

Влияние легирования таллием на подвижности электронов в Bi_2Se_3 и дырок в Sb_2Te_3

© А.А. Кудряшов*, В.Г. Кытин*, Р.А. Лунин*, В.А. Кульбачинский*+, А. Banerjee*

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

+ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, 115409 Москва, Россия

* Department of Physics, University of Calcutta, 92 A P C Road, Kolkata 700 009, India

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

(Получена 10 декабря 2015 г. Принята к печати 17 декабря 2015 г.)

Исследован эффект Шубникова–де-Гааза и эффект Холла в монокристаллах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.04$) и $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.015, 0.05$). По фурье-спектрам осцилляций рассчитаны подвижности носителей заряда и их изменение при легировании Тl. Установлено, что легирование Тl понижает концентрацию электронов в $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ и увеличивает их подвижность. В $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ и концентрация дырок, и их подвижность уменьшаются при легировании Тl. Обсуждается изменение дефектности кристаллов, которое и приводит к этим эффектам.

1. Введение

Использование термоэлектрических устройств позволяет непосредственно преобразовывать тепловую энергию в электрическую. При этом термогенераторы могут использовать ту тепловую энергию, которая обычно сбрасывается в окружающую атмосферу, а в современном мире это крайне важно в связи с ограниченными энергетическими ресурсами [1,2]. Хороший термоэлектрический материал должен обладать высокой электропроводностью σ , чтобы минимизировать потери на нагревание, низкой теплопроводностью k , высоким значением коэффициента Зеебека S , т.е. обладать высокой термоэлектрической эффективностью $Z = S^2\sigma/k$ [3]. Для получения материалов с высокими значениями Z необходимо исследовать влияние различных факторов, в том числе легирования, на перечисленные величины [4].

Селенид висмута (Bi_2Se_3) и твердые растворы $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, включая наиболее компенсированное соединение $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, хорошо изучены [5]. Связь термоэлектрических свойств с составом $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ прослежена в работе [6]. Одним из важных параметров термоэлектриков является подвижность электронов или дырок. Подвижность носителей заряда зависит от механизмов рассеяния и в теллуридах, селенидах висмута–сурьмы зависит от легирования. Обычно при увеличении концентрации легирующей примеси подвижность носителей заряда уменьшается [7,8]. Однако иногда наблюдается увеличение подвижности носителей заряда при небольшом легировании — например, в теллуриде висмута такой эффект наблюдался при легировании германием или индием [9].

Теллурид сурьмы (Sb_2Te_3) — известный термоэлектрический материал p -типа проводимости [10–12]. Таким же материалом, но n -типа проводимости, является селенид висмута (Bi_2Se_3), который применяется в термоэлектрических приборах и имеет высокое значение Z при

комнатной температуре [13–17]. Эти материалы являются узкозонными полупроводниками с ромбоэдрической структурой с симметрией $R\bar{3}m-D_{3d}^5$. Слоистая структура приводит к низкой теплопроводности и высокой термоэлектрической эффективности Z . В Sb_2Te_3 обычно наблюдается большое число заряженных антиструктурных дефектов (атомы Sb занимают позиции Te в кристаллической решетке), что приводит к проводимости p -типа [10]. Наряду с другими дефектами, такими как вакансии Te, они служат рассеивающими центрами и влияют на величину термоэдс S [11,18].

Несмотря на интенсивные исследования как теллуридов, так и селенидов висмута и сурьмы, есть всего несколько работ по влиянию легирования Тl на свойства Bi_2Se_3 [19], Sb_2Te_3 [20] и $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3$ [21].

В данной работе мы исследовали влияние легирования таллием на подвижности носителей заряда в монокристаллах $p\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ и $n\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, как холловские, так и полученные из эффекта Шубникова–де-Гааза (ШдГ) в магнитных полях 30–38 Тл.

2. Образцы

В работе исследованы легированные таллием монокристаллы $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.015, 0.05$) и $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.04$), полученные методом Бриджмена. При измерениях эффекта Шубникова–де-Гааза ток направлялся вдоль оси C_2 в базисной плоскости, магнитное поле было направлено перпендикулярно базисной плоскости вдоль оси C_3 . Измерения эффекта Шубникова–де-Гааза проводились в импульсных магнитных полях при температуре $T = 4.2$ К [22]. Концентрация таллия приводится по загрузке при росте монокристаллов. Концентрации носителей тока и энергии Ферми определялись из данных эффекта ШдГ по методике, описанной в [22–25]. Некоторые параметры исследованных образцов приведены в

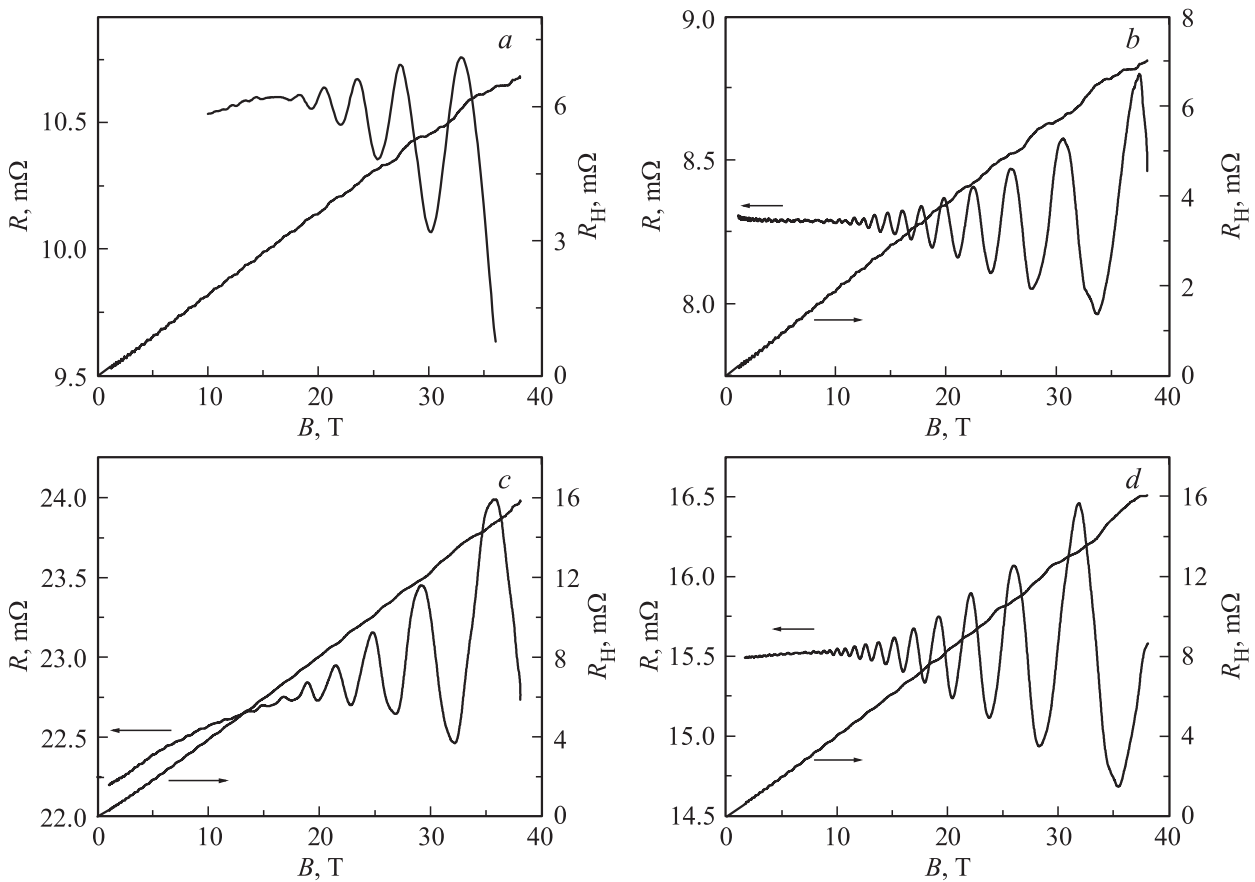


Рис. 1. Магнетосопротивление R и холловское сопротивление R_H при температуре 4.2 К образцов Bi_2Se_3 (a), $\text{Bi}_{1.99}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}_3$ (b), $\text{Bi}_{1.98}\text{Tl}_{0.02}\text{Se}_3$ (c), $\text{Bi}_{1.96}\text{Tl}_{0.04}\text{Se}_3$ (d).

Таблица 1. Определенные из эффекта Шубникова–де-Гааза концентрация электронов n , энергия Ферми E_F , квантовая подвижность μ_q и холловская подвижность μ_H для образцов $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$

Номер образца	Состав	n , 10^{19} см^{-3}	E_F , мэВ	μ_q , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	μ_H , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
1	Bi_2Se_3	2.2	161.7	340	1030
2	$\text{Bi}_{1.99}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}_3$	2.1	160.1	520	1370
3	$\text{Bi}_{1.98}\text{Tl}_{0.02}\text{Se}_3$	1.9	153.4	360	1374
4	$\text{Bi}_{1.96}\text{Tl}_{0.04}\text{Se}_3$	1.6	140.3	930	1510

Таблица 2. Определенные из эффекта Шубникова–де-Гааза концентрация легких дырок p , энергия Ферми E_F и квантовая подвижность μ_q для образцов $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$

Номер образца	Состав	p , 10^{19} см^{-3}	E_F , мэВ	μ_q , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
1	Sb_2Te_3	2.8	97.1	1160
2	$\text{Sb}_{1.995}\text{Tl}_{0.005}\text{Te}_3$	2.7	93.7	790
3	$\text{Sb}_{1.985}\text{Tl}_{0.015}\text{Te}_3$	2.6	92.2	760
4	$\text{Sb}_{1.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Te}_3$	1.4	61.1	420

табл. 1 для $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ и в табл. 2 для $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$. Методика расчета квантовых подвижностей μ_q приводится в следующем разделе.

Как видно из данных табл. 1 и 2, концентрация электронов уменьшается в $n\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, концентрация дырок также уменьшается при легировании таллием $p\text{-Sb}_2\text{Te}_3$.

3. Результаты измерений и их обсуждение

Для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ ($x = 0.01, 0.02, 0.04$) эффект Шубникова–де-Гааза в сильных магнитных полях также исследовался при ориентации магнитного поля \mathbf{B} вдоль оси \mathbf{C}_3 . На рис. 1 приведены осцилляции ШДГ и эффект Холла для исследованных образцов, а на рис. 2 фурье-спектры осцилляций. Во всех образцах наблюдалась только одна частота, что соответствует одному эллипсоиду электронной поверхности Ферми легких электронов в Bi_2Se_3 . Из данных эксперимента по эффекту Шубникова–де-Гааза можно рассчитать концентрацию электронов и энергию Ферми, которые приведены в табл. 1. Методику расчета можно посмотреть в работах [22–25]. Концентрация электронов и энергия Ферми убывают в Bi_2Se_3 при легировании Tl.

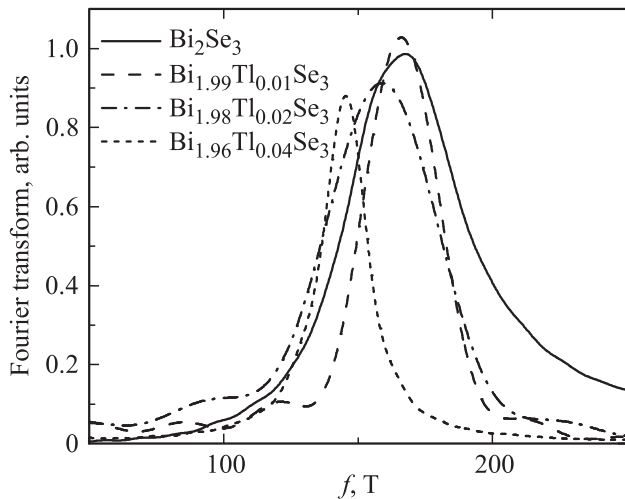


Рис. 2. Фурье-спектры осцилляций Шубникова–де-Гааза для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$.

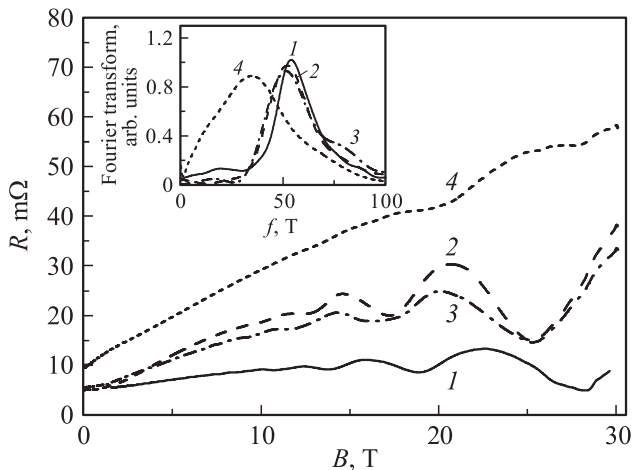


Рис. 3. Осцилляции ШдГ при температуре 4.2 К для образцов $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$, $x = 0$ (1), 0,005 (2), 0,015 (3), 0,05 (4). На вставке — фурье-спектры соответствующих осцилляций.

Для монокристаллов $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ были измерены осцилляции Шубникова–де-Гааза, приведенные на рис. 3. Все измерения, как уже говорилось, были проведены для ориентации магнитного поля вдоль оси C_3 . В этом случае для шестизеллипсоидной поверхности Ферми легких дырок все сечения эллипсоидов совпадают и наблюдается только одна частота осцилляций f , что и видно в фурье-преобразовании, приведенном на вставке к рис. 3. Частота осцилляций уменьшается при увеличении легирования, что соответствует уменьшению концентрации легких дырок. Из фурье-анализа найдены частоты осцилляций и определены концентрации легких дырок и энергии Ферми в исследованных образцах (см. табл. 2).

Данные, полученные из эффекта Шубникова–де-Гааза, можно использовать для расчета подвижностей носителей заряда и их изменения при легировании в исследованных 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 [26–30]. Транспортное время релаксации импульса электрона τ_t определяется средним временем между упругими актами рассеяния на примесях, существенно изменяющими 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 . Квантовое время жизни τ_q (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 ионизованных примесях значение $\sigma(\varphi)$ велико при рассеянии на небольшие углы, поэтому τ_t может быть в несколько раз больше τ_q .

Анализ зависимости амплитуды осцилляций Шубникова–де-Гааза от магнитного поля дает возможность определить квантовые подвижности электронов $\mu_q = (e/m)\tau_q$ [26]. От квантовой подвижности экспоненциально зависит огибающая осцилляций магнетосопротивления Шубникова–де-Гааза [27,31–34]:

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

где T — температура, k_B — постоянная Больцмана, ω_c — циклотронная частота.

Простейший способ получения квантовой подвижности был предложен в работе [35], в которой показано, что фурье-спектр первой гармоники осцилляций Шубникова–де-Гааза следует выражению

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

где μ_q — квантовая подвижность, f — частота, f_0 — частота максимума фурье-спектра. Из формулы (4) следует, что ширина фурье-пика Δf (полная ширина на половине высоты) может быть использована для нахождения квантовой подвижности [35]:

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

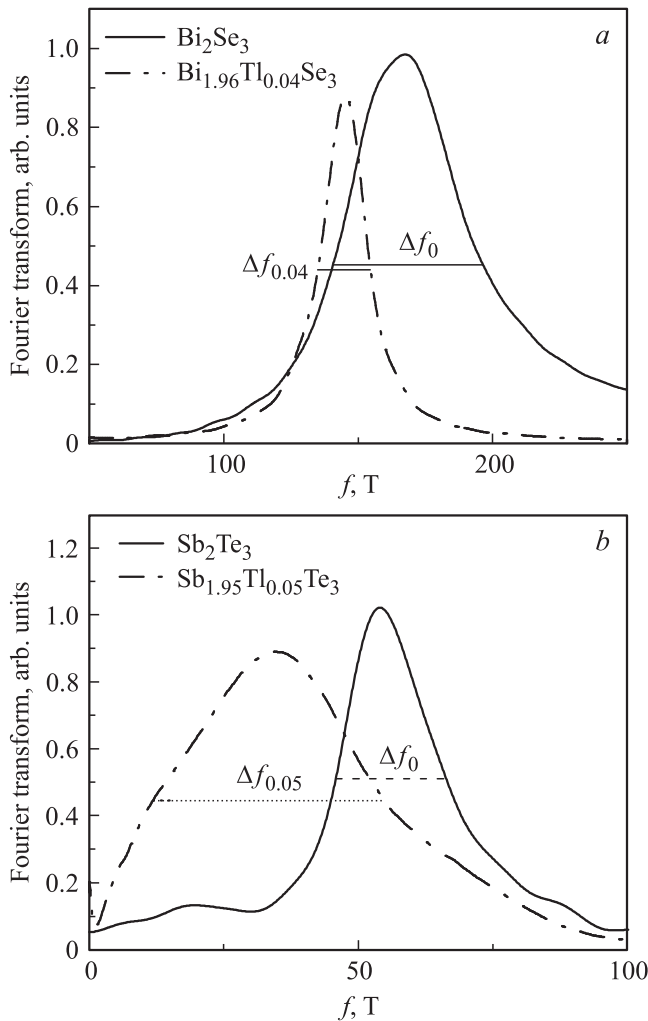


Рис. 4. Фурье-спектры осцилляций ШдГ для разных образцов: *a* — Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_{1.96}\text{Tl}_{0.04}\text{Se}_3$, показаны соответствующие ширины пиков Δf_0 и $\Delta f_{0.04}$; *b* — Sb_2Te_3 и $\text{Sb}_{1.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Te}_3$, показаны соответствующие ширины пиков $\Delta f_{0.05}$ и Δf_0 .

Ширины фурье-пиков Δf для образцов Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_{1.96}\text{Tl}_{0.04}\text{Se}_3$ показаны на рис. 4, *a* (Δf_0 и $\Delta f_{0.04}$ соответственно), а для образцов Sb_2Te_3 , $\text{Sb}_{1.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Te}_3$ (Δf_0 и $\Delta f_{0.05}$ соответственно) — на рис. 4, *b*. Определенные по формуле (5) зависимости квантовых подвижностей носителей заряда от концентрации таллия x приведены на рис. 5 для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ и $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$. Кроме того, на рис. 5, *a* показаны холловские подвижности электронов для $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$.

Формула (4) получена в приближении температуры измерений, много меньшей температуры Дингла $T_D = (e\hbar/2\pi k_B)(1/m_c^* \mu_q)$, и поэтому последний множитель в формуле (3), содержащий температуру, равен 1. Для исследованных образцов это условие выполнено, так как температура измерений равна 4.2 К, при циклотронной массе электронов для $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ в нижней зоне $m_c^* = 0.105m_0$ [36] температура Дингла получается от 22 до 60 К для образцов с различным содержанием

таллия. Для $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ циклотронная масса легких дырок в верхней зоне $m_c^* = 0.083m_0$ [37], и температура Дингла получается 23–62 К для разных концентраций таллия.

На рис. 5, *a* приведены также холловские подвижности электронов для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$. В этих образцах присутствует только одна группа носителей заряда, 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; это означает, что в $\text{Bi}_{1.96}\text{Tl}_{0.04}\text{Se}_3$ характер рассеяния электронов меняется и рассеяние становится более изотропным. В образцах $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ существуют две заполненные дырочные зоны [10,37], поэтому холловская подвижность не равна транспортным подвижностям в каждой зоне.

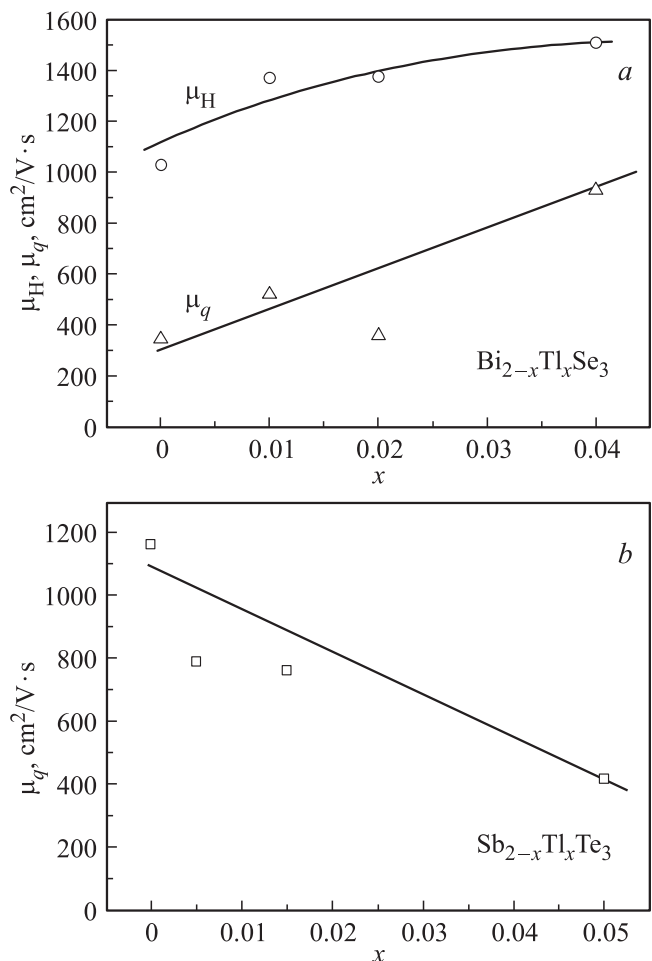


Рис. 5. Холловская подвижность электронов μ_H и квантовая подвижность μ_q в зависимости от концентрации таллия x для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ (*a*) и квантовая подвижность дырок μ_q в зависимости от концентрации таллия x для образцов $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$.

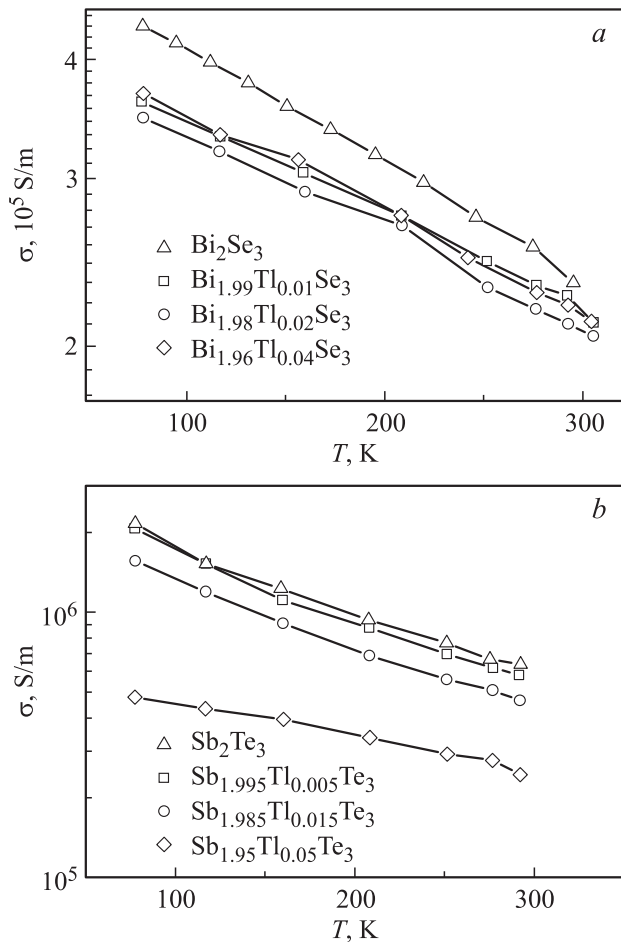


Рис. 6. Зависимости проводимости образцов (в логарифмическом масштабе) от температуры для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ (a) и $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ (b).

Как видно из табл. 1 и рис. 6, a, проводимость $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ изменяется незначительно при легировании Tl, в то время как энергия Ферми (концентрация электронов) существенно уменьшается. Это указывает на увеличение подвижности электронов. Качественно это можно понять при рассмотрении вероятности образования заряженных точечных дефектов в этом материале и изменения их концентрации при легировании таллием. Если растить Bi_2Se_3 в стехиометрических условиях, образуется избыток висмута [38]. При этом образуются антиструктурные дефекты — отрицательно заряженные атомы висмута в узлах селена, $\text{Bi}_{\text{Se}}^{-1}$, и положительно заряженные вакансии в селеновой подрешетке, V_{Se}^{+2} [39]. Концентрация вакансий больше, и кристаллы $\text{Bi}_{2+\delta}\text{Se}_3$ обладают n -типом проводимости. Атомы Tl замещают Bi в узлах решетки, формируя дефекты Tl_{Bi} . Таллий может сформировать незаряженные дефекты Tl_{Bi}^x с валентностью +3. При этом свободных носителей заряда не образуется. С химической точки зрения более стабильно состояние с валентностью +1, т.е. Tl может захватить два электрона из зоны проводимости и понизить электронную концентрацию. Нелинейные зависимости

концентрации электронов от содержания Tl [3] свидетельствуют о том, что это не единственный процесс. В легированных таллием кристаллах может изменяться концентрация заряженных вакансий Se, что тоже понижает концентрацию электронов [19].

Для $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ параметр рассеяния электронов r изменяется незначительно при легировании таллием [24,25]. Увеличение подвижности электронов и незначительное изменение r указывают на то, что количество заряженных точечных дефектов при легировании таллием уменьшается. Об этом свидетельствует также уменьшение отношения транспортной подвижности к квантовой с 3 до 1.6 при легировании таллием. Таким образом, уменьшение заряженных точечных дефектов V_{Se}^{+2} превалирует над образованием дефектов $\text{Tl}_{\text{Bi}}^{-2}$.

В нелегированных образцах Sb_2Te_3 параметр рассеяния носителей заряда r близок к величине $-1/2$, что говорит о преимущественном рассеянии на акустических фоновых [24,25]. Легирование таллием приводит к увеличению r , что указывает на изменение характера рассеяния в пользу рассеяния на ионизированных примесях [24,25]. В $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ влияние легирования таллием на указанные выше изменения характера рассеяния согласуется с изменением проводимости при легировании, показанным на рис. 6, b (см. табл. 2). Проводимость уменьшается существенно быстрее, чем энергия Ферми (концентрация дырок). Это возможно, только если подвижность дырок уменьшается при легировании таллием. Температурная зависимость проводимости становится более слабой, т.е. в рассеяние добавляется еще вклад от рассеяния на ионизированных примесях.

При легировании атомы таллия замещают в кристалле Sb_2Te_3 сурьму. Поскольку при этом они не имеют достаточно электронов на p -уровне для создания σ -связи, то они отдают два $6s$ -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, $\text{Tl}_{\text{Sb}}^x\text{-Te}$, более полярная, чем связь Sb-Te . Иными словами, возникает положительный заряд в точечных дефектах $\text{Tl}_{\text{Sb}}^{(1+\sigma)}$, который увеличивает отношение ионизации связи. На этих положительных зарядах и возникает дополнительное рассеяние, увеличивающее параметр рассеяния r . Более полярная связь приводит в результате к подавлению формирования антиструктурных дефектов Sb_{Te}^1 (ответственных за высокую начальную концентрацию дырок), которые возникают в условиях почти полностью неполяризованной связи в решетке [20].

4. Заключение

Исследован эффект Шубникова–де-Гааза и эффект Холла в монокристаллах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.02$,

0.04) и $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.015, 0.05$). Установлено, что легирование галлием понижает концентрацию электронов в $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ и дырок в $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Te}_3$. Подвижности электронов в $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ увеличиваются, а дырок в $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ уменьшаются при легировании Tl. В первом случае увеличение подвижности электронов и незначительное изменение r указывают на то, что количество заряженных точечных дефектов при легировании галлием уменьшается. Таким образом, уменьшение заряженных точечных дефектов V_{Se}^{+2} превалирует над образованием дефектов $\text{Pb}_{\text{Bi}}^{-2}$. В случае $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ увеличивается рассеяние носителей заряда на заряженных точечных дефектах.

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

Список литературы

- [1] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (Springer, N. Y., 2001).
- [2] H.J. Goldsmith. *Introduction to thermoelectricity* (Springer, N. Y., 2010).
- [3] K. Behnia. *Fundamentals of Thermoelectricity* (Oxford, United Kingdom, 2015).
- [4] G.J. Snyder, E.S. Toberer. *Nature Mater.*, **7**, 105 (2008).
- [5] A. Soni, Z. Yanyuan, Y. Ligen, M.K.K. Aik, M.S. Dresselhaus, Q. Xiong. *Nano. Lett.*, **12**, 1203 (2012).
- [6] A. Akrap, A. Ubaldini, E. Giannini, L. Forro. *EPL*, **107**, 57008 (2014).
- [7] V.A. Kulbachinskii, A.Yu. Kaminsky, K. Kindo, Y. Narumi, K. Suga, S. Kawasaki, M. Sasaki, N. Miyajima, G.R. Wu, P. Lostak, P. Hajek. *Phys. Status Solidi B*, **229** (3), 1467 (2002).
- [8] В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, П.М. Тарасов, Н.А. Юзеева. *ФТТ*, **52** (9), 1707 (2010).
- [9] N.B. Brandt, V.A. Kulbachinskii. *Semicond. Sci. Technol.*, **7**, 907 (1992).
- [10] V.A. Kulbachinskii, Z.M. Dashevskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.S. Gao, P. Lostak, J. Horak, A. de Visser. *Phys. Rev. B*, **52**, 10915 (1995).
- [11] D. Das, K. Malik, A.K. Deb, S. Dhara, S. Bandyopadhyay, A. Banerjee. *J. Appl. Phys.*, **118**, 045 102 (2015).
- [12] L.W. da Silva, M. Kaviani, C. Uher. *J. Appl. Phys.*, **97**, 114 903 (2005).
- [13] S.K. Mishra, S. Satpathy, O.J. Jepsen. *J. Phys. Condens. Matter*, **9**, 461 (1997).
- [14] A.A. Bayaz, A. Giani, A. Foucaran, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer. *Thin Sol. Films*, **441**, 1 (2003).
- [15] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. *Nature*, **413**, 597 (2001).
- [16] T.M. Tritt. *Science*, **283**, 804 (1999).
- [17] K. Kadel, L. Kumari, W.Z. Li, J.Yu. Huang, P.P. Provencio. *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 57 (2011).
- [18] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.P. Fleurial, P. Gogna. *Adv. Mater.*, **19**, 1043 (2007).
- [19] P. Janíček, Č. Drašar, L. Beneš, P. Lošťák. *Cryst. Res. Technol.*, **44**, 505 (2009).
- [20] P. Lošťák, R. Novotný, J. Horák, J. Klikorka. *Physica Status Solidi A*, **89**, K55 (1985).
- [21] A. Sher, M. Shilon, L. Ben-dor. *J. Electron. Mater.*, **12**, 983 (1983).
- [22] В.А. Кульбачинский, А.Ю. Каминский, В.Г. Кытин, П. Лостак, Ч. Драшар, А. де Виссер. *ЖЭТФ*, **117**, 1242 (2000) [*JETP*, **90** (6), 1081 (2000)].
- [23] V.A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Nakagawa, C. Drashar, P. Lostak. *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 5273 (1999).
- [24] В.А. Кульбачинский, А.А. Кудряшов, В.Г. Кытин. *ФТП*, **49** (6), 786 (2015).
- [25] V.A. Kulbachinskii, A.A. Kudryashov, V.G. Kytin. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **568**, 052 014 (2014).
- [26] P.M. Koenraad. *Delta Doping of Semiconductors*, ed. by E.F. Schubert (Cambridge University Press, Cambridge, 1996) ch. 17.
- [27] P.M. Koenraad, A.F.W. van de Stadt, G.Q. Hai, J.M. Shi, P. Vansant, F. Peeters, J. Devreese, J.A.A.J. Perenboom, J.H. Wolter. *Physica B*, **211**, 462 (1995).
- [28] P.T. Coleridge, R. Stoner, R. Fletcher. *Phys. Rev. B*, **39**, 1120 (1989).
- [29] V.A. Kul'bachinskii, V.G. Kytin, R.A. Lunin, V.G. Mokerov, A.P. Senichkin, A.S. Bugaev, A.L. Karuzski, A.V. Perestoronin. *Semiconductors*, **33**, 771 (1999).
- [30] V.A. Kulbachinskii, L.N. Oveshnikov, R.A. Lunin, N.A. Yuzeeva, G.B. Galiev, E.A. Klimov, S.S. Pushkarev, P.P. Maltsev. *Semiconductors*, **49**, 921 (2015).
- [31] A. Ishihara, L. Smrcka. *J. Phys. C: Solid State Physics*, **19**, 6777 (1986).
- [32] V.A. Kulbachinskii, R.A. Lunin, N.A. Yuzeeva, I.S. Vasilievskii, G.B. Galiev, E.A. Klimov. *Semiconductors*, **47**, 935 (2013).
- [33] V.A. Kulbachinskii, R.A. Lunin, N.A. Yuzeeva, I.S. Vasilievskii, G.B. Galiev, E.A. Klimov. *J. Exp. Theor. Phys.*, **116**, 755 (2013).
- [34] V.A. Kulbachinskii, L.N. Oveshnikov, R.A. Lunin, N.A. Yuzeeva, G.B. Galiev, E.A. Klimov, P.P. Maltsev. *Semiconductors*, **49**, 199 (2015).
- [35] 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, P.J. van der Wel. *Semicond. Sci. Technol.*, **6**, 535 (1991).
- [36] V.A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Nakagawa, H. Arimoto, T. Ikaida, P. Lostak, C. Drasar. *Phys. Rev. B*, **59**, 15733 (1999).
- [37] V.A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Arimoto, T. Ikaida, P. Lostak, H. Horak, C. Drasar. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**, 3328 (1999).
- [38] G. Offergeld, J. van Cakenberghe. *J. Phys. Chem. Solids*, **11**, 310 (1959).
- [39] A. Sklenář, C. Drašar, A. Krejčová, P. Lošťák. *Cryst. Res. Technol.*, **35**, 1069 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of thallium doping on the mobility of electrons in Bi_2Se_3 and holes in Sb_2Te_3

A.A. Kudryashov[•], V.G. Kytin[•], R.A. Lunin[•],
V.A. Kulbachinskii^{•+}, A. Banerjee^{*}

[•] Lomonosov Moscow State University
(Physics Department),
119991 Moscow, Russia

⁺ National Research Nuclear University „MEPhI“,
115409 Moscow, Russia

^{*} Department of Physics, University of Calcutta,
92 A P C Road, Kolkata 700 009, India

Abstract Shubnikov–de-Haas (SdH) effect and Hall effect have been investigated in single crystals of $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.04$) and $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.015, 0.05$). Mobilities of carriers and their change under Tl doping were evaluated from the Fourier spectra of SdH oscillations. We found that Tl doping decreased electron concentration in $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ and increased their mobility, while in $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$, both the concentration of holes as well as their mobilities were found to decrease with Tl doping. We discuss the change of carrier mobility and defects responsible for these changes in the crystals.