

03

Исследование поверхности в нанокompозитных термоэлектриках на основе халькогенидов висмута и сурьмы методами сканирующей туннельной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии

© Л.Н. Лукьянова, И.В. Макаренко, А.Ю. Самунин, А.А. Шабалдин, О.А. Усов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lidia.lukyanova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 31 июля 2024 г.

В окончательной редакции 9 августа 2024 г.

Принята к публикации 16 октября 2024 г.

В нанокompозитных твердых растворах $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ с микровключениями SiO_2 и в наноструктурированных поликристаллических образцах $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$, полученных горячим прессованием, исследована морфология поверхности полуконтактным методом атомно-силовой микроскопии. Оптимизация количества и размеров зерен и нанофрагментов коррелирует с термоэлектрическими свойствами, при этом в нанокompозите с меньшими размерами зерен и нанофрагментов термоэлектрическая эффективность возрастает по сравнению с поликристаллом. Методом сканирующей туннельной спектроскопии исследованы поверхностные состояния фермионов Дирака. Определены энергия точки Дирака, положение краев валентной зоны и зоны проводимости, энергия уровней дефектов, ширина запрещенной зоны и поверхностная концентрация фермионов для различных фрагментов поверхности в нанокompозитах и наноструктурированных поликристаллах. Установлена корреляция между поверхностной концентрацией фермионов и термоэлектрическими свойствами.

Ключевые слова: теллурид висмута, твердые растворы, нанокompозиты, морфология поверхности, сканирующая туннельная спектроскопия, уровни дефектов.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59319.209

1. Введение

Исследования наноструктурированных поликристаллов и нанокompозитных термоэлектриков на основе халькогенидов висмута и сурьмы, относящихся к 3D топологическим изоляторам (ТИ) [1,2], являются актуальными, поскольку эти материалы обладают высокой термоэлектрической эффективностью в области температур вблизи и выше комнатной вплоть до 450 К [3–6]. Возможность повышения термоэлектрической эффективности в таких термоэлектриках связана с наноструктурированием и добавлением небольшого количества нейтральных наноразмерных частиц, не взаимодействующих с материалом матрицы. При исследовании наноструктурированного твердого раствора $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ с добавлением 0.4 vol.% SiC [5] было получено увеличение безразмерной термоэлектрической эффективности ZT до 1.33 при 373 К, в то время как без добавления SiC значение $ZT = 1.23$ при 423 К.

Повышение термоэлектрической эффективности Z в таких термоэлектриках определяются ростом коэффициента Зеебека S и снижением теплопроводности κ . Увеличение коэффициента Зеебека в нанокompозитах ТИ на основе халькогенидов висмута и сурьмы определяется эффектом энергетической фильтрации и связано с образованием потенциального барьера между материалом матрицы и включениями металлических или неметалли-

ческих частиц [7–10]. Потенциальный барьер действует как фильтр для рассеяния электронов с низкими энергиями, в то время как электроны с высокими энергиями могут пройти через барьер, обеспечивая рост коэффициента Зеебека [11]. Снижение полной теплопроводности вследствие уменьшения теплопроводности кристаллической решетки происходит из-за интенсивного рассеяния фононов на интерфейсах между зернами в поликристаллах и дополнительных рассеивающих центрах в нанокompозитах [7–9,12]. Оптимизация технологии получения рассматриваемых термоэлектриков определяет морфологию поверхности, которая оказывает влияние на термоэлектрические свойства.

Как правило, морфологию поверхности термоэлектриков на основе теллурида висмута исследуют методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и сканирующей трансмиссионной электронной микроскопии (СТЭМ) [7–9,11]. В настоящей работе исследования морфологии поверхности наноструктурированных поликристаллов нестехиометрического состава $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ и нанокompозитов $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ с микровключениями SiO_2 , полученных горячим прессованием нанопорошков [13], были выполнены полуконтактным методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Исследования свойств поверхностных состояний фермионов Дирака проводились методом сканирующей тун-

нельной спектроскопии (СТС) [14–16]. Подобные исследования СТС-спектров в прессованных нанокompозитах и наноструктурированных поликристаллах на основе халькогенидов висмута и сурьмы в литературных источниках не были обнаружены.

Параметры поверхностных состояний в поликристаллах и нанокompозитах определяли из анализа локальной дифференциальной туннельной проводимости dI_t/dU , пропорциональной электронной плотности состояний [17]. Проведено сравнение полученных результатов с термоэлектрическими свойствами, исследованными ранее на этих же образцах [13].

2. Исследование морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии

Наноструктурированные поликристаллические образцы твердых растворов $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ и нанокompозиты с микровключениями 3 vol.% SiO_2 для исследований морфологии поверхности методом АСМ и спектров дифференциальной туннельной проводимости методом СТС были получены горячим прессованием нанопорошков, измельченных в шаровой мельнице фирмы FRITZSCH. Рассматриваемые термоэлектрики относятся к слоистым кристаллом Ван-дер-Ваальса и состоят из пятислойных структур, разделенных щелями Ван-дер-Ваальса вдоль межслоевых плоскостей (0001), перпендикулярных кристаллографической оси третьего порядка c_3 . Нанопорошки сохраняют слоистую кристаллическую структуру, характерную для халькогенидов висмута и сурьмы [8]. Полученные микро- и наночастицы представляют собой „чешуйки“, ограниченные плоскостями спайности (0001), на которых проводились исследования методами АСМ и СТС. Толщина образцов составляла около 3 мм.

Оптимизация процессов получения нанопорошков и параметров горячего прессования позволила получить объемные нанокompозиты $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ с микровключениями SiO_2 и наноструктурированные поликристаллы $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ с оптимальными термоэлектрическими свойствами вблизи и ниже комнатной температуры. По данным [13], полученные нанокompозиты имели более низкую концентрацию носителей ($p \sim 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ при коэффициенте Зеебека $S = 200 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$), чем наноструктурированные поликристаллы ($p = 4.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $S = 150 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$) [13].

В нанокompозите среднее значение термоэлектрической эффективности в интервале температур 85–300 К составляет $\langle Z \rangle = 1.65 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и выше на 23%, а в интервале 240–370 К значение $\langle Z \rangle = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и выше на 12%, по сравнению с наноструктурированным поликристаллом [13]. В области температур 400–510 К увеличение $\langle Z \rangle$ наблюдается в наноструктурированном поликристалле до $\langle Z \rangle = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, что выше на 10%, чем в нанокompозите [13].

Рост Z связан с увеличением коэффициента Зеебека за счет эффекта фильтрации носителей заряда по энергиям [7–10]. Вследствие увеличения числа рассеивающих центров в нанокompозитах решеточная теплопроводность уменьшалась в среднем на 25% [13]. Увеличение коэффициента Зеебека S и снижение решеточной и полной теплопроводности сопровождается усилением зависимости времени релаксации от энергии $\tau(E)$, что характерно для ТИ [11,18–20].

Морфология поверхности в нанокompозитах $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985} + 3\% \text{ SiO}_2$ и в поликристаллических образцах $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ была исследована методом АСМ на приборе Р47, ЗАО „NT-MDT“, Зеленоград. Были использованы стандартные зонды с радиусом кривизны острия не более 10 nm, максимально регистрируемый перепад высот до $2.5 \mu\text{m}$. Анализ статистических характеристик морфологии поверхности проводился с помощью программы nova1508 (рис. 1–3).

Рельеф поверхности термоэлектриков $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ (рис. 1) состоит из отдельных нанофрагментов, островков, террас, состоящих из сросшихся островков, которые образуются за счет диффузионных процессов и упругих напряжений вследствие деформации поверхности в процессе горячего прессования.

Средние высоты нанофрагментов на различных изображениях поверхности наноструктурированных поликристаллов равны $0.59\text{--}0.74 \mu\text{m}$, в нанокompозитах такие высоты равны $0.37\text{--}0.75 \mu\text{m}$ (рис. 2). То есть, в нанокompозитах минимальные высоты нанофрагментов ниже, чем в поликристаллах, в то время как максимальные высоты близкие. Следует отметить, что в монокристаллических образцах близкого состава средние высоты нанофрагментов на межслоевой поверхности (0001) составляют около 36 nm [21].

Анализ гистограмм показал (рис. 3), что в нанокompозитах твердого раствора $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985} + 3\% \text{ SiO}_2$ максимальное количество нанофрагментов на поверхности имеют высоты в пределах 330–395 nm, а в поликристаллах такие высоты возрастают и составляют от 365 до 550 nm. Максимальные высоты нанофрагментов достигают 750 nm в нанокompозитах и 1050 nm в поликристаллах, а минимальные высоты равны 3 nm как в нанокompозитах, так и в поликристаллах, причем количество нанофрагментов с минимальными и максимальными высотами не более трех.

На изображениях поверхности нанокompозитного и поликристаллического образцов были обнаружены зерна, образованные в результате срастания отдельных нанофрагментов. В нанокompозите $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985} + 3\% \text{ SiO}_2$ наибольшее количество зерен имеют площади 0.003–0.007 и 0.01–0.05 μm^2 . Количество таких зерен превышает 90%. Микровключения SiO_2 представлены в нанокompозите в виде зерен площадями до 0.1 μm^2 с содержанием от 1.75 до 3%, что согласуется с составом нанокompозита. В поликристаллах

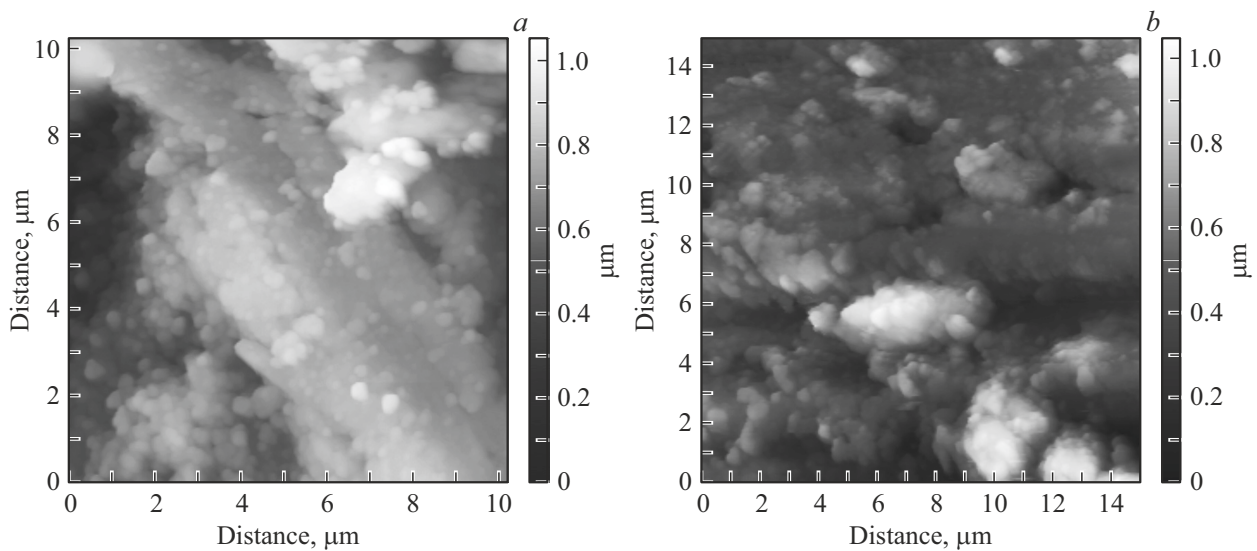


Рис. 1. Морфология поверхности твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$: нанокompозита с микровключениями 3% SiO_2 (a) и наноструктурированного поликристалла (b), полученных горячим прессованием.

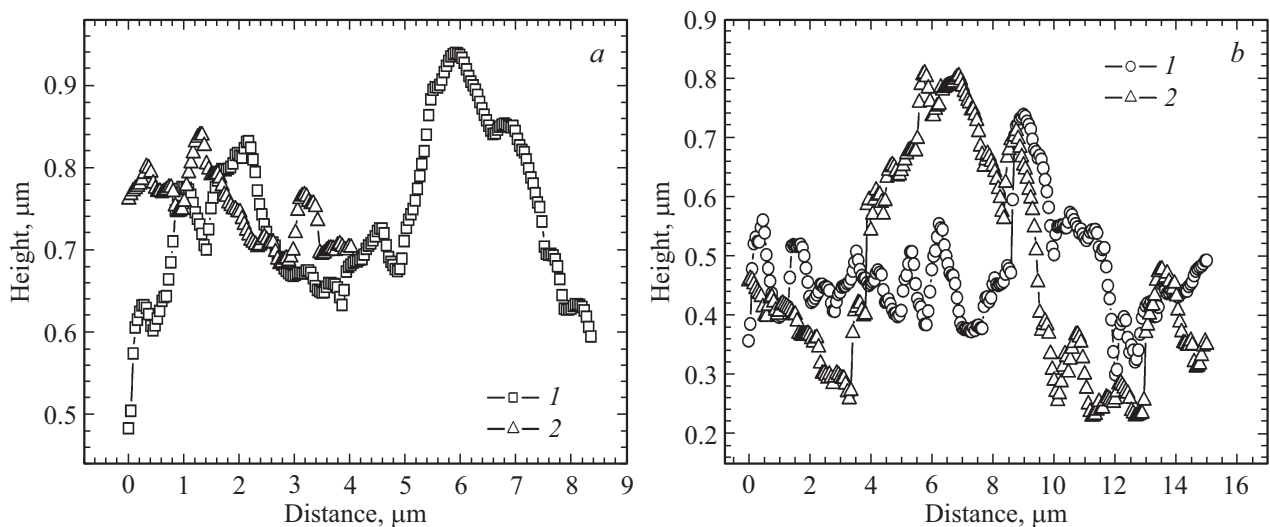


Рис. 2. Характерные профили (1, 2) поверхности образцов твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$: нанокompозита с микровключениями 3% SiO_2 (a) и наноструктурированного поликристалла (b).

количество мелких зерен снижалось до 20–30%, а зерна площадями $0.5\text{--}2.5\ \mu\text{m}^2$ составляют около 60%.

Исследования морфологии поверхности наноструктурированных поликристаллов и нанокompозитов показали, что в нанокompозитах с меньшими размерами зерен, чем в поликристаллах, происходит повышение термоэлектрической эффективности Z вблизи комнатной температуры и области низких температур. Повышение эффективности Z в нанокompозитах определяется уменьшением теплопроводности кристаллической решетки из-за рассеяния на дополнительных рассеивающих центрах, образованных микровключениями SiO_2 , и сопровождается ростом коэффициента Зеебека за счет эффекта энергетической фильтрации носителей заряда [7–10].

3. Спектры дифференциальной туннельной проводимости

Исследования спектров локальной дифференциальной туннельной проводимости dI_t/dU методом СТС в нанокompозитах $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}+3\%\ \text{SiO}_2$ и в поликристаллических образцах $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ проводились с помощью высоковакуумного микроскопа GPI-300, совмещенного с высоковакуумным измерительным модулем. Возможность исследования спектров дифференциальной туннельной проводимости dI_t/dU методом СТС в прессованных образцах $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ определяется слоистой структурой термоэлектриков, что

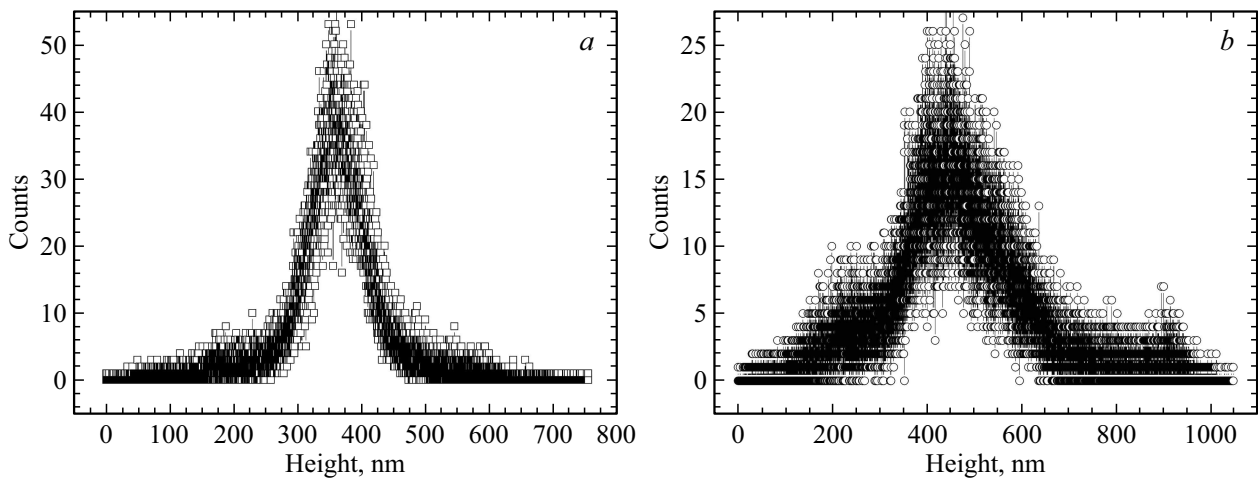


Рис. 3. Распределение количества нанофрагментов в зависимости от высоты на поверхности твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$: нанокompозита с микровключениями 3% SiO_2 (a) и наноструктурированного поликристалла (b).

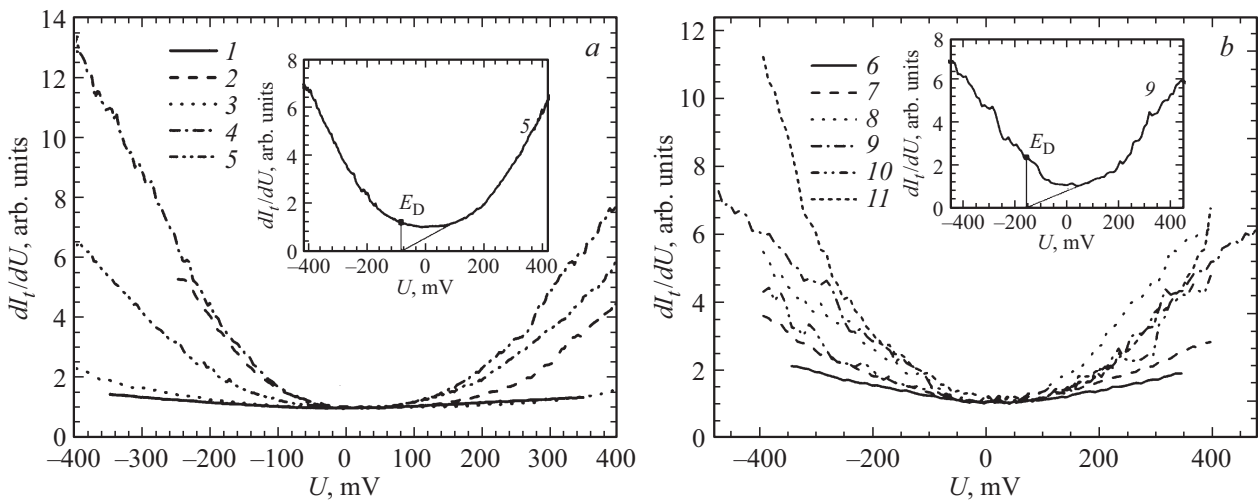


Рис. 4. Нормированная дифференциальная туннельная проводимость dI_t/dU в зависимости от напряжения U в твердом растворе $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$: нанокompозите с микровключениями 3% SiO_2 (a) и наноструктурированном поликристалле (b), измеренная на произвольных фрагментах поверхности (1–5) и (6–11). На вставках показано положение точки Дирака E_D на кривой 5 и кривой 9.

позволяет выбрать фрагменты с плоскостями спайности (0001), расположенными параллельно плоскости держателя образца. Из зависимостей dI_t/dU от приложенного напряжения U была определена энергия и флуктуации точки Дирака E_D , определенной относительно уровня Ферми $E_F = 0$ (рис. 4).

В термоэлектриках p -типа на основе халькогенидов висмута и сурьмы край валентной зоны искажается существенно больше, чем край зоны проводимости при инверсии краев зон. Поэтому положение точки Дирака E_D (рис. 4, вставки) в рассматриваемых термоэлектриках p -типа проводимости определяется экстраполяцией линейного участка зависимости dI_t/dU к оси абсцисс [14,22], в отличие от термоэлектриков n -типа, в которых положение E_D определяется по минимуму dI_t/dU .

Анализ спектров, измеренных на различных участках поверхности образцов, показал, что энергия E_D ниже по

модулю в нанокompозитах, содержащих микрочастицы SiO_2 , чем в поликристаллических образцах. Средние величины E_D в исследованных нанокompозитах составляют $\langle E_D \rangle = -74$ meV, а в поликристаллических образцах $\langle E_D \rangle = -126$ meV, однако флуктуации точки Дирака имеют близкие значения и достигают 18%.

Энергии краев валентной зоны E_v и зоны проводимости E_c в спектрах dI_t/dU исследуемых термоэлектриков были определены из нормализованной дифференциальной проводимости по точкам перегиба кривой $(dI_t/dU)/(I_t/U)$ как функции U (рис. 5) в соответствии с [17,23,24]. При $I_t = 0$, $U = 0$ функция $|I_t(U)| = 0$, эта особая точка была исключена, поскольку возникают большие искажения в ее окрестности, что снижает точность определения E_v и E_c . Для всех исследованных фрагментов поверхности нанокompозитного и поликристаллического образцов точка Дирака E_D располагается

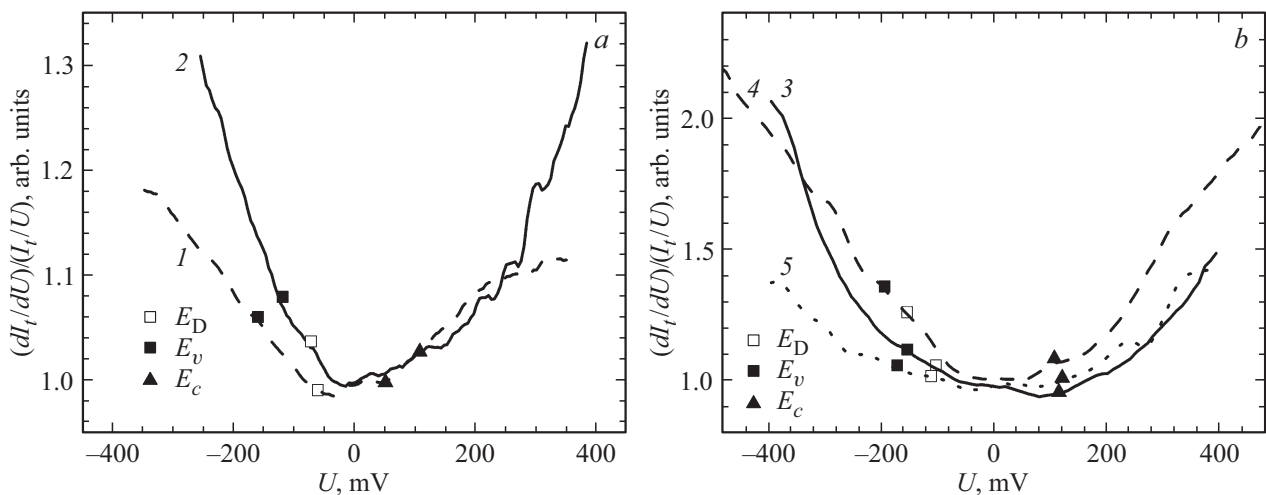


Рис. 5. Отношения $(dI_t/dU)/(I_t/U)$ в зависимости от напряжения U в твердом растворе $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$: нанокompозите с микровключениями 3% SiO_2 (a) и наноструктурированном поликристалле (b), а также положения точки Дирака E_D , края валентной зоны E_v и зоны проводимости E_c .

в запрещенной зоне (рис. 5), что согласуется с исследованиями методом фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) [25] и СТС-спектров [15] в пленках близкого состава.

Средние значения энергий $\langle E_v \rangle$ и $\langle E_c \rangle$ составляли -124 и 96 meV для нанокompозита, а для наноструктурированного поликристалла были получены значения -172 и 110 meV. Флуктуации края валентной зоны E_v на различных фрагментах поверхности нанокompозита и наноструктурированного поликристалла были близкими и составляли около 11%. Флуктуации края зоны проводимости E_c в наноструктурированном поликристалле были слабыми (4%) а в нанокompозите возрастали до 25%.

При измерениях относительно края валентной зоны E_v средняя энергия точки Дирака $\langle E_D \rangle = 50$ meV и средняя энергия уровня Ферми $\langle E_F \rangle = 124$ meV в нанокompозите. Флуктуации $\langle E_D \rangle$ составляли около 12% и флуктуации $\langle E_F \rangle$ достигли 20%. В наноструктурированном поликристалле $\langle E_D \rangle = 45$ и $\langle E_F \rangle = 172$ meV с флуктуациями 15% и 11%, соответственно. Следует отметить, что средняя энергия точки Дирака $\langle E_D \rangle$ относительно E_v в прессованных образцах была ниже, чем в тонких эпитаксиальных пленках по данным ARPES [25,15].

В соответствии с положением краев зон E_v и E_c (рис. 5), в наноструктурированном поликристаллическом образце ширина запрещенной зоны E_g выше, чем в нанокompозитном составе, средние значения $\langle E_g \rangle$ равны 282 и 220 meV. Флуктуации энергии $\langle E_g \rangle$ в поликристаллическом образце достигали 20%, в то время как в нанокompозите флуктуации $\langle E_g \rangle$ были слабыми и составляли около 3%. По сравнению с монокристаллом близкого состава, в котором $E_g = 237$ meV [25,26], увеличение E_g в прессованных наноструктурированных поликристаллах приводит к сдвигу начала собственной проводимости к более высоким температурам [13].

На нормированных зависимостях dI_t/dU от U были обнаружены пики при энергиях E_{pi} , соответствующие поверхностным уровням, образованным дефектами, которые возникают при замещении атомов Sb атомами Te в твердых растворах и введении микрочастиц SiO_2 (рис. 6, a, b). Энергия дефекта E_P определяется как разность $E_{pi} - E_D$, где E_{pi} — положение соответствующего пика (рис. 6, a, b).

Характерное распределение энергий уровней дефектов на различных участках исследованных образцов показало, что минимальная по модулю энергия $E_{P\min} = -59$ meV, необходимая для образования уровней дефектов, наблюдается в нанокompозитах $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985} + \text{SiO}_2$. В поликристаллических образцах $E_{P\min}$ возрастает по модулю до -109 meV, причем максимальные по абсолютной величине энергии уровней оказались близкими для нанокompозитов и поликристаллических образцов и достигали значений 270–285 meV (рис. 7).

Энергия точки Дирака E_D вместе с данными для скорости Ферми [25] позволяют оценить поверхностную концентрацию фермионов n_s , которая определяет влияние поверхностных состояний фермионов Дирака на свойства материала. Из оценок поверхностной концентрации фермионов n_s следует, что величина n_s , рассчитанная с учетом флуктуаций энергии E_D , выше в поликристаллических образцах, с оптимальными свойствами вблизи и выше комнатной температуры. В исследованных нанокompозитах с оптимальными свойствами при температурах вблизи и ниже комнатной поверхностная концентрация уменьшается (рис. 8). Величина n_s возрастает с ростом энергии Ферми E_F , которая определяется относительно точки Дирака E_D , как в нанокompозитах, так и наноструктурированных поликристаллах (рис. 8).

В нанокompозите при меньшем значении n_s , чем в поликристалле наблюдался рост коэффициента Зеебе-

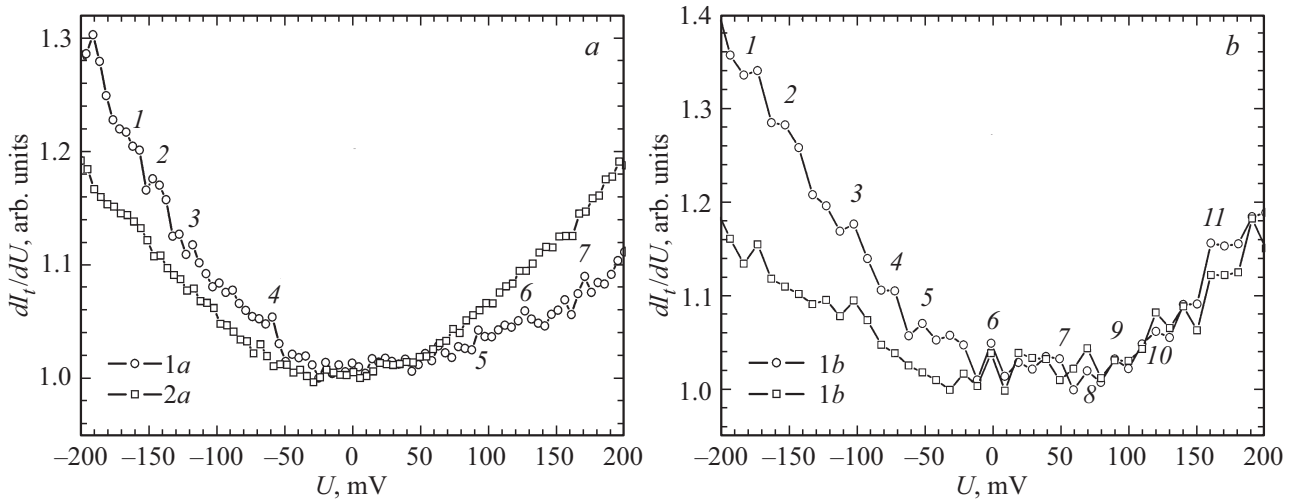


Рис. 6. Положения пиков при энергиях E_{pi} на зависимостях нормированной дифференциальной туннельной проводимости dI_t/dU от напряжения U , соответствующие поверхностным уровням дефектов, для различных фрагментов твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$: нанокompозита с микровключениями 3% SiO_2 (a, 1–7) и наноструктурированного поликристалла (b, 1–13).

ка S [13] и эффективной массы плотности состояний m/m_0 , а также снижение теплопроводности кристаллической решетки κ_L . Эти величины рассчитывались с учетом изменения энергетической зависимости времени релаксации. Полученные соотношения между n_s , S , m/m_0 и κ_L определяют рост термоэлектрической эффективности Z в нанокompозите, несмотря на увеличение электропроводности в поликристалле [13].

В монокристаллических образцах близкого состава $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с большей энергией E_D поверхностная концентрация n_s была на порядок выше [25,26], чем в прессованных образцах. Увеличение электропроводности в монокристаллах [27,28] по сравнению с нанокompозитами составляло около 50%, в то время как величины

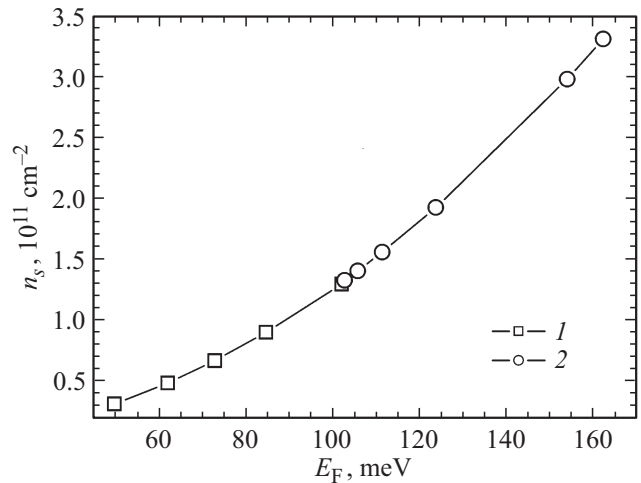


Рис. 8. Поверхностная концентрация фермионов Дирака n_s в зависимости от энергии Ферми E_F в твердом растворе $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$: нанокompозите с микровключениями 3% SiO_2 (1) и наноструктурированном поликристалле (2).

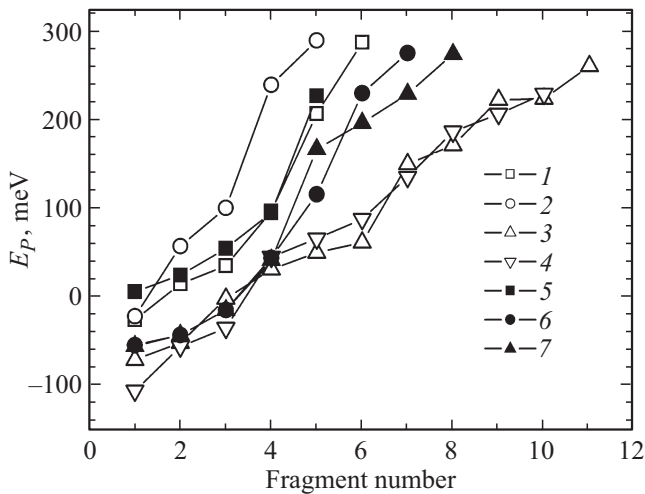


Рис. 7. Распределение энергии уровней дефектов E_p на различных фрагментах наноструктурированного поликристалла $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ (1–4) и нанокompозита $p\text{-Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985} + \text{SiO}_2$ (5–7).

коэффициента Зеебека были близкими. Таким образом, в прессованных поликристаллах вклад поверхностных состояний в термоэлектрические свойства за счет роста поверхностной концентрации фермионов выше, чем в нанокompозитах, но ниже по сравнению с монокристаллами, для которых характерна более высокая поверхностная концентрация и энергия точки Дирака [25,26].

4. Заключение

Из анализа морфологии поверхности наноструктурированных поликристаллов и нанокompозитов было установлено, что в нанокompозитах минимальные высоты

нанофрагментов и зерна, образованные при срастании нанофрагментов, имеют меньшие площади и высоту. При обнаруженном соотношении параметров морфологии поверхности в нанокompозитах и наноструктурированных поликристаллах существует корреляция между морфологией и термоэлектрическими свойствами, исследованными ранее в аналогичных прессованных образцах. В нанокompозитах с меньшими высотами нанофрагментов и меньшими площадями зерен наблюдалось повышение термоэлектрической эффективности Z по сравнению с наноструктурированными поликристаллами.

Исследования спектров дифференциальной туннельной проводимости методом СТС в рассматриваемых материалах с целью определения характеристик поверхностных электронных состояний фермионов Дирака показали, что средняя энергия точки Дирака, энергии уровней дефектов и поверхностная концентрация фермионов, рассчитанные с учетом флуктуаций соответствующих параметров, в нанокompозитах ниже, чем в наноструктурированных поликристаллах. Получено, что в наноструктурированных поликристаллах ширина запрещенной зоны E_g выше, чем в нанокompозитах, что приводит к сдвигу начала собственной проводимости к более высоким температурам.

Оценки поверхностной концентрации фермионов n_s показали, что величина n_s , рассчитанная с учетом флуктуаций энергии точки Дирака E_D , возрастает с ростом E_D как в нанокompозитах, так и поликристаллах, при этом n_s в наноструктурированных поликристаллах выше, что указывает на увеличение влияния поверхностных состояний по сравнению с нанокompозитами. Сравнение прессованных термоэлектриков с монокристаллами близкого состава указывает на увеличение влияния поверхностных состояний на термоэлектрические свойства в монокристаллах за счет роста поверхностной концентрации фермионов и энергии точки Дирака.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.J. Gilbert. *Commun. Phys.* **4**, 1, 70 (2021).
- [2] J.P. Heremans, R.J. Cava, N. Samarth. *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 10, 17049 (2017).
- [3] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, *Science* **320**, 2, 634 (2008).
- [4] A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen. *Energy Environ. Sci.* **2**, 5, 466 (2009).
- [5] J. Li, Q. Tan, J.-F. Li, D.-W. Liu, F. Li, Z.-Y. Li, M. Zou, K. Wang. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 35, 4317 (2013).
- [6] W. Liu, Z. Ren, G. Chen. *Thermoelectric Nanomaterials*. Springer, Heidelberg (2013). P. 255.
- [7] T.H. Nguyen, J. Enju, T. Ono. *J. Electrochem. Soc.* **166**, 12, D508 (2019).
- [8] J. Zheng, Y. Kodera, X. Xu, S. Shin, K.M. Chung, T. Imai, R.V. Ilnfeldt, J.E. Garay, R.J. Chen. *J. Appl. Phys.* **130**, 23, 235106 (2021).
- [9] B. Xu, M.T. Agne, T. Feng, T.C. Chasapis, X. Ruan, Y. Zhou, H. Zheng, J.-H. Bahk, M.G. Kanatzidis, G.J. Snyder, Y. Wu. *Adv. Mater.* **29**, 10, 1605140 (2017).
- [10] E. Lee, J. Ko, J. Y. Kim, W.S. Seo, S.M. Choi, K.H. Lee, W. Shim, W. Lee. *J. Mater. Chem. C* **4**, 6, 1313 (2016).
- [11] S.Y. Matsushita, K. Ichimura, K.K. Huynh, K. Tanigaki. *Phys. Rev. Mater.* **5**, 1, 014205 (2021).
- [12] J.R. Szczech, J.M. Higgins, S. Jin. *J. Mater. Chem.* **21**, 12, 4037 (2011).
- [13] А.А. Шабалдин, П.П. Константинов, Д.А. Курдюков, Л.Н. Лукьянова, А.Ю. Самунин, Е.Ю. Стовпяга, А.Т. Бурков. *ФТП* **53**, 6, 751 (2019). [А.А. Shabaldin, P.P. Konstantinov, D.A. Kurdyukov, L.N. Lukyanova, A.Yu. Samunin, E.Yu. Stovpiaga, A.T. Burkov. *Semiconductors*, **53**, 6, 742 (2019)].
- [14] Z. Alpichshev, J.G. Analytis, J.-H. Chu, I.R. Fisher, Y.L. Chen, Z.X. Shen, A. Fang, A. Kapitulnik. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 1, 016401 (2010).
- [15] X. He, H. Li, L. Chen, K. Wu. *Sci. Rep.* **5**, 1, 8830 (2015).
- [16] T. Hanaguri, K. Igarashi, M. Kawamura, H. Takagi, T. Sasa-gawa. *Phys. Rev. B* **82**, 8, 081305(R) (2010).
- [17] H. Nam, Y. Xu, I. Miotkowski, J. Tian, Y.P. Chen, C. Liu, C.K. Shih. *J. Phys. Chem. Solids* **128**, 251 (2019).
- [18] K. Nomura, A.H. MacDonald. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 7, 076602 (2007).
- [19] K. Nomura, M. Koshino, S. Ryu. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 14, 146806 (2007).
- [20] L.N. Lukyanova, Y.A. Boikov, O.A. Usov, V.A. Danilov, I.V. Makarenko, V.N. Petrov. *Magnetochemistry* **9**, 6, 141 (2023).
- [21] Л.Н. Лукьянова, А.Ю. Бибик, В.А. Асеев, О.А. Усов, И.В. Макаренко, В.Н. Петров, Н.В. Никоноров, В.А. Кутасов. *ФТТ* **58**, 7, 1390 (2016). [L.N. Lukyanova, A.Yu. Bibik, V.A. Aseev, O.A. Usov, I.V. Makarenko, V.N. Petrov, N.V. Nikonorov, V.A. Kutasov. *Phys. Solid State*, **58**, 7, 1440 (2016)].
- [22] M. Chen, J. Peng, H. Zhang, L. Wang, K. He, X. Ma, Q. Xue. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 8, 081603 (2012).
- [23] C. Wagner, R. Franke, T. Fritz. *Phys. Rev. B* **75**, 23, 235432 (2007).
- [24] J.A. Stroschio, R.M. Feenstra. *A.P. Fein. Phys. Rev. Lett.* **57**, 20, 2579 (1986).
- [25] J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, J. Wen, X. Feng, K. Li, M. Liu, K. He, L. Wang, X. Chen, Q.-K. Xue, X. Ma, Y. Wang. *Nat. Commun.* **2**, 1, 574 (2011).
- [26] L.N. Lukyanova, I.V. Makarenko, O.A. Usov, P.A. Dementev. *Semicond. Sci. Technol.* **33**, 5, 055001 (2018).
- [27] Л.Н. Лукьянова, А.А. Шабалдин, А.Ю. Самунин, О.А. Усов. *ФТП* **55**, 12, 1124 (2021). [L.N. Lukyanova, A.A. Shabaldin, A.Yu. Samunin, O.A. Usov. *Semiconductors* **56**, 1, 10 (2022)].
- [28] Л.Н. Лукьянова, Ю.А. Бойков, О.А. Усов, В.А. Данилов. *ФТП*, **51**, 6, 726 (2017). [L.N. Lukyanova, Yu.A. Boikov, O.A. Usov, V.A. Danilov. *Semiconductors* **51**, 6, 692 (2017)].

Редактор Е.Ю. Флегонтова