

Эффект Шубникова—де Гааза и термоэлектрические свойства Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3 , легированных таллием

© В.А. Кульбачинский, А.А. Кудряшов, В.Г. Кытин

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

(Получена 15 октября 2014 г. Принята к печати 24 октября 2014 г.)

Исследовано влияние легирования Тl на эффект Шубникова—де Гааза при $T = 4.2$ К в магнитных полях до 38 Тл в монокристаллах p - $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ ($x = 0, 0.005, 0.015, 0.05$) и n - $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$). Экстремальные сечения поверхности Ферми в обоих материалах уменьшаются при легировании Тl: концентрация дырок уменьшается в $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ из-за донорного эффекта Тl и концентрация электронов в n - $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ из-за акцепторного эффекта Тl. Измерены температурные зависимости коэффициента Зеебека, электрической проводимости, теплопроводности и безразмерной термоэлектрической эффективности в температурном диапазоне 77–300 К. Величины теплопроводности и электрической проводимости уменьшаются при легировании Тl как в $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$, так и в n - $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$. Коэффициент Зеебека увеличивается при легировании во всех составах при увеличении легирования во всем измеренном температурном интервале. Термоэлектрическая эффективность растет при легировании таллием.

1. Введение

Эффективность термоэлектрических генераторов и других термоэлектрических устройств определяется безразмерной термоэлектрической эффективностью $ZT = S^2\sigma T/k$, где S — это термоэдс или коэффициент Зеебека, σ — электропроводность, k — теплопроводность, а T — абсолютная температура [1]. Достичь максимального значения ZT для выбранного материала достаточно сложно, поскольку все введенные в выражение для термоэлектрической эффективности величины взаимосвязаны. Кристаллы Sb_2Te_3 всегда имеют p -тип проводимости из-за очень высокой концентрации точечных заряженных дефектов преимущественно антиструктурного типа (т.е. атомы Sb находятся в узлах Te). Формированию такого типа дефектов благоприятствует слабая полярность связей Sb—Te. Изменение полярности связей при легировании изменяет концентрацию точечных дефектов и, следовательно, концентрацию свободных дырок. Кристаллы Bi_2Se_3 , выращенные в стехиометрических условиях, имеют большее содержание висмута по сравнению со стехиометрическим составом. Поэтому в таком кристалле имеется большое число антиструктурных отрицательно заряженных точечных дефектов с атомами висмута на позициях селена Bi_{Se}^{-1} и положительно заряженных вакансий в подрешетке селена V_{Se}^{+2} [2]. Концентрация вакансий превышает концентрацию антиструктурных дефектов Bi_{Se}^{-1} в $Bi_{2+\delta}Se_3$ и выращенный при стехиометрических условиях материал показывает n -тип проводимости. 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 [3], Sb_2Te_3 [4] и $Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te_3$ [5].

В данной работе мы исследовали влияние легирования таллием на эффект Шубникова—де Гааза (ШдГ) в монокристаллах Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3 в магнитных полях 30–38 Тл. Кроме этого нами исследовано влияние легирования Тl на термоэлектрические свойства монокристаллов p - $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ и n - $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ в диапазоне температур 77–300 К.

2. Экспериментальная часть

В работе исследованы как нелегированные, так и легированные таллием монокристаллы p - $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ ($x = 0, 0.005, 0.015, 0.05$) и n - $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$), 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 $T = 4.2$ К [6]. Концентрация таллия приводится по загрузке при росте монокристаллов. Концентрации носителей тока и энергии Ферми определялись из данных эффекта ШдГ, по методике описанной в следующем разделе.

Некоторые параметры исследованных образцов приведены в табл. 1 для p - $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ и табл. 2 n - $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$.

Как видно из данных табл. 1 и 2 концентрация дырок уменьшается при легировании таллием в p - Sb_2Te_3 и концентрация электронов также уменьшается в n - Bi_2Se_3 . При измерениях термоэдс S , электропроводности σ и теплопроводности температурный градиент, ток или поток тепла также направлялись вдоль оси C_2 . Температурные зависимости коэффициента Зеебека, электро- и теплопроводности проводились одновременно в криостате [7].

3. Результаты измерений и их обсуждение

3.1. Эффект Шубникова–де Гааза

Для монокристаллов $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ были измерены осцилляции Шубникова–де Гааза, приведенные на рис. 1, *a*. Все измерения, как уже говорилось, 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 F , что и видно в фурье-преобразовании, приведенном на рис. 1, *b*.

По фурье-анализу найдена частота осцилляций для определения концентрации легких дырок и энергии Ферми в исследованных образцах (см. табл. 1). Частота осцилляций уменьшается при увеличении легирования, что соответствует уменьшению концентрации легких дырок и энергии Ферми.

Из данных эксперимента по эффекту Шубникова–де Гааза можно рассчитать концентрацию дырок и энергию Ферми. Методика расчета представлена в работах [6,8]. Полученные значения энергии Ферми E_F и концентрации дырок p приведены в табл. 1. Для образцов $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ ($x = 0.01, 0.02, 0.04$) эффект Шубникова–де Гааза в сильных магнитных полях также исследовался при ориентации магнитного поля B вдоль оси C_3 . На рис. 2, *a* приведены осцилляции для исследованных образцов, а на рис. 2, *b* их фурье-спектры. Во всех образцах наблюдалась только одна частота, что соответствует одному эллипсоиду электронной поверхности Ферми легких электронов в Bi_2Se_3 . Фурье-спектры дают возможность определить частоты осцилляций, которые приведены в табл. 2.

Таблица 1. Частоты F осцилляций ШдГ, энергии Ферми E_F и концентрации легких дырок в p - $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$

№	Состав	F , Т	E_F , мэВ	p , $см^{-3}$
1	Sb_2Te_3	54	97.1	$2.8 \cdot 10^{19}$
2	$Sb_{1.995}Tl_{0.005}Te_3$	52.1	93.7	$2.7 \cdot 10^{19}$
3	$Sb_{1.985}Tl_{0.015}Te_3$	51.3	92.2	$2.6 \cdot 10^{19}$
4	$Sb_{0.95}Tl_{0.05}Te_3$	34	61.1	$1.4 \cdot 10^{19}$

Таблица 2. Частоты F осцилляций ШдГ, энергии Ферми E_F и концентрации электронов в n - $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$

№	Состав	F , Т	E_F , мэВ	n , $см^{-3}$
1	Bi_2Se_3	167.6	161.7	$2.2 \cdot 10^{19}$
2	$Bi_{1.99}Tl_{0.01}Se_3$	166	160.1	$2.1 \cdot 10^{19}$
3	$Bi_{1.98}Tl_{0.02}Se_3$	159	153.4	$1.9 \cdot 10^{19}$
4	$Sb_{1.96}Tl_{0.04}Te_3$	145.4	140.3	$1.6 \cdot 10^{19}$
5	$Bi_{1.94}Tl_{0.06}Se_3$	134.8	130	$1.4 \cdot 10^{19}$

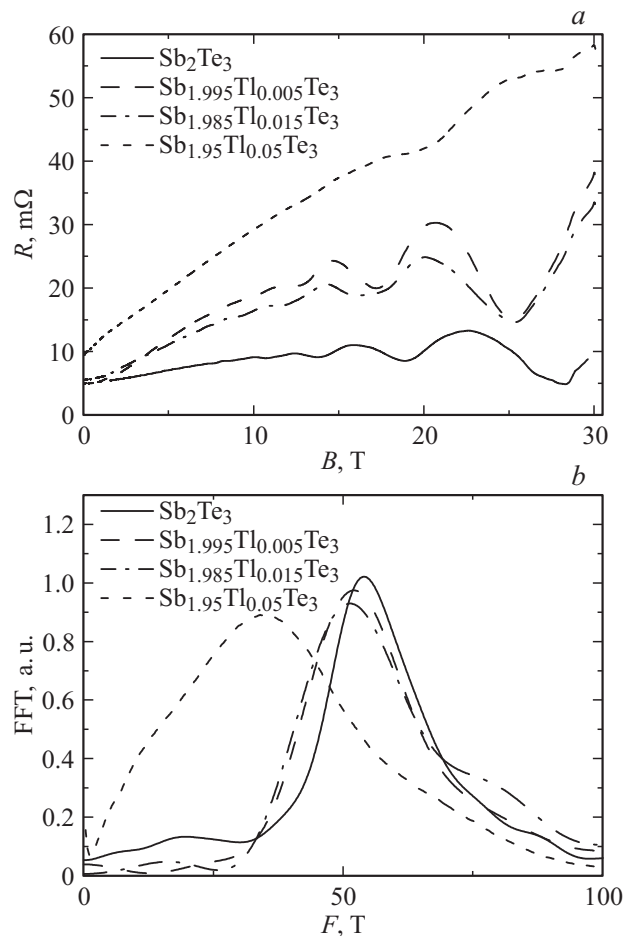


Рис. 1. *a* — осцилляции Шубникова–де Гааза для $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$; *b* — их фурье-спектр.

Рассмотрим, как по частоте осцилляций можно вычислить концентрацию электронов и энергию Ферми для n - Bi_2Se_3 и образцов, легированных таллием. В n - Bi_2Se_3 электронная поверхность Ферми представляет собой один эллипсоид, вытянутый вдоль оси C_3 [9], анизотропия сечений которого η зависит от концентрации электронов [10,11]. Таким образом, сечение поверхности Ферми при $B \parallel C_3$ равно $S_H = S_C$, два других сечения равны $S_a = S_b$. Значение S_a вычисляется по анизотропии эллипсоида η [10,11]

$$S_a = S_b = \eta S_C.$$

Получим объем эллипсоида с полуосями a, b, c

$$V = \frac{4\pi abc}{3} = \frac{4}{3} \left(\frac{S_a S_b S_C}{\pi} \right)^{1/2} = \frac{4}{3} \left(\frac{S_H^3 \eta^2}{\pi} \right)^{1/2}.$$

Соответственно концентрация электронов n в k -пространстве для Bi_2Se_3 будет равна

$$\begin{aligned} n &= \frac{2V}{(2\pi)^3} = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \left(\frac{S_H^3 \eta^2}{\pi} \right)^{1/2} \\ &= \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \left(\frac{(2\pi e F \hbar^{-1})^3 \eta^2}{\pi} \right)^{1/2} = \frac{2^{3/2} \eta (eF)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^{3/2}}, \end{aligned}$$

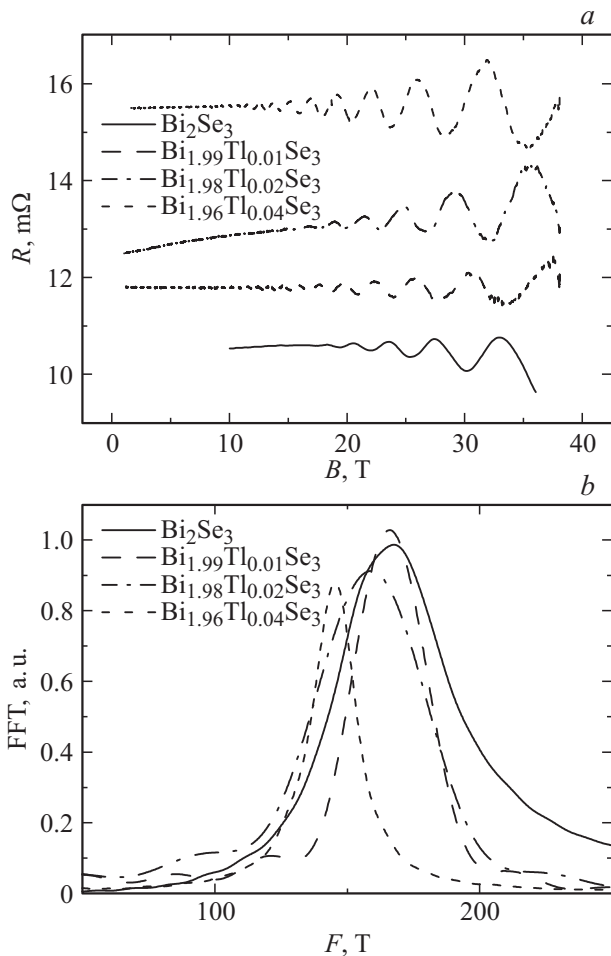


Рис. 2. *a* — осцилляции Шубникова–де Гааза для $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$. Кривые, соответствующие разным образцам, смещены по вертикальной оси для наглядности; *b* — их фурье-спектр.

а энергия Ферми

$$E_F = \frac{S_H \hbar^2}{2\pi m^*} = 2\pi e F \hbar^{-1} \frac{\hbar^2}{2\pi m^*} = \frac{e F \hbar}{m^*},$$

где $m^* = 0.12m_0$ — эффективная масса электронов в Bi_2Se_3 [10,11]. Полученные значения энергии Ферми E_F и концентрации электронов представлены в табл. 2. Как видно из представленных данных, энергия Ферми и концентрация электронов при легировании таллием уменьшаются в $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ аналогично тому, как уменьшалась концентрация дырок в $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$. Таким образом в $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ легирование таллием оказывает акцепторный эффект, в то время как в $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ — донорный.

3.2. Термоэлектрические свойства $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$

На рис. 3, *a* приведена температурная зависимость коэффициента Зеебека S , а на рис. 3, *b* — электропроводности σ для измеренных образцов $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.015, 0.05$). Значение коэффициента положительно для всех образцов, значит, все они имеют

проводимость p -типа. Видно, что при повышении температуры значение S возрастает для каждого образца и имеет наибольшее значение при комнатной температуре. Также из приведенных зависимостей следует, что при повышении степени легирования коэффициент Зеебека возрастает во всем исследуемом интервале температур и наибольшим значением обладает образец $\text{Sb}_{1.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Te}_3$ (с максимальным значением Tl 1 ат%). Больше значение коэффициента Зеебека в легированных таллием образцах согласуется с уменьшением концентрации дырок при увеличении содержания примеси таллия, наблюдавшейся при исследовании эффекта Шубникова–де Гааза (см. табл. 1).

На рис. 3, *b* представлена зависимость электропроводности σ от температуры. Видно, что легирование таллием приводит к понижению электропроводности, что соответствует уменьшению концентрации дырок. При понижении температуры электропроводность возрастает.

На рис. 4, *a* приведены температурные зависимости теплопроводности k для исследованных образцов. Во всем интервале температур значение k понижается с

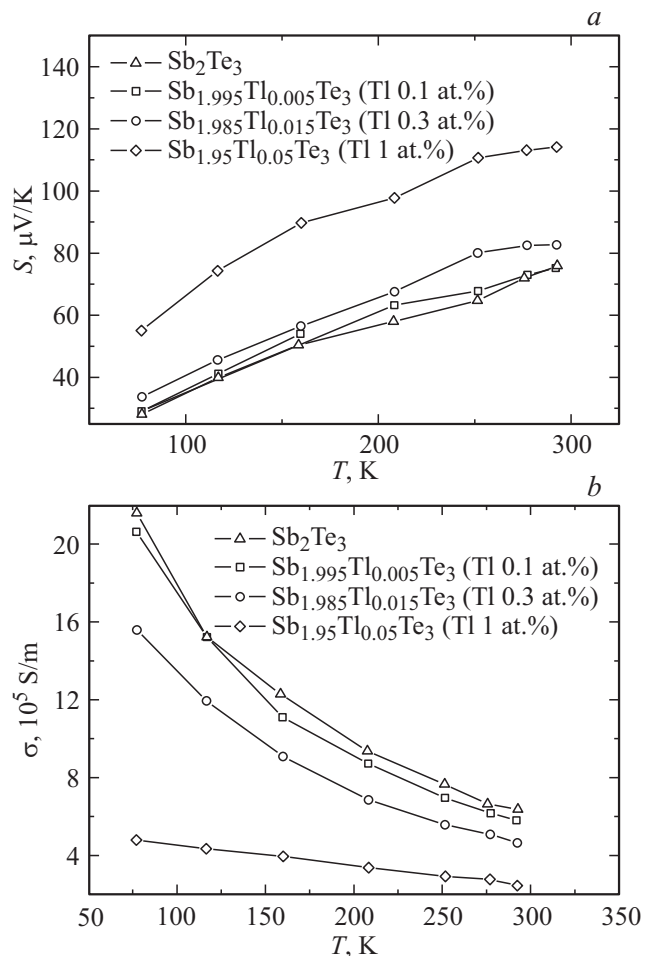


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Зеебека S (*a*) и электропроводности σ (*b*) в $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$.

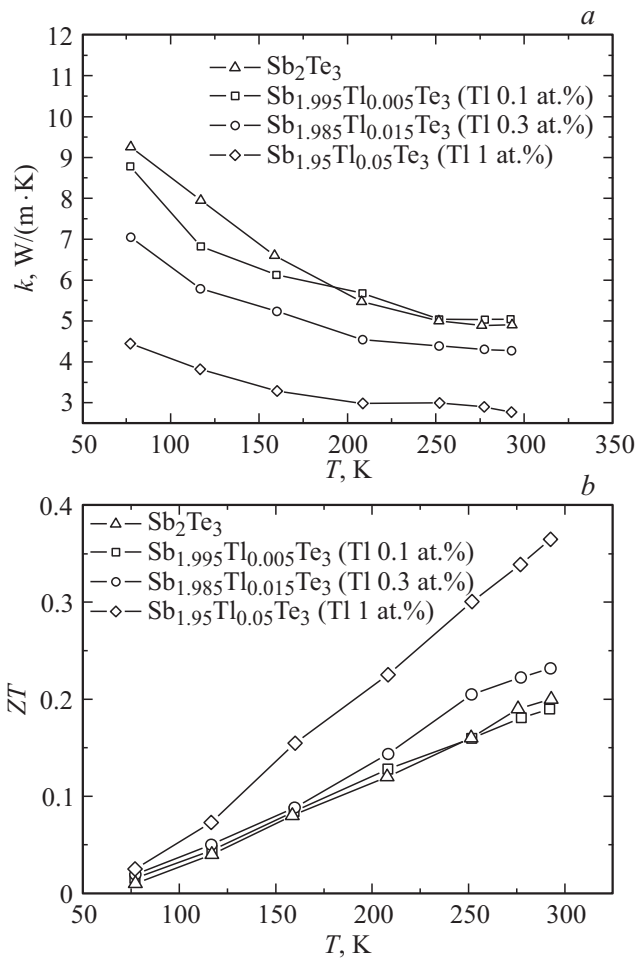


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности k (a) и безразмерной термоэлектрической эффективности ZT (b) $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$.

увеличением степени легирования, что можно объяснить дополнительным рассеянием фононов на атомах таллия.

Приведенные данные позволяют рассчитать температурную зависимость безразмерной термоэлектрической эффективности ZT , которая приведена на рис. 4, b. Значения ZT возрастают при легировании Tl во всей области температур. Это обусловлено увеличением коэффициента Зеебека, уменьшением теплопроводности и относительно малой разницей электропроводностей для легированных и нелегированных образцов. Видно, что ZT для образца $Sb_{1.95}Tl_{0.05}Te_3$ с максимальным уровнем легирования Tl 1 ат% превышает значение для чистого Sb_2Te_3 более чем в 2 раза при комнатной температуре, достигая значения 0.37.

3.3. Термоэлектрические свойства $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$

На рис. 5, a приведена температурная зависимость коэффициента Зеебека S для измеренных образцов $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ ($x = 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$).

Значение коэффициента S отрицательно для всех образцов, т.е. они имеют проводимость n -типа. Видно,

что при повышении температуры значение S по модулю возрастает для каждого образца и имеет наибольшее значение при комнатной температуре. Также из рисунка видно, что при повышении степени легирования коэффициент Зеебека возрастает по абсолютной величине. Наибольшим значением S по модулю обладает образец $Bi_{1.94}Tl_{0.06}Se_3$ с максимальным содержанием Tl 1.2 ат%.

Тенденция увеличения значения коэффициента Зеебека с ростом степени легирования таллием в образцах согласуется с уменьшением концентрации основных носителей заряда при увеличении содержания таллия, наблюдавшейся при исследовании эффекта Шубникова–де Гааза (см. табл. 2).

На рис. 5, b представлена зависимость электропроводности от температуры. При понижении температуры значение электропроводности всех образцов возрастает. С увеличением степени легирования электропроводность имеет тенденцию к уменьшению. Минимальную электропроводность имеет образец с максимальной степенью легирования таллием. Это соответствует данным эффекта Шубникова–де Гааза и объясняется понижением концентрации электронов при увеличении степени легирования.

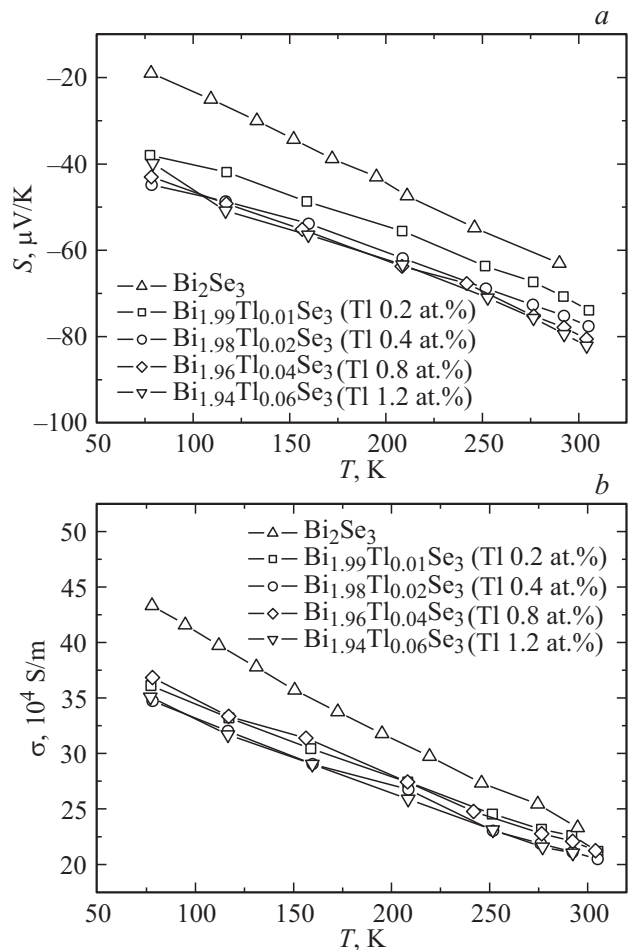


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента Зеебека S (a) и электропроводности σ (b) в $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$.

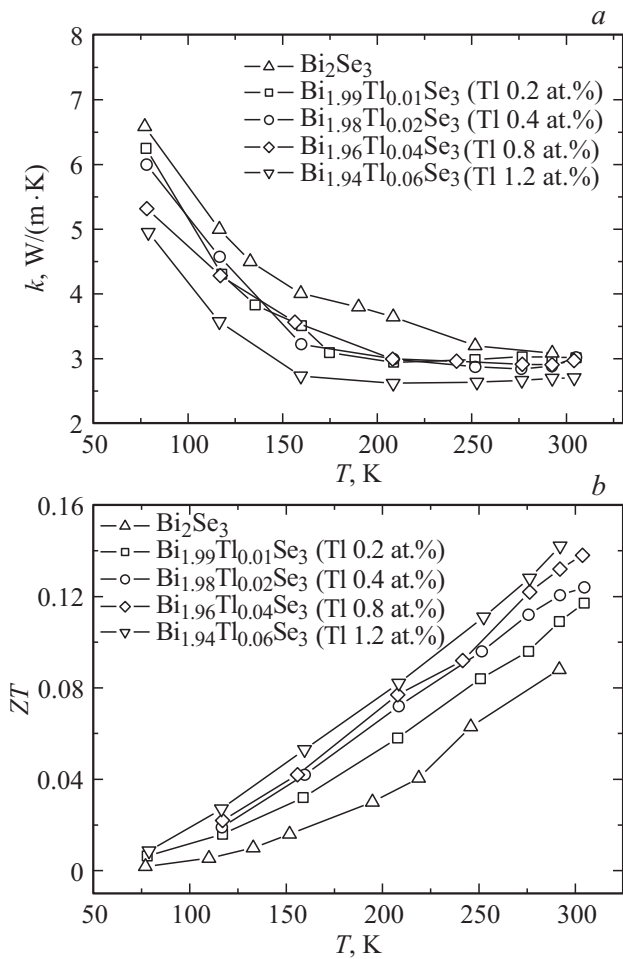


Рис. 6. Температурная зависимость теплопроводности k (а) и безразмерной термоэлектрической эффективности ZT (б) в $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$.

На рис. 6, а приведены зависимости теплопроводности k исследованных образцов от температуры. Из температурных зависимостей теплопроводности видно, что при понижении температуры теплопроводность возрастает и имеет тенденцию к уменьшению при увеличении легирования. На рис. 6, б приведена температурная зависимость термоэлектрической эффективности ZT , полученная по приведенным на рис. 5, а и б, а данным. Видно, что термоэлектрическая эффективность увеличивается с ростом степени легирования, достигая величины приблизительно 0.14 при 290 К для образца с максимальным содержанием Тl 1.2 ат%.

3.4. Параметр рассеяния в $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$

Простая модель с квадратичным законом дисперсии и изотропным временем релаксации τ , выраженным как

$$\tau = \tau_0 E^r \quad (1)$$

приводит к следующему выражению для коэффициента Зеебека:

$$S(T) = \frac{k_B}{e} \left(\frac{(2r+5)F_{r+3/2}(\eta)}{(2r+3)F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \right), \quad (2)$$

где k_B — константа Больцмана, e — заряд электронов, E_F — абсолютная величина энергии Ферми, отсчитанной от потолка валентной зоны, $\eta = E_F/k_B T$ — приведенная энергия Ферми, а r — параметр рассеяния ($r = -1/2$ для рассеяния на акустических фононах, $r = 1/2$ для полярного оптического рассеяния, а $r = 3/2$ для рассеяния на ионизированных примесях),

$$F_S(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^S}{e^{x-\eta} + 1} dx \quad (3)$$

— интеграл Ферми. В случае невырожденной статистики выражение (2) дает для S :

$$S(T) = \frac{k_B}{e} \left[r + \frac{5}{2} - \frac{E_F}{k_B T} \right], \quad (4)$$

а в случае вырожденной

$$S(T) = \frac{\pi^3}{3} \left[r + \frac{3}{2} \right] \frac{k_B}{e} \frac{k_B T}{E_F}. \quad (5)$$

Таким образом, при увеличении абсолютной величины энергии Ферми, отсчитанной от потолка валентной зоны, величина S уменьшается.

Применяя простую модель и квадратичный закон дисперсии, а также изотропное время релаксации (1), можно вычислить параметр рассеяния r , используя формулу (2). На рис. 7, а представлены значения r , которые были вычислены исходя из экспериментальных данных для образцов $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.05$), а на рис. 7, б — для $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ ($x = 0, 0.06$). Видно, что легирование приводит к снижению рассеяния на акустических фононах и к увеличению роли рассеяния на ионизированных примесях.

При легировании атомы таллия замещают в кристалле Sb_2Te_3 сурьму. А поскольку они не имеют достаточно электронов на p -уровне для создания σ -связи (они имеют конфигурацию $6s^2 6p^1$), 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 , соответствующие атомам таллия с конфигурацией $6s^0 6p^3$ в подрешетке сурьмы, не приносят заряд в концентрацию дырок, но поскольку таллий имеет меньшую электроотрицательность по сравнению с сурьмой, связь между дефектами и атомами теллура, т.е. $\text{Tl}_{\text{Sb}}^X - \text{Te}$ более полярная, чем связь $\text{Sb} - \text{Te}$. Иными словами, положительный заряд возникает в точечных дефектах: $\text{Tl}_{\text{Sb}}^{4\sigma}$, который увеличивает отношение ионизации связи. Более высокая ионизация приводит в результате к подавлению формирования антиструктурных

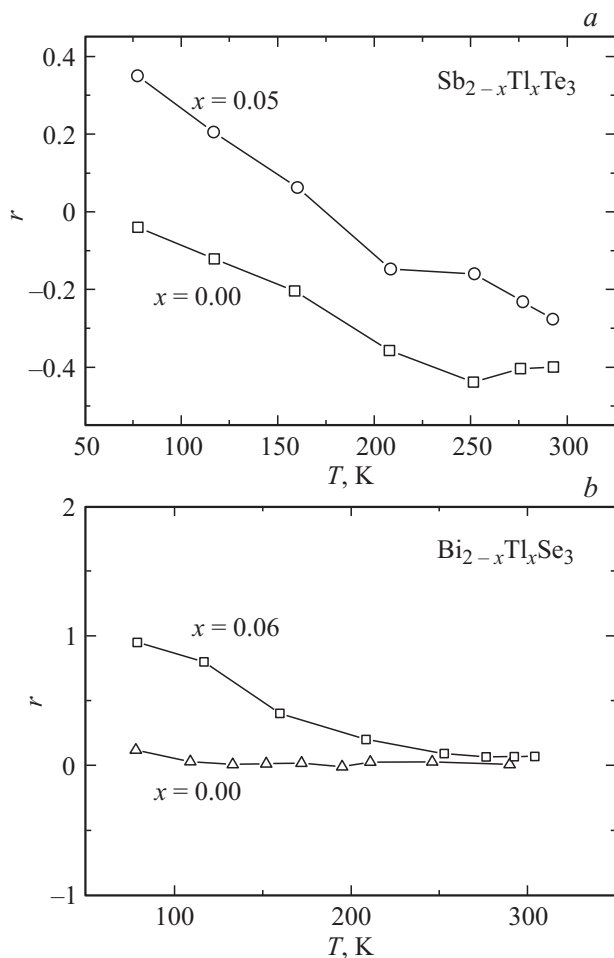


Рис. 7. Температурная зависимость параметра рассеяния r для кристаллов: a — $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ ($x = 0, 0.05$) и b — $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ ($x = 0, 0.06$).

дефектов Sb_{Te}^1 , которые возникают в условиях почти полностью неполяризованной связи в решетке [4].

Как видно из приведенных данных, в $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ легирование таллием уменьшает концентрацию электронов. Качественно это можно понять при рассмотрении вероятности образования заряженных точечных дефектов в этом материале и изменении их концентрации при легировании таллием. Если растить Bi_2Se_3 в стехиометрических условиях, то образуется избыток висмута [12]. При этом образуются антиструктурные дефекты — отрицательно заряженные атомы висмута в узлах селена Bi_{Se}^{-1} и положительно заряженные вакансии в селеновой подрешетке V_{Se}^{+2} [2]. Концентрация вакансий больше и кристаллы $Bi_{2+\delta}Se_3$ обладают n -типом проводимости. Атомы Tl замещают Bi в узлах решетки, формируя Tl_{Bi}^x дефекты. Таллий может сформировать незаряженные дефекты Tl_{Bi}^x с валентностью +3. При этом свободных носителей тока 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. Экспериментальные результаты не позволяют различить, какой именно механизм ответствен за уменьшение концентрации свободных электронов в $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$.

4. Заключение

Исследовано влияние легирования Tl на эффект ШдГ в монокристаллах Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3 при температуре 4.2 К и рассчитаны энергии Ферми и концентрации основных носителей заряда. Измерены температурные зависимости сопротивления, коэффициента Зеебека, теплопроводности и безразмерной термоэлектрической эффективности ZT в диапазоне температур $77 < T < 300$ К. Обнаружено, что таллий проявляет донорные свойства в Sb_2Te_3 , в результате чего концентрация дырок уменьшается при увеличении концентрации таллия. Такое влияние таллия связано с изменением полярности связей в указанных соединениях и изменением концентрации точечных дефектов, ответственных за концентрацию носителей заряда в Sb_2Te_3 . Проводимость Sb_2Te_3 при легировании Tl уменьшается незначительно, значение теплопроводности меньше в легированных Tl образцах, коэффициент Зеебека повышается с ростом степени легирования. Эти эффекты вызваны изменением концентрации и характера рассеяния носителей заряда. Все это приводит к росту термоэлектрической эффективности до $ZT = 0.34$ при 300 К для образца $Sb_{1.95}Tl_{0.05}Te_3$ (максимальное значение содержания Tl ат%) по сравнению с $ZT = 0.15$ для чистого Sb_2Te_3 .

В n - Bi_2Se_3 таллий проявляет акцепторные свойства: с повышением концентрации таллия концентрация электронов уменьшается. Это связано как с образованием заряженных точечных дефектов Tl_{Bi}^{-2} , так и с понижением концентрации вакансий Se. Проводимость n - Bi_2Se_3 уменьшается при легировании таллием, теплопроводность незначительно уменьшается, коэффициент Зеебека возрастает по модулю с ростом легирования. Термоэлектрическая эффективность при легировании возрастает, достигая значения 0.14 при 290 К для образца с максимальным содержанием Tl 1.2 ат%.

Параметр рассеяния как для монокристаллов Sb_2Te_3 , так и для Bi_2Se_3 в рамках однозонной изотропной модели увеличивается во всем интервале температур при увеличении степени легирования, что свидетельствует о снижении рассеяния на акустических фононах и увеличении роли рассеяния на ионизированной примеси.

Список литературы

- [1] G.J. Snyder, E.S. Toberer. Nature Materials, **7**, 105 (2008).
- [2] A. Sklenář, Č. Drašar, A. Krejčová, P. Lošťák. Cryst. Res. Technol., **35**, 1069 (2000).

- [3] P. Janíček, Č. Drašar, L. Beneš, P. Lošťák. *Cryst. Res. Technol.*, **44**, 505 (2009).
- [4] P. Lošťák, R. Novotný, J. Horák, J. Klikorka. *Phys. Status Solidi A*, **89**, K55 (1985).
- [5] A. Sher, M. Shilon, L. Ben-dor. *J. Electron. Mater.*, **12**, 983 (1983).
- [6] 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)].
- [7] E.A. Kelm, A.V. Olenev, M.A. Bykov, A.V. Sobolev, I.A. Presniakov, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, A.V. Shevelkov, *Z. Anorg. Allgm. Chem.*, **637**, 2059 (2011).
- [8] V.A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Nakagawa, C. Drashar, P. Lostak. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **11**, 5273 (1999).
- [9] P. Pecheur, G. Toussaint. *J. Phys. Chem. Sol.*, **55**, 327 (1994).
- [10] V.A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Nakagawa, H. Arimoto, T. Ikaida, P. Lostak, C. Drasar. *Phys. Rev. B*, **59**, 15 733 (1999).
- [11] V.A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Arimoto, P. Lostak, H. Horak, C. Drasar. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**, 3328 (1999).
- [12] G. Offergeld, J. van Cakenberghe. *J. Phys. Chem. Sol.*, **11**, 310 (1959).

Редактор А.Н. Смирнов

Shubnikov–de Haas effect and thermoelectric properties of Sb_2Te_3 and Bi_2Se_3 doped with Tl

V.A. Kulbachinskii, A.A. Kudryashov, V.G. Kytin

Lomonosov Moscow State University,
Low Temperature Physics Department,
119991 Moscow, Russia

Abstract Influence of Tl-doping on the Shubnikov–de Haas effect at $T = 4.2\text{ K}$ in magnetic field up to 38 T of $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.015, 0.05$) and $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$) single crystals has been investigated. By increasing the Tl content, the frequency of the Shubnikov–de Haas effect and hence the extremal cross-sections of the Fermi-surface decreases in both materials. The hole concentration decreases in $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ due to a donor effect of Tl and the electron concentration decreases in $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ due to an acceptor effect of Tl. Temperature dependence of the Seebeck coefficient S , electrical conductivity σ , thermal conductivity k and the figure of merit ZT single crystals were measured in the temperature range 77–300 K. The values of k and σ decrease due to Tl doping in $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ and $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ and the Seebeck coefficient S for all compositions increases in the whole temperature range. The figure of merit ZT increases in both materials. The preferential scattering mechanism in Tl-doped samples changes from the acoustic phonon scattering to the ionized impurity scattering.