

Термоэлектрические свойства, эффект Шубникова–де Гааза и подвижности носителей заряда в теллуридах и селенидах висмута–сурьмы и нанокompозитах на их основе

В.А. Кульбачинский^{1,2}, В.Г. Кытин¹, А.А. Кудряшов¹, Р.А. Лунин¹, А. Banerjee³

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, 119992, Ленинские горы, Россия

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

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, 115409, Россия

³Department of Physics, University of Calcutta, 92 A P C Road, Kolkata 700009, India

Статья поступила в редакцию 6 декабря 2016 г., опубликована онлайн 24 февраля 2017 г.

Представлены результаты исследования эффекта Шубникова–де Гааза и термоэлектрических свойств монокристаллов p -(Bi_{0,5}Sb_{0,5})₂Te₃, легированных Ga, n -Sb_{2-x}Tl_xSe₃ и p -Sb_{2-x}Tl_xTe₃. По фурье-спектрам осцилляций рассчитаны подвижности носителей заряда и их изменение при легировании. Установлено, что Ga действует, как донор в p -(Bi_{0,5}Sb_{0,5})₂Te₃, Tl оказывает акцепторное действие в n -Sb_{2-x}Tl_xSe₃ и увеличивает подвижность электронов, в то время как в p -Sb_{2-x}Tl_xTe₃ и концентрация дырок и их подвижность уменьшается при легировании Tl. Обсуждается изменение дефектности кристаллов, которое и приводит к этим эффектам. Кроме этого, синтезированы и исследованы наноструктурированные твердые растворы Sb₂Te_{3-x}Se_x ($0 < x < 1$). При увеличении содержания Se в тройном соединении Sb₂Te_{3-x}Se_x концентрация дырок уменьшается. При этом наблюдается уменьшение коэффициента Зеебека, что является нетипичным для полупроводниковых соединений, но коррелирует со свойствами кристаллических твердых растворов Sb₂Te_{3-x}Se_x, исследованных ранее. Предложена теоретическая модель, описывающая одновременно изменение коэффициента Зеебека, коэффициента Холла и электропроводности в зависимости от содержания селена x . Проведенные расчеты показывают, что для одновременного количественного описания термоэлектрических и гальваномагнитных свойств исследованных наноструктурированных материалов необходимо учитывать как изменение зонной структуры Sb₂Te_{3-x}Se_x, так и локализацию части дырок.

Представлено результати дослідження ефекту Шубнікова–де Гааза та термоелектричних властивостей монокристалів p -(Bi_{0,5}Sb_{0,5})₂Te₃, які леговані Ga, n -Bi_{2-x}Tl_xSe₃ та p -Sb_{2-x}Tl_xTe₃. По фур'є-спектрам осциляцій розраховано рухливості носіїв заряду і їх зміна при легуванні. Встановлено, що Ga діє, як донор у p -(Bi_{0,5}Sb_{0,5})₂Te₃, Tl чинить акцепторну дію у n -Bi_{2-x}Tl_xSe₃ і збільшує рухливість електронів, тоді як у p -Sb_{2-x}Tl_xTe₃ і концентрація дірок, і їх рухливість зменшується при легуванні Tl. Обговорюється зміна дефектності кристалів, яке і призводить до цих ефектів. Окрім цього, синтезовано і досліджено наноструктуровані тверді розчини Sb₂Te_{3-x}Se_x ($0 < x < 1$). При збільшенні змісту Se в потрійному з'єднанні Sb₂Te_{3-x}Se_x концентрація дірок зменшується. При цьому спостерігається зменшення коефіцієнта Зеебека, що є нетиповим для напівпровідникових з'єднань, але корелює з властивостями кристалічних твердих розчинів Sb₂Te_{3-x}Se_x, досліджених раніше. Запропоновано теоретичну модель, що описує одночасно зміну коефіцієнта Зеебека, коефіцієнта Холла та електропровідності залежно від змісту селену x . Проведені розрахунки показують, що для одночасного кількісного опису термоелектричних і гальваномагнітних властивостей досліджених наноструктурованих матеріалів необхідно враховувати як зміну зонної структури Sb₂Te_{3-x}Se_x, так і локалізацію частини дірок.

PACS: 72.15.Eb Электрическая и тепловая проводимость в кристаллических металлах и сплавах;

72.20.Pa Термоэлектрические и термомагнитные эффекты;

73.63.Bd Нанокристаллические материалы;

71.18.+y Поверхность Ферми: вычисления и измерения; эффективная масса, g-фактор.

Ключевые слова: термоэлектрические свойства, эффект Шубникова–де Гааза, подвижности носителей заряда.

Введение

Полупроводниковые материалы на основе теллурида висмута и сурьмы в настоящее время являются самыми эффективными при комнатной температуре термоэлектриками и широко используются в термоэлектрических преобразователях энергии, холодильниках, термостатах. Поиск путей увеличения термоэлектрической эффективности этих веществ, кроме фундаментального научного значения, имеет и прикладное значение для решения практических задач получения низких температур термоэлектрическими методами и создания эффективных термоэлектрических генераторов.

Исследование материалов, обладающих высокой термоэлектрической эффективностью $Z = S^2\sigma/k$ (σ и k — электро- и теплопроводность, S — коэффициент термоэдс), в настоящее время актуально. Выражение для Z можно записать через подвижность носителей заряда μ : $Z = S^2e\mu/k$. Для применения в термоэлектричестве, как видно из приведенной формулы и рис. 1, наиболее необходимыми являются исследования полупроводников, для которых наблюдаются максимальные значения Z или безразмерной термоэлектрической эффективности ZT , и получение высокой подвижности электронов.

Оптимальные величины параметров можно получить введением различных легирующих примесей. При этом для достижения большого Z необходимо изучить фундаментальные физические свойства материала, например, такие как концентрация носителей заряда и

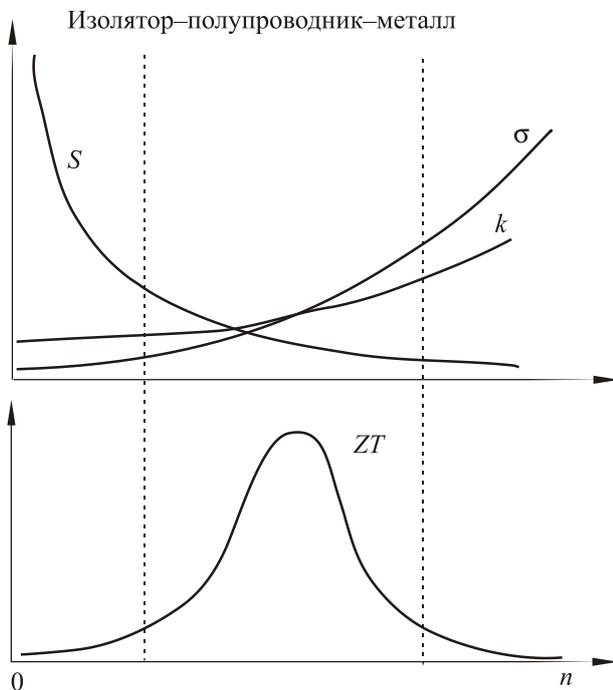


Рис. 1. Зависимости термоэдс S , теплопроводности k , проводимости σ и безразмерной термоэлектрической эффективности ZT от концентрации носителей заряда n .

особенно их подвижность. В качестве легирующих примесей можно использовать In, Sn, Ge. Однако до настоящего времени практически не изучено влияние Ga и Tl на подвижности носителей заряда в кристаллах p -($\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$) $_2\text{Te}_3$, p - Sb_2Te_3 и n - Bi_2Se_3 . Есть всего несколько работ по влиянию легирования Ga на термоэлектрические свойства ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$) $_2\text{Te}_3$ ($x = 0,5$) [1] и Tl на Bi_2Se_3 [2–4], Sb_2Te_3 [3–5] и $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3$ [6].

Соединения типа Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) представляют собой слоистые кристаллы с ромбоэдрической структурой и пространственной группой симметрии $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$. Для описания структуры кристалла часто бывает более удобным использование гексагональной элементарной ячейки, параметры которой можно записать так: $a = 2a_R\sin\alpha/2$, $c = a_R[3(1+2\cos\alpha)]^{1/2}$, где $a_R = 10,477 \text{ \AA}$, $\alpha = 29^\circ 9' 32''$. Кристаллическая решетка образована периодически упорядоченными слоями, лежащими в плоскости, перпендикулярной оси симметрии третьего порядка C_3 . Каждый слой состоит из пяти атомных плоскостей (квинтетов), образующих следующую последовательность: Se1–Bi–Se2–Bi–Se1. Здесь Se1 и Se2 обозначают атомы Se в различных позициях. В гексагональной элементарной ячейке находятся три квинтета, т.е. 15 атомов. В отдельных слоях атомы одинаковы и образуют плоскую гексагональную решетку. При этом атомы каждого последующего слоя располагаются над центрами треугольников, образованных атомами предыдущего слоя (плотная гексагональная упаковка), т.е. атомы Te и Bi занимают октаэдральные позиции в тетрадимической структуре. Химическая связь в пределах квинтетов — сильная ковалентно-ионная. Между квинтетами сравнительно большое расстояние, равное приблизительно 0,357 нм, и слабая связь, осуществляемая силами Ван дер Ваальса. Это определяет следующее: 1) возможность легкого скалывания образцов по плоскостям спайности (0001) (индекс дан в гексагональном представлении решетки); 2) возможность внедрения (интеркаляции) ряда легирующих добавок в ван-дер-ваальсовы щели; 3) значительную анизотропию всех электрофизических свойств монокристаллов. Аналогичная структура у Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 . Кристаллическая структура Bi_2Se_3 показана на рис. 2 [7]. Связь атомов Se1–Se1' осуществляется силами Ван дер Ваальса [8,9].

Обратная решетка имеет ту же симметрию, что и прямая. Первая зона Бриллюэна теллурида висмута похожа на зону Бриллюэна ГЦК решетки, но сильно сжата по оси z .

У Bi_2Se_3 один экстремум зоны проводимости находится в точке Г. Как показано на рис. 3, в энергетическом спектре кристалла Bi_2Te_3 имеются две валентные зоны: легких (4-UVB) и тяжелых (3-LVB) дырок и две зоны проводимости: 1 и 2. Наличие зоны тяжелых дырок следовало из изучения гальваномагнитных эффектов в теллуриде висмута (см. монографию [10] и ссылки в ней). В дальнейшем зона тяжелых дырок была

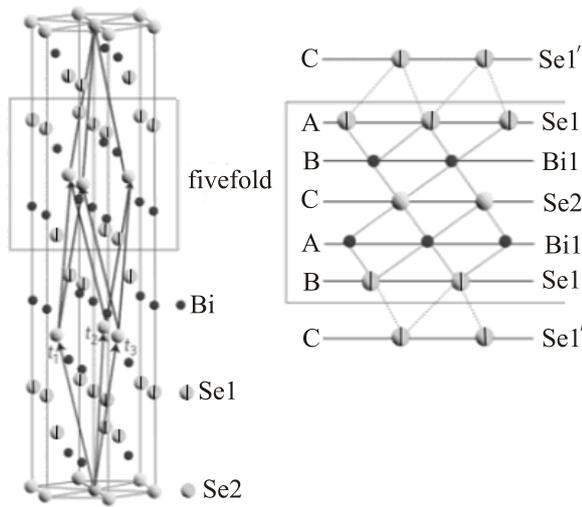


Рис. 2. Кристаллическая структура Bi_2Se_3 .

подтверждена в Bi_2Te_3 [11,12]. У потолка зоны тяжелых дырок в Bi_2Te_3 при акцепторном легировании оловом возникает отщепленная на небольшую энергию примесная зона, как показано на рис. 3 [12–14].

Наличие зоны тяжелых дырок в Sb_2Te_3 было подтверждено различными экспериментами: например, с помощью неравновесного термоэлектрического эффекта [15] и эффекта Шубникова–де Гааза (ШдГ) [16]. Зонная структура Si_2Te_3 и Bi_2Se_3 , а также изоструктурных аналогов рассчитывалась во многих теоретических работах (см., например, [17,18]). Экстремумы валентной зоны и зоны проводимости локализованы в направлениях [100] и [110] зоны Бриллюэна, и все экстремумы находятся в разных ее точках. Так, потолок валентной зоны легких дырок размещен в точке Δ на расстоянии 0.4 ГХ от Γ , а потолок валентной зоны тяжелых дырок — в точке Λ' на расстоянии 0,5 ГА от Γ . Запрещенная зона ϵ_g в Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 (а также в Bi_2Se_3 , Bi_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2S_3) опреде-

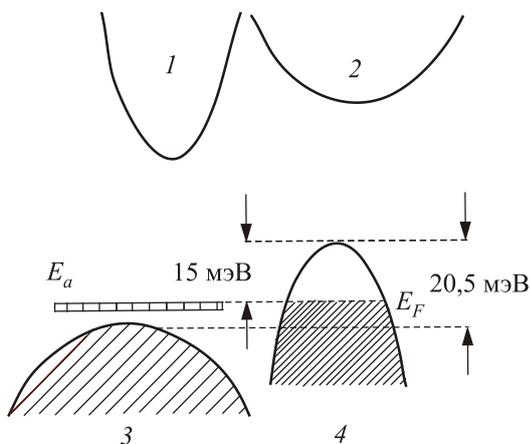


Рис. 3. Зонная структура теллурида висмута, легированного оловом. E_a — примесная зона; 1, 2 — две зоны проводимости; 3, 4 — две валентных зоны [11–14].

лялась во многих работах. Теллуриды висмута и сурьмы относятся к узкощелевым полупроводникам, в то время как Sb_2Se_3 , Bi_2S_3 и Sb_2S_3 являются широкозонными материалами.

Поверхность Ферми для Bi_2Te_3 как в зоне проводимости, так и в валентной зоне описывается шестиэллипсоидной моделью Дрэббла–Вольфа [19]. Обе валентные зоны и нижняя зона проводимости имеют по 6 эллипсоидов поверхности Ферми, которые центрированы в плоскости симметрии. Одна из осей эллипсоида, центрированного в плоскости xz , параллельна оси y (C_2). Главные оси эллипсоидов наклонены в зеркальной плоскости xz (C_1C_3) относительно кристаллографических осей на некоторый угол θ . Экспериментально определенное значение θ составляет $\approx 31,5^\circ$ для материалов p -типа и $\approx 33,5^\circ$ для материалов n -типа [20–22]. В Bi_2Se_3 поверхность Ферми представляет собой один эллипсоид, вытянутый вдоль оси C_3 .

При смешивании Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 в пропорции $(1-x)/x$ получается твердый раствор $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Аналогично можно получить твердые растворы на основе двух халькогенидов одного и того же элемента V группы системы Менделеева. Например, в случае Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 образуются твердые растворы $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Возможны различные сочетания из элементов Bi, Sb, As и Te, Se, S. Твердые растворы представляют особый интерес, так как именно в них наблюдаются максимальные значения термоэлектрической эффективности Z , и для технических приложений используются именно они.

Целью настоящей работы является исследование влияния легирования галлием монокристаллов p - $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ и таллием монокристаллов p - Sb_2Te_3 и n - Bi_2Se_3 на холловские и полученные из эффекта ШдГ квантовые подвижности носителей заряда. Также изучены термоэлектрические свойства наноструктурированных твердых растворов $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 < x < 1$).

1. Влияние Tl на подвижности дырок в Sb_2Te_3 и электронов в Bi_2Se_3

Для монокристаллов p - $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ и n - $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ были измерены осцилляции ШдГ, приведенные на рис. 4. Все измерения были проведены для ориентации магнитного поля вдоль оси C_3 . В этом случае для шестиэллипсоидной поверхности Ферми легких дырок все сечения эллипсоидов совпадают, и наблюдается только одна частота осцилляций в p - $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$, что и видно на рис. 4(а). Во всех образцах n - $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ наблюдалась только одна частота осцилляций ШдГ, что соответствует одному эллипсоиду электронной поверхности Ферми легких электронов в Bi_2Se_3 . Далее был проведен фурье-анализ (вставки на рис. 4) и определена частота осцилляций, по которой рассчитывались концентрации легких дырок (для p - $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$) и электронов (для n - $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$) и энергии Ферми в исследованных образцах. Соответствующие значения приведены

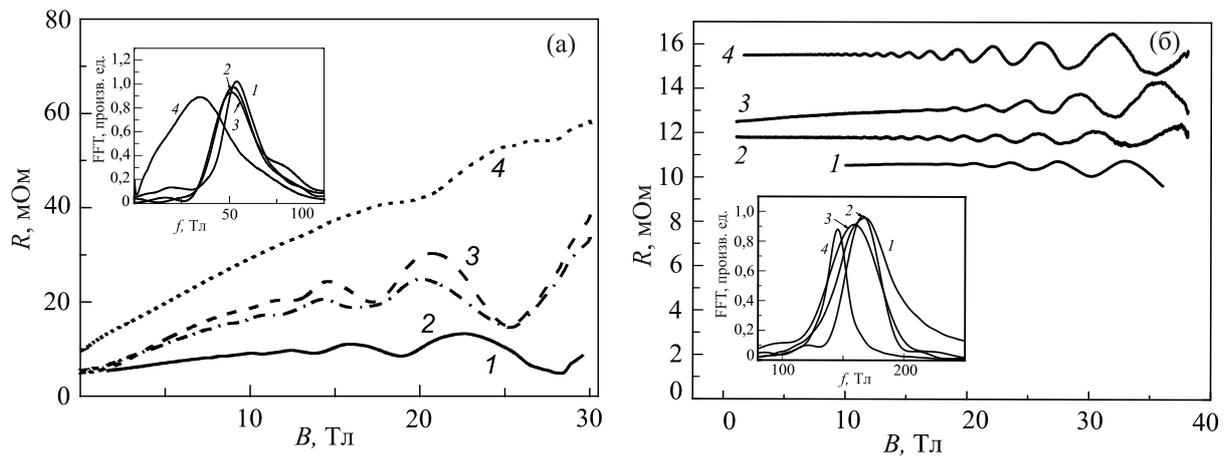


Рис. 4. Осцилляции ШДГ при $T = 4,2$ К и их фурье-спектры (на вставках) для $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ (а) и $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$, кривые 2–4 сдвинуты по оси ординат для наглядности (б). Для $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$, x : 0 (1); 0,005 (2); 0,015 (3); 0,05 (4); для $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$, x : 0 (1); 0,01 (2); 0,02 (3); 0,04 (4).

в табл. 1 и табл. 2. Частота осцилляций уменьшается при увеличении легирования, что соответствует уменьшению концентрации легких дырок и энергии Ферми в обоих случаях, т.е. в $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ таллий проявляет донорные свойства, а в $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ — акцепторные. Аналогично тому, как это было сделано в работах [16,23], по частотам осцилляций рассчитаны концентрации носителей заряда и их энергии Ферми, приведенные в табл. 1 и 2. Об определении квантовых подвижностей будет рассказано позже. Данные эффекта ШДГ использовались для расчета подвижностей носителей заряда и их изменения при легировании в исследованных монокристаллах твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ и $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$.

При определении подвижностей носителей заряда необходимо различать транспортные и квантовые времена релаксации. Транспортное время релаксации импульса электрона τ_t определяется средним временем между упругими актами рассеяния на примесях, существенно изменяющих направление импульса, и может быть записано в виде

$$\frac{1}{\tau_t} = \int_0^\pi \sigma(\varphi)(1 - \cos\varphi)d\varphi, \quad (1)$$

где $\sigma(\varphi)$ пропорционально вероятности рассеяния в единицу времени на угол φ .

Таблица 1. Значения частоты осцилляций ШДГ F , энергии Ферми E_F , концентрации легких дырок p и квантовой подвижности μ_q для образцов $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$

№	Образец	F , Тл	E_F , мэВ	p , см^{-3}	μ_q , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
1	Sb_2Te_3	54	97,1	$2,8 \cdot 10^{19}$	1160
2	$\text{Sb}_{1,995}\text{Tl}_{0,005}\text{Te}_3$ (Тl 0,1 ат.%)	52,1	93,7	$2,7 \cdot 10^{19}$	790
3	$\text{Sb}_{1,985}\text{Tl}_{0,015}\text{Te}_3$ (Тl 0,3 ат.%)	51,3	92,2	$2,6 \cdot 10^{19}$	760
4	$\text{Sb}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Te}_3$ (Тl 1 ат.%)	34	61,1	$1,4 \cdot 10^{19}$	420

Квантовое время жизни (одночастичное время релаксации) получается при усреднении времени между любыми событиями рассеяния и дается выражением

$$\frac{1}{\tau_q} = \int_0^\pi \sigma(\varphi)d\varphi. \quad (2)$$

Из-за множителя $(1 - \cos\varphi)$ в выражении для τ_t , транспортное время рассеяния может отличаться от квантового. Для изотропного рассеяния, например на фонах, эти времена рассеяния равны. Однако для кулоновского рассеяния на ионизированных примесях $\sigma(\varphi)$ велико при рассеянии на небольшие углы, поэтому τ_t может быть в несколько раз больше τ_q . Анализ зависимости амплитуды осцилляций ШДГ от магнитного поля B дает возможность определить квантовые подвижности электронов $\mu_q = (e/m^*)\tau_q$ [24–27] с использованием μ_q в качестве параметра при подгонке огибающей осцилляций Шубникова–де Гааза [25,28–31], где суммирование производится по гармоникам основной частоты:

$$\Delta\rho_{xx} = \text{const} \sum_{s=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\pi s}{\mu_q B}\right) \cos\left[\frac{2\pi s E_F}{\hbar\omega_c} - s\pi\right] \times \frac{(2\pi^2 s k_B T / \hbar\omega_c)}{\text{sh}(2\pi^2 s k_B T / \hbar\omega_c)}. \quad (3)$$

Таблица 2. Значения частоты осцилляций ШдГ F , энергии Ферми E_F , концентрации электронов n , холловская μ_H и квантовая μ_q подвижности для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$

№	Образец	F , Тл	E_F , мэВ	n , см^{-3}	μ_H , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	μ_q , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
1	Bi_2Se_3	167,6	161,7	$2,2\cdot 10^{19}$	1030	340
2	$\text{Bi}_{1,99}\text{Tl}_{0,01}\text{Se}_3$ (Тl 0,2 ат.%)	166	160,1	$2,1\cdot 10^{19}$	1370	520
3	$\text{Bi}_{1,98}\text{Tl}_{0,02}\text{Se}_3$ (Тl 0,4 ат.%)	159	153,4	$1,9\cdot 10^{19}$	1374	360
4	$\text{Bi}_{1,96}\text{Tl}_{0,04}\text{Se}_3$ (Тl 0,8 ат.%)	145,4	140,3	$1,6\cdot 10^{19}$	1510	930

От квантовой подвижности μ_q экспоненциально зависит огибающая осцилляций ШдГ.

Способ получения квантовой подвижности был предложен в работе [32], в которой показано, что фурье-спектр первой гармоники осцилляций ШдГ пропорционален следующему выражению:

$$A(f) \propto \frac{1}{[1/4\mu_q^2 + (f - f_0)^2]^{1/2}}, \quad (4)$$

где μ_q — квантовая подвижность, а f_0 — частота максимума фурье-спектра. Из формулы (4) следует, что ширина фурье-пика Δf (ширина на половине высоты) может быть использована для нахождения квантовой подвижности [32]:

$$\mu_q = \frac{\sqrt{3}}{\Delta f}. \quad (5)$$

Ширины фурье-пику Δf для образцов Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_{1,9}\text{Tl}_{0,04}\text{Se}_3$ показаны на рис. 5(а), а для образцов Sb_2Te_3 и $\text{Sb}_{1,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Te}_3$ — на рис. 5(б). Определенные по формуле (5) зависимости квантовых подвижностей носителей заряда от концентрации таллия x приведены на рис. 6 для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ и $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$.

Формула (4) получена в приближении, что температура измерений много меньше температуры Дингла

$$T_D = \frac{e\hbar}{2\pi k_B m^* \mu_q}. \quad \text{Это условие выполнено для исследуемых образцов.}$$

На рис. 6(б) приведены также экспериментальные холловские подвижности электронов для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$.

В этих образцах присутствует только одна группа носителей тока, поэтому холловская подвижность равна транспортной подвижности $\mu_t = (e/m^*)\tau_t$. Отношение транспортной подвижности к квантовой подвижности равно 3 для Bi_2Se_3 , что, согласно формулам (1) и (2), свидетельствует о малоугловом характере рассеяния электронов в этом материале.

При увеличении концентрации таллия до $x = 0,04$ это отношение уменьшается до 1,6, что говорит о том, что в $\text{Bi}_{1,96}\text{Tl}_{0,04}\text{Se}_3$ характер рассеяния электронов меняется и рассеяние становится более изотропным. В исследованных образцах $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ заполнены две дырочные зоны, поэтому холловская подвижность не равна транспортным подвижностям в каждой зоне.

Проводимость $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ изменяется незначительно при легировании Тl [3], в то время как энергия Ферми (концентрация электронов) существенно уменьшается. Это указывает на увеличение подвижности электронов.

Другой метод определения квантовой подвижности электронов в подзонах состоит в построении графика

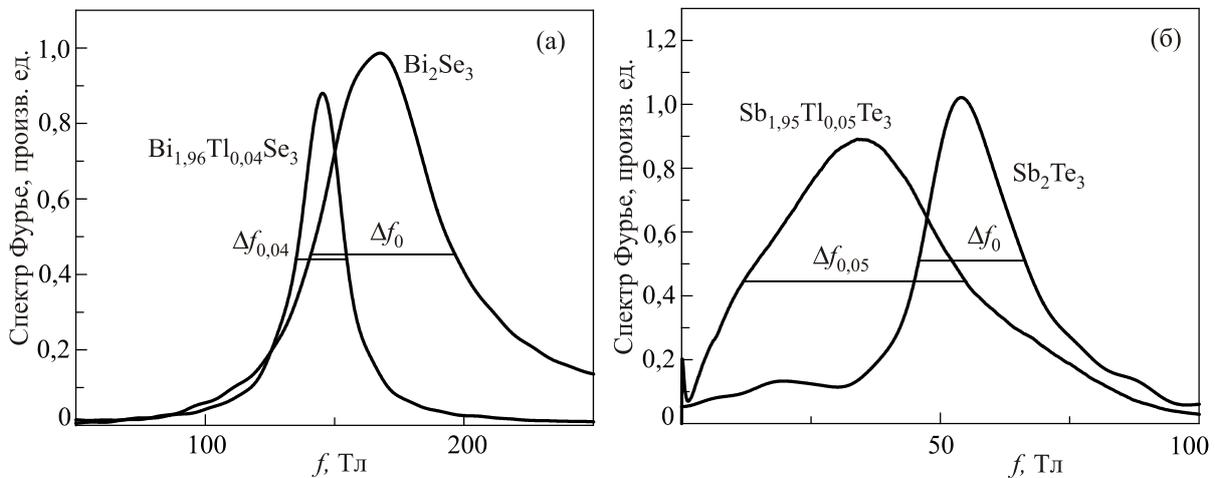


Рис. 5. Фурье-спектры осцилляций ШдГ для образцов Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_{1,96}\text{Tl}_{0,04}\text{Se}_3$, ширины фурье-пику Δf_0 и $\Delta f_{0,04}$ (а); Sb_2Te_3 и $\text{Sb}_{1,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Te}_3$, фурье-пику $\Delta f_{0,05}$ и Δf_0 (б).

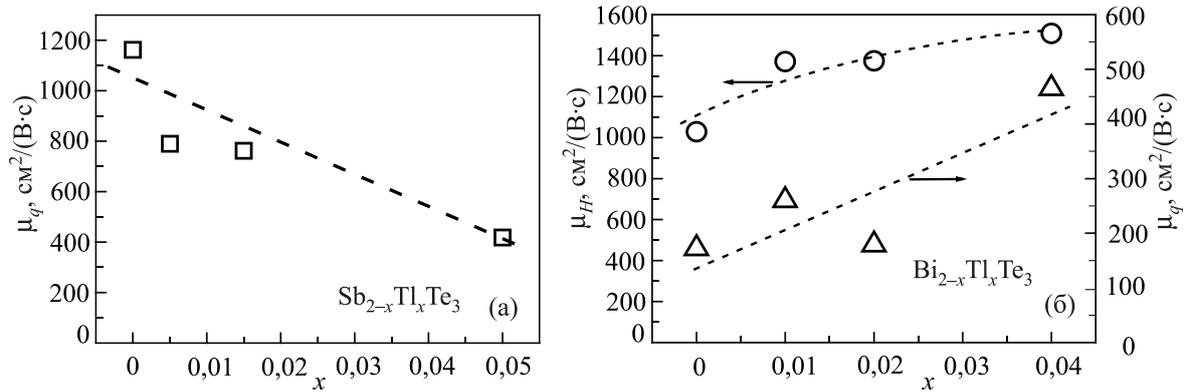


Рис. 6. Квантовая подвижность дырок μ_q для образцов $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ (а), холловская μ_H и квантовая подвижности электронов μ_q для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ в зависимости от концентрации таллия x (б).

Дингла. В этом методе амплитуда осцилляций Шубникова–де Гааза $A(f)$ анализируется путем построения графика Дингла [33], в котором

$$\ln \left(\left| \Delta \rho_{xx}(B) \right| \frac{\text{sh}(2\pi^2 k_B T / \hbar \omega_c)}{(2\pi^2 k_B T / \hbar \omega_c)} \right)$$

откладывается как функция $1/B$. В идеальном случае точки на графике Дингла должны лечь на прямую линию, наклон которой равен $\pi/\mu_{q,i}$. Обычно, имеется 6–8 точек для каждой подзоны, и относительная ошибка определения квантовой подвижности составляет около 10% [34]. Пример такого построения для $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ приведен на рис. 7. Полученные из графиков Дингла подвижности хорошо согласуются с полученными из полуширины фурье-спектров. Подвижности из графиков Дингла составляют в единицах $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{c})$: Bi_2Se_3 — 268; $\text{Bi}_{1,99}\text{Tl}_{0,01}\text{Se}_3$ — 595; $\text{Bi}_{1,98}\text{Tl}_{0,02}\text{Se}_3$ — 322; $\text{Bi}_{1,96}\text{Tl}_{0,04}\text{Se}_3$ — 592, что хорошо согласуется с полуширинами фурье-спектров.

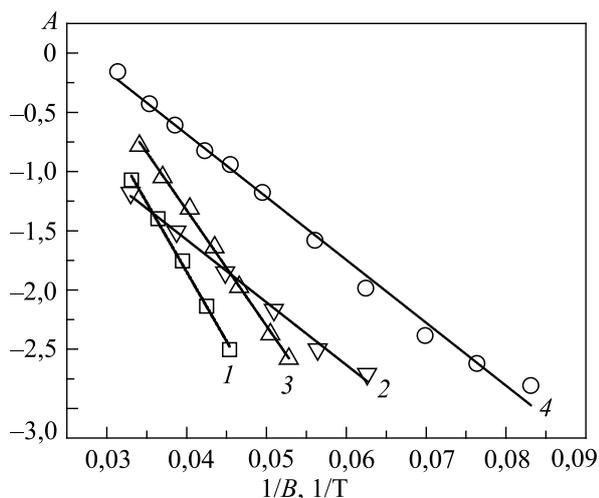


Рис. 7. Графики Дингла для $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ с различными значениями x : 0 (1); 0,01 (2); 0,02 (3); 0,04 (4).

2. Подвижности носителей заряда в $p\text{-(Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ с Ga

В настоящей работе исследовали также монокристаллические образцы $p\text{-(Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ — как нелегированные, так и легированные галлием. В табл. 3 приведены частоты эффекта ШдГ и рассчитанные по ним значения энергий Ферми и концентраций легких дырок. Методика расчета энергии Ферми и концентрации дырок описаны выше. Кроме того, в табл. 3 приведены холловские подвижности дырок, измеренные при комнатной температуре. Эффект Шубникова–де Гааза исследовался при направлении магнитного поля B вдоль оси C_3 , когда перпендикулярные B экстремальные сечения всех шести эллипсоидов поверхности Ферми легких дырок совпадают, и наблюдается одна частота в эффекте ШдГ, как и у Sb_2Te_3 . Осцилляции ШдГ монокристаллов $\text{BiSbTe}_3\{\text{Ga}\}$ приведены на рис. 8. Также наблюдаются гармоники основной частоты, что видно на приведенных на рис. 9 фурье-спектрах.

Как видно на рис. 9, легирование Ga уменьшает основную частоту осцилляций и, следовательно, уменьшает концентрацию дырок в образцах. То есть Ga действует, как донор, хотя и является элементом III группы периодической системы элементов. Энергия Ферми также уменьшается с увеличением содержания галлия в $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$.

Экспериментальные фурье-спектры были аппроксимированы функцией Лоренца (показаны на рис. 9(а)–(в)) сплошными линиями. Используя формулу (4), определены квантовые подвижности дырок. Полученные результаты приведены на рис. 9(г) для всех образцов. Видно, что подвижности дырок уменьшаются при легировании галлием, что коррелирует с изменениями холловской подвижности (см. табл. 3).

3. Роль точечных дефектов

При изучении свойств полупроводниковых материалов очень важно учитывать наличие дефектов в

Таблица 3. Частоты осцилляций магнетосопротивления F , энергии Ферми E_F , концентрации лёгких дырок p_{sdH} , квантовые подвижности μ_q из расчета по эффекту Шубникова–де Гааза и холловские подвижности при комнатной температуре μ_H^{300}

№	Состав	F , Тл	E_F , мэВ	p_{sdH} , $10^{19} \cdot \text{см}^{-3}$	μ_q , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	μ_H^{300} , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
1	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$	24	38,5	0,77	1118	1680
2	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3\{\text{Ga}0,3 \text{ ат.}\% \}$	23	37,3	0,71	975	1390
3	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3\{\text{Ga}2 \text{ ат.}\% \}$	21	34,7	0,63	495	910

кристаллической решетке, а также исследовать их поведение, так как дефекты сильно влияют на концентрацию носителей тока, электрофизические свойства и стабильность свойств материалов во времени. Для монокристаллов Bi_2Te_3 характерны в основном точечные дефекты следующих типов: вакансии Bi и Te, атомы этих элементов в междоузлиях; антиструктурные дефекты (АСД) Bi_{Te} (атом Bi в позиции Te) и Te_{Bi} (атом Te в позиции Bi), примесные АСД, примесные атомы в междоузлиях и др. Показано, например, что кристаллы Bi_2Te_3 могут содержать до 10^{19} см^{-3} антиструктурных дефектов Bi_{Te} [35–37].

Было установлено, что при стехиометрической нагрузке компонентов теллурида висмута перед ростом кристалла получают выращенные слитки с небольшим избытком висмута [38]. Максимум на кривой ликвидуса соответствует составу 40,065 ат.% Bi плюс 59,935 ат.% Te. Избыточные атомы Bi занимают положения теллура, образуя дефекты замещения. Поскольку они отрицательно заряжены, то кристаллы Bi_2Te_3 , выросшие при стехиометрической нагрузке компонентов, всегда обладают проводимостью p -типа и имеют значительную концентрацию дырок. Теллурид висмута стехиометрического состава получается при избытке Te в 3 ат.%. Кроме точечных дефектов, в теллуриде висмута могут присутствовать и протяженные дефекты. Для монокристаллов характерны такие протяженные дефекты, как дислокации. Однако их концентрации в монокристаллах Bi_2Te_3 малы по сравнению с концентрациями точечных дефектов. Аналогичные дефекты могут быть и

в твердых растворах на основе теллурида висмута.

Легирующие примеси в слоистых кристаллах типа теллурида висмута оказывают сильное влияние на концентрацию точечных дефектов и, следовательно, на концентрацию носителей тока. В связи с этим легирование элементами определенных групп периодической системы может оказывать донорное или акцепторное действие не в зависимости от номера группы, а в результате влияния вводимого элемента на количество дефектов. В качестве примера можно привести элемент III группы In, который в Sb_2Te_3 проявляет не акцепторные, а донорные свойства [15].

Возникновению дефектов способствует нарушение стехиометрии, наличие слабых связей в кристаллической решетке, микросегрегационные явления. Дж. Миллер и др. [39] показали, что для образцов с избытком Bi хорошо подходит модель АСД. Полученное значение энергии образования таких дефектов оказалось равным $\sim 0,4$ эВ, что примерно в три раза меньше энергии образования вакансии Te, т.е. образование АСД энергетически более выгодно.

Образование дефектов замещения в полупроводниках типа Bi_2Te_3 происходит в результате изменения полярности связей. Слабая полярность связей Bi–Te благоприятствует образованию АСД. Изменение полярности связей, возникающее вследствие введения примесей или смещения стехиометрии, приводит к изменению концентрации дефектов [15]. Если предположить, что заряд АСД компенсируется дырками, то изменение концентрации АСД будет соответствовать изменению концентрации дырок.

Остановимся на дефектности кристаллов Bi_2Se_3 с таллием. Если выращивать Bi_2Se_3 в стехиометрических условиях, то образуется избыток висмута [40]. При этом образуются антиструктурные дефекты — отрицательно заряженные атомы висмута в узлах селена $\text{Bi}_{\text{Se}}^{1-}$ и положительно заряженные вакансии в селеновой подрешетке $\text{V}_{\text{Se}}^{2+}$ [41]. Концентрация вакансий больше, и кристаллы $\text{Bi}_{2+\delta}\text{Se}_3$ обладают n -типом проводимости. Атомы Tl замещают Bi в узлах решетки, формируя Tl_{Bi}^x дефекты. Gallium может сформировать незаряженные дефекты Tl_{Bi}^0 . При этом свободных носителей тока не образуется. С химической точки зрения более стабильно состояние с зарядом +1, т.е. Tl может захватить два электрона из зоны проводимости и понизить электронную концентрацию. Нелинейные

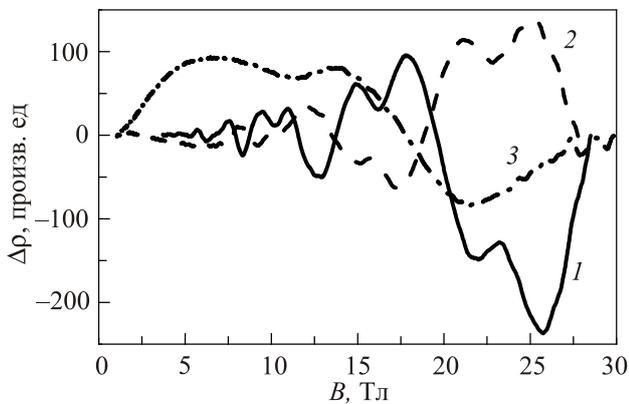


Рис. 8. Осцилляции ШДГ монокристаллов $\text{BiSbTe}_3\{\text{Ga}\}$: BiSbTe_3 (1); $\text{BiSbTe}_3\{0,3 \text{ ат.}\% \text{ Ga}\}$ (2); $\text{BiSbTe}_3\{2 \text{ ат.}\% \text{ Ga}\}$ (3).

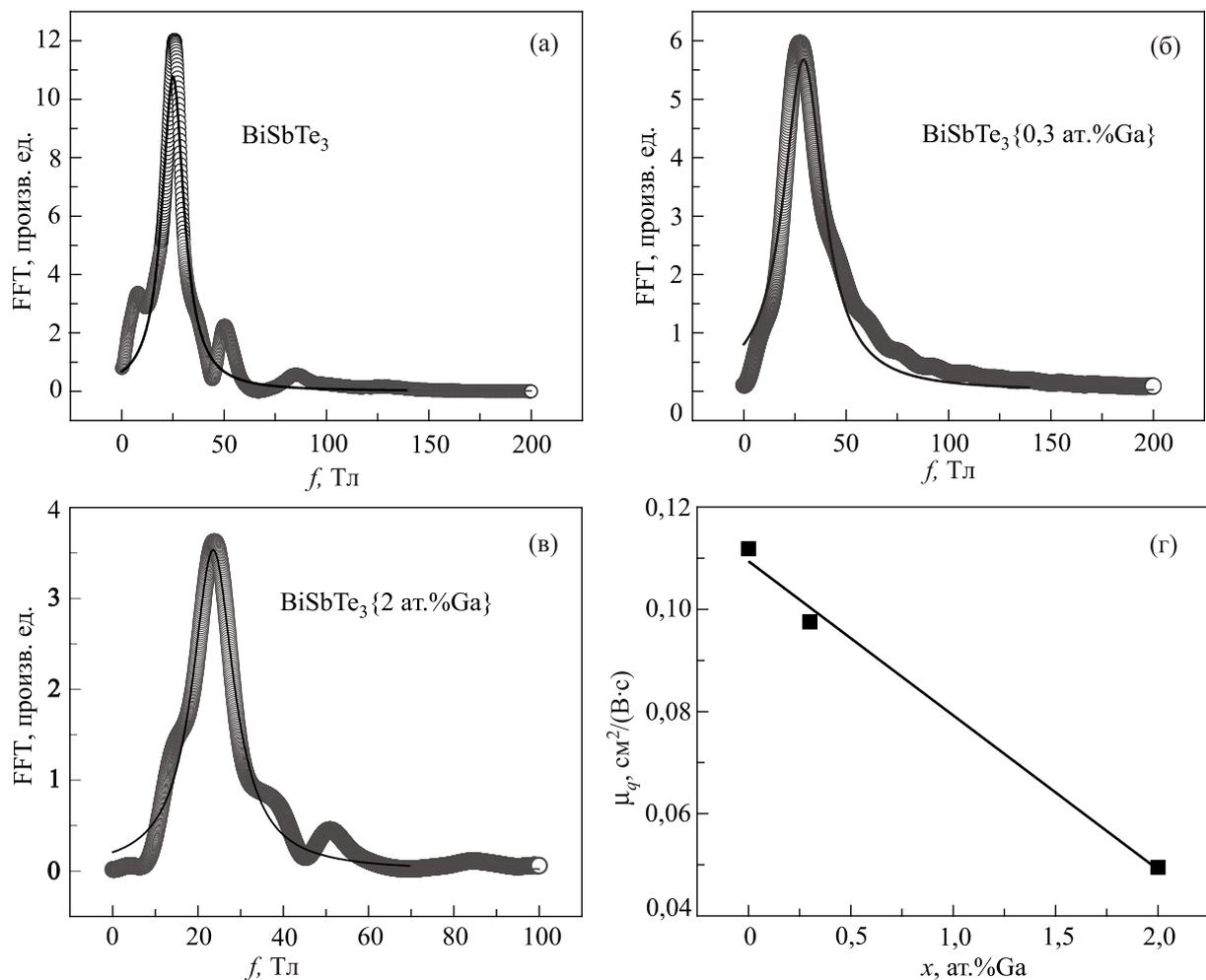


Рис. 9. Фурье-спектры осцилляций ШДГ для BiSbTe₃ (а), BiSbTe₃ {0,3 ат.%Ga} (б), BiSbTe₃ {2 ат.%Ga} (в); точки — эксперимент, линия — аппроксимация функцией Лоренца; зависимость квантовой подвижности дырок в BiSbTe₃ от концентрации Ga (г).

зависимости концентрации электронов от содержания Tl [42] свидетельствуют, что это не единственный процесс. В легированных таллием кристаллах может изменяться концентрация заряженных вакансий Se, что тоже понижает концентрацию электронов [2].

При легировании Sb₂Te₃ атомы таллия замещают в кристалле сурьму. А поскольку они не имеют достаточно электронов на *p*-уровне для создания σ-связи, то они отдают два *bs*-электрона на *p*-орбиталь, а *s*-орбиталь остается пустой. Таким образом, замена таллием сурьмы приводит к формированию незаряженных дефектов Tl_{Sb}^x. Получившиеся дефекты Tl_{Sb}^x не приносят вклад в концентрацию дырок, но поскольку таллий имеет меньшую электроотрицательность по сравнению с сурьмой, связь между дефектами и атомами теллура, т.е. Tl_{Sb}^x-Te, более полярная, чем связь Sb-Te. Иными словами, положительный заряд возникает в точечных дефектах: Tl_{Sb}^(+σ), который увеличивает отношение ионизации связи. На этих положительных зарядах и возникает дополнительное рассеяние, увеличивающее параметр рассеяния *r*. Более высокая ионизация приводит в результате к

подавлению формирования антиструктурных дефектов Sb_{Te}^I (ответственных за высокую начальную концентрацию дырок), которые возникают в условиях почти полностью неполяризованной связи в решетке [5].

Отношение транспортной подвижности к квантовой подвижности равно 6 для Bi₂Se₃, что свидетельствует о малоугловом характере рассеяния электронов в этом материале, характерном для рассеяния на заряженных точечных дефектах. При увеличении доли таллия до 0,04 это отношение уменьшается до 3,2, что говорит о том, что в Bi_{1,9}Tl_{0,04}Se₃ характер рассеяния электронов становится менее малоугловым. В образцах Sb_{2-x}Tl_xTe₃ существуют две заполненные дырочные зоны [14–16], поэтому холловская подвижность не равна транспортной.

Легирование галлием также изменяет дефектность кристалла. При введении Ga в решетку Bi₂Te₃ галлий может быть донором, если он, во-первых, замещает атомы Bi в узлах решетки или, во-вторых, занимает междоузельные позиции, где он ионизован [43]. В первом случае подавление концентрации дырок происходит по

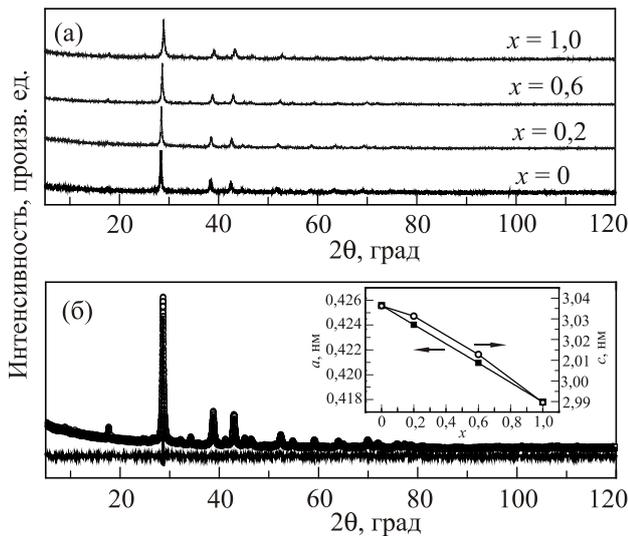


Рис. 10. Дифрактограммы $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ (а), дифрактограмма $Sb_2Te_{2,8}Se_{0,2}$ с определенными по Ритвельду параметрами. На вставке показано изменение параметров решетки a и c в зависимости от содержания x Se (б).

тому же сценарию, как и при легировании индием теллуридов висмута, сурьмы или твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$. Слабая полярность связей $Sb-Te$ или $Bi-Te$ приводит к наличию большого числа отрицательно заряженных антиструктурных дефектов решетки типа Bi'_{Te} или Sb'_{Te} , поэтому исходные образцы имеют большую концентрацию дырок. Замещая висмут, например, галлий не имеет достаточного числа электронов на p -орбиталях, чтобы сформировать σ -связь как у Bi и Te . Оставаясь нейтральным, дефект замещения Ga^*_{Bi} (галлий на месте висмута) сам по себе не ведет к изменению концентрации дырок, но более низкая электроотрицательность Ga по сравнению с Bi (для Bi — 2,02, для

Ga — 1,81) приводит к большей полярности связи между таким точечным дефектом и соседними атомами Te . Поэтому формирование антиструктурных дефектов Bi'_{Te} затруднено. Второй случай (междуузельное положение Ga) весьма вероятен, так как ионный радиус Ga намного меньше, чем для Bi . В этом случае при ионизации таких атомов концентрация дырок уменьшается [43].

4. Наноконкомпозиты $Sb_2Te_{3-x}Se_x$

В работе исследованы также наноконкомпозиты поликристаллических образцов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ ($x = 0; 0,2; 0,6; 1,0$), которые синтезировались твердотельной реакцией. Элементы Sb , Te и Se (каждые чистотой 99,999%; Alfa Aesar, Великобритания), были взвешены в стехиометрическом соотношении и запаяны в кварцевой ампуле при давлении 10^{-3} Па. Изолированные кварцевые ампулы изначально отжигались при температуре 1123 К в течение 24 ч. Охлаждение происходило при скорости охлаждения 5 К/ч. В итоге необходимая для гомогенизации сплавов конечная температура (893 К) была достигнута за 96 ч.

Структурные характеристики синтезируемых сплавов Sb_2Te_3 были получены с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра (Модель: powder X'Pert, PANalytical) с излучением $Cu-K\alpha$ и с длиной волны 0,15418 нм. Все измерения рентгеновской дифракции (XRD) выполнялись в диапазоне $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ в геометрии $\theta-2\theta$ на порошкообразных образцах. Уточненный метод обработки Ритвельда с программой MAUD использовался для выполнения подробного структурного анализа образцов [44,45]. Калибровка производилась по Si [46]. Рентгеновские измерения показали однофазность твердых растворов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 1,0$). Соответствующие спектры показаны на рис.10(а). Все дифракционные максимумы соответствуют

Таблица 4. Определенные по Ритвельду параметры кристаллической решетки: объем элементарной ячейки, координаты позиций атомов, фактор Дебая–Валлера (B_{iso}) для $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ ($x = 0,0; 0,2; 0,6$ и $1,0$). Показаны соответствующие ошибки определения величин

Фаза	$Sb_2Te_3 [R\bar{3}m]$	$Sb_2Te_{2,8}Se_{0,2} [R\bar{3}m]$	$Sb_2Te_{2,4}Se_{0,6} [R\bar{3}m]$	$Sb_2Te_2Se [R\bar{3}m]$
Ячейка, Å	$a: (4,2558 \pm 4,3) \cdot 10^{-5}$ $c: (30,3629 \pm 7,4) \cdot 10^{-4}$	$a: 4,2403 (1,2 \cdot 10^{-4});$ $c: 30,3134 (1,1 \cdot 10^{-3})$	$a: 4,2096 (1,1 \cdot 10^{-4});$ $c: 30,1278 (1,1 \cdot 10^{-3})$	$a: 4,1781 (1,6 \cdot 10^{-4});$ $c: 29,8964 (1,6 \cdot 10^{-3})$
Объем ячейки, нм ³	476,25	472,02	462,36	451,97
Размер частиц, нм	13–21	15–46	14–39	9–22
Относительная деформация	$8,1 \cdot 10^{-2}; (1,3-2) \cdot 10^{-3};$ $6,0 \cdot 10^{-4}$	$(1,1-2,4) \cdot 10^{-3};$ $(0,07-7) \cdot 10^{-4}$	$(1,2-2,1) \cdot 10^{-3};$ $(0,02-8) \cdot 10^{-4}$	$(1,2-2,8) \cdot 10^{-3};$ $(0,04-7) \cdot 10^{-4}$
$Sb_x/Sb_y/Sb_z$	0,0/0,0/0,3994 ± 4,1 · 10 ⁻⁵	0,0/0,0/0,6027 (6,2 · 10 ⁻⁵)	0,0/ 0,0/0,3962 (4,3 · 10 ⁻⁵)	0,0/0,0/0,3943(4,7 · 10 ⁻⁵)
$Te1_x/Te1_y/Te1_z$	0,0/0,0/0,7874 ± 2,4 · 10 ⁻⁵	0,0/0,0/0,7879(4,0 · 10 ⁻⁵)	0,0 /0,0/ 0,7867(2,9 · 10 ⁻⁵)	0,0/0,0/0,7860(3,5 · 10 ⁻⁵)
$Se1_x/ Se1_y/ Se1_z$	—	Te2/ Se1: 0,0/ 0,0/ 0,0	Te2/ Se1: 0,0/ 0,0/ 0,0	0,0/ 0,0/ 0,0
$B_{isoSb/Te1/Se1}$	Sb: 2,619 ± 0,026 Te1: 1,522 ± 0,032 Te2: 0,147 ± 0,029	Sb: 1,1917 (0,021) Te1: 1,1917 (0,021), Te2/Se1: 1,1917 (0,021)	Sb: 1,8722 (0,020) Te1: 1,8722 (0,020), Te2/Se1: 1,8722 (0,020)	Sb: 1,544 (0,024) Te1: 1,544 (0,024), Se1: 1,544 (0,024)

ромбоэдрической решетке (пространственная группа $R\bar{3}m$). Анализ методом Ритвельда определил все атомные позиции во всех синтезированных образцах $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ ($x = 0; 0,2; 0,6; 1,0$). Пространственная группа $R\bar{3}m$ и точечная группа D_{3d} использовались для обработки. Извлеченные параметры элементарной ячейки вместе с соответствующими значениями χ^2 и другими параметрами обработки такими как: атомные позиции, фактор Дебая–Валлера приведены в табл. 4.

На рис. 10(б), в качестве примера, показаны результаты обработки для образца $Sb_2Te_{2,8}Se_{0,2}$. Изменение периода кристаллической решетки с содержанием Se для всех образцов показано на вставке. Линейное уменьшение параметров решетки при добавлении Se происходит по закону Вегарда.

Металлические радиусы Te и Se составляют 142 пм и 100 пм соответственно [47]. Таким образом, замена Se в узлах Te должна привести к уменьшению параметра решетки и, следовательно, объема элементарной ячейки, что и наблюдается экспериментально (см. табл. 4). В соответствии с законом Вегарда, кристаллографические параметры изменяются линейно с концентрацией селена, что можно объяснить похожей природой теллура и селена. Таким образом, сплавы $Sb_2Te_{3-x}Se_x$, как показывают результаты рентгеновского фазового анализа, являются однофазными, и твердый раствор формируется простой заменой Se на Te.

Далее, симметрия кристалла $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ сохраняется во всем исследованном диапазоне твердых растворов до $x = 1$. Ширина самого высокого по интенсивности пика постепенно увеличивается с добавлением селена, что указывает на ухудшение качества кристалла. Это типичное поведение при легировании. Однако точные измерения показывают, что изменение параметра решетки с концентрацией Se происходит линейно, т.е. строго по закону Вегарда. Но изменение параметра решетки c показывает малые нелинейности с изменением содержания Se при $x = 0,2$.

Исследования комбинационного рассеяния света выполнялись при комнатной температуре с помощью спектрометра Renishaw в диапазоне $50\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с использованием $514,5\text{ нм}$ Ar^+ лазера. В настоящей работе использовано рамановское рассеяние в качестве инструмента для исследования содержания Se и фононной динамики в $Sb_2Te_{3-x}Se_x$. Кроме того, рамановская спектроскопия позволяет изучать вибрационные свойства и фононный спектр, аналогично тому, как это было сделано в Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 [48,49]. Кроме того, мы предприняли попытку определить корреляции комбинационных спектров с наблюдаемыми термоэлектрическими свойствами. Сплав Sb_2Te_3 показывает четыре активных моды $E_g^1, E_g^2, A_{1g}^1, A_{1g}^2$ при комнатной температуре в диапазоне $30\text{--}200\text{ см}^{-1}$ [50]. На рис. 11 показаны спектры комбинационного рассеяния света при комнатной температуре для всех синтезированных образцов.

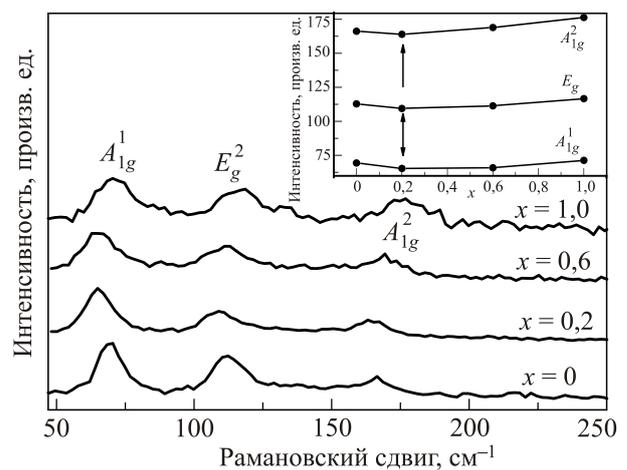


Рис. 11. Рамановские спектры $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ ($x = 0,0; 0,2; 0,6$ и $1,0$) при $T = 300\text{ К}$ при возбуждении с длиной волны $514,5\text{ нм}$. На вставке показан рамановский сдвиг в зависимости от содержания x селена для различных мод.

При комнатной температуре и давлении окружающей среды E_g^1 мода (46 см^{-1}) и A_{1g}^1 (62 см^{-1}) мода ниже по частоте, чем E_g^2 (113 см^{-1}) и A_{1g}^2 (166 см^{-1}) моды [48,51]. Рамановский спектр (см. рис. 11) для разного содержания Se содержит три пика при 69 см^{-1} , 112 см^{-1} и $166,6\text{ см}^{-1}$, которые могут быть приписаны активным модам A_{1g}^1, E_g^2 и A_{1g}^2 (вибрационные моды) соответственно.

Активная мода Рамана (приблизительно 46 см^{-1}) лежит вне исследованного диапазона [52]. Отсутствие любого другого пика в рамановских спектрах также подтверждает, что все синтезируемые образцы $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ имеют ромбоэдрическую кристаллическую структуру (пространственная группа $R\bar{3}m$) без примесей других фаз.

Хотя атом Se является изоэлектронным по отношению к Te, он более электроотрицателен, чем Te. Поэтому довольно естественно, что замещение атома Te на Se в решетке Sb_2Te_3 изменит динамику решетки. На вставке рис. 11 показана интенсивность различных комбинационных мод для образцов с различной концентрацией селена x в $Sb_2Te_{3-x}Se_x$. Все рамановские активные моды изменяются похожим образом с увеличением содержания Se, т.е. мода A_{1g}^1 низкой частоты, а также высокочастотные моды E_g^2 и A_{1g}^2 очень незначительно изменяются с добавлением Se. Так как атомные массы Sb и Te сопоставимы, наблюдаемое небольшое изменение в A_{1g}^1, E_g^2 и A_{1g}^2 мод с увеличением содержания x селена вполне ожидаемо для $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ ($0 < x < 1$) твердых растворов, где концентрация Se незначительно выше. Однако, как видно на рис. 11, первоначально для низкого содержания Se ($x = 0,2$) частоты фононов смещаются в сторону понижения волнового числа. С дальнейшим увеличением Se до $x = 0,6$ и $1,0$ частоты наблюдаемых

фононов постепенно переходят к более высоким волновым числам. При низкой концентрации ($x = 0,2$) Se предпочтительно заменяет Te в позиции Te2, а при более высокой концентрации $x = 0,6; 1,0$ атомы Se заменяют Te в двух позициях Te1/Te2 случайным способом.

Зависимость сопротивления от температуры $\rho(T)$ была измерена с помощью стандартного четырехконтактного метода до температуры 10 К. Электрические контакты были сделаны серебряной пастой. Экспериментальные зависимости $\rho(T)$ и термоэдс $S(T)$ были исследованы на образцах в виде параллелепипеда с размерами приблизительно $6 \times 4 \times 0,8$ мм. Кроме того, был измерен коэффициент Холла $RH(T)$ для определения концентрации носителей заряда.

Зависимости $\rho(T)$ на поликристаллических образцах $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ для различных составов показаны на рис. 12. При увеличении концентрации Se, ρ увеличивается в $Sb_2Te_{3-x}Se_x$. Sb_2Te_3 обладает сверхстехиометрическими атомами Sb вместе с природными дефектами, т.е. вакансиями Te. Эти сверхстехиометрические атомы Sb занимают места Te в подрешетке Te, производя антиструктурные дефекты типа Sb_{Te} (сурьма в позиции теллура). Из-за таких дефектов Sb_2Te_3 всегда показывает проводимость p -типа с концентрацией дырок приблизительно от 10^{19} см^{-3} до 10^{20} см^{-3} [53].

Наблюдаемые зависимости $\rho(T)$ можно подогнать под степенной закон $\rho = \rho_0 + AT^n$. Механизм переноса при распределении Больцмана предсказывает, что $\rho = AT^n$, где ρ является удельным сопротивлением для электрон-электронного ($e-e$) или электрон-фононного ($e-ph$) взаимодействий. Для обоих образцов получено значение $n = 1,66$. Недавно в работе [54] получены такие же оценки n для кристаллов Sb_2Te_3 . С другой стороны, о значении $n = 1,3$ для системы $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ сообщалось ранее в работе [15].

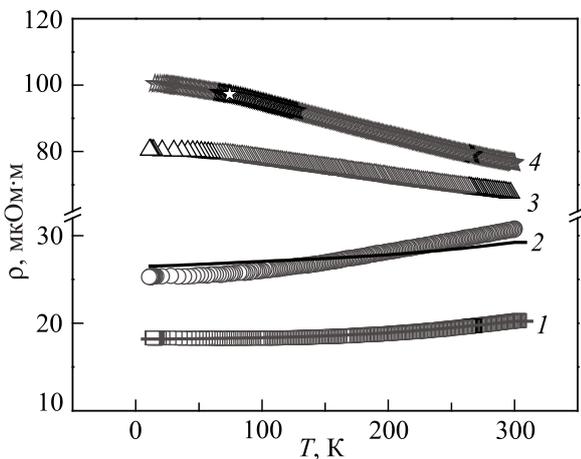


Рис. 12. Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) зависимости сопротивления от температуры для всех исследованных образцов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ с x : 0,0 (1); 0,2 (2); 0,6 (3); 1,0 (4).

При низкой температуре $\rho(T)$ приблизительно следует зависимости T^2 для чистого металла, где значение ρ возникает главным образом из-за $e-e$ взаимодействия [55]. Для объемных образцов Sb_2Te_3 и других образцов топологических изоляторов проводимость поверхностных состояний часто примешивается к объемным состояниям, что, в принципе, может привести к необычному экспоненциальному поведению сопротивления при некотором содержании Se в образцах $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ [52,54], что, однако, в настоящей работе не проявилось.

На рис. 13 приведены температурные зависимости термоэдс $S(T)$ для всех четырех исследованных составов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$. Все образцы обладали p -типом проводимости. Термоэдс $S(T)$ первоначально увеличивается с увеличением x от $x = 0$ до 0,2. Однако при дальнейшем увеличении x $S(T)$ уменьшается. По зависимости термоэдс от температуры можно оценить параметр рассеяния r . Термоэдс $S(T)$ для легированного полупроводника для единственной долины в изотропном случае дано следующим выражением [56]:

$$S(T) = \pm \frac{k_B}{e} \left[\eta_F - \frac{(r+5/2)F_{r+3/2}\eta_F}{(r+3/2)F_{r+1/2}\eta_F} \right]. \quad (6)$$

Здесь $\eta_F = E_F/(k_B T)$ — приведенная энергия Ферми; параметр r описывает энергетическую зависимость времени релаксации, и интеграл Ферми

$$F_n = \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^n}{1 + \exp(n - \eta)}. \quad (7)$$

Значение параметра $r = -0,5$ соответствует рассеянию на акустических фононах, $r = 0,5$ — на оптических фононах, и $r = 1,5$ — на ионизированных примесях. Энергию Ферми в двух образцах с металлическим поведением сопротивления от температуры можно оценить, используя простую модель:

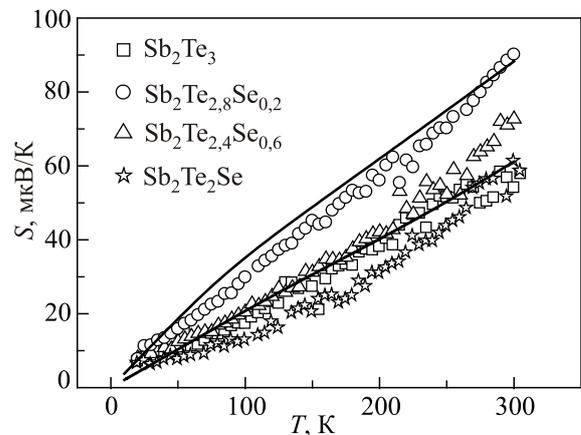


Рис. 13. Зависимость термоэдс от температуры для $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ ($x = 0,0; 0,2; 0,6$ и $1,0$). Точки — эксперимент, линии — теория (см. текст).

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} [3\pi^2 n]^{2/3}, \quad (8)$$

где n — концентрация носителей заряда. В нашем случае мы используем данные по концентрации дырок из эффекта Холла, приведенных на рис. 14.

Для исходного образца Sb_2Te_3 мы получаем значение $E_F = 100$ мэВ, что согласуется со значениями, полученными для Sb_2Te_3 в других работах [57,58].

Для образца с $x = 0,2$ значение $E_F = 120$ мэВ. Используя эти энергии Ферми и формулы (6) и (7), мы можем оценить параметр рассеяния r . Такая процедура приводит к $r = -0,5$ и $r = 0,1$ соответственно. Таким образом, при увеличении содержания селена в SbTeSe рассеяние от акустического фонона становится ближе к рассеянию на ионизированных примесях.

Для легированных образцов, а именно $\text{Sb}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$, которые показывают активированное поведение, энергия активации E_{act} оценивается по температурным зависимостям сопротивления $\rho(T)$ с помощью соотношения

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_{\text{act}}}{2k_B T}\right), \quad (9)$$

где ρ_0 является константой. Предполагаемая энергия активации E_{act} равна ~ 9 мэВ и ~ 12 мэВ для $\text{Sb}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ показывает, что E_{act} намного меньше, чем ширина запрещенной зоны E_g [59].

В соответствии с данными работы E_{act} фактически связана с наличием точечных дефектов [60]. Как отмечалось ранее, Sb_2Te_3 имеет различные виды дефектов, т.е. антиструктурных дефектов типа SbTe , а также дефектов, возникающих из-за вакансий теллура. Увеличение содержания Se в матрице Sb_2Te_3 изменяет полярность связей. Атомы Se первоначально заменяют атомы Te2, но для более высокой концентрации селена Te1/Te2 заме-

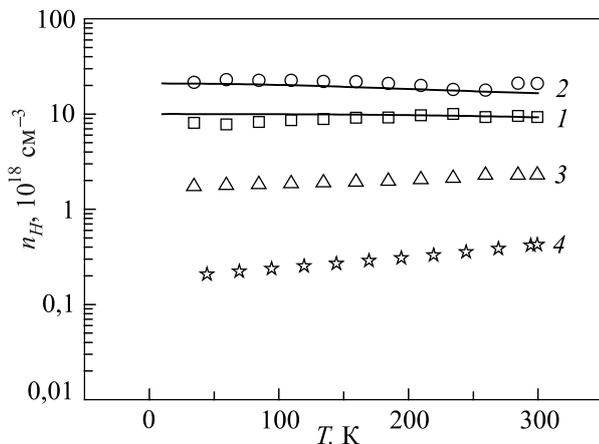


Рис. 14. Холловская концентрация носителей заряда n_H в образцах $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ с x : 0 (1); 0,2 (2); 0,6 (3); 1,0 (4). Сплошные линии — расчет по модели, описанной в тексте.

щаются случайным образом. Это могло бы привести к наблюдаемому изменению от металлического до активационного поведения сопротивления от температуры для $x > 0,2$. Уровни вакансий Te в системе $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, вероятно, лежат между LCB–UVB (1 и 4 на рис. 3) и приводят к наблюдаемому активационному поведению в образцах с энергией активации намного меньше, чем E_g . Далее, когда состав изменяется от Sb_2Te_3 до $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$, концентрация дырок в образцах уменьшается. Для состава $x = 1$ ($\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$) Se/Te подрешетки упорядочены с почти полной компенсацией донорных и акцепторных примесей. Поэтому для $x = 1$ объемная проводимость должна быть минимальной, которая правильно отражается в зависимостях $\rho(T)$ (см. рис. 12).

На рис. 14 представлены температурные зависимости холловской концентрации носителей n_H для всех $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ образцов. Измерения проводились в магнитном поле 15 Тл. Подобно $S(T)$, первоначально с увеличением содержания Se n_H увеличиваются для $\text{Sb}_2\text{Te}_{2,8}\text{Se}$, но для $x > 0,2$ n_H уменьшается.

Отметим, что по данным температурных зависимостей сопротивления видно, что твердый раствор $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ является наиболее компенсированным соединением $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 < x < 1$) с минимальной объемной проводимостью и, таким образом, минимумом дырочной концентрации n_H , что подтверждается эффектом Холла (см. рис. 14). Для объяснения результатов проведено численное моделирование одновременно (с одинаковыми параметрами) температурных зависимостей удельного сопротивления (см. рис. 12), коэффициента Зеебека (см. рис. 13) и концентрации по эффекту Холла (см. рис. 14) для образцов с 0 и 0,2 содержанием Se. Теоретические зависимости показаны на рис. 12–14 сплошными линиями. Мы предполагаем, что часть дырок в материале локализуется, что пока не учтено в модели, поэтому и для образцов с высоким содержанием Se экспериментальные значения термоэдс получаются заниженными. Модель и метод расчета описаны в работах [61,62].

В модели учтены механизмы рассеяния: на акустических фононах, ионизированных примесях, на границах кристаллитов. Все примеси предполагались ионизированными. Параметры зонной структуры взяты из литературы, такие как запрещенная зона, эффективные массы, потенциал деформации, концентрация акцепторов, размер зерна. Для расчета образца с $x = 0,2$ только положение второй валентной зоны, размера зерна и концентрации акцепторов были изменены по сравнению с Sb_2Te_3 .

Оптимальное для расчетов значение для расстояния между валентными зонами больше, чем было получено экспериментально в работе [16].

Из полученных данных рассчитываются зависимости фактора мощности ($P_F = S^2/\rho$) от температуры для образцов $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ с различными значениями x , приве-

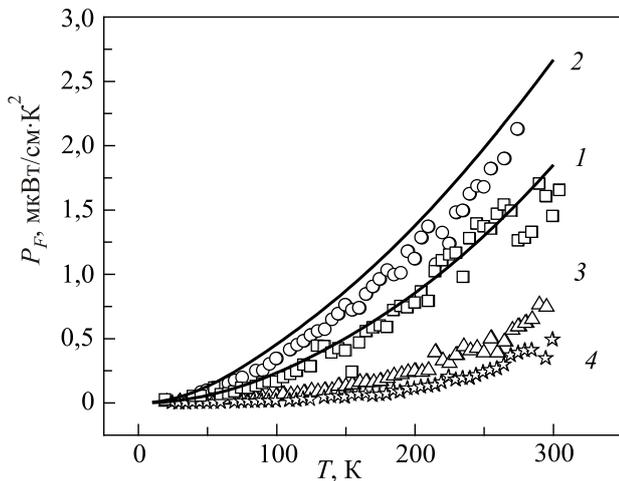


Рис. 15. Зависимость фактора мощности P_F от температуры для образцов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ с разными значениями x : 0 (1); 0,2 (2); 0,6 (3); 1,0 (4). Сплошные линии — расчет по модели, описанной в тексте.

денные на рис. 15. Как видно на рисунке, фактор мощности увеличивается с увеличением температуры. Максимальное значение фактора мощности наблюдается при комнатной температуре. С увеличением x фактор мощности сначала увеличивается и затем уменьшается.

Подобное поведение наблюдается для $S(T)$ и $n_H(T)$. Максимальное значение фактора мощности наблюдается для $Sb_2Te_{2,8}Se_{0,2}$. Таким образом, увеличение содержания Se в Sb_2Te_3 вначале увеличивает термоэлектрическую эффективность образцов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$, а затем уменьшает.

Заключение

Исследован эффект Шубникова–де Гааза и эффект Холла в монокристаллах n - $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$) и p - $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ ($x = 0; 0,005; 0,015; 0,05$). Установлено, что легирование таллием понижает концентрацию электронов в n - $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ и дырок в p - $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$. Подвижности электронов в n - $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ увеличиваются, а дырок в p - $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ уменьшаются при легировании Tl. В первом случае увеличение подвижности электронов и незначительное изменение r указывают на то, что количество заряженных точечных дефектов при легировании таллием уменьшается. Таким образом, уменьшение заряженных точечных дефектов V_{Se}^{+2} превалирует над образованием дефектов Tl_{Bi}^{-2} . В случае p - $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ увеличивается рассеяние носителей заряда на ионизированных точечных дефектах. Исследованы монокристаллы p - $(Bi_{0,5}Sb_{0,5})_2Te_3$, легированные Ga. Установлено, что Ga действует, как донор в p - $(Bi_{0,5}Sb_{0,5})_2Te_3$, а подвижности дырок, полученные из анализа эффекта Шубникова–де Гааза, уменьшаются.

Обнаружено, что параметры решетки с увеличением концентрации Se в $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ следуют закону Vegарда.

Замена Te на Se приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки и, следовательно, объема элементарной ячейки. Кристаллическая структура и симметрия сохраняются в твердых растворах $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ до $x = 1$.

Рамановские спектры подтверждают, что все синтезированные образцы $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ имеют ромбоэдрическую кристаллическую сингонию (пространственная группа $R\bar{3}m$) без примесей любых других фаз. Все рамановские активные моды изменяются одинаково при легировании Se: наблюдается небольшой сдвиг частоты с увеличением индекса легирования Se. Для низкого содержания Se ($x = 0,2$) фононные частоты сдвигаются в сторону низких волновых чисел. Но с дальнейшим увеличением Se, т.е. для $x = 0,6$ и $1,0$ наблюдаемые фононные частоты постепенно сдвигаются в сторону более высоких волновых чисел. При низкой концентрации ($x = 0,2$), атомы Se заменяют Te в позиции Te2, и далее при более высокой концентрации ($x = 0,6; 1,0$), атомы Se заменяют Te в позициях Te1/Te2 случайным способом. В то время как Sb_2Te_3 и $Sb_2Te_{2,8}Se_{0,2}$ образцы показывают слабо металлический ход температурной зависимости сопротивления, для образцов с более высоким содержанием Se наблюдается активационное поведение $\rho(T)$. Энергия активации E_{act} намного меньше ширины запрещенной зоны и, видимо, связана с точечными дефектами и хвостом плотности состояний. Для состава $x = 1$ (Sb_2Te_2Se) Se/Te подрешетка упорядочена с почти полной компенсацией донорных и акцепторных примесей.

Работа поддержана РФФИ, грант ИНД-а 15-52-45037 и DST, Government of India-RFBR (DST reference No.: INT/RUS/RFBR/P-183).

1. В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, П.М. Тарасов, Н.А. Юзеева, *ФТТ* **52**, 1707 (2010).
2. P. Janiček, Č. Drašar, L. Beneš, and P. Lošťák, *Cryst. Res. Technol.* **44**, 505 (2009).
3. В.А. Кульбачинский, А.А. Кудряшов, В.Г. Кытин, *ФТП* **49**, 786 (2015).
4. V.A. Kulbachinskii, A.A. Kudryashov, and V.G. Kytin, *J. Phys.: Conf. Ser.* **568**, 052014 (2014).
5. P. Lošťák, R. Novotný, J. Horák and J. Klikorka, *Phys. Status Solidi A* **89**, K55 (1985).
6. A. Sher, M. Shilon, and L. Ben-dor, *J. Electron. Mater.* **12**, 983 (1983).
7. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, *Nat. Phys.* **5**, 438 (2009).
8. H. Lind, S. Lidin, and U. Häussermann, *Phys. Rev. B* **72**, 184101 (2005); J.R. Drabble and C.H.L. Goodman, *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 142 (1958).
9. H.D. Li, Z.Y. Wang, X. Kan, X. Guo, H.T. He, Z. Wang, J.N. Wang, T.L. Wong, N. Wang, and M.H. Xie, *New J. Phys.* **12**, 103038 (2010).

10. Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов, *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃*, Наука, Москва (1972).
11. V.A. Kulbachinskii, N.B. Brandt, P.A. Cheremnykh, S.A. Azou, J. Horak, and P. Lostak, *Phys. Status Solidi B* **150**, 237 (1988).
12. В.А. Кульбачинский, Н.Е. Клокова, Я. Хорак, П. Лоштяк, С.А. Азоу, Г.А. Миронова, *ФТТ* **31**, 205 (1989).
13. V.A. Kulbachinskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, K. Takase, Y. Gimán, P. Lostak, and J. Horak, *Phys. Rev. B* **50**, 16921 (1994).
14. C.M. Jaworski, V.A. Kulbachinskii, and J.P. Heremans, *Phys. Rev. B* **80**, 233201 (2009).
15. V.A. Kulbachinskii, Z.M. Dashevskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, P. Lostak, J. Horak, and A. de Visser, *Phys. Rev. B* **52**, 10915 (1995).
16. V.A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Nakagawa, C. Drashar, and P. Lostak, *J. Phys. C* **11**, 5273 (1999).
17. T. Thonhauser, T.J. Scheidemantel, J.O. Sofo, J.V. Badding, and G.D. Mahan, *Phys. Rev. B* **68**, 085201 (2003).
18. S.K. Mishra, S. Satpathy, and O. Jepsen, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 461 (1997).
19. J.R. Drable and R. Wolf, *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **69**, 1101 (1956).
20. H. Kohler, *Phys. Status Solidi B* **74**, 591 (1976).
21. H. Kohler and A. Freudenberger, *Phys. Status Solidi B* **84**, 195 (1977).
22. L.P. Caywood and G.R. Miller, *Phys. Rev. B* **2**, 3209 (1970).
23. В.А. Кульбачинский, А.Ю. Каминский, П.М. Тарасов, П. Лостак, *ФТТ* **48**, 594 (2006).
24. P.M. Koenraad, in: *Delta Doping of Semiconductors*, E.F. Schubert (ed.), Cambridge University Press, Cambridge (1996).
25. P.M. Koenraad, A.F.W. van de Stadt, J.M. Shi, G.Q. Hai, N. Studart, P. Vansant, F.M. Peeters, J.T. Devreese, J.A.A.J. Perenboom, and J.H. Wolter, *Physica B*, **211**, 462 (1995).
26. P.T. Coleridge, R. Stoner, and R. Fletcher, *Phys. Rev. B* **39**, 1120 (1989).
27. V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, R.A. Lunin, V.G. Mokerov, A.P. Senichkin, A.S. Bugaev, A.L. Karuzski, and A.V. Perestoronin, *Semiconductors* **33**, 771 (1999).
28. A. Isihara and L. Smrcka, *J. Phys. C* **19**, 6777 (1986).
29. V.A. Kulbachinskii, R.A. Lunin, N.A. Yuzeeva, I.S. Vasilievskii, G.B. Galiev, and E.A. Klimov, *Semiconductors* **47**, 935 (2013).
30. V.A. Kulbachinskii, R.A. Lunin, N.A. Yuzeeva, I.S. Vasil'evskii, G.B. Galiev, and E.A. Klimov, *J. Exp. Theor. Phys.* **116**, 755 (2013).
31. V.A. Kulbachinskii, L.N. Oveshnikov, R.A. Lunin, N.A. Yuzeeva, G.B. Galiev, E.A. Klimov, and P.P. Maltsev, *Semiconductors* **49**, 199 (2015).
32. E. Skuras, R. Kumar, R.L. Williams, R.A. Stradling, J.E. Dmochowski, E.A. Johnson, A. Mackinnon, J.J. Harris, R.B. Beall, C. Skierbeszewski, J. Singleton, and P.J. van der Wel, *Semicond. Sci. Technol.* **6**, 535 (1991).
33. P.T. Coleridge, *Phys. Rev. B* **44**, 3793 (1991).
34. P.M. Koenraad, in: *Delta-doping of Semiconductors*, E.F. Shubert (ed.), Cambridge University Press (1996), Ch. 17, p. 407.
35. J. Horak, L. Tichy, P. Lostak, and A. Vasko, *Crystal Lattice Defects*, No. 6, 223 (1976).
36. N.Kh. Abrikosov, V.F. Bankina, L.V. Poretskaya, L.E. Shelimova, and E.V. Skudnova, *Semiconducting II–IV, IV–I and V–VI Compounds*, Plenum Press, New York (1969), Ch. III.
37. R.F. Brebrick, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 719 (1969).
38. C.B. Satterwaite and R.W. Ure, *Phys. Rev.* **108**, 1164 (1957).
39. G.R. Miller and Che-Yu-Li, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 173 (1965).
40. G. Offergeld and J. van Cakenberghe, *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 310 (1959).
41. A. Sklenář, Č. Drašar, A. Krejčová, and P. Lošťák, *Cryst. Res. Technol.* **35**, 1069 (2000).
42. K. Behnia, *Fundamentals of Thermoelectricity*, Oxford, United Kingdom (2015).
43. J. Navratil, P. Lostak, and J. Horak, *Cryst. Res. Technol.* **26**, 675 (1991).
44. K. Malik, D. Das, D. Mondal, D. Chattopadhyay, A.K. Deb, S. Bandyopadhyay, and A. Banerjee, *J. Appl. Phys.* **112**, 083706 (2012).
45. J.G.M. Van Berkum, G.J.M. Sprong, T. de Keijser, R. Delhez, and E.J. Sonneveld, *Powder Diffr.* **10**, 129 (1995).
46. L. Lutterotti, S. Matthies, and H.R. Wenk, in: *Proceeding of ICOTOM14*, J.A. Spunar (ed.), National Research Council of Canada, Ottawa (1999), p. 1599; IUCr: Newsl. CPD 21, 14 (1999).
47. R. Basu, S. Bhattacharya, R. Bhatt, A. Sing, D.K. Aswal, and S.K. Gupta, *J. Electron. Mater.* **42**, 2292 (2013).
48. K.M.F. Shahil, M.Z. Hossain, V. Goyal, and A.A. Balandin, *J. Appl. Phys.* **111**, 054305 (2012).
49. J. Zhang, Z. Peng, A. Soni, Y. Zhao, Y. Xiong, B. Peng, J. Wang, M.S. Dresselhaus, and Q. Xiong, *Nano Lett.* **11**, 2407 (2011).
50. Y. Kim, X. Chen, Z. Wang, J. Shi, I. Miotkowski, Y.P. Chen, P.A. Sharma, A.L. Lima Sharma, M.A. Hekmaty, Z. Jiang, and D. Smirnov, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 071907 (2012).
51. G.C. Sosso, S. Caravati, and M. Bernasconi, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 095410 (2009).
52. D. Das, K. Malik, A.K. Deb, S. Dhara, S. Bandyopadhyay, and Aritra Banerjee, *J. Appl. Phys.* **118**, 045102 (2015).
53. V.A. Kulbachinskii, A.Yu. Kaminsky, K. Kindo, Y. Narumi, K. Suga, S. Kawasaki, M. Sasaki, N. Miyajima, G.R. Wu, P. Lostak, and P. Hajek, *Phys. Status Solidi B* **229**, 1467 (2002).
54. P. Dutta, D. Bhoi, A. Midya, N. Khan, P. Mandal, S.S. Samatham, and V. Ganesan, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 251912 (2012).
55. K. Malik, D. Das, S. Bandyopadhyay, P. Mandal, A.K. Deb, V. Srihari, and A. Banerjee, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 242108 (2013).

56. V.A. Kulbachinskii, H. Negishi, M. Sasaki, Y. Giman, M. Inoue, P. Lostak, and J. Horak, *Phys. Status Solidi B* **199**, 505 (1997).
57. V.A. Кульбачинский, Ю. Каминский, P.A. Лунин, *Semicond. Science Technol.* **17**, 1133 (2002).
58. V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, A.A. Kudryashov, and P.M. Tarasov, *J. Solid State Chem.* **193**, 47 (2012).
59. B. Skinner, T. Chen, and B.I. Shklovskii, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 176801 (2012).
60. A. Akrap, A. Ubaldini, E. Giannini, and L. Forro, *EPL* **107**, 57008 (2014).
61. V.D. Blank, S.G. Buga, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, V.V. Medvedev, M.Y. Popov, P. Stepanov, and V.F. Skok, *Phys. Rev. B* **86**, 075426 (2012).
62. V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, M.Yu. Popov, S.G. Buga, P.B. Stepanov, and V.D. Blank, *J. Solid State Chem.* **193**, 64 (2012).

Thermoelectric properties, Shubnikov–de Haas effect and mobility of charged carriers in telluride and selenide of bismuth and antimony and nanocomposite based on these materials

V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin,
A.A. Kudryashov, R.A. Lunin, and A. Banerjee

We describe here the investigation of the Shubnikov–de Haas effect and thermoelectric properties of single crystals p -(Bi_{0.5}Sb_{0.5})₂Te₃, doped with Ga, n -Bi_{2-x}Tl_xSe₃ and p -Sb_{2-x}Tl_xTe₃. Using Fourier-transforms of oscillations we calculated the charged carrier mobilities and how they change under doping.

We found that Ga has a donor effect in p -(Bi_{0.5}Sb_{0.5})₂Te₃, Tl is an acceptor in n -Bi_{2-x}Tl_xSe₃ and increases the mobility of electrons, while in p -Sb_{2-x}Tl_xTe₃ Tl is a donor and decreases the mobility of holes. We discuss the number and type of defects in crystal whose are responsible for the observed effects. We also synthesized and investigated nanocomposites of solid solutions Sb₂Te_{3-x}Se_x ($0 < x < 1$). When the Se concentration increases in Sb₂Te_{3-x}Se_x the concentration of holes decreases. At the same time the Seebeck coefficient decreases. This is not typical for semiconductors but correlates with the earlier data. A theoretical model was developed to calculate simultaneously the dependence of Seebeck coefficient, Hall coefficient and conductivity on Se concentration x . Calculations showed that for a simultaneous quantitative description of the thermoelectric and galvanomagnetic data we have to take into consideration the change of the band structure of Sb₂Te_{3-x}Se_x and partial localization of the holes.

PACS: 72.15.Eb Electrical and thermal conduction in crystalline metals and alloys;
72.20.Pa Thermoelectric and thermomagnetic effects;
73.63.Bd Nanocrystalline materials;
71.18.+y Fermi surface: calculations and measurements; effective mass, g factor.

Keywords: thermoelectric properties, Shubnikov–de Haas effect, charged carriers mobilities.