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ для неокисленных и окисленных пленок PbSe толщиной 150 нм и 1500 нм. Сплошные символы соответствуют измерениям, проведенным в условиях экранирования, открытые символы – измерениям в условиях подсветки.

После роста пленка с минимальной толщиной 150 нм имела проводимость р-типа, пленки толщиной 500 и 1500 нм обладали проводимостью n-типа. Все отожженные в кислороде пленки характеризовались дырочной проводимостью.

На рисунке 4 представлены температурные зависимости удельного сопротивления исходных (неокисленных) и окисленных пленок в темновых условиях и в условиях подсветки. Как видно из рисунка, изменение микроструктуры пленок сопровождается существенной модификацией транспортных характеристик. Для неокисленной пленки р-типа толщиной 150 нм на температурной зависимости удельного сопротивления в области высоких температур наблюдается активационный участок. Энергия активации E_A, рассчитанная с помощью соотношения ρ ~ exp(E_A/kT), составляет ~ 11 мэВ. В более толстых пленках с электронной проводимостью температурные зависимости сопротивления имеют металлический характер.

Окисление приводит к инверсии типа проводимости в толстых пленках (d = 500, 1500 нм), и к качественному изменению характера температурных зависимостей сопротивления.

Для пленки толщиной 150 нм зависимость $\rho(T)$ приобретает металлический характер; для пленок толщиной 500 нм и 1500 нм, напротив, в области высоких температур появляется активационный участок. Энергии активации пленок толщиной 500 нм и 1500 нм равны 9 и 5 мэВ соответственно.

В неоднородных полупроводниках (поликристаллических пленках, в частности) электрофизические и фотоэлектрические свойства определяются характером модуляции зонного рельефа. Явление задержанной фотопроводимости, обусловленное низкими скоростями рекомбинации, связано с пространственным разделением неравновесных носителей заряда и формированием рекомбинационных барьеров. Активационные участки на температурных зависимостях сопротивления указывают на наличие дрейфового барьера, отделяющего уровень Ферми от порога протекания. Особенности модуляции зонного рельефа в существенной степени определяются микроструктурой, при этом различные элементы микроструктуры (объем зерна, межзеренные границы, поверхность зерен) могут вносить свой вклад в процессы электронного транспорта как в стационарных условиях, так и в условиях неравновесности.

Общепринятой моделью, описывающей проводимость поликристаллических пленок на основе халькогенидов свинца, является представление о формировании инверсионных каналов с p-типом проводимости на поверхности зерен с проводимостью n-типа [25]. Данные, полученные в настоящей работе, в целом соответствуют этой концепции. В пленке с минимальным размером зерна проводимость по инверсионным каналам доминирует, обеспечивая дырочную проводимость. При увеличении размера зерна происходит инверсия типа проводимости от дырочной к электронной, что может быть обусловлено возрастающим вкладом в проводимость от объема зерен. Отсутствие активационных участков на температурных зависимостях сопротивлении и эффекта задержанной фотопроводимости в неотожженных пленках толщиной 500 и 1500 нм свидетельствует об отсутствии дрейфовых и рекомбинационных барьеров.

Отжиг в кислороде способствует появлению электрически активных акцепторных центров, повышающих концентрацию дырок в поверхностном инверсионном канале. Это приводит к доминированию проводимости по инверсионным слоям во всех окисленных пленках. Причем в наиболее тонкой пленке увеличение концентрации дырок, сопровождаясь приближением уровня Ферми к порогу протекания, приводит к исчезновению дрейфового барьера и повышению рекомбинационного. Тонкая окисленная пленка является наиболее фоточувствительной в условиях стационарной подсветки светодиодом. В пленках с большим размером зерна, напротив, появляются не только дрейфовый, но и рекомбинационный барьеры.

Во всех неокисленных пленках сигнал ФЭМ эффекта невелик по амплитуде, характеризуется высоким уровнем шумов и имеет задержанный характер в масштабе времен, сопоставимых с длительностью лазерного импульса. Знак сигнала соответствует диффузии носителей от поверхности вглубь образца.



Рис.5 Зависимость максимальной амплитуды сигнала ФЭМ эффекта от магнитного поля В для окисленной пленки толщиной 150 нм при T = 4.2K. На вставке приведено изменение сигнала $U_{\Phi ЭM}$ при прохождении лазерного импульса для двух полярностей магнитного поля (B = +7T и B = -7T).

В окисленных образцах эффект наблюдается лишь в наиболее тонкой пленке. При этом амплитуда сигнала существенно возрастает по сравнению с неокисленными образцами, а кинетика нарастания и спада сигнала полностью повторяет форму фронта прохождения лазерного импульса (рис. 5). В магнитных полях вплоть до В ~ 4 Тл сигнал фотоэлектромагнитного эффекта растет линейно, в более сильных полях его рост замедляется. Важно, что знак сигнала после отжига инвертируется и соответствует диффузии, направленной из объема к поверхности образца.

Как уже было упомянуто, сигнал ФЭМ эффекта определяется градиентом подвижности носителей на поверхности и в объеме. Направление диффузии из объема на поверхность в тонкой окисленной пленке PbSe соответствует более высоким значениям подвижности в объеме.

Важно подчеркнуть качественное отличие особенностей ФЭМ эффекта в окисленной тонкой пленке PbSe и монокристаллических образцах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ при низких температурах. Тогда как в монокристаллах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ поток неравновесных носителей направлен от поверхности в объем во всех составах, отвечающих как прямому, так и инверсному энергетическому спектру, в окисленной тонкой пленке PbSe направление диффузионного потока противоположно. Это позволяет однозначно исключить влияние кислорода на

формирование специфических нетопологических состояний, обеспечивающих эффект повышения подвижности носителей на поверхности.

В Главе 5 обсуждаются отличительные особенности неравновесных процессов в ТИ $(Bi_{1-x}In_x)_2Se_{3.}$

Монокристаллы (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃ варьируемого состава ($0 \le x \le 0,18$) были синтезированы методом Бриджмена. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что образцы обладают кристаллической структурой тетрадимита. Состав твердого раствора x уточнялся с помощью рентгенофлюоресцентного анализа. Результаты ФЭСУР показали, что при x < 0,05 в запрещенной зоне формируются поверхностные состояния с линейным законом дисперсии, которые исчезают при x > 0,05.

Транспортные свойства образцов были исследованы в статических электрических полях в интервале температур 4.2 К – 300 К в магнитных полях до 0,06 Тл. Температурные зависимости удельного сопротивления типичны для вырожденных полупроводников и определяются температурной зависимостью подвижности. Значения холловских концентраций во всех исследованных образцах составляют ~ 10¹⁹ см⁻³. Отсутствие выраженной зависимости значений концентрации и подвижности от состава можно объяснить значительным отклонением состава исследованных образцов от стехиометрического.

Для уточнения параметров перестройки энергетического спектра при изменении состава x, а также определения значения x, соответствующего бесщелевому состоянию, было проведено исследование спектров фотолюминесценции в области температур 18 – 100 К. На основании полученных спектров было выявлено, что ширина щели уменьшается с ростом температуры в области инверсного спектра и увеличивается в области прямого спектра. При увеличении содержания индия в твердом растворе ширина запрещенной зоны изменяется в соответствии со значением $\delta Eg/\delta x=41$ мэВ/мол.%. Бесщелевое состояние реализуется при x=5.5%.

ФЭМ эффект наблюдался во всех исследованных образцах при всех трех значениях длины волны λ 90 мкм, 148 мкм и 280 мкм. Сигнал ФЭМ эффекта не задержанный, повторяет форму лазерного импульса. При коммутации магнитного поля знак сигнала ФЭМ изменяется на противоположный. Зависимости амплитуды ФЭМ эффекта U_{ФЭМ} от индукции магнитного поля В для всех исследованных образцов аналогичны: линейная зависимость, наблюдаемая в слабых магнитных полях $B < \sim 1,5$ Tл, выходит на насыщение при дальнейшем росте магнитного поля. По знаку эдс установлено, что результирующий поток частиц направлен от поверхности в объем образца. Фотопроводимость в исследованных образцах не обнаружена.

Учитывая, что энергия квантов терагерцового излучения существенно меньше энергии Ферми в исследуемых твердых растворах (~130 мэВ), определяющими являются процессы разогрева электронного газа в приповерхностном слое. Как указывалось выше, существование потока электронов в направлении от поверхности образца свидетельствует о том, что подвижность носителей на поверхности оказывается больше, чем у объемных носителей. Эффект повышения подвижности на поверхности был обнаружен как в ТИ, так и в тривиальном полупроводнике, что не позволяет связать его с проявлением вклада дираковских состояний. Указанные особенности ФЭМ эффекта аналогичны наблюдаемым в ТКИ Pb₁₋ _xSn_xSe.



Рис. 6. Зависимость амплитуды ФЭМ эффекта от максимальной мощности падающего излучения при значениях длины волны 90 мкм, 148 мкм и 280 мкм для составов x = 0 (a) и x = 0,12 (б). Зависимость амплитуды ФЭМ эффекта от максимального мгновенного потока квантов падающего излучения при значениях длины волны 90 мкм, 148 мкм и 280 мкм для составов x = 0 (в) и x = 0,12 (г).

Для составов x = 0 и x = 0,12, характеризующихся противоположными по знаку, но близкими по абсолютной величине значениями ширины запрещенной зоны, проанализирована зависимость амплитуды ФЭМ эффекта от мощности падающего излучения. На рис. 6 (а,б) показаны зависимости амплитуды ФЭМ эффекта $U_{\Phi ЭM}$ от максимальной мгновенной мощности излучения P, падающего на образец. С увеличением мощности амплитуда сигнала ФЭМ эффекта увеличивается. Однако для образца с x = 0,12 амплитуда ФЭМ эффекта при фиксированном значении P практически не зависит от длины волны λ , тогда как для x = 0 при разных значениях λ графики зависимости $U_{\Phi ЭM}(P)$ существенно не совпадают. В расчете на мгновенное значение потока квантов, значения амплитуды ФЭМ эффекта для x = 0 оказываются практически одинаковыми вне зависимости от длины волны (рис. 6 в).

Наблюдаемое различие особенностей релаксационных процессов в тривиальной и топологической фазе может быть связано с формированием дираковских поверхностных состояний и эффектом спиновой поляризации при х < 0,055.

Заключение

В работе были экспериментально изучены процессы неравновесного транспорта носителей заряда в материалах с топологическими свойствами: 3D ТИ $(Bi_{1-x}In_x)_2Se_3$ и ТКИ Pb_{1-x}Sn_xSe. Применение подхода, основанного на комбинированном воздействии терагерцового излучения и магнитного поля, позволило выявить ряд особенностей неравновесных процессов в исследованных объектах.

Основные результаты и выводы работы можно сформулировать следующим образом:

1. Предложен метод исследования поверхностных электронных состояний, основанный на изучении фотоэлектромагнитного (ФЭМ) эффекта, индуцированного терагерцовым излучением. Показано, что данный метод не чувствителен к объемной проводимости.

2. Исследован ФЭМ эффект в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 \le x \le 0.37$) в области составов, соответствующих как фазе ТКИ, так и тривиальному состоянию. Установлено, что подвижность поверхностных носителей превышает подвижность в объеме образца во всем исследованном диапазоне составов. Это означает, что несмотря на существование топологических состояний, подтвержденное результатами ФЭСУР, наблюдение поверхностных носителей с повышенной подвижностью в электронном транспорте не обязательно обеспечивается вкладом непосредственно топологического слоя.

3. Изучено влияние микроструктуры на процессы транспорта в пленках PbSe. Проводимость нанокристаллических пленок селенида свинца определяется суперпозицией вкладов от различных элементов микроструктуры: зерна, межзеренных границ и поверхности зерен. Сравнительный анализ особенностей ФЭМ эффекта в пленках PbSe и монокристаллах Pb_{1-x}Sn_xSe показал, что состояния, ответственные за высокие подвижности неравновесных носителей на поверхности, не связаны с кислородом.

4. Изучены транспортные, оптические и фотоэлектрические свойства твердых растворов ($Bi_{1-x}In_x$)₂Se₃ ($0 \le x \le 0.18$) в окрестности перехода из фазы 3D TИ в тривиальную фазу. На основании данных фотолюминесценции определены параметры перестройки энергетического спектра указанных твердых растворов при изменении состава и температуры.

5. Проанализированы особенности процессов релаксации неравновесных носителей в твердых растворах (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃. Показано, что в ТИ Bi₂Se₃ амплитуда ФЭМ эффекта определяется количеством падающих квантов излучения, тогда как в тривиальном полупроводнике (Bi_{0.88}In_{0.12})₂Se₃ амплитуда ФЭМ эффекта зависит только от пиковой мощности лазерного импульса. Обнаруженное различие механизмов релаксационных процессов может быть связано с влиянием спиновой поляризации на характерные времена релаксации неравновесных носителей в топологическом слое.

Список публикаций автора

Публикации, индексируемые в базах данных Scopus и Web of Science:

A1. Egorova S.G., Chernichkin V.I., Dudnik A.O., Kasiyan V.A., Chernyak L., Danilov S.N., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Discrimination of conductive surface electron states by laser terahertz radiation in PbSe – a base for $Pb_{1-x}Sn_xSe$ topological crystalline insulators. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, v 5, No 4, p. 659-664 (2015), DOI: 10.1109/TTHZ.2015.2436712, 2019 Impact Factor - 3.319.

A2. Egorova S.G., Chernichkin V.I., Ryabova L.I., Skipetrov E.P., Yashina L.V., Danilov S.N., Ganichev S.D., Khokhlov D.R. Detection of highly conductive surface electron states in topological crystalline insulators Pb_{1-x}Sn_xSe using laser terahertz radiation. Scientific reports, издательство Nature Publishing Group (United Kingdom), v 5, p. 11540-1-11540-6 (2015), DOI: I0.i038/srepii540, 2019 Impact Factor - 27.764.

A3. Galeeva A.V., **Egorova S.G.**, Chernichkin V.I., Tamm M.E., Yashina L.V., Rumyantsev V.V., Morozov S.V., Plank H., Danilov S.N., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Manifestation of topological surface electron states in photoelectromagnetic effect induced by terahertz laser radiation. Semiconductor Science and Technology, издательство Institute of Physics Publishing (*United Kingdom*), v. 31, p. 095010-095010 (2016), DOI: 10.1088/0268-1242/31/9/095010, 2019 Impact Factor - 2.452.

Публикации, индексируемые РИНЦ:

А4. Егорова С.Г., Черничкин В.И., Касиян В.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Микроструктура и фотоэлектромагнитный эффект в пленках PbSe. Физическое образование в ВУЗах, издательство Изд. дом МФО (М.), том 21, № 1С, с. 25-26 (2015), Импакт-фактор РИНЦ – 0.176.

А5. Галеева А.В., Егорова С.Г., Черничкин В.И., Румянцев В.В., Тамм М.Е., Яшина Л.В., Данилов С.Н., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Детектирование поверхностных электронных состояний в топологических изоляторах (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃ с помощью лазерного терагерцового излучения. Ученые записки физического факультета Московского Университета, № 3, с. 163502 (2016), Импакт-фактор РИНЦ – 0.069.

Прочие публикации:

Результаты диссертационной работы опубликованы в сборниках тезисов как российских, так и зарубежных конференций. Ниже перечислены основные тезисы конференций (импакт фактор отсутствует).

A6. Egorova S.G., Chernichkin V.I., Ryabova L.I., Skipetrov E.P., Yashina L.V., Danilov S.N., Ganichev S.D., Khokhlov D.R. Detection of extended surface electron states in topological crystalline insulators Pb_{1-x}Sn_xSe using laser terahertz radiation в сборнике *Proceedings of the 4-th Russia-Japan-USA Symposium on Fundamental & Applied Problems of Terahertz Devices & Technologies (RJUS Tera Tech-2015*, место издания *Chernogolovka, Russia*, c. 116-117 (2015).

A7. Egorova S.G., Chernichkin V.I., Ryabova L.I., Skipetrov E.P., Yashina L.V., Danilov S.N., Ganichev S.D., Khokhlov D.R. Terahertz Probing of Surface Electron States in Topological Crystalline Insulators Pb_{1-x}Sn_xSe в сборнике 40th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, IRMMW-THz, место издания Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc, с. 7327554-1 DOI (2015).

А8. Егорова С.Г., Черничкин В.И., Рябова Л.И., Скипетров Е.П., Яшина Л.В., Данилов С.Н., Ганичев С.Д., Хохлов Д.Р. Метод детектирования протяженных поверхностных состояний в кристаллических топологических изоляторах Pb_{1-x}Sn_xSe с помощью лазерного терагерцового излучения. Труды симпозиума, в сборнике *Материалы XIX Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника»*, место издания *Нижний Новгород*, том 2, с. 697-698 (2015).

A9. Egorova S.G., Chernichkin V.I., Ryabova L.I., Skipetrov E.P., Yashina L.V., Danilov S.N., Ganichev S.D., Khokhlov D.R. Observation of highly conductive surface electron states in topological crystalline insulators Pb_{1-x}Sn_xSe using laser terahertz radiation в сборнике V *Russian-Chinese Workshop on Laser Physics and Photonics (RCWLP&P), Новосибирск, 25-30 августа 2015*, место издания *Новосибирск*, тезисы, с. 115-116 (2015).

А10. Егорова С.Г., Галеева А.В., Черничкин В.И., Рябова Л.И., Скипетров Е.П., Тамм М.Е., Яшина Л.В., Данилов С.Н., Ганичев С.Д., Хохлов Д.Р. Терагерцовое зондирование поверхностных состояний в топологических изоляторах в сборнике *Тезисы докладов. Российская конференция по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники* (с участием иностранных ученых) "ФОТОНИКА – 2015". Новосибирск, 12 – 16 октября 2015 г, место издания ИФП СО РАН Новосибирск, тезисы, с. 34-34 (2015).

А11. Егорова С.Г., Черничкин В.И., Рябова Л.И., Касьян В.А., Черняк Л., Данилов С.Н., Хохлов Д.Р. Электронный транспорт и фотоэлектрические эффекты в виртуальном кристаллическом топологическом изоляторе PbSe, модифицированном окислением в сборнике XII Российская конференция по физике полупроводников, Ершово, 21-25 сентября 2015, тезисы докладов, место издания ФИАН, тезисы, с. 206-206 (2015).

A12. Galeeva A.V., **Egorova S.G.**, Chernichkin V.I., Tamm M.E., Yashina L.V., Rumyantsev V.V., Morozov S.V., Plank H., Danilov S.N., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. A study of surface electron states in topological insulators (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃ with the use of terahertz laser radiation в сборнике *41st International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves*, место издания *Copenhagen, Denmark*, тезисы, с. W3B.5 (2016).

A13. Galeeva A.V., **Egorova S.G.**, Chernichkin V.I., Tamm M.E., Yashina L.V., Rumyantsev V.V., Morozov S.V., Plank H., Danilov S.N., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Terahertz probing of surface electron states in topological insulators в сборнике *8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*, место издания *Kishinev, Moldova*, тезисы, с. 38-38 (2016).

A14. Galeeva A., **Egorova S.**, Chernichkin V., Tamm M., Yashina L., Rumyantsev V., Plank H., Danilov S., Ryabova L., Khokhlov D. Terahertz probing of surface electron states in

topological insulators ($Bi_{1-x}In_x$)₂Se₃ в сборнике *33rd International Conference on the Physics of Semiconductors*, место издания *Пекин*, *Китай*, том 1, тезисы, с. 200 (2016).

А15. Егорова С.Г., Галеева А.В., Тамм М.Е., Яшина Л.В., Данилов С.Н., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Исследование поверхностных состояний в топологических изоляторах (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃ в сборнике XXI Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников, Екатеринбург – Алапаевск, 15-20 февраля 2016, тезисы, с. 232-233 (2016).

Список цитируемой литературы

- 1. Fu L. & Kane C. L. Topological insulators with inversion symmetry. Physical Review B 76, 045302 (2007).
- Hasan M. Z. & Kane C. L. Colloquium: Topological insulators. Rev. Mod. Phys. 82, 3045 (2010).
- Hsien D. et al. A topological dirac insulator in a quantum spin hall phase. Nature 452, 970-974 (2008).
- 4. Fu L. Topological crystalline insulators. Phys. Rev. Lett. 106, 106802 (2011).
- Yan B & Felser S. Topological Materials: Weyl Semimetals. Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 8:1-19 (2017).
- Кикоин И. К. и Лазарев С. Д. Фотоэлектромагнитный эффект. Успехи Физических Наук 21, 297 (1978).
- Golubchenko, N.V., Moshnikov, V.A., Chesnokova, D.B. Investigation into the microstructure and phase composition of polycrystalline lead selenide films in the course of thermal oxidation. Glass physics and chemistry 32, 337-345 (2006).
- Golubchenko, N.V., Moshnikov, V.A., Chesnokova, D.B. Doping Effect on the Kinetics and Mechanism of Thermal Oxidation of Polycrystalline PbSe Layers. Neorganicheskie Materialy 42, 9, 1040–1049 (2006).
- 9. Moore J. E. The birth of topological insulators, Nature, v.464, p. 194 (2010).
- 10. Ando Y. Topological Insulator Materials. J. Phys. Soc. Jpn. 82, 102001 (2013).
- 11. Wray L.A. et al. A topological insulator surface under strong Coulomb, magnetic and disorder perturbations. Nature Phys. v. 7, p. 32–37 (2011).
- Nomura K., Koshino M., Ryu S. Topological delocalization of two-dimensional massles Dirac fermions. Phys. Rev. Lett., 99, 146806 (4pp) (2007).
- Govaerts K., Sluiter M. H. F., Partoens B. and Lamoen D. Homologous series of layered structures in binary and ternary Bi-Sb-Te-Se systems: Ab initio study. PHYSICAL REVIEW B 89, 054106 (2014).
- Novotný R., Losták P. and Horák J. Bi_{2-x}In_xSe₃ crystals; optical properties and transport coefficients. Physica Scripta. T. 42, 2, crp. 253-256 (1992).

- Brahlek M., Bansal N., Koirala N. and others. Topological-metal to band-insulator in (Bi_{1-x} In_x)₂Se₃ thin films. Phys. Rev. Lett., 109, 186403 (2012)
- 16. Wu L., Brahlek M. and others. A sudden collapse in the transport lifetime across the topological phase transition in (Bi_{1-x} In_x)₂Se₃. Nature Physics, 9.P 410-414 (2013)
- 17. Fiete G. A. Topological insulators: crystalline protection. Nature Mater. 11, 1003 (2012).
- 18. Nimtz G. and Schlicht B. Narrow-gap lead salts in Narrow-Gap Semiconductors, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 98 pp. 1–117 (1983).
- Dziawa, P. et al. Topological crystalline insulator states in Pb1–xSnxSe. Nature Mater.
 11, 1023 (2012).
- Pletikosic I., Gu G. D. & Valla T. Inducing a Lifshitz transition by extrinsic doping of surface bands in the topological crystalline insulator Pb_{1-x}Sn_xSe. Phys. Rev. Lett. 112, 146403 (2014).
- 21. Shtanov V. I. & Yashina L. V. On the Bridgman growth of lead-tin selenide crystals with uniform tin distribution. J. Cryst. Growth 311, 3257 (2009).
- Dimmock J. O. k · p theory for the conduction and valence bands of Pb_{1-x}Sn_xTe and Pb_{1-x}Sn_xSe alloys. The Physics of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors. vol. 98 (1971).
- Brandt N. B., Ponomarev Ya. G. & Skipetrov E. P. Energy spectrum of carriers in Pb_{1-x}Sn_xSe alloys. Sov. Phys. Solid State 29, 1856–1860 (1987).
- 24. Martinez G. Band inversion in Pb_{1-x}Sn_xSe alloys under hydrostatic pressure. II. Galvanomagnetic properties. Phys. Rev. B 8, 4686 (1973).
- 25. Burstein E., Perkowitz S. & Brodsky M. H. The dielectric properties of the cubic IV-VI compound semiconductors. J. de Physique 29, C4–78 (1968).
- 26. Wojek B. M. et al. Spin-polarized (001) surface states of the topological crystalline insulator Pb_{0.73}Sn_{0.27}Se. Phys. Rev. B 87, 115106 (2013).
- Neustroev L.N. and Osipov V.V. Theory of physical properties of photosensitive polycrystalline PbS-type films. I. Model, conductivity, and Hall effect. Sov. Phys. Semicond. 20, 34-38 (1986).