Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
Иркутский государственный университет путей сообщения
(ФГБОУ ВО ИрГУПС)

На правах рукописи

Иванов Максим Сергеевич

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ, КОЭФФИЦИЕНТА ХОЛЛА И МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ $(0<x<2)$

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Степанов Николай Петрович

Чита – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЗОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ $(0<x<2)$. 16
1.1 Кристаллическая структура и зонный спектр 16
1.2 Закон дисперсии носителей заряда 22
1.3 Термоэлектрические свойства 25
1.4 Оптические свойства 29
Выводы по главе 1 35
ГЛАВА 2. ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ И МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ $(0<x<2)$ 37
2.1 Температурные зависимости электропроводности 37
2.2 Температурные зависимости коэффициента Холла 47
2.3 Обзор исследований температурных зависимостей магнитной восприимчивости и её анизотропии 53
Выводы по главе 2 и постановка задачи исследования 59
ГЛАВА 3. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ $(0<x<2)$ 61
3.1 Методы измерения электротранспортных свойств 61
3.1.1 Измерение температурной зависимости электропроводности 61
3.1.2 Измерение температурной зависимости коэффициента Холла 63
3.2 Методика определения магнитной восприимчивости 67
3.3 Характеристика монокристаллов 68
3.4 Контроль качества образцов и методы анализа данных 70
Выводы по главе 3 71
ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ, КОЭФФИЦИЕНТА ХОЛЛА И МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ $(0<x<2)$ 74

4.1 Температурные зависимости электропроводности и коэффициента Холла твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) 74
4.2 Особенности температурного поведения магнитной восприимчивости твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (x > 1.0)..... 81
4.3 Особенности температурного поведения электропроводности кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ 84
4.4 Особенности температурного поведения коэффициента Холла кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ 87
Выводы по главе 4..... 95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 97
БЛАГОДАРНОСТИ 100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... 101

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования обусловлена тем, что халькогениды висмута и сурьмы, а также твёрдые растворы на их основе занимают особое место среди функциональных материалов, востребованных как в физике конденсированного состояния, так и в прикладном материаловедении. Уникальное сочетание сложной топологической электронной структуры [1–3] и рекордной термоэлектрической эффективности в среднем интервале температур [4–6] делает эти соединения объектом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований. В центре внимания настоящей работы находятся твёрдые растворы $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$), значимость изучения которых обусловлена рядом принципиальных обстоятельств.

Во-первых, актуальность работы определяется тем, что $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) демонстрируют сложную квантовую структуру электронных состояний. В этих материалах объёмная электронная структура характеризуется наличием запрещённой зоны, в то время как на поверхности формируются защищённые спин-орбитальным взаимодействием состояния с линейным, дираковским спектром [1, 2]. Изучение таких систем открывает возможности для углубления понимания фундаментальных положений квантовой физики и создания элементной базы для спинтронных и квантовых устройств [1, 3]. В этом контексте детальное исследование отклика электронной системы на изменение состава и температуры через такие макроскопические параметры, как электропроводность, коэффициент Холла и магнитная восприимчивость, является важной задачей для установления количественных соотношений между параметрами состояния электронной системы и макроскопическими физическими свойствами [1–3].

Во-вторых, принципиальная значимость системы $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) для термоэлектрического материаловедения. Данные соединения были открыты ещё Г.И. Шмелёвым в середине XX века и до сих пор остаются одними из лучших термоэлектрических материалов для применения их вблизи комнатной температуры [4, 5]. Высокая технологичность и стабильность обеспечили им

широкое промышленное использование [5, 6]. Однако дальнейшее повышение их термоэлектрической эффективности, которая оценивается безразмерным параметром ZT, невозможно без глубокого понимания закономерностей изменения электронной и ионной подсистем в зависимости от состава, температуры и концентрации примесей донорного и акцепторного типа. Учитывая, что удельная электропроводность (σ) определяется концентрацией носителей заряда (p) и их подвижностью (μ), исследование температурных зависимостей этих параметров является ключевым для оптимизации термоэлектрических свойств данного материала.

В-третьих, актуальность исследования определяется возможностью наблюдения в этих кристаллах электрон-плазмонного взаимодействия (ЭПВ). Данное явление возникает вследствие сближения энергий одночастичных электронных переходов (ΔE) и коллективных колебаний плотности свободных носителей – плазмонов (E_p). Хотя оптические исследования уже подтвердили существование этого эффекта в системе $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) [7, 8], его прямое влияние на кинетические и термодинамические свойства, такие как σ(T), $R_H(T)$ и χ(T), остаётся недостаточно изученным. Понимание того, как электрон-плазмонное взаимодействие модифицирует состояние электронной системы, является важной фундаментальной задачей.

В-четвёртых, в научной литературе отсутствуют систематические данные по температурным зависимостям коэффициента Холла $R_H(T)$ для кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$), выращенных в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – (ИМЕТ РАН), на которых были проведены комплексные оптические и магнитные исследования [7, 9, 10].

В-пятых, особый интерес приобретает изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости χ(T) в кристаллах, содержащих $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($x>1.0$). Предыдущие исследования в основном фокусировались на составах с содержанием сурьмы до 50%, что оставляет практически неизученной область твёрдых растворов для (>1.0)., где, согласно оптическим данным, проявляются наиболее яркие эффекты, связанные со сближением энергий плазмонов и

межподзонных электронных переходов [7]. Магнитная восприимчивость, являясь термодинамической величиной, слабо чувствительной к процессам рассеяния, является независимым зондом для диагностики равновесного состояния электронной системы, в частности, для определения плотности состояний на уровне Ферми и концентрации носителей заряда [11, 12].

Таким образом, актуальность настоящей работы обусловлена необходимостью комплексного исследования трёх ключевых физических параметров $\sigma(T)$, $R_H(T)$ и $\chi(T)$ – на серии качественных монокристаллов твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ $(0<x<2)$ в широком диапазоне составов и температур с целью установления связи между эффектами, вызванными сближением энергий элементарных возбуждений – а именно плазмонов и электронных переходов между подзонами тяжёлых и лёгких дырок, – и транспортными и магнитными свойствами этих материалов.

Степень разработанности темы

Степень изученности материалов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ $(0<x<2)$ высока, она носит разносторонний характер, отражая их значимость в разных областях физики.

С точки зрения термоэлектрического материаловедения, система $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ $(0<x<2)$ является одной из наиболее исследованных. Начиная с классических работ 1950 – 1960-х годов [4, 5, 13], были детально изучены их зонная структура, механизмы рассеяния носителей заряда и влияние состава на термоэлектрические параметры. Было установлено, что оптимальные значения ZT достигаются вблизи состава $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ за счёт баланса между высоким коэффициентом Зеебека и умеренной электропроводностью [5, 14]. Были разработаны различные методы синтеза и легирования для оптимизации свойств [6, 15].

С открытием топологических изоляторов в начале 2000-х годов интерес к этим материалам вновь возрос [1, 2]. Методы фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) позволили непосредственно наблюдать дираковский конус поверхностных состояний в Bi_2Te_3 [2, 3]. Было показано, что введение сурьмы смещает дираковскую точку в валентную зону, что позволяет

управлять вкладом поверхностных состояний в транспортные свойства [2, 16]. Данное направление исследований активно развивается, но его связь с макроскопическими кинетическими коэффициентами в объёмных кристаллах остаётся предметом дискуссий.

Экспериментальные данные оптических исследований последних лет [7, 8, 46, 53, 66] свидетельствуют о проявлении электрон-плазмонного взаимодействия в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$). В исследованиях [72, 103, 116, 118, 124] установлено, что в ряде составов и температурных интервалов энергии плазмона и межзонного перехода сближаются, обусловливая характерные особенности спектров отражения и функции энергетических потерь. Более того, в работах [7, 9] было экспериментально подтверждено наличие электронного перехода между подзоной тяжёлых и подзоной лёгких дырок в валентной зоне [7]. Указанный переход объясняет ранее наблюдавшиеся аномалии в температурной зависимости коэффициента Холла [17], а также определяет температурные изменения концентраций лёгких дырок и их эффективных масс m^* [18], что, в свою очередь, объясняет температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ с $x < 1$ [9, 19].

Однако, несмотря на значительный прогресс в изучении этих материалов, остаётся ряд невыясненных вопросов, среди которых:

Во-первых, влияние взаимодействия плазмонов с межзонными электронными переходами на кинетические коэффициенты (σ, R_H) и магнитную восприимчивость (χ) не было исследовано комплексно и систематически.

Во-вторых, отсутствие данных по температурным зависимостям $R_H(T)$ и $\sigma(T)$ для кристаллов, выращенных в ИМЕТ РАН [10], не позволяет выполнить сопоставление с уже полученными на тех же образцах оптическими и магнитными результатами [7, 9].

В-третьих, область составов с содержанием Sb_2Te_3 более 50% $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($x>1$) недостаточно изучена в части магнитных свойств. В связи с этим необходимо провести целенаправленное исследование закономерностей изменения $\sigma(T)$, $R_H(T)$, $\mu(T)$ и $\chi(T)$ именно в тех кристаллах, где по оптическим

данным [7, 8] зафиксировано сближение энергий одночастичных электронных переходов ΔE и плазмонов E_p.

Предметом исследования являются закономерности поведения температурных зависимостей удельной электропроводности σ(T), коэффициента Холла $R_H(T)$ и магнитной восприимчивости χ(T) в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2).

Объектом исследования являются монокристаллы твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2), выращенные методом Чохральского в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, в которых по данным оптических исследований наблюдается сближение энергий электронных переходов и плазмонов.

Целью исследования является установление закономерностей изменения вида температурных зависимостей удельной электропроводности σ(T), коэффициента Холла $R_H(T)$ и магнитной восприимчивости χ(T) кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2), в которых по данным оптических исследований наблюдается сближение энергий электронных переходов и плазмонов, приводящее к увеличению интенсивности электрон-плазмонного взаимодействия.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи:**

1. Получить экспериментальные зависимости ρ(T) для кристаллов, содержащих от 0 до 100 мол.% Sb_2Te_3, в диапазоне температур 78–300 К; сопоставить полученные данные с результатами, полученными в лаборатории ИМЕТ РАН; выявить закономерности изменения ρ(T) от состава твёрдого раствора и проанализировать их совместно с данными оптических измерений.

2. Получить экспериментальные зависимости $R_H(T)$ для кристаллов, содержащих от 0 до 100 мол.% Sb_2Te_3, в диапазоне температур 78-300 К; выявить закономерности изменения $R_H(T)$ от состава и провести анализ полученных данных.

3. Проанализировать температурные зависимости χ(T) для кристаллов с $x > 1.0$ в системе $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ в диапазоне 2–400 К; выявить закономерности изменения χ(T) от состава твёрдого раствора.

4. Сопоставить экспериментальные зависимости σ(T), R_H(T) и χ(T) с целью выявления факторов, определяющих состояние электронной системы исследуемых материалов.

5. Детализировать вид σ(T), R_H(T) и χ(T) для кристаллов, в которых по данным оптических измерений наблюдается сближение энергий электронных переходов ΔE и плазмонов E_p.

Научная новизна настоящего исследования заключается в следующем:

1. Впервые для монокристаллов твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2), выращенных методом Чохральского в ИМЕТ РАН, получены систематические температурные зависимости коэффициента Холла R_H(T) в интервале 78–300 К с шагом по составу 10–20 мол.% Sb_2Te_3. Установлено, что с ростом содержания Sb_2Te_3 температура максимума R_H(T) монотонно смещается в область высоких температур, а само значение R_H уменьшается быстрее, чем возрастает σ, что прямо указывает на снижение подвижности носителей при увеличении их концентрации.

2. Впервые построена диаграмма зависимости энергий межподзонного перехода ΔE и плазменных колебаний E_p от состава и температуры в системе $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2). Выделены области температур и составов, в которых выполняется условие $E_p \approx \Delta E$, что является ключевым для реализации электрон-плазмонного взаимодействия.

3. Экспериментально установлено, что в кристалле $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ в интервале 100–150 К немонотонный ход модуля первой производной электропроводности |dσ/dT| и максимум скорости изменения магнитной восприимчивости dχ/dT наблюдаются в одной и той же температурной области, которая, согласно оптическим данным, характеризуется сближением энергий плазменных колебаний и межподзонных электронных переходов.

4. Обнаружена корреляция между температурным положением особенностей на кривых |dσ/dT| и dχ/dT в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ с x>1.0. Показано, что первая производная магнитной восприимчивости dχ/dT может

служить экспериментальным индикатором состояния электронной системы в условиях $E_p \approx \Delta E$.

5. Установлено, что в кристалле $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ в диапазоне 100–150 К коэффициент Холла линейно возрастает с температурой. Данный факт экспериментально доказывает монотонный характер изменения концентрации дырок в этой области и обосновывает, что причиной аномалий электропроводности и магнитной восприимчивости является немонотонное изменение подвижности носителей заряда в условиях сближения энергий E_p и ΔE.

Теоретическая значимость работы заключается:

1. В детализации модельных представлений о механизмах влияния электрон-плазмонного взаимодействия на состояние электронной системы в материалах с близкими значениями энергий элементарных возбуждений электронной и плазмонной подсистем, а также в получении систематических экспериментальных данных о температурных зависимостях удельной электропроводности $\sigma(T)$, коэффициента Холла $R_H(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для ряда кристаллов твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$), позволяющих выявить корреляцию между транспортными, магнитными и оптическими характеристиками в условиях сближения энергий плазмонов и межподзонных переходов.

2. В систематизации и анализе совокупности данных предыдущих исследований, что позволило построить диаграмму, демонстрирующую, в каких составах и при каких температурах наблюдается максимальное сближение ΔE и E_p.

3. В сопоставлении полученных экспериментальных данных по $\sigma(T)$ для кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) с расчётом, выполненным в рамках подхода Блоха-Грюнайзена.

4. В анализе вида $\chi(T)$ для кристаллов с интенсивным электрон-плазмонным взаимодействием, что представляет интерес для теоретического описания

магнитной восприимчивости в материалах с сильным спин-орбитальным взаимодействием.

Практическая значимость работы состоит в том, что:

1. Получены температурные зависимости удельной электропроводности σ(T), коэффициента Холла R_H(T) и магнитной восприимчивости χ(T) для девяти составов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) в диапазонах 78–600 К и 2–400 К. Эти данные представляют собой систематический набор, который может непосредственно использоваться при расчёте мощностных характеристик и КПД термоэлектрических модулей на основе твёрдых растворов теллурида висмута-сурьмы, а также для верификации численных моделей теплового режима термоэлектрических генераторов и элементов Пельтье.

2. Построена диаграмма зависимости энергий плазменных колебаний E_p и межподзонного перехода ΔE от состава и температуры, которая позволяет обоснованно выбирать рабочие температуры термоэлектрических устройств, исключая области снижения подвижности носителей, обусловленного сближением E_p и ΔE, и избегая сопутствующего падения фактора мощности PF = $\alpha^2\sigma$ и термоэлектрической добротности ZT для составов с x>1.0.

3. Получены данные о зависимостях $d\sigma/dT$(T) и $d\chi/dT$(T) в материалах с интенсивным электрон-плазмонным взаимодействием, которые могут быть использованы при разработке новой элементной базы полупроводниковой электроники.

Методология и методы диссертационного исследования опираются на комплексный подход, сочетающий экспериментальные методы исследования физических свойств с анализом и сопоставлением полученных данных с результатами других экспериментальных и теоретических исследований.

В работе использовались следующие методы:

1. Четырёхзондовый метод постоянного тока для измерения удельного сопротивления ρ(T) в диапазоне температур 78–300 К.

2. Метод измерения коэффициента Холла в постоянном магнитном поле индукцией 0.65 Тл в диапазоне 78–300 К.

3. Двухчастотный метод с переменным магнитным полем и переменным током для измерения ρ(T) и R_H(T) в расширенном диапазоне температур 80–600 К, что позволило подавить фоновые термоэлектрические ЭДС.

4. Метод СКВИД-магнитометрии (*SQUID – Superconducting Quantum Interference Device*, сверхпроводящий квантовый интерферометр) для измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости χ(T) в диапазоне 2-400 К. Измерения выполнены на установке *Magnetic Property Measurement System (MPMS MultiVu, Quantum Design, USA)* при двух ориентациях вектора напряжённости магнитного поля относительно тригональной оси кристалла C_3 (**H** ∥ C_3 и **H** ⊥ C_3) в полях до 30 кЭ.

5. Методы анализа данных, включающие численное дифференцирование, расчёт кинетических параметров (концентрации и подвижности носителей) на основе совместного анализа σ(T) и R_H(T). Осуществляется верификация экспериментальных данных путём их сопоставления с теоретическими моделями и расчётными зависимостями, что позволяет оценить адекватность используемых теоретических подходов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Температурные зависимости электропроводности и коэффициента Холла кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ имеют однотипный характер во всём диапазоне составов, обусловленный доминированием перераспределения носителей заряда между неэквивалентными экстремумами валентной зоны, причём с увеличением содержания Sb_2Te_3 коэффициент Холла уменьшается быстрее, чем возрастает электропроводность, что указывает на одновременный рост концентрации дырок и снижение их подвижности.

2. Установлено, что температурная зависимость электропроводности кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ немонотонно изменяется в диапазоне 100–150 К, в котором для данного кристалла наблюдается и максимальная скорость изменения магнитной восприимчивости. Из результатов предыдущих оптических исследований кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ следует, что наиболее

вероятной физической причиной особенностей, обнаруженных в поведении температурных зависимостей электропроводности и магнитной восприимчивости, является сближение энергий плазмонов и электронных переходов.

3. В интервале температур наблюдения особенностей в поведении электропроводности и магнитной восприимчивости кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ коэффициент Холла линейно увеличивается с ростом температуры. Следовательно, они обусловлены немонотонным изменением подвижности свободных носителей заряда, наиболее вероятно связанным с процессом сближения энергий плазмонов и электронных переходов.

Степень достоверности и апробация результатов подтверждается тем, что достоверность полученных результатов обеспечивается использованием высококачественных монокристаллов, выращенных методом Чохральского, что гарантирует их структурную однородность. Применялись прецизионные методики измерений (четырёхзондовый метод, SQUID-магнетометрия), а на всех этапах исследования осуществлялся тщательный контроль качества образцов.

Суммарная погрешность измерений не превышает 4% для σ, 5% для R_H и 2% для χ. Воспроизводимость результатов подтверждена повторными измерениями на одних и тех же образцах. Достоверность также подтверждается согласием полученных данных с результатами независимых измерений, выполненных в лаборатории ИМЕТ РАН.

Результаты диссертационного исследования были представлены и обсуждены на следующих научных мероприятиях: XV Российская конференция по физике полупроводников (РКФП-XV), г. Нижний Новгород, ИФМ РАН – филиал ФГБНУ «ФИЦ ИПФ РАН», 2022; III Международная конференция «Физика конденсированных состояний» (ФКС-2023), г. Черноголовка, ИФТТ РАН, 2023; XVIII Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения» (ISCTA-2023), г. Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2023; XIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-23), г. Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, 2023; XXIII

Международная научно-практическая конференция «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов», г. Чита, ЗабГУ, 2023; XVI Российская конференция по физике полупроводников (РКФП-XVI), г. Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе и Алферовского университета, 2024; XXIV Международная научно-практическая конференция «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов», г. Чита, ЗабГУ, 2024; XIV Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения» (ISCTA-2025), г. Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2025; XXV Международная научно-практическая конференция «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов», г. Чита, ЗабГУ, 2025.

Участие в этих мероприятиях позволило получить ценные замечания и предложения от коллег, а также расширить круг научных контактов.

Основное содержание работы представлено в **14** публикациях, включая **5** статей в журналах, рекомендованных ВАК. Из них **1** статья опубликована в журнале, входящем в систему цитирования Web of Science, а **4** статьи – в журналах, включенных в систему цитирования Scopus.

Личный вклад автора состоит в следующем. Все представленные в диссертации результаты получены лично соискателем. Автором самостоятельно выполнены подготовка образцов, проведение всех измерений электротранспортных свойств, обработка и анализ экспериментальных данных, построение графиков и таблиц, формулировка выводов и защищаемых положений. В соавторстве с научным руководителем и коллегами были обсуждены и интерпретированы результаты, а также подготовлены публикации по теме исследования.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю и соавторам. Особо признателен коллегам, оказавшим помощь в проведении экспериментов: Комарову В.А. (Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена), Константинову П.П. (Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе) и сотрудникам Института физики металлов Уральского

отделения РАН (г. Екатеринбург). Работа выполнена при поддержке грантов Российского научного фонда и Забайкальского института железнодорожного транспорта – филиала Иркутского государственного университета путей сообщения.

Структура и объём диссертации Диссертация состоит из введения, обзора кристаллической структуры, зонной модели и электронных свойств (гл. 1), обзора исследований кинетических коэффициентов и магнитной восприимчивости (гл. 2), описания методик эксперимента и характеристики образцов (гл. 3), изложения ключевых результатов исследования (гл. 4), заключения и списка цитируемой литературы (124 наименований).

Работа изложена на 116 страницах печатного текста, включая 35 рисунков и 11 таблиц.

ГЛАВА 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЗОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2)

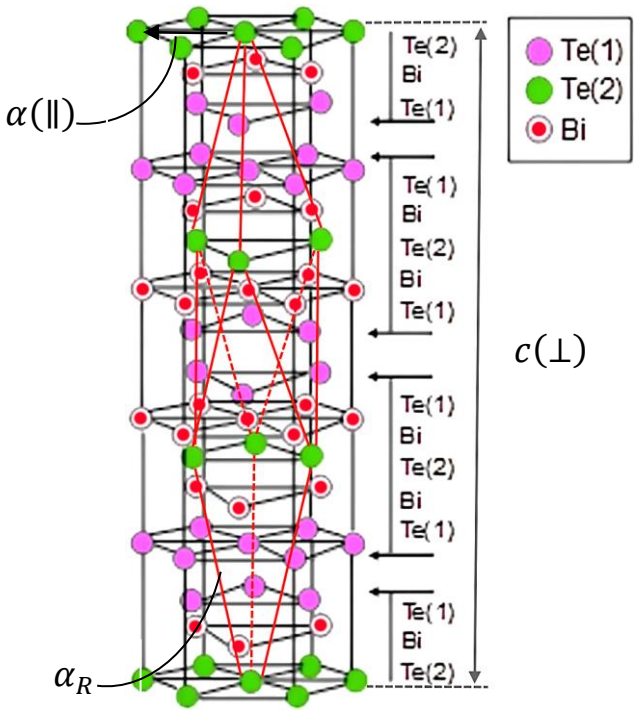
1.1 Кристаллическая структура и зонный спектр

Кристаллы теллурида висмута (Bi_2Te_3) и теллурида сурьмы (Sb_2Te_3) образуют непрерывный ряд твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) благодаря близости ионных радиусов замещающих атомов и одинаковой кристаллической структуре. Оба соединения кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа $R\bar{3}m$) и имеют слоистую структуру типа тетрадимита [21]. Параметры гексагональной элементарной ячейки при комнатной температуре несколько различаются (таблица 1.1): параметр *a* монотонно уменьшается от 4,384 Å для Bi_2Te_3 до 4,265 Å для Sb_2Te_3, тогда как параметр *c* ~ 30,5 Å остаётся практически неизменным [22, 25]. Такое поведение хорошо описывается правилом Вегарда и обусловлено меньшим ковалентным радиусом сурьмы (1,41 Å) по сравнению с висмутом (1,51 Å). Отношение *c/a* при этом возрастает от 6,95 до 7,15, что указывает на увеличение кристаллографической анизотропии с ростом содержания Sb_2Te_3. Наблюдаемое изменение параметров решётки согласуется с правилом Вегарда. Оно связано с тем, что ковалентный радиус сурьмы (1,41 À) меньше, чем у висмута (1,51 Å). С ростом содержания Sb_2Te_3 отношение c/a увеличивается от 6,95 до 7,15, а это говорит об усилении кристаллографической анизотропии.

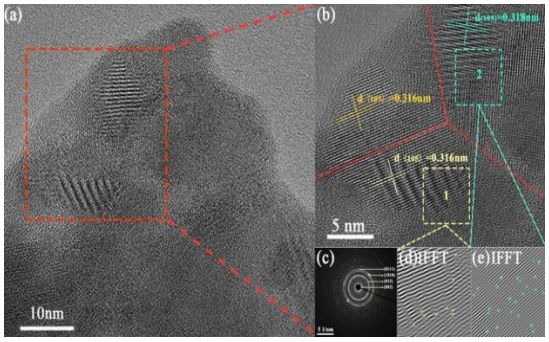
Таблица 1.1 – Параметры кристаллической решётки Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 и их твёрдых растворов при T = 300 K

Соединение	**Параметр *a*, Å**	**Параметр *c*, Å**	***c/a***	**V, Å^3**	**Ист.**
Bi_2Te_3	4,384±0,001	30,49±0,01	6,95	301,2	[20, 22]
$Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$	4,362±0,002	30,48±0,02	6,99	298,7	[22, 29]
$BiSbTe_3$	4,328±0,002	30,48±0,02	7,04	294,3	[22, 23, 26]
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	4,296±0,002	30,49±0,02	7,10	290,8	[23, 25]
Sb_2Te_3	4,265±0,001	30,50±0,01	7,15	286,7	[23, 25]

Кристаллическая структура образована чередующимися сложными слоями – квинтетами, которые перпендикулярны тригональной оси C_3 (рис. 1.1 а). В состав каждого квинтета входят пять атомных плоскостей, расположенных в последовательности Te^1 - Bi(Sb) - Te^2 - Bi(Sb) - Te^1. Внутри квинтета преобладают ковалентные связи. Между соседними квинтетами действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы, которые связывают атомы Te^1 [24]. Такое слоистое строение приводит к лёгкому расщеплению кристаллов по плоскости (*0001*) и обусловливает резкую анизотропию механических и транспортных свойств. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) подтверждают высокую однородность распределения атомов в решётке при (x≤1.2) [26] (рис. 1.1 б).



(а)



(б)

Рисунок 1.1 – Атомное строение и микроструктура твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2): (а) схема расположения атомов в квинтетных слоях, перпендикулярных тригональной оси C_3; (б) изображение микроструктуры монокристалла $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, полученное методом ПЭМ-ВР [26]

Ключевое значение для электронных свойств имеет геометрия первой зоны Бриллюэна. Для пространственной группы $R\bar{3}m$ зона Бриллюэна представляет

собой сильно уплощённый вдоль оси C_3 усечённый октаэдр (рис. 1.2). Расстояние между гексагональными гранями составляет ~0,1 $Å^{-1}$, в то время как расстояние между параллельными боковыми рёбрами ~0,26 $Å^{-1}$ [29]. Такая выраженная анизотропия зоны Бриллюэна непосредственно отражается в анизотропии энергетического спектра.

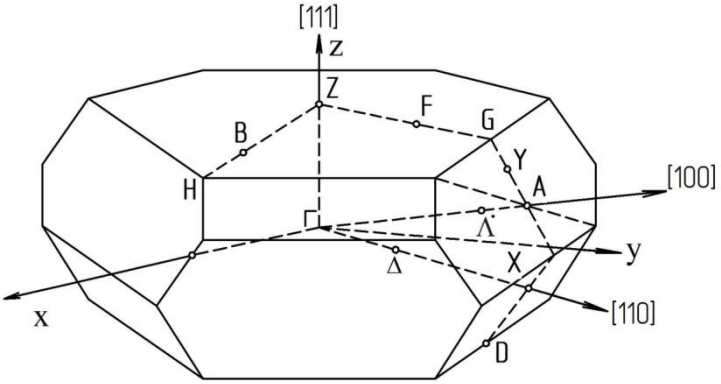
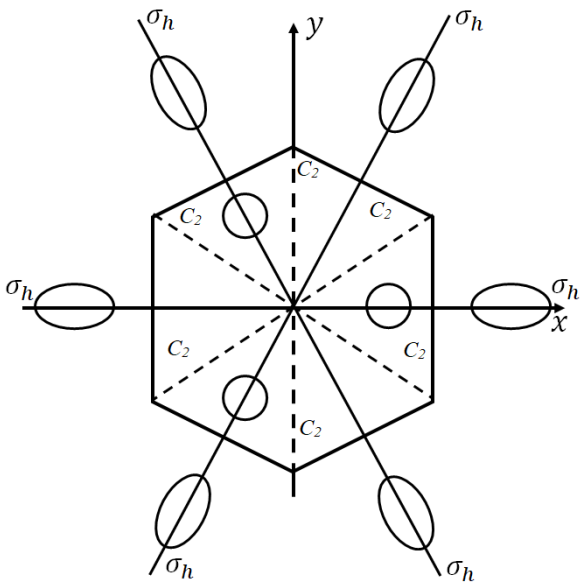
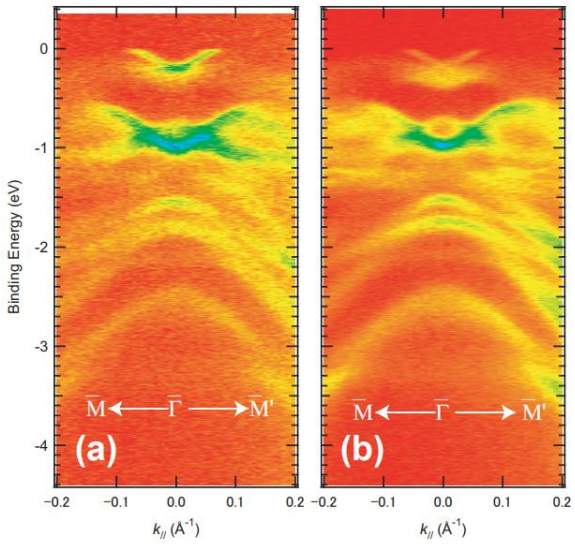


Рисунок 1.2 – Первая зона Бриллюэна для кристаллов Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 (трёхмерное представление зоны Бриллюэна). Точки и линии симметрии обозначены согласно терминологии [27]

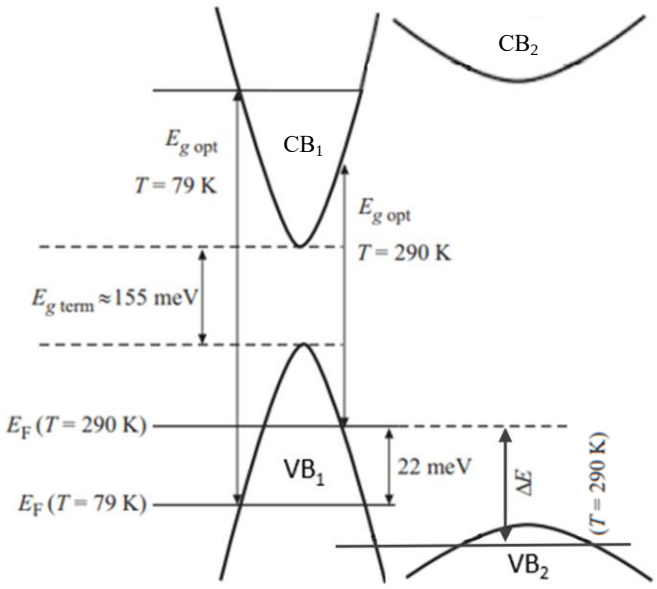
Первая детальная модель зонной структуры была предложена Драббломи Вольфом [30, 31] на основе анализа гальваномагнитных измерений. Согласно этой модели, экстремумы валентной зоны и зоны проводимости находятся в различных точках *k*-пространства, а поверхности постоянной энергии вблизи них описываются шестью анизотропными эллипсоидами (рис. 1.3 а).



(а)



(б)



(в)

Рисунок 1.3 – Схематическое представление зонной структуры кристаллов Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3: (а) многодолинная модель Драббла-Вольфа с шестью эллипсоидами в зоне проводимости и шестью долинами в валентной зоне [26]; (б) современное представление зонной структуры Bi_2Te_3, полученное методом ARPES (углового разрешения фотоэмиссионной спектроскопии) при низких температурах [33]; (в) зонная структура кристалла Bi_2Te_3 с 60 мол.% Sb_2Te_3 с валентными зонами (VB_1 – лёгкие, VB_2 – тяжёлые) и зоной проводимости (CB) [7]

Экспериментальные параметры анизотропии и эффективные массы плотности состояний для ряда составов приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Параметры анизотропии и эффективная масса плотности состояний в монокристаллах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2).

Материал	**n или p, 10^{19} см$^{-3}$**	**Тип проводимости**	**m/m_0**	**$B_\perp/B_\parallel$**	**θ°**	**α_{11}**	**α_{22}**	**α_{33}**	**α_{23}**	**Ист.**
Bi_2Te_3	0,48	*n*	0,45	0,326/0,67	25±2	36,2	4,25	6,93	1,54	[31]
Bi_2Te_3	1,20	*n*	0,42	0,43/0,58	26±1	35,1	4,27	7,13	1,83	[40]
Bi_2Te_3	4,80	*n*	0,37	–	14±1	3,90	40,0	5,40	8,90	[48]
Bi_2Te_3	0,17	*p*	0,50	–	15±2	32,5	4,33	9,02	4,15	[30]
Bi_2Te_3	0,30	*p*	0,30	–	18±2	19,8	3,26	4,12	–	[48]
$Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$	0,81	*p*	0,53	0,42	22±2	31,8	4,25	8,75	3,85	[28]
$Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$	0,81	*p*	0,61	0,50	24±2	33,5	4,30	8,20	4,10	[34]
$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	1,50	*p*	0,68	0,35	19±2	28,5	4,15	10,3	3,65	[28]
$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	1,50	*p*	0,70	0,42	20±2	30,0	4,20	9,80	3,90	[34]
Sb_2Te_3	0,05	*p*	0,75	–	16±2	18,5	3,10	4,50	–	[28]

Современные фотоэмиссионные исследования (метод углоразрешающей фотоэмиссионной спектроскопии (ARPES)) и расчёты из первых принципов [3, 7, 33, 38, 43, 47] подтвердили сложный многодолинный характер зонной структуры (рис. 1.3 б). Ключевые параметры систематизированы в таблице 1.3, где ширина непрямой запрещённой зоны E_g увеличивается с ~145 мэВ в Bi_2Te_3 до ~205 мэВ в Sb_2Te_3, а валентная зона состоит из двух неэквивалентных подзон лёгких и тяжёлых дырок с энергетическим зазором ($\Delta E \approx 16 \div 24$) мэВ. Именно такая двухподзонная структура (рис. 1.3 в) является определяющей для понимания процессов перераспределения носителей заряда и особенностей поведения кинетических коэффициентов.

Таблица 1.3 – Ключевые параметры зонной структуры монокристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ $(0<x<2)$ по современным данным

Параметр	**Bi_2Te_3**	**$Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$**	**$BiSbTe_3$**	**$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$**	**Sb_2Te_3**	**Метод исследования**	**Ист.**
Ширина запрещённой зоны E_g, мэВ	145±5	160±5	175±5	190±5	205±5	Оптическая спектроскопия	[36]
Положение основного минимума зоны проводимости,	0,9 КА	0,87 КА	0,85 КА	0,82 КА	0,80 КА	ARPES	[3]
Положение второго минимума зоны проводимости,	0,1 КХ					ARPES	[3]
Энергетическое расстояние между минимумами ΔE_c, мэВ	30±2	35±2	40±2	45±2	50±2	Эффект де Гааза-ван Альфена	[37]
Положение основного максимума валентной зоны,	0,3 КХ	0,32 КХ	0,34 КХ	0,36 КХ	0,38 КХ	ARPES	[38]
Энергетическое расстояние между максимумами ΔE, мэВ	16±1	18±1	20±1	22±1	24±1	Эффект Шубникова-де Гааза	[39]
Эффективная масса лёгких дырок, m/m_0	0,12	0,13	0,14	0,15	0,16	Гальваномагнитные измерения	[40]
Эффективная масса тяжёлых дырок, m/m_0	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	Гальваномагнитные измерения	[40]
Эффективная масса электронов, m/m_0	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	Циклотронный резонанс	[41]

*Примечание: Положение экстремумов дано в долях от расстояния до границы зоны Бриллюэна в соответствующих направлениях. КА и КХ обозначают точки границы зоны Бриллюэна в направлениях [100] и [110] соответственно.

Помимо объёмных зон, в этих материалах существуют топологически защищённые поверхностные состояния с дираковским законом дисперсии [1, 2, 16]. Они важны для полноты физической картины, но в данной работе главное внимание сосредоточено на том, как объёмная электронная структура влияет на транспортные и магнитные свойства.

Для твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ $(0<x<2)$ характерны сильная анизотропия, многодолинность энергетических зон, а также дополнительные минимумы в зоне проводимости и максимумы в валентной зоне. При изменении состава твёрдого раствора эти параметры эволюционируют, что отражается на особенностях электронного спектра и, как следствие, на транспортных и магнитных свойствах. Чтобы перейти к анализу температурных зависимостей электропроводности, коэффициента Холла и магнитной восприимчивости, необходимо рассмотреть закон дисперсии носителей заряда в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ $(0<x<2)$.

1.2 Закон дисперсии носителей заряда

Как показано в 1.1, вблизи экстремумов зон спектр носителей в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ описывается моделью Драббла-Вольфа с учётом наклона эллипсоидов постоянной энергии на угол θ относительно кристаллографической оси C_3 [55]. Однако для точного расчёта плотности состояний, температурной зависимости подвижности и кинетических коэффициентов в узкозонных теллуридах необходимо учитывать существенную непараболичность энергетического спектра.

В классическом приближении зависимость энергии от волнового вектора квадратична, что справедливо лишь для узкого диапазона энергий вблизи дна или потолка зоны. При концентрациях дырок $p > 10^{19}$ см$^{-3}$, характерных для исследуемых монокристаллов, уровень Ферми смещается в области $\boldsymbol{k}$-пространства с сильной кривизной, что требует применения непараболической модели Кейна [52, 53]. В этом подходе закон дисперсии для дырок записывается в виде (1.1):

$$\varepsilon(1+\beta\varepsilon) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}, \qquad (1.1)$$

где β = 1/E_g – параметр непараболичности (эВ$^{-1}$), количественно характеризующий отклонение дисперсионного соотношения от параболического вида за счёт взаимодействия края валентной зоны с удалёнными энергетическими зонами; ε – кинетическая энергия носителя, отсчитываемая от края зоны, m_0 – масса свободного электрона, $\hbar$ – приведённая постоянная Планка, k – волновой вектор. Плотность электронных состояний в модели Кейна принимает вид выражения (1.2):

$$g(\varepsilon) = \frac{\left(2m_d^*/m_0\right)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{\varepsilon(1+\beta\varepsilon)}(1+2\beta\varepsilon), \qquad (1.2)$$

где m_d^*/m_0 – эффективная масса плотности состояний. Учёт параметра β существенно влияет на температурную зависимость концентрации носителей и подвижности, особенно в области перехода к собственной проводимости [5, 54].

Экспериментальные значения параметров кейновской дисперсии для ряда составов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ приведены в таблице 1.4. Данные показывают, что при увеличении доли Sb_2Te_3 ширина запрещённой зоны монотонно растёт, тогда как параметр непараболичности β уменьшается, что указывает на постепенный переход спектра к более параболическому виду в богатых сурьмой кристаллах.

Таблица 1.4 – Параметры кейновской дисперсии в системе $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2)

Состав	**Ширина запрещенной зоны E_g (мэВ)**	**Постоянная непараболичности β (эВ$^{-1}$)**	**Эффективная масса m^*/m_0 (вдоль C_3)**	**Концентрация носителей p (см$^{-3}$)**	**Ист.**
Bi_2Te_3	145 ± 10	0.012 ± 0.002	0.12 ± 0.02	2.5×10^{19}	[50, 52]
$Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$	145 ± 12	0.011 ± 0.003	0.14 ± 0.03	3.1×10^{19}	[50]
$BiSbTe_3$	140 ± 15	0.010 ± 0.003	0.16 ± 0.03	4.2×10^{19}	[50]
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	165 ± 10	0.009 ± 0.002	0.18 ± 0.02	6.8×10^{19}	[26, 50]
Sb_2Te_3	180 ± 15	0.008 ± 0.002	0.21 ± 0.03	8.5×10^{19}	[51, 52]

Важнейшей особенностью валентной зоны исследуемых кристаллов является её двухподзонная структура [17, 32, 42-45, 49, 53, 71]. Она включает два неэквивалентных экстремума: подзону лёгких дырок (VB_1) и подзону тяжёлых дырок (VB_2), разделённых энергетическим зазором ΔE ≈ 16÷24 мэВ (табл. 1.3).

При повышении температуры происходит термически активированное перераспределение носителей из подзоны лёгких в подзону тяжёлых дырок. Данный процесс непосредственно определяет температурную зависимость коэффициента Холла $R_H(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$, поскольку эффективные массы m_l и m_h, а также подвижности носителей в этих подзонах существенно различаются.

Кинетические коэффициенты определяются не только законом дисперсии, но и механизмом рассеяния. В интервале 80–600 К для вырожденных образцов преобладает рассеяние на акустических фононах; усреднённое время релаксации при этом подчиняется зависимости $\langle\tau\rangle \sim T^{-1}$ [5, 54]. По мере роста температуры и изменения концентрации дырок система постепенно выходит из режима сильного вырождения, меняя температурный показатель подвижности, и появляется необходимость учитывать межподзонное рассеяние.

При изменении состава и температуры закон дисперсии эволюционирует, что сказывается на положении экстремумов зон и степени их заполнения. Концентрация дырок и эффективная масса напрямую определяют энергию плазменных колебаний E_p и энергетический зазор ΔE между подзонами. В составах с высоким содержанием Sb_2Te_3 ($x > 1$) температурная зависимость этих величин ведёт к сближению энергий плазмонов и электронных переходов между подзонами тяжёлых и лёгких дырок [7, 46]. Когда энергии указанных элементарных возбуждений оказываются сопоставимыми, канал рассеяния носителей заряда видоизменяется. Это проявляется в немонотонном поведении температурных зависимостей $\sigma(T)$ и $R_H(T)$, которые подробно рассмотрены в главе 4.

Таким образом, закон дисперсии носителей заряда в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ не сводится к простой параболической аппроксимации. Учёт непараболичности по Кейну, наличие двухподзонной структуры валентной зоны и температурная зависимость усреднённого времени релаксации $\langle\tau\rangle$ формируют теоретическую основу для интерпретации экспериментальных данных по

электропроводности, коэффициенту Холла и магнитной восприимчивости, представленных в последующих разделах диссертации.

1.3 Термоэлектрические свойства

Замещение висмута сурьмой в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ приводит к смещению уровня Ферми вглубь валентной зоны. При этом растёт концентрация дырок и изменяются эффективные массы [17, 18, 88]. Такие изменения зонной структуры напрямую определяют температурные зависимости коэффициента Зеебека α(T) и электропроводности σ(T). Для оценки термодинамической эффективности материалов используют безразмерный параметр термоэлектрической добротности [56], который определяется формулой (1.3):

$$ZT = \left(\frac{\alpha^2\sigma}{\kappa}\right)T, \quad (1.3)$$

где α – коэффициент Зеебека, σ – удельная электропроводность, $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ – полная теплопроводность, складывающаяся из электронной (κ_e) и решёточной (κ_l) составляющих, T – абсолютная температура [56].

Экспериментальные зависимости α(T) для монокристаллов твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ демонстрируют характерный максимум, положение которого (T_{max}) систематически смещается в сторону низких температур с ростом доли Bi_2Te_3: от ~640 К для чистого Sb_2Te_3 до ~310 К для Bi_2Te_3 (рис. 1.4) [10]. Причина такого смещения – изменение электронной структуры и сдвиг уровня Ферми при варьировании состава.

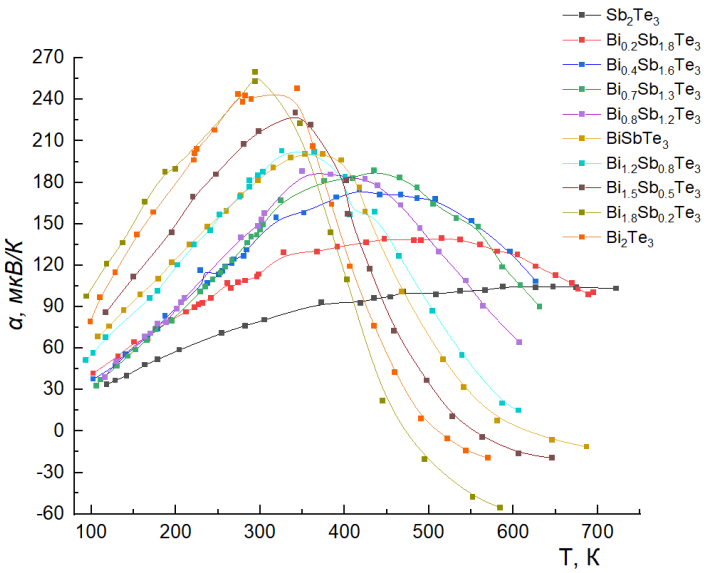


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость коэффициента термоЭДС (α) для твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) с различным содержанием Bi_2Te_3 [10]

При высоких температурах для составов, богатых висмутом, наблюдается резкое падение α после достижения максимума, что указывает на активацию собственной проводимости и вклад биполярной диффузии носителей [10, 74]. В области вырожденного полупроводника – выше температуры Дебая ~155–160 К и ниже T_{max} – зависимости $\alpha = f(\ln T)$ описываются в рамках модели параболической зоны с акустическим механизмом рассеяния. Тангенс угла наклона при этом составляет 126–166 мкВ/К, что близко к теоретическому значению ~129 мкВ/К [10, 62].

С ростом содержания Sb_2Te_3 абсолютная величина коэффициента Зеебека при 300 К для кристаллов *p*-типа, как правило, увеличивается и достигает ~260 мкВ/К для образцов с 90 мол.% Bi_2Te_3 [10]. Однако одновременно растёт концентрация носителей и меняется электропроводность. В результате возникает известный компромисс между термоЭДС и проводимостью. Для большинства составов оптимальные значения ZT лежат в интервале 300–400 К. Максимум термоэлектрической эффективности достигается вблизи составов $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ (для *p*-тип) и $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$ (для *n*-типа). Связано это с оптимальным балансом, который определяется термоэлектрической мощностью $P_F = \alpha^2\sigma$ [56, 58, 61] в выражении (1.3). С увеличением доли Sb_2Te_3 положение максимума ZT

смещается от 280–320 К (Bi_2Te_3) до 280–380 К (составы x>1.0), что указывает на оптимизацию свойств вблизи эквимолярного соотношения компонентов (рис. 1.5) [10].

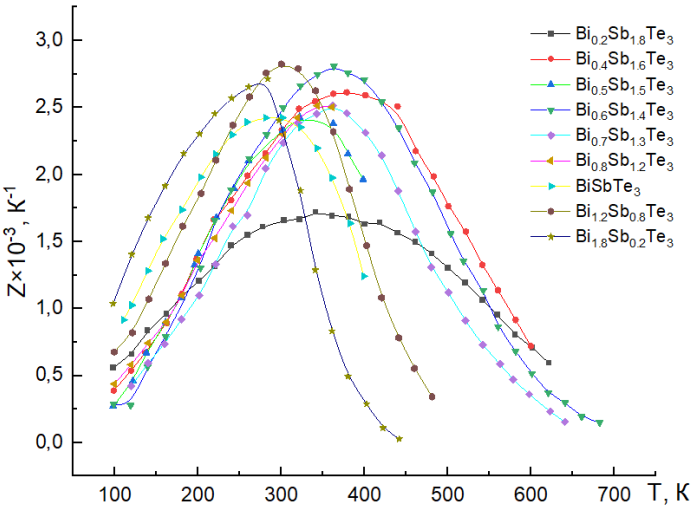


Рисунок 1.5 – Температурная зависимость термоэлектрической эффективности (Z) для твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) с различным содержанием Bi_2Te_3 [10]

В таблице 1.5 собраны обобщённые данные об оптимальных составах твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) и их термоэлектрических характеристиках, полученных при различных температурах. Для улучшения структуры таблицы составы с максимальной эффективностью отмечены символом «*».

Анализ данных таблицы 1.5 демонстрирует монотонное снижение полной теплопроводности κ с ростом содержания сурьмы: от 1.45 Вт/(м·К) для Bi_2Te_3 до 1.10 – 1.15 Вт/(м·К) для оптимизированных составов. Такое снижение в первую очередь связано с усилением рассеяния фононов на точечных дефектах и колебательной неупорядоченностью решётки, обусловленной разницей масс и ковалентных радиусов атомов Bi и Sb [5, 74]. Для *p*-типовых кристаллов максимальные значения ZT превышают 1.12, что напрямую коррелирует с более благоприятной двухподзонной структурой валентной зоны, обеспечивающей высокую плотность состояний вблизи уровня Ферми и оптимальное соотношение α и σ [10, 74].

Таблица 1.5 – Классические значения термоэлектрических параметров монокристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) при 300 – 375 К

Состав	**Тип проводимости**	**T_{max} (К)**	**α (мкВ/К)**	**σ (См/см)**	**к (Вт/м·К)**	**ZT_{max}**	**Ист.**
Bi_2Te_3	p	290	210	750	1.45	0.80	[61]
$Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_3$	n	320	-185	950	1.30	0.98	[62]
$Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$*	n	340	-195	900	1.25	1.05	[60, 62]
$BiSbTe_3$	p/n	300	±190	700	1.30	0.95	[63]
$Bi_{0.8}Sb_{1.2}Te_3$	p	300	205	650	1.30	1.12	[61]
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$*	p	330	210	850	1.20	1.12	[58, 61, 64]
$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	p	350	215	820	1.15	1.15	[61]
$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	p	375	205	830	1.10	1.18	[65]

Результаты недавней работы [75], в которой сопоставлялись традиционные и нанокристаллические термоэлектрические материалы на основе $(Bi,Sb)_2Te_3$, подтверждают, что составы $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ и $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ остаются одними из наиболее эффективных для применения вблизи комнатной температуры. Для нанокристаллического $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$, полученного искровым плазменным спеканием, была достигнута добротность $ZT \approx 1.4$ при 440 К, что примерно на 21 % выше, чем у образцов, изготовленных традиционной экструзией. Снижение фононной теплопроводности за счёт рассеяния на наноразмерных структурных элементах дало основной вклад в рост ZT. Электропроводность нанокристаллических образцов при этом оказалась несколько ниже, чем у классических аналогов. Отсюда следует, что дальнейшее улучшение термоэлектрических свойств невозможно без глубокого понимания фундаментальных механизмов переноса и рассеяния носителей заряда в этих твёрдых растворах. Особенно это касается области составов, богатых Sb_2Te_3.

В интервале 80–600 К термоэлектрические параметры во многом определяются тем, как эволюционирует плотность состояний при изменении состава и температуры. В составах с высоким содержанием Sb_2Te_3 ($x > 1$) концентрация дырок и эффективная масса меняются таким образом, что создаются условия для сближения энергий плазменных колебаний и электронных переходов между подзонами тяжёлых и лёгких дырок [7, 46]. Когда энергии этих элементарных возбуждений становятся сопоставимыми,

модифицируются каналы рассеяния носителей заряда, что находит отражение в немонотонных особенностях температурных зависимостей α(T) и σ(T). Для углублённого понимания физических механизмов, связанных с коллективными возбуждениями и их влиянием на транспортные свойства, необходимо детально рассмотреть оптические и плазменные характеристики твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$), что выполнено в следующем параграфе.

1.4 Оптические свойства

Оптические свойства твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ в инфракрасном диапазоне определяются наложением плазменного отклика свободных носителей заряда и межподзонных оптических переходов [8, 66]. В узкозонных полупроводниках данной системы энергия плазменных колебаний и ширина оптической запрещённой зоны оказываются сопоставимыми по величине, что создаёт условия для наблюдения резонансных эффектов в спектрах отражения и функциях диэлектрической проницаемости.

Наличие слоистой кристаллической структуры обусловливает анизотропное взаимодействие электромагнитного излучения с решёткой. Смещение частот оптических фононов при варьировании состава согласуется с изменением параметров элементарной ячейки и подтверждает правило Вегарда [5, 67]. В области края собственного поглощения оптическая ширина запрещённой зоны E_g монотонно возрастает с увеличением доли Sb_2Te_3 от ~145 мэВ (Bi_2Te_3) до ~185 мэВ (Sb_2Te_3), что согласуется с данными, приведёнными в 1.1 [5, 68]. Температурный коэффициент dE_g/dT при этом состаётся отрицательным и составляет в среднем $-1.5\cdot10^{-4}$ эВ/К [8, 66].

Показатель преломления N служит важной характеристикой оптического отклика. Для фиксированной длины волны он падает по мере увеличения содержания Sb_2Te_3 (рис. 1.6). Причина состоит в том, что атомы сурьмы обладают меньшей электронной поляризуемостью, чем атомы висмута, а вклад свободных носителей в вещественную часть диэлектрической проницаемости становится более отрицательным [66, 68].

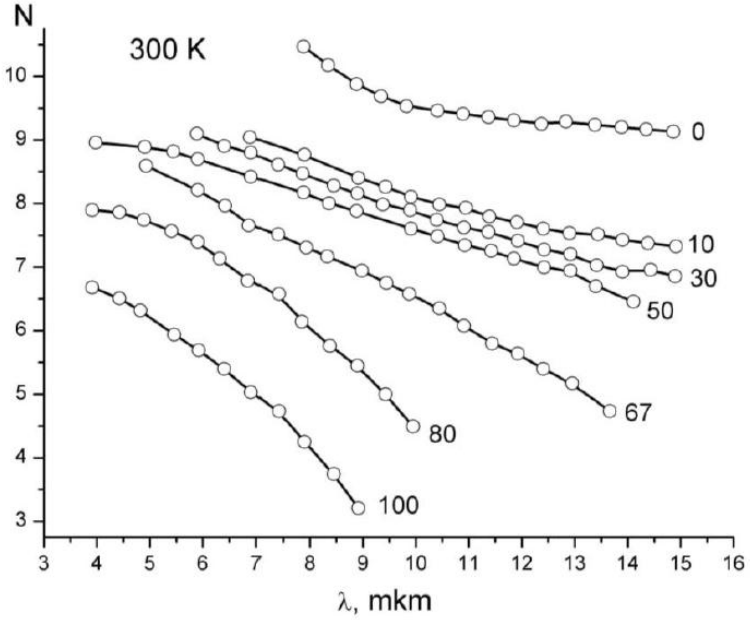


Рисунок 1.6 – Показатель преломления в системе $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) при λ = 10 мкм [66, 68]

Среди ключевых особенностей оптических свойств этих материалов следует выделить плазменный резонанс свободных носителей заряда. Он проявляется как отчётливый минимум коэффициента отражения в ИК-области спектра. В отсутствие столкновений диэлектрическая функция свободного электронного газа описывается выражением [69]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - e^2 p/(\omega^2 \varepsilon_0 m^*),$$

где p – концентрация свободных носителей заряда, e – заряд электрона, m^* – эффективная масса носителей, ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума. Плазменная частота ω_p соответствует условию $\varepsilon_0(\omega_p) = 0$, откуда следует выражение (1.4) для квадрата плазменной частоты [69]:

$$\omega_p^2 = e^2 p/(\varepsilon_0 m^*) \qquad (1.4)$$

Плазменные колебания представляют собой коллективные продольные возбуждения газа проводимости – плазмоны. При учёте пространственной дисперсии такие колебания превращаются в распространяющиеся волны – плазменные волны, которые представляют собой продольные волны сжатия и разрежения плотности электронного газа [69, 114]. Связь с энергией плазмона задаётся соотношением $E_p = \hbar\omega_p$.

В твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ плазменный минимум смещается в высокочастотную область с увеличением концентрации Sb_2Te_3, что свидетельствует о росте концентрации дырок и изменении эффективной массы (рис. 1.7, 1.8) [66].

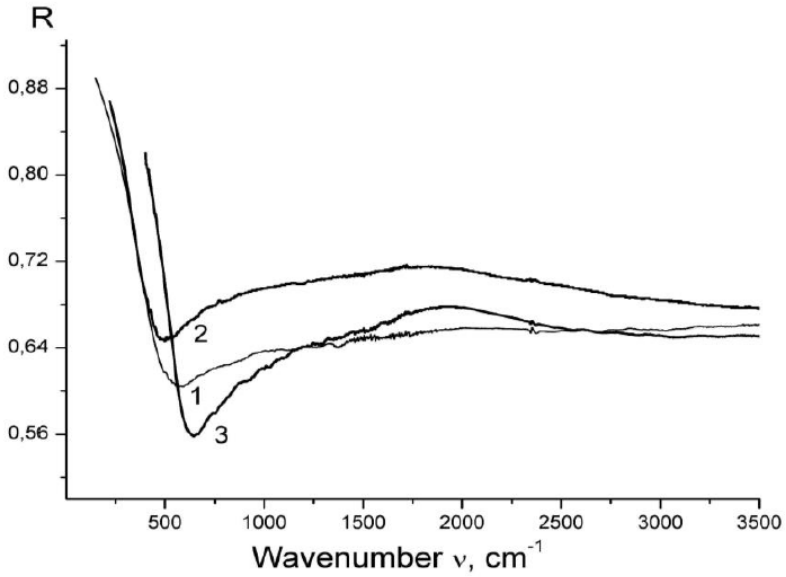


Рисунок 1.7 – Спектры коэффициента отражения *R* кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) при 291 К ($E \perp C_3$) образцы с содержанием Sb_2Te_3: 1 – $Bi_{1.2}Sb_{0.8}Te_3$ (40% Sb_2Te_3), 2 – $BiSbTe_3$ (50% Sb_2Te_3), 3 – $Bi_{0.8}Sb_{1.2}Te_3$ (60% Sb_2Te_3) [66]

Зависимость спектрального положения минимума от состава носит немонотонный характер при x>1.0 наблюдается интенсификация затухания коллективных колебаний, сопровождающаяся увеличением коэффициента отражения в области плазменного края и формированием диффузного максимума отражения в диапазоне 1200 – 2500 $см^{-1}$. Подобные аномалии наиболее выражены для составов с 70 – 80 моль.% Sb_2Te_3 и коррелируют с энергетическим интервалом межподзонных переходов [66].

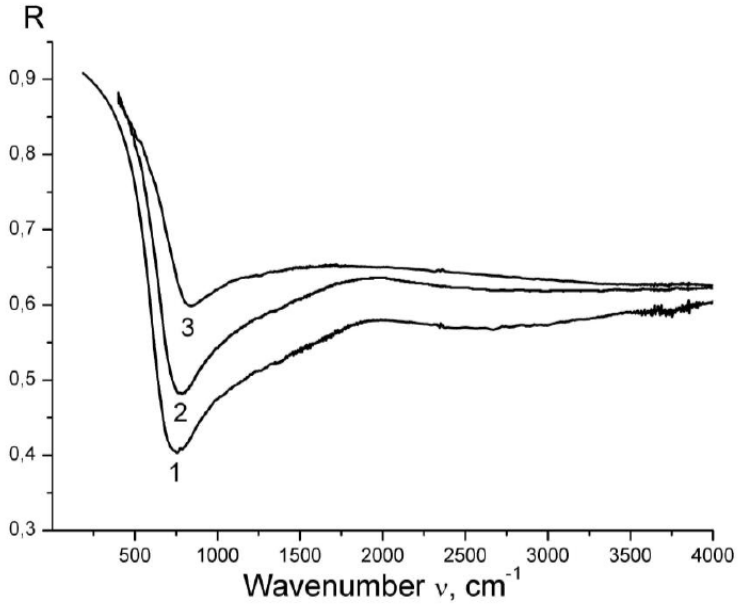


Рисунок 1.8 – Спектры коэффициента отражения *R* кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) при 291 К (E⊥C_3) образцы с содержанием Sb_2Te_3: 1 – $Bi_{0.7}Sb_{1.3}Te_3$ (65% Sb_2Te_3), 2 – $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ (70% Sb_2Te_3), 3 – $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ (80% Sb_2Te_3) [66]

Анизотропия плазменного отражения, связанная с анизотропией эффективных масс и диэлектрической проницаемости, систематически изучалась для различных поляризаций электрического вектора относительно оси C_3 [8, 66, 70, 72]. Во всех исследованных кристаллах соотношение $\omega_{p\parallel} < \omega_{p\perp}$ соблюдается (табл. 1.6). Такой результат согласуется с шестиэллипсоидальной моделью зонной структуры.

Таблица 1.6 – Значения плазменных частот и их анизотропии для кристаллов твердых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) при температуре 293 К

Содержание Sb_2Te_3, мол.%	**$\omega_{p\perp}$, 10^{13} рад/с**	**$\omega_{p\parallel}$, 10^{13} рад/с**	**Анизотропия $\omega_{p\perp}/\omega_{p\parallel}$**	**Ист.**
0 (Bi_2Te_3)	4,06	3,04	1,34	[8, 66, 72]
10	4,69	3,47	1,35	[8, 66, 72]
25	6,24	4,06	1,54	[8, 66, 72]
40	8,30	4,75	1,75	[8, 66, 72]
50	7,81	5,16	1,51	[8, 66, 72]
60	10,40	-	-	[66]
70	12,90	-	-	[66]
80	14,20	-	-	[66]
100 (Sb_2Te_3)	17,90	-	-	[66]

Параметр непараболичности и отношение (p/m^*) также определяются из спектров отражения с использованием соотношений Крамерса-Кронига (табл. 1.7).

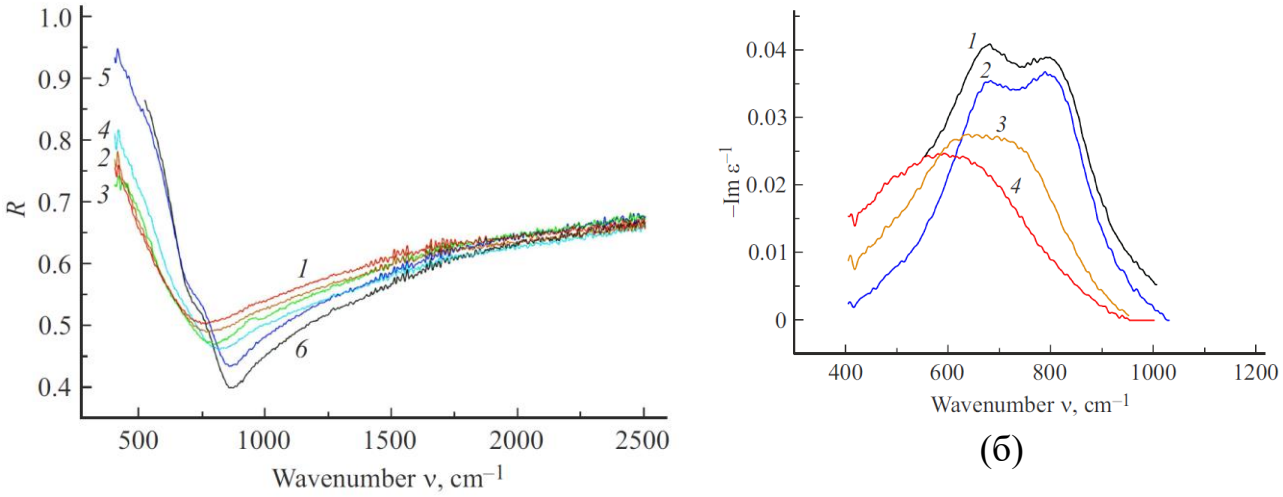
Таблица 1.7 – Параметры плазменных колебаний кристаллов твердых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) при комнатной температуре

Содержание Sb_2Te_3, мол.%	**$\varepsilon_{\infty\perp}$**	**τ_{opt}, 10^{-13} с**	**p/m^*, 10^{56} ($м^3 \cdot кг)^{-1}$**	**Ист.**
0 (Bi_2Te_3)	45	2,5	0,26	[8, 66, 72]
10	41	2,5	0,31	[8, 66, 72]
25	55	3,5	0,74	[8, 66, 72]
40	57	2,6	1,36	[8, 66, 72]
50	78	2,2	1,65	[8, 66, 72]
60	81	2,4	3,02	[8, 66]
70	80	1,7	4,33	[8, 66]
80	89	1,54	6,20	[8, 66]
100 (Sb_2Te_3)	55	2,15	6,09	[8, 66]

Данные таблиц 1.6 и 1.7 показывают, что с ростом содержания Sb_2Te_3 в твёрдом растворе все рассмотренные параметры меняются немонотонно. Это относится к плазменной частоте $\omega_{p\perp}$ (при поляризации $\mathbf{E} \perp C_3$), высокочастотной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\infty\perp}$ и оптическому времени релаксации τ_{opt}. В работах [8, 46, 66] получен принципиально важный результат – обнаружена аномальная температурная зависимость плазменных частот. При нагреве от 85 до 293 К отношение p/m* падает в 1,47 раза. Только тепловым расширением решётки такое изменение объяснить нельзя. Оно указывает на то, что при повышении температуры дырки перераспределяются между подзонами валентной зоны. Это согласуется с аномальным поведением коэффициента Холла и электропроводности и подтверждает наличие в валентной зоне двух подзон дырок [17, 32, 53, 71].

Отдельного внимания заслуживает температурная эволюция оптических характеристик кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ (70 моль.% Sb_2Te_3) [68]. При охлаждении от 292 до 78 К минимум коэффициента отражения смещается в коротковолновую область, что говорит о росте плазменной частоты, вызванном увеличением концентрации лёгких дырок (рис. 1.9 а). Ниже 200 К форма

плазменного края заметно деформируется и в низкочастотной области приобретает сложный вид.



(а) (б)

Рисунок 1.9 – Температурная зависимость оптических характеристик кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$: (а) спектры коэффициента отражения *R*; (б) спектральные зависимости функции энергетических потерь $-Im(\varepsilon^{-1})$ из источника [46]. Цифры на кривых соответствуют температурам измерениям: 292 (1), 250 (2), 220 (3), 173 (4), 101 (5), 78 К (6) – для (а) и 78 (1), 101 (2), 173 (3), 292 К (4) – для (б). $\mathbf{E} \perp C_3$

Наиболее показательно поведение функции энергетических потерь $-Im\varepsilon^{-1}$, рассчитанной по данным отражения (рис. 1.9 б). При температурах ниже 173 К пик функции расщепляется на два максимума. Данный оптический эффект фиксирует сближение энергий плазменных колебаний E_p и электронных переходов между подзонами тяжёлых и лёгких дырок ΔE [46]. В литературе подобное явление часто обозначают как плазмон-межзонное или плазмон-экситонное взаимодействие; однако в сильнолегированных узкозонных полупроводниках с высокой концентрацией носителей ($p > 10^{19}$ см$^{-3}$) экситонные состояния подавлены сильным экранированием свободными носителями [5], и корректным в данном случае является термин «электрон-плазмонное взаимодействие» [123, 124]. В контексте настоящей работы под ним понимается связь между коллективными продольными колебаниями плотности дырок (плазмонами) и одночастичными межподзонными переходами, приводящая к

гибридизации мод и открытию дополнительного канала рассеяния носителей заряда при выполнении условия $E_p \approx \Delta E$.

Таким образом, оптические и плазменные свойства твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ характеризуются сложным наложением коллективных и одночастичных возбуждений. Аномалии в спектрах отражения и функциях диэлектрической проницаемости, наиболее ярко проявляющиеся в кристаллах с высоким содержанием Sb_2Te_3 при низких температурах, свидетельствуют о сближении энергий плазмонов и межподзонных переходов. Установленные закономерности формируют физическую основу для сопоставления оптических данных с результатами измерений электропроводности, коэффициента Холла и магнитной восприимчивости.

Выводы по главе 1

Анализ кристаллической структуры, зонной модели и электронных свойств твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$), выполненный в первой главе, приводит к следующим выводам. Эти твёрдые растворы $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ образуют непрерывный ряд и кристаллизуются в слоистой ромбоэдрической структуре (пространственная группа $R\bar{3}m$). Параметры решётки подчиняются правилу Вегарда. С увеличением x кристаллографическая анизотропия усиливается, что напрямую отражается в анизотропии зоны Бриллюэна и энергетического спектра.

Зонная структура описывается многодолинной моделью Драббла–Вольфа. Экспериментальные данные и современные расчёты показывают, что валентная зона образована двумя неэквивалентными подзонами – лёгких и тяжёлых дырок, разделёнными энергетическим зазором ΔE. Такая двухподзонная конфигурация во многом определяет перераспределение носителей и особенности кинетических коэффициентов. Закон дисперсии носителей в исследуемых кристаллах существенно непараболичен. Для адекватного описания плотности

состояний и температурной зависимости подвижности необходимо использовать модель Кейна, параметры которой закономерно меняются с составом.

Коэффициент Зеебека и удельная электропроводность зависят от x с ростом доли Sb_2Te_3 максимум α(T) смещается в сторону высоких температур, а электропроводность возрастает из-за увеличения концентрации дырок, что связано с перераспределением носителей между подзонами лёгких и тяжёлых дырок.

Оптические свойства твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) отличает ярко выраженная анизотропия плазменного отражения, связанная с анизотропией эффективных масс носителей. В кристаллах, содержащих от 50 до 80 мол.% Sb_2Te_3, происходит сближение энергий плазменных колебаний и межзонных переходов, что ведёт к расщеплению функции энергетических потерь на два максимума. Наиболее отчётливо этот эффект проявляется в составе $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ (70 мол.% Sb_2Te_3) при температурах ниже 173 К, где функции диэлектрических потерь разделяется на два чётких компонента. Сближение энергии плазмона и межподзонного перехода открывает возможность модификации каналов рассеяния. Тем самым получено прямое оптическое доказательство сближения энергий элементарных возбуждений (плазмонов и межподзонных электронных переходов), что делает востребованным комплексный анализ транспортных и магнитных характеристик этих материалов.

ГЛАВА 2. ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ И МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2)

2.1 Температурные зависимости электропроводности

Температурные зависимости электропроводности в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) представляют собой один из ключевых аспектов в понимании физики зарядового транспорта в этих материалах. Особое значение приобретают такие зависимости в связи с практической направленностью материалов данной системы для термоэлектрических приложений, а также в контексте их топологических свойств. Изучение σ(T) позволяет не только оценить эффективность термоэлектрического преобразования, но и получить важную информацию о механизмах рассеяния носителей заряда, изменениях типа и концентрации проводимости, а также влиянии различных внутренних и внешних факторов на транспортные свойства. В классических работах [5, 74] установлено, что электропроводность твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) определяется совместным влиянием состава, температуры, дефектности решётки и её анизотропии.

Исследования представленные в монографии [5], дают фундаментальное представление о температурных зависимостях электропроводности в теллуриде висмута. На рис. 2.1 из работы [5] представлены температурные зависимости электропроводности для образцов Bi_2Te_3 *n*- и *p*-типа с различной концентрацией носителей заряда. Как видно из рисунка 2.1, для слаболегированных образцов (кривые 1, 2) наблюдается слабая зависимость электропроводности от температуры в интервале 100–250 К, в то время как для сильно вырожденных образцов (кривые 3, 4) σ существенно уменьшается с ростом температуры, демонстрируя металлическое поведение [5]. Такие зависимости объясняются наличием акустического механизма рассеяния носителей заряда в вырожденных полупроводниках, когда $\sigma(T) \sim T^{-3/2}$. Важно отметить, что в работах [5, 74] впервые анализируется влияние антиструктурных дефектов на концентрацию

носителей заряда, что непосредственно сказывается на величине и температурной зависимости электропроводности.

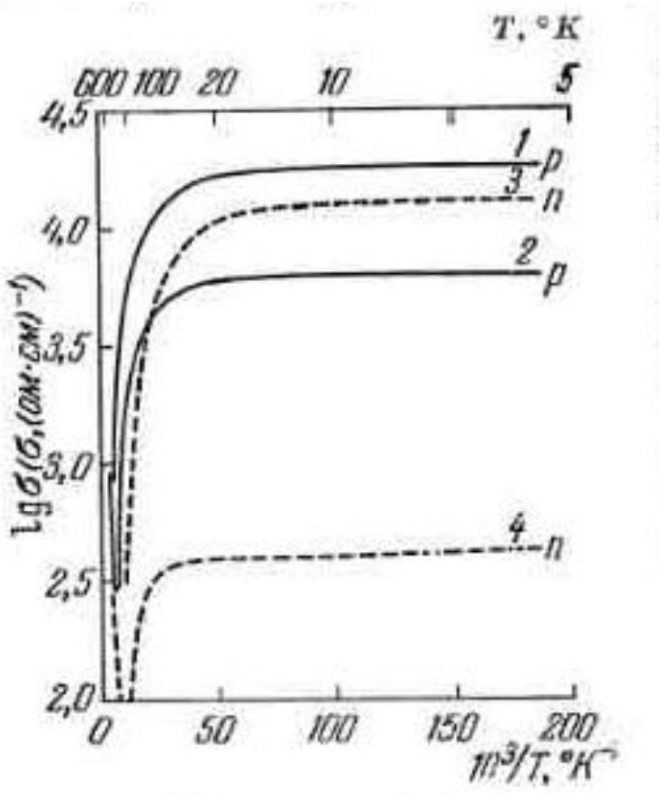


Рисунок 2.1 – Температурная зависимость электропроводности образцов Bi_2Te_3 *n*- и *p*-типа с разной концентрацией носителей (1–4) [5]

Систематические исследования температурных зависимостей электропроводности в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) были проведены в работах [10, 57, 74]. В работе [74] представлены изотермы электропроводности в зависимости от состава сплавов при различных температурах. Данные [74] показывают, что для *p*-типа материалов (обогащенных Sb_2Te_3) электропроводность достигает максимума вблизи состава $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, что связано с оптимальной концентрацией дырок, формирующихся преимущественно за счёт антиструктурных дефектов Sb_{Te} [74]. При увеличении температуры наблюдается общее снижение электропроводности для всех составов *p*-типа.

Важным вкладом в изучение электротранспортных свойств твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) является работа [10], авторы представили

детальные температурные зависимости электропроводности монокристаллов состава $(Bi_{2-X}Sb_X)Te_3$ с x=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6, 1.8, 2.0 в диапазоне температур от 80 до 700 К. Монокристаллы, выращенные методом Чохральского, показывают сложную немонотонную зависимость σ(T) от состава. Во всём температурном диапазоне (рис. 2.2) удельная электропроводность монотонно возрастает с увеличением доли Sb_2Te_3, достигая максимума для чистого Sb_2Te_3 [10]. При комнатной температуре электропроводность варьируется от ~450 См/см для Bi_2Te_3 до ~1500 См/см для Sb_2Te_3. Во всех исследованных составах в интервале 100–300 К электропроводность падает с ростом температуры. Для образцов с высоким содержанием Bi_2Te_3 это падение выражено сильнее [10]. Заметно меняется и сам характер температурных зависимостей (рис. 2.2): по мере увеличения доли сурьмы минимум на кривых σ(T) смещается от ~320–340 К для Bi_2Te_3 к ~220–230 К для Sb_2Te_3, что говорит о смене механизмов рассеяния носителей заряда при изменении состава. При температурах больше 500 К различия в электропроводности между составами сглаживаются сказывается развитие собственной проводимости [10].

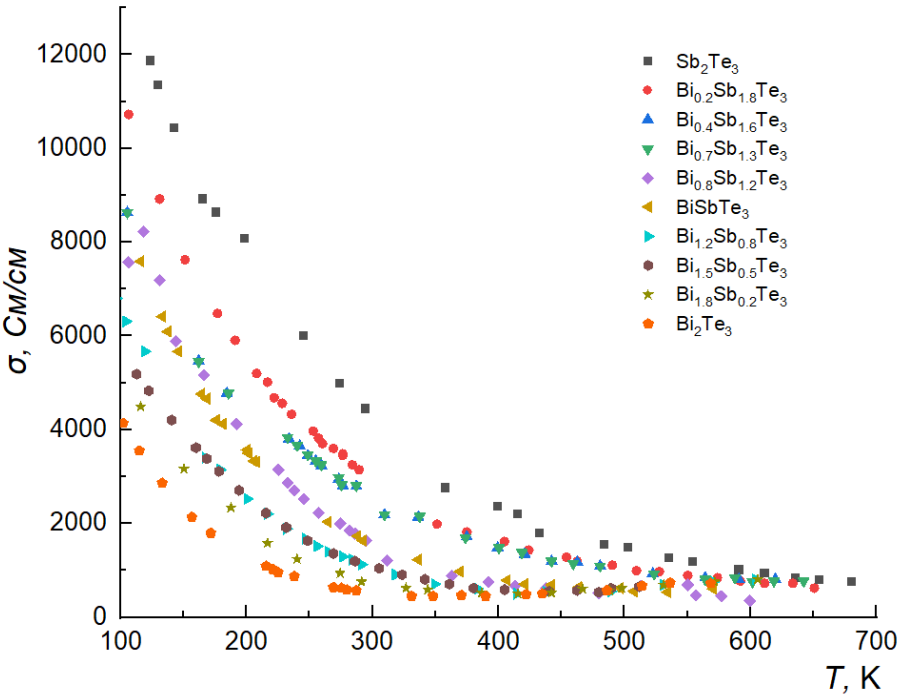


Рисунок 2.2 – Температурные зависимости электропроводности монокристаллов твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) [10]

Как видно на рисунке 2.2, в интервале 100–250 К электропроводность кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) снижается при нагреве от 100 К для всех составов от 0 до 100 мол.% Bi_2Te_3. Однако характер этого снижения неодинаков [10]. В кристаллах, богатых Sb_2Te_3 (0–20 мол.% Bi_2Te_3), электропроводность падает наиболее резко и достигает минимума вблизи 200–220 К, после чего незначительно растёт или стабилизируется. При увеличении содержания Bi_2Te_3 (35–75 мол.%) минимум на кривых σ(T) смещается к более высоким температурам (230–250 К) и становится менее выраженным. Для образцов, богатых Bi_2Te_3 (90–100 мол.%), в этом диапазоне электропроводность снижается практически монотонно, без чёткого минимума. Абсолютные значения σ при 100 К лежат в пределах от ~11800 См/см для чистого Sb_2Te_3 до ~3550 См/см для чистого Bi_2Te_3. Разница между крайними составами сохраняется во всём исследованном интервале температур (рис. 2.2) [10].

Современные работы дополняют и уточняют классические представления о температурных зависимостях электропроводности. В [76] приведены данные для оптимального состава $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ при разных давлениях. При комнатной температуре и нормальном давлении σ составляет около 2500 См/см, что совпадает с результатами [58]. С ростом давления электропроводность меняется немонотонно и достигает максимума при P ≈ 1.8 ГПа, авторы связывают это с электронным топологическим переходом. При T > 400 К для всех давлений электропроводность снижается, что указывает на усиление рассеяния носителей на акустических фононах.

Существенный вклад в понимание механизмов рассеяния носителей заряда в монокристаллах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) внесли работы [10, 18, 77], посвящённые анизотропии электропроводности. Во всех исследованных образцах в широком интервале температур (80–700 К) электропроводность уменьшается с нагревом, что говорит о металлическом характере проводимости легированных образцов [10, 77]. Обычно такое поведение объясняют рассеянием носителей заряда на акустических фононах, для которого теоретически предсказывается зависимость

$\mu \sim T^{-3/2}$ [77, 86]. И действительно, при построении нормированной подвижности в координатах от $T^{-3/2}$ для большинства составов кривые оказываются линейными. Подтверждая, что акустический механизм рассеяния фононов в данной системе доминирует [18, 77]. Однако более детальный анализ температурных зависимостей подвижности указывает и на дополнительные механизмы рассеяния. Если экстраполировать линейные зависимости $\mu T^{3/2}$ от $T^{3/2}$ к высоким температурам ($1/T \rightarrow 0$), подвижность принимает отличное от нуля значение. Для чисто фононного механизма рассеяния это нехарактерно [18, 77]. Величина отклонения уменьшается по мере роста содержания сурьмы в $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$). Значит, существует дополнительный механизм рассеяния, интенсивность которого зависит от состава [77].

Недавние сравнительные исследования σ(T) для классических и наноструктурированных образцов $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ и $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ подтверждают, что в интервале 200–400 К доминирующий механизм рассеяния на акустических фононах сохраняется [75]. Электропроводность нанокристаллических материалов при этом ниже не более чем на 4%, что однозначно связано с дополнительным рассеянием носителей на границах наноразмерных зёрен, тогда как концентрация и подвижность носителей остаются близкими к значениям для традиционных слитков. Данный факт подчёркивает, что в объёмных монокристаллах, исследуемых в настоящей работе, влияние границ зёрен минимизировано, и температурный ход σ(T) в значительной степени определяется внутренними механизмами рассеяния и эволюцией электронной подсистемы.

Для количественного описания механизмов рассеяния применяют эффективный параметр рассеяния r, который рассчитывается из экспериментальных зависимостей коэффициента Зеебека и параметра вырождения β_d в работе [78]. Для описания механизма рассеяния использовалось выражение (2.1) [78, 79]:

$$\beta_d(r,\eta) = \frac{\left(2r+\frac{3}{2}\right)^2 F_{2r+1/2}^2(\eta)}{\left(r+\frac{3}{2}\right)\left(3r+\frac{3}{2}\right) F_{r+1/2}(\eta) F_{3r+1/2}(\eta)}, \qquad (2.1)$$

где $F_s(\eta)$ – интегралы Ферми вида:

$$F_s(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^s dx}{e^{x-\eta}+1}, \quad (2.2)$$

η – приведённый уровень Ферми, а r – параметр рассеяния в выражении (2.2) [78, 79].

Для исследованных твёрдых растворов *p*-$(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ со средними и высокими концентрациями носителей заряда получены значения $r \approx$ -(0.78–0.79), характерные для акустического механизма рассеяния [78, 79]. В то же время для образцов с низкими концентрациями носителей в низкотемпературной области значения r достигают -(0.37–0.45), что объясняется значительным вкладом рассеяния на ионизованных примесях [7]. При содержании Bi_2Te_3 более 20 моль.% наклоны температурных зависимостей $\ln\sigma = f(\ln T)$ составляют k = 1.8–2.1, где k – угловой коэффициент (наклон) линейной аппроксимации этой зависимости; его значение отражает, как проводимость зависит от температуры ($\sigma \sim T^k$) и указывает на доминирующий механизм рассеяния носителей заряда. А для образцов с содержанием Sb_2Te_3 более 65 моль.% наклон уменьшается до k = 1.4, что также свидетельствует о переходе от преимущественно акустического механизма рассеяния к смешанному [10].

В низкотемпературной области (80–160 К) для *p*-типа проводимости с анизотропной структурой зон наблюдался показатель степени k = 1.6 ± 0.1, что соответствует рассеянию на акустических фононах [10].

Важным фактором, влияющим на механизмы рассеяния в системе $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2), является рассеяние на легирующих атомах. В работах [18, 77] показано, что введение сурьмы в $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ приводит к ослаблению этого механизма рассеяния, несмотря на увеличение эффективной массы, что объясняется доминирующим заполнением атомов Sb на позициях Bi в кристаллической решётке и приводит к выравниванию локальной структуры зон [18, 77]. Экспериментально это проявляется в уменьшении отклонения экстраполированной подвижности от начала координат с увеличением содержания Sb [18, 77].

В работах [77, 78] отмечено, что при высоких концентрациях носителей заряда и повышенных температурах простая параболическая модель энергетического спектра становится недостаточной для описания зависимости подвижности от состава, что связано с заполнением дополнительных долин в зонной структуре в результате сильного легирования и приводит к необходимости учёта непараболичности зон и междолинного рассеяния [78]. Для составов с x = 0.30, 0.50 и 0.60 в системе $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ при температурах выше 300 К в работах [18, 80] наблюдается аномальное поведение электропроводности – её уменьшение с ростом температуры, что указывает на начало внутренней проводимости и изменение механизма рассеяния, что подтверждается изменениями наклонов зависимостей подвижности от температуры, которые возрастают от -1.75 до -1.9 при увеличении содержания Sb от x = 1.55 до 1.60 [78].

Таким образом, в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) в основной температурной области (200–500 К) перенос заряда определяется преимущественно рассеянием на акустических фононах с дополнительным вкладом рассеяния на легирующих атомах и ионизованных примесях при низких концентрациях носителей. С увеличением содержания Sb в системе $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) происходит ослабление рассеяния на легирующих атомах, что приводит к росту подвижности и, как следствие, к увеличению электропроводности. Данные, систематизированные в табл. 2.1, подтверждают, что в диапазоне 150–500 К доминирующим механизмом рассеяния в *p*-тип материалах твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) является рассеяние на акустических фононах, что подтверждается экспериментальными зависимостями $\sigma \sim T^{-3/2}$. Для *n*-типа материалов картина более сложная из-за большей ширины запрещённой зоны и наличия дополнительных механизмов рассеяния. При низких температурах (<150 К) становится значительным рассеяние на ионизированных примесях и дефектах решётки. В ряде современных работ, в частности [22], активно изучается, как наноструктурирование и дополнительные дефекты влияют на

теплопроводность. Однако такой подход нередко ведёт к падению электропроводности: растёт рассеяние на границах зёрен и дефектах [22].

Таблица 2.1 – Механизмы рассеяния и их влияние на электропроводность σ(T) в $(Bi_{2x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2)

Механизм рассеяния	**Диапазон температур**	**Составы, где доминирует**	**Влияние на σ(T)**	**Ист.**
Рассеяние на акустических фононах	150–500 К	Все *p*-тип составы ($x > 1.3$)	$\sigma \sim T^{-3/2}$	[18, 74, 76]
Рассеяние на оптических фононах	300–600 К	Все составы при высоких Т	$\sigma \sim e^{-E_a/kT}$	[78, 82]
Рассеяние на ионизированных примесях	< 150 К	Все составы при низких Т	σ медленно возрастает с Т	[83]
Рассеяние на дефектах решетки	Весь диапазон	Наноструктурированные образцы	снижение σ	[22, 84]
Рассеяние на границах зерен	Весь диапазон	Поликристаллы	снижение σ	[77, 80]
Переменное прыжковое туннелирование (VRH)	< 50 К	Сильно дефектные образцы	$\sigma \sim e^{-(T_0/T)^{1/4}}$	[86, 87]
Биполярная проводимость	> 400 К	Все составы при высоких Т	увеличение σ	[22, 81]

Современные исследования выявили особенности в температурных зависимостях электропроводности, связанные с топологическими свойствами материалов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2). Авторы [87] отмечают, что искривление зон, вызванное инверсией зон в топологических изоляторах, увеличивает долинную вырожденность. Электропроводность при этом улучшается, а коэффициент Зеебека сохраняется высоким [87].

Важным аспектом современных исследований является изучение влияния внешних воздействий на электропроводность. В исследовании [76] показали, что при давлении ~1.8 ГПа в $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ происходит электронный топологический переход (ETT), проявляющийся в немонотонной зависимости электропроводности от давления [4], что приводит к рекордному значению ZT=1.6 при комнатной температуре. В работе [82] обнаружили электронный

топологический переход при P ≈ 3 ГПа в Bi_2Te_3 [82], что также сопровождается аномалиями в температурных зависимостях электропроводности. Следует отметить, что ЕТТ в данной работе не исследуется, а данные используются для иллюстрации чувствительности электропроводности к перестройке зонной поверхности.

Авторы [85] показали, что увеличение концентрации Sb в $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ приводит к немонотонному изменению электропроводности с аномалией при x=0.7, связанной с изоструктурным фазовым переходом от состояния «неупорядоченности» к состоянию «упорядоченности» [85]. Исследование влияние состава на зарядовый транспорт в $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$, полученных методом горячего прессования [77] показало, что увеличение концентрации Sb приводит к росту концентрации дырок, что проявляется в увеличении электропроводности. При этом температурная зависимость σ(T) следует закону $T^{-3/2}$ для всех исследованных составов, что подтверждает доминирование рассеяния на акустических фононах.

Как показывают современные работы, топологические свойства материалов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) позволяют управлять их транспортными характеристиками. Инверсия зон и рост долинного вырождения в объёме кристаллов увеличивают фактор мощности, при этом рассеяние на акустических фононах остаётся умеренным [87]. Результаты [75] согласуются с выводами более ранних работ [10, 74] и подтверждают: даже при заметной модификации микроструктуры фундаментальные механизмы рассеяния в этих твёрдых растворах определяются прежде всего зонной структурой и фононным спектром. Поэтому детальное изучение эволюции носителей заряда с температурой и составом по-прежнему актуально.

Итак, анализ температурных зависимостей электропроводности в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) показывает, что σ(T) зависит от многих факторов: состава, метода получения, микроструктуры, типа и концентрации дефектов, внешних воздействий. Комплексный анализ таких зависимостей позволяет выделить аспекты, которые требуют дальнейшего изучения в рамках задач

диссертации. В частности, слабо исследована взаимосвязь между электропроводностью σ(T), коэффициентом Холла $R_H(T)$ и магнитной восприимчивостью χ(T) в кристаллах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ с x > 1.0. Именно здесь, по оптическим данным, например [8, 68], энергия электронных переходов между подзонами тяжёлых и лёгких дырок сближается с энергией плазмона.

Отметим также, что в диссертации А.А. Кудряшова [115] обнаружено, что в кристаллах с содержанием Sb_2Te_3 более 75% при температурах ниже 50 К появляется максимум на температурной зависимости электропроводности. Для сильно легированных образцов этот факт служит дополнительным аргументом в пользу сложных взаимодействий в электронной системе твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (x > 1.0). Хотя максимум в электропроводности в [115] наблюдается при более низких температурах, он также может быть связан с условиями сближения энергий плазмонов и электронных переходов между подзонами тяжёлых и лёгких дырок или с другими эффектами, возникающими при глубоком заполнении подзоны лёгких дырок.

Несмотря на обширные исследования термоэлектрических свойств, систематические данные по одновременному измерению всех трёх кинетических коэффициентов на серии однородных по качеству монокристаллов в широком диапазоне составов и температур практически отсутствуют. Особую актуальность приобретает изучение низкотемпературной области, где, согласно работам [17, 71], проявляются аномалии в поведении электропроводности в кристаллах с начальной электропроводностью выше 1.5×10^6 См/м, что может быть связано с формированием дополнительных каналов рассеяния в условиях сближения энергий плазменных колебаний и межподзонных переходов [71]. Кроме того, недостаточно исследована зависимость анизотропии электропроводности от состава твёрдого раствора и её корреляция с анизотропией магнитной восприимчивости, что необходимо для верификации теоретических моделей, описывающих состояние электронной системы при сближении энергий элементарных возбуждений.

После анализа температурных зависимостей электропроводности σ(T) в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) перейдём к коэффициенту Холла $R_H(T)$. Его температурные зависимости дают дополнительные сведения о концентрации и типе носителей заряда, а также о механизмах рассеяния в этих материалах.

2.2 Температурные зависимости коэффициента Холла

Температурные зависимости коэффициента Холла в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) служат важным источником информации об электронной структуре и механизмах переноса заряда. Их изучение особенно важно для того, чтобы связать аномалии удельной электропроводности и коэффициента Холла со сближением энергий плазмонов и электронных переходов между подзонами тяжёлых и лёгких дырок.

Эффект Холла в полупроводниковых твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) имеет сложную природу, связанную с многозонной структурой энергетического спектра носителей заряда. Согласно [5], в монокристаллах Bi_2Te_3 и его аналогах симметрия кристаллической структуры приводит к существованию двух независимых коэффициентов Холла, R_{H123} и R_{H312}. Их можно измерить при разных ориентациях векторов электрического и магнитного полей относительно плоскостей спайности кристалла [5].

В слабых магнитных полях (μB<<1) для коэффициента Холла справедливо соотношение (2.3) [71]:

$$|R_{\perp 123}| = |R_{\parallel 312}| = A \cdot B_{\perp}/(p \cdot e) = B_{\parallel}/(p \cdot e), \quad (2.3)$$

где A – фактор Холла, зависящий от механизма рассеяния и степени вырождения электронного газа; n – концентрация носителей заряда; e – элементарный заряд; $B_{\parallel}$ и $B_{\perp}$ – параметры анизотропии.

Для кристаллов Bi_2Te_3 значение $B_{\perp} \approx 1.0–1.5$, а $B_{\parallel} \approx 1.0$, что отражает анизотропию электронной структуры [66]. В сильных магнитных полях (μB >> 1) предельное значение коэффициента Холла R_{∞} становится одинаковым для

обоих коэффициентов и равно $R_\infty = 1/(p \cdot e)$, что соответствует дрейфу носителей в направлении, перпендикулярном полям $\overline{E}$ и $\overline{H}$.

Важным теоретическим обобщением является анализ коэффициента Холла в случае сложной зонной структуры. Для двухподзонной модели (в приближении сферических зон) выражение (2.4) для коэффициента Холла принимает вид [5]:

$$R_H = \frac{1}{e}\left(\frac{p_l\mu_l^2+p_h\mu_h^2}{(p_l\mu_l+p_h\mu_h)^2}\right)\left(\frac{b_{11}\mu_l+b_{21}\mu_h}{b_{11}+b_{21}}\right), \quad (2.4)$$

где p_l и p_h – концентрации дырок в первой и второй подзонах; μ_l и μ_h – их подвижности; b_{11} и b_{21} – компоненты тензора проводимости.

При учёте отношения эффективных масс дырок $\gamma = m_h/m_1$ и отношения их подвижностей $b = \mu_l/\mu_h$ выражение (2.4) можно переписать в следующем виде [5]:

$$R_H = \frac{1}{ep}\left[\frac{1+\eta b^{-1}}{(1+\eta)^2}\right]\left(1+\frac{\eta\gamma^{-3/2}}{1+\eta\gamma^{-3/2}}\right), \quad (2.5)$$

где $\eta = p_l/p_h$ – отношение концентраций дырок в основной и дополнительной подзонах.

Для случая, когда подвижности дырок определяются рассеянием на акустических фононах ($b = \gamma^{5/2}$), формула (2.5) упрощается до выражения вида (2.6) [5]:

$$R_H \approx \frac{1}{ep}\left[\frac{\left(1+b^{-1/2}\right)^2}{4b^{-1/2}}\right], \quad (2.6)$$

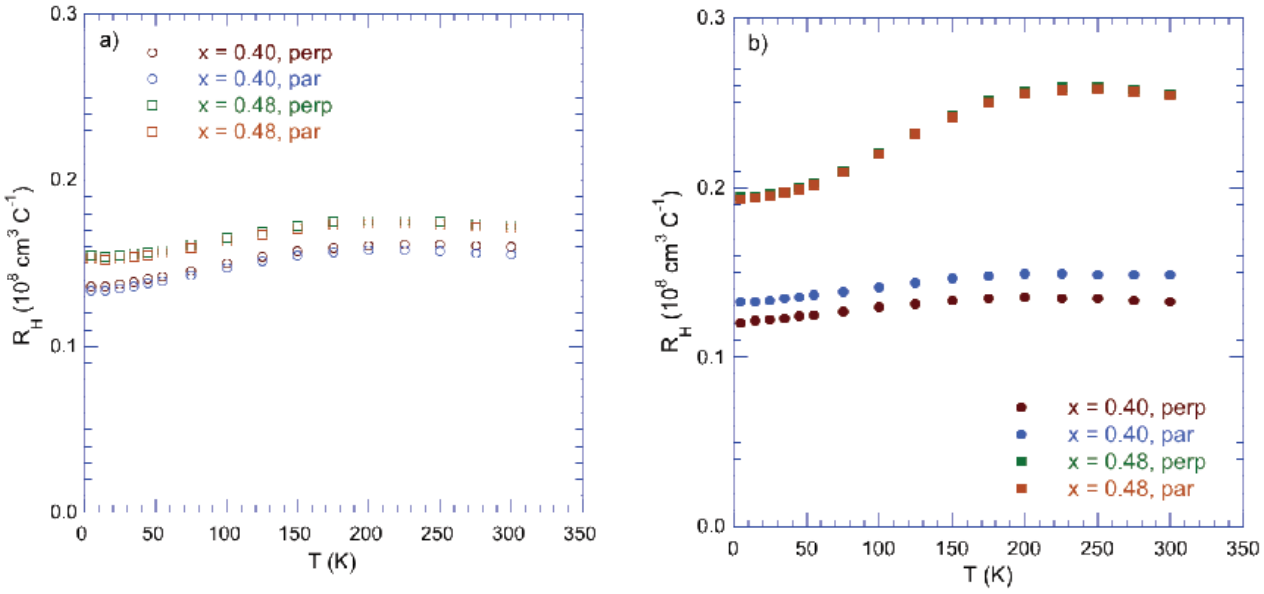
когда $\eta b = 1$, т.е. когда проводимости в обеих подзонах становятся равными.

Многозонный характер проводимости подтверждается также исследованиями радиационно-дефектных состояний [73], где для описания экспериментальных данных требуется учёт как минимум трёх типов носителей заряда.

Экспериментальные исследования температурных зависимостей коэффициента Холла в кристаллах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) выявили несколько характерных особенностей, которые зависят как от состава твёрдого раствора, так и от температуры измерений. Как установлено в работе [10] для образцов настоящего диссертационного исследования, в твёрдых растворах с низким

содержанием Sb_2Te_3 коэффициент Холла демонстрирует умеренное изменение с температурой, тогда как при высоком содержании сурьмы наблюдаются более сложные зависимости [10]. В частности, для *p*-типа Bi_2Te_3 рост коэффициента Холла с увеличением температуры составляет примерно в 1.5 раза, тогда как для *p*-типа Sb_2Te_3 этот рост достигает 3-4 раз [17]. Согласно [17], аномальный рост коэффициента Холла при нагреве в кристаллах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) проявляется при любом соотношении компонент. Причина этого явления – перераспределение носителей между подзонами валентной зоны [17].

Исследование анизотропии коэффициента Холла в кристаллах $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ (x=0.40 и 0.48) [22] показало сильную температурную зависимость и зависимость о ориентации относительно направления прессования (рис. 2.3)



(а) (б)

Рисунок 2.3 – Температурные зависимости коэффициента Холла R_H для (а) эталонных и (б) быстрозакаленных образцов $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ при x = 0.40 и 0.48. Измерения проводились параллельно и перпендикулярно направлению прессования [22]

Как видно из рис. 2.3 (а, б), коэффициент Холла сильно зависит от температуры. Для образцов с x = 0.48 (большее содержание сурьмы) рост R_H при нагреве выражен заметнее. Кроме того, R_H проявляет заметную анизотропию в зависимости от ориентации относительно направления прессования.

Анизотропия коэффициента Холла достигает 15–20% при изменении ориентации измерительных направлений относительно оси C_3 [22]. Поэтому её учёт обязателен для корректного сопоставления экспериментальных данных. В настоящей работе это было принято во внимание.

Авторы [71] получили интересные результаты, изучая корреляцию между температурными зависимостями магнитной восприимчивости и электропроводности в кристаллах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) с разным содержанием Sb_2Te_3 [71]. Они обосновали диамагнитную природу лёгких дырок в этих кристаллах и показали, как перераспределение дырок между экстремумами валентной зоны связано с аномалиями транспортных свойств. Уменьшение $|R_H|$ с ростом x количественно описывается двухподзонной моделью валентной зоны (выражение (2.4)) и согласуется с оптическими данными о росте концентрации лёгких дырок [5, 10].

Отдельного внимания заслуживают аномалии в температурных зависимостях коэффициента Холла. Они проявляются в определённых температурных интервалах и для конкретных составов твёрдых растворов. В работах [88, 89] показано, что для объяснения таких аномалий необходимо учитывать сложное строение валентной зоны с двумя неэквивалентными экстремумами и межзонное рассеяние дырок [88, 89]. Авторы [89] провели детальный анализ кинетических коэффициентов в $PbSb_2Te_4$ и показали, что учёт межзонного рассеяния необходим для согласования расчётных и экспериментальных температурных зависимостей коэффициента Холла [89]. В их модели эффективные массы тяжёлых и лёгких дырок составили соответственно $m^*_l \approx 0.5m_0$ и $m^*_h \approx 0.9m_0$, а энергетический зазор между экстремумами $\Delta E_v \approx 0{,}23$ эВ $\pm$ kT. В исследованиях [90] по легированию твёрдого раствора $Bi_{1.9}Sb_{0.1}Te_3$ примесью Sn было обнаружено влияние примесных состояний на коэффициент Холла [90].

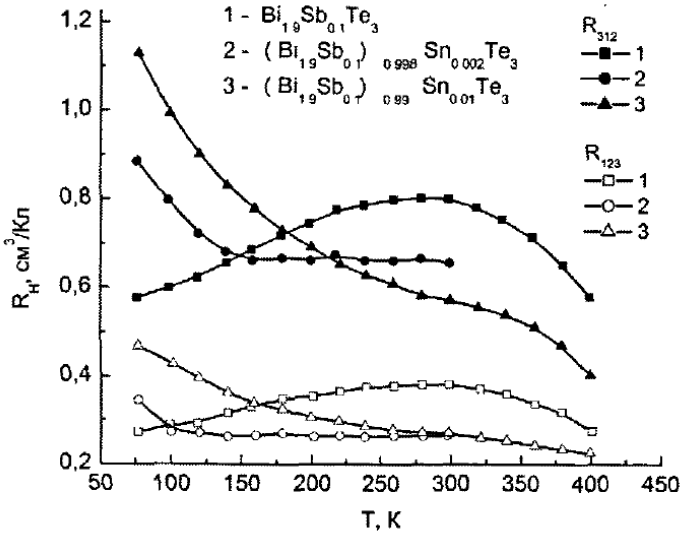


Рисунок 2.4 – Зависимость коэффициента Холла в кристалле $Bi_{1.9}Sb_{0.1}Te_3$ от температуры и мол.% Sn [90]

Введение примеси Sn приводит к формированию квазилокальных состояний в валентной зоне, что изменяет температурный ход $R_H(T)$ за счёт дополнительного перераспределения носителей (рис. 2.4) [90]. Следует отметить, что введение легирующих примесей (Ga, Cu, In, Sn), как например, в работах [83, 90–92] существенно модифицирует положение уровня Ферми и вклад примесных состояний в транспорт, однако в настоящей работе исследуются нелегированные кристаллы для выделения собственных особенностей электронной подсистемы, связанных исключительно с изменением состава твёрдого раствора.

Исследования [18] показывают, что с увеличением содержания сурьмы в составе $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ возрастает вклад тяжёлых дырок в транспортные свойства, что проявляется в увеличении эффективной массы плотности состояний [18]. Одновременно авторы [93] обнаружили резкое уменьшение коэффициента Холла при температурах выше 650–700 К в слоистых материалах системы Sb_2Te_3-GeTe-Bi_2Te_3, что может быть связано с активацией дополнительных механизмов рассеяния [93].

Результаты современных исследований свидетельствуют о сложной взаимосвязи между составом твёрдых растворов [58, 93–95], особенностями их электронной структуры [17, 71, 88, 89] и температурными зависимостями коэффициента Холла [18]. В литературе отсутствуют систематические данные по поведению $R_H(T)$ в составах ($x>1.0$), однако имеющиеся фрагментарные сведения позволяют предположить, что в данном диапазоне могут проявляться особенности, связанные с перераспределением носителей при сближении энергий плазмонов и межподзонных переходов, что и обуславливает необходимость целенаправлённого изучения $R_H(T)$ на серии однородных монокристаллов, что и составляет задачу настоящей работы.

При интерпретации литературных данных [22, 90] необходимо учитывать ряд методологических факторов - метод синтеза (он влияет на дефектность и плотность), кристаллографическую ориентацию образцов относительно измерительных направлений, наличие точечных дефектов и легирующих примесей. Помимо этого, аномальный рост $R_H(T)$ не всегда однозначно говорит об изменении концентрации. В некоторых случаях он может быть вызван перераспределением носителей между подзонами и температурной зависимостью времени релаксации.

Отдельная проблема – отсутствие систематических данных по $R_H(T)$ для кристаллов, выращенных в ИМЕТ РАН, во всём диапазоне составов 0–100% Sb_2Te_3. В большинстве публикаций представлены лишь отдельные составы, главным образом в области 40–60% Sb2Te3. Из-за этого остаётся пробел в понимании эволюции свойств твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($x>1.0$).

Итак, анализ литературы показывает: температурные зависимости коэффициента Холла в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) определяются сложной электронной структурой и особенностями переноса заряда. При увеличении содержания Sb_2Te_3 абсолютные значения R_H при 77 К систематически снижаются. Это связано с ростом концентрации лёгких дырок из-за смещения уровня Ферми вглубь валентной зоны [17, 18, 88]. Для кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) когда ($x>1.0$) характерны аномальные

зависимости $R_H(T)$. Они не описываются в рамках однозонных моделей и требуют учёта как перераспределения дырок между подзонами тяжёлых и лёгких дырок, так и влияния сближения энергий плазмона и межзонных переходов [17, 46, 71, 89]. Экспериментальные данные разных авторов сильно различаются. Это обусловлено методами подготовки образцов, ориентацией кристаллов относительно измерительных направлений и наличием точечных дефектов [22, 73]. Стоит подчеркнуть: магнитная восприимчивость как термодинамическая характеристика слабо зависит от механизмов рассеяния носителей. Поэтому она может служить дополнительным индикатором изменений электронной структуры материалов при разных внешних условиях. В следующем параграфе рассмотрим влияние состава и температуры на магнитные свойства твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$).

2.3 Обзор исследований температурных зависимостей магнитной восприимчивости и её анизотропии

Исследования магнитной восприимчивости кристаллов твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) имеют давнюю историю, восходящую к классическим работам середины XX века. Первые систематические измерения магнитной восприимчивости были выполнены на поликристаллических образцах в работе [96], где установлено, что магнитная восприимчивость Bi_2Te_3 составляет $\chi = -0.402 \cdot 10^{-6}$ см^3/г, а для Sb_2Te_3 – $\chi = -0.398 \cdot 10^{-6}$ см^3/г. Следует отметить, что попытки объяснить наблюдаемые зависимости в рамках классического подхода Лармора не смогли объяснить анизотропию и температурную зависимость магнитной восприимчивости, что было отмечено в последующих исследованиях [97].

Следующий этап в изучении магнитных свойств данной системы был связан с переходом к исследованию монокристаллов в работах [11, 97] была проведена диагностика магнитной восприимчивости монокристаллов Bi_2Te_3 в зависимости от легирования и температуры. Важно подчеркнуть, что авторы обнаружили отчётливо выраженную анизотропию компонент магнитной

восприимчивости, при этом $|\chi_{\parallel}|>|\chi_{\perp}|$ во всём исследованном интервале температур. Для образцов с содержанием 0, 10 и 33,3% Sb_2Te_3 наблюдалась слабая температурная зависимость χ, в то время как для образца с 22,2% Sb_2Te_3 наблюдалось резкое уменьшение диамагнетизма при понижении температуры ниже 10 К с переходом в парамагнитное состояние (рис. 2.5).

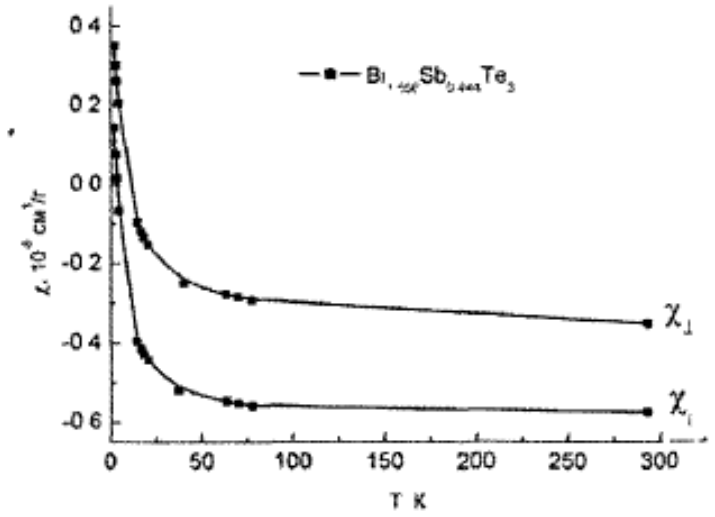


Рисунок 2.5 – Температурное поведение магнитной восприимчивости монокристалла $Bi_{1.556}Sb_{0.444}Te_3$ по данным работы [11]

Авторы работы [9] представили детальный анализ зависимости магнитной восприимчивости и её анизотропии от состава твёрдого раствора при комнатной температуре (рис. 2.6). Было установлено, что с увеличением содержания Sb_2Te_3 наблюдается немонотонное изменение как параллельной ($\chi_{\parallel}$), так и перпендикулярной ($\chi_{\perp}$) компонент магнитной восприимчивости, что приводит к уменьшению её анизотропии и даже к её инверсии в составе, содержащем 90 мол.% Sb_2Te_3. Данный факт указывает на сложную эволюцию электронной структуры в зависимости от состава.

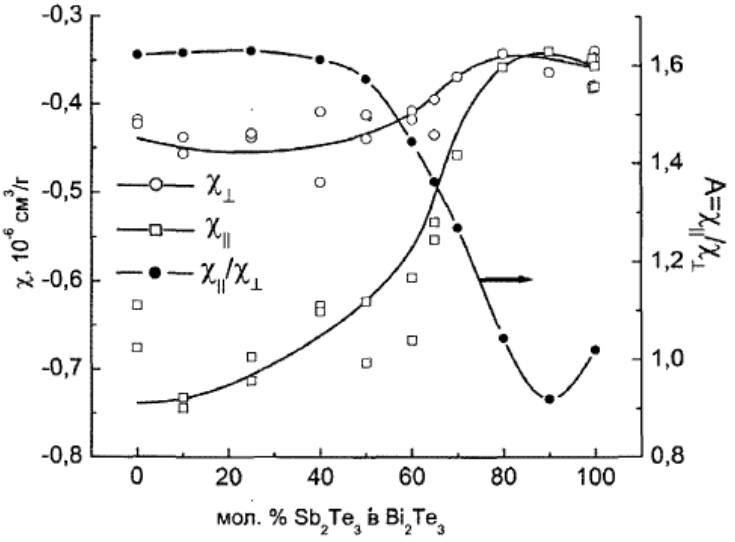


Рисунок 2.6 – Зависимость магнитной восприимчивости и её анизотропии от состава твёрдого раствора при комнатной температуре из материалов работы [9]

Для количественного описания магнитной восприимчивости твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) в литературе используются два основных подхода: теория Паули и модель Ландау-Пайерлса. В работах [9, 97] для описания магнитной восприимчивости свободных носителей заряда в рамках подхода Ландау-Пайерлса использовались следующие соотношения (2.7 и 2.8) [11]:

$$\chi_{\parallel}^{eh} = \frac{2\mu_B^2}{3kT}\left(\frac{m_{\perp}^*}{m_{\parallel}^*}\right)^{1/2}\frac{p}{m^*} \tag{2.7}$$

$$\chi_{\perp}^{eh} = \frac{2\mu_B^2}{3kT}\left(\frac{m_{\parallel}^*}{m_{\perp}^*}\right)^{1/2}\frac{p}{m^*}, \tag{2.9}$$

где $m_{\parallel}^*$ и $m_{\perp}^*$ – эффективные массы вдоль и перпендикулярно тригональной оси соответственно, p – концентрация носителей заряда, а m^* – эффективная масса плотности состояний.

Систематический анализ [9, 19, 35, 71, 98–101, 103, 104] экспериментальных данных выявляет несколько ключевых закономерностей в различных температурных диапазонах. В низкотемпературной области (T < 15 K) для всех исследованных составов наблюдается увеличение диамагнитной восприимчивости при снижении температуры (рис. 2.7).

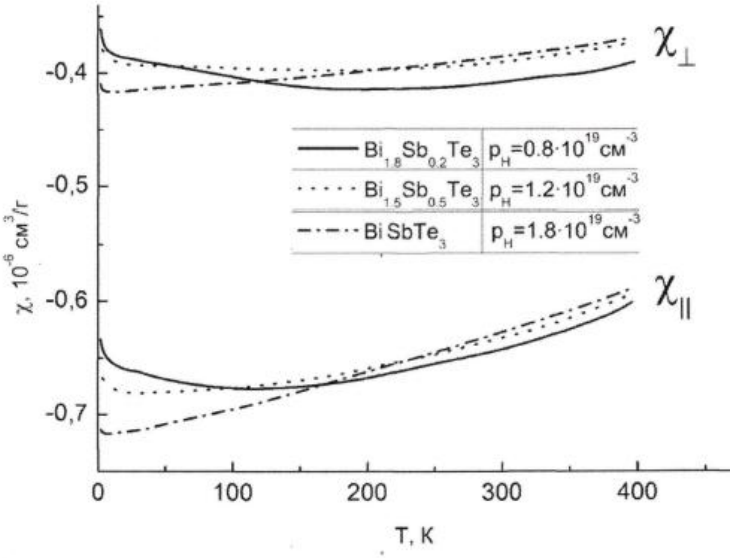


Рисунок 2.7 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$. $\chi_\perp$ и $\chi_\parallel$ - компоненты магнитной восприимчивости, измеренные при $H \perp C_3$ и $H \parallel C_3$, соответственно [99]

Общая магнитная восприимчивость кристалла складывается из трёх вкладов согласно выражению (2.9) [11]:

$$\chi = \chi^G + \chi^{eh} + \chi^{def}, \tag{2.9}$$

где χ^G – вклад ионного остова, χ^{eh} – вклад свободных носителей заряда, χ^{def} – вклад дефектов решётки, то для анализа экспериментальных данных необходимо разделение этих компонент. В работе [9] был разработан метод определения величины вклада ионного остова, основанный на предположении о его изотропности и независимости от температуры. Подобный рост диамагнитной восприимчивости, зафиксированный в работах [9, 11], может быть связан с ориентационным парамагнетизмом остаточных примесей. В работе [101] подобное поведение объяснялось влиянием парамагнитных примесей, которое можно описать выражением (2.10):

$$\chi^{CG} = \frac{\mu_{eff} n_{pr}}{3k_0 T}, \tag{2.10}$$

где μ_{eff} – эффективный магнетон Бора, n_{pr} – концентрация примесных атомов, $k_0 = 0.138 \cdot 10^{-15}$ Эрг/К – постоянная Больцмана, Т – абсолютная температура.

В среднетемпературной области (50 К< Т< 250 К) для образцов с содержанием Sb_2Te_3 до 50% наблюдается немонотонное изменение магнитной восприимчивости. Так, для образцов $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_3$ и $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$ с ростом температуры диамагнитная восприимчивость вначале увеличивается, достигая максимума при Т ≈ 100–150 К, после чего начинает уменьшаться (рис. 2.8). Такое поведение коррелирует с аномалией в температурной зависимости коэффициента Холла [101, 102], что объясняется перераспределением носителей между подзонами тяжёлых и лёгких дырок.

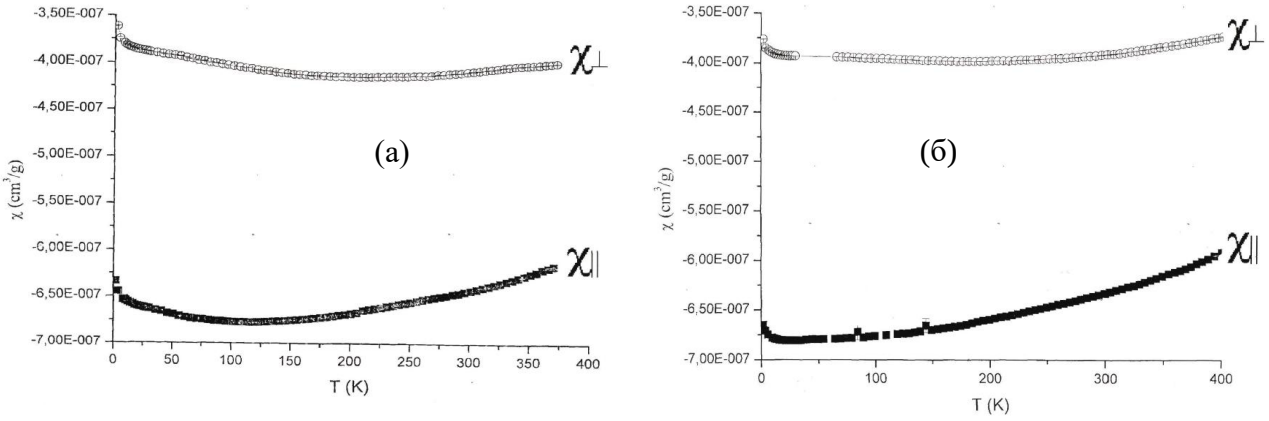


Рисунок 2.8 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) с различным содержанием Sb_2Te_3: (а) - 10% ($Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_3$) и (б) - 25% ($Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$) [99]

В области собственной проводимости (Т> 250 К) для всех составов наблюдается монотонное линейное уменьшение диамагнитной восприимчивости с ростом температуры. С ростом температуры $\chi_{\parallel}$ убывает быстрее, чем $\chi_{\perp}$. Из-за этого анизотропия $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ снижается (рис. 2.9). Температуры, при которых наклон $\chi(T)$ меняется резко, совпадают с началом перехода к собственной проводимости.

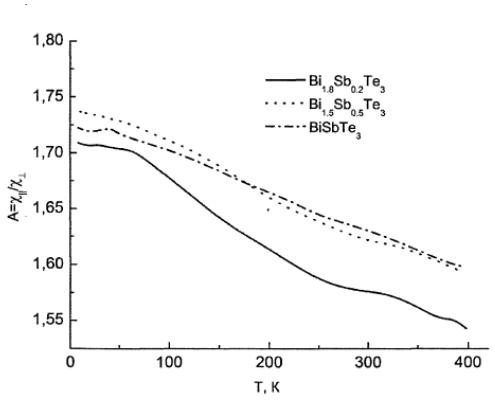


Рисунок 2.9 – Температурная зависимость анизотропии магнитной восприимчивости образцов: №1 – $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_3$ (10% Sb_2Te_3); №2 – $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$ (25% Sb_2Te_3); №3 – $BiSbTe_3$ (50% Sb_2Te_3) [99]

Анизотропия магнитной восприимчивости отражает особенности зонной структуры твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) и потому представляет интерес. По данным таблицы 2.2, при комнатной температуре анизотропия $\chi\parallel/\chi\perp$ для всех образцов, изученных в [99], лежит в пределах 1.5–1.6, что согласуется с данными, представленными в работах [9, 11, 97]. При уменьшении температуры анизотропия плавно увеличивается, достигая значений 1.7–1.75 при T=2 К (рис. 2.9).

Таблица 2.2 – Зависимость магнитной восприимчивости и её анизотропии от состава твердого раствора $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) при температуре 293 К [99]

Состав	$\chi_\parallel \cdot 10^6$, **см^3/г**	$\chi_\parallel/\chi_\perp$
$Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_3$	-0.660	1.53
$Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$	-0.650	1.56
$BiSbTe_3$	-0.650	1.60

Важным результатом современных исследований [7, 71] является установление корреляции между аномалиями в температурных зависимостях магнитной восприимчивости и изменениями электропроводности. Как отмечено в работе [97], температурные зависимости $\chi(T)$ в диапазоне 50–250 К коррелируют с поведением плазменных частот и коэффициента Холла [17, 103], что указывает на общую физическую природу наблюдаемых эффектов.

Совместный анализ данных по σ(T), R_H(T) и χ(T) выявляет критическую точку в составе твёрдого раствора $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) при содержании Sb_2Te_3 около 70% (x=1.4). Именно в этом составе наблюдается резкое уменьшение анизотропии магнитной восприимчивости $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$, которая падает с ~1.6 до ~1.24. Такое поведение не может быть объяснено простым изменением концентрации носителей и указывает на качественную перестройку электронной структуры.

Выводы по главе 2 и постановка задачи исследования

Проведённый обзор литературы по кинетическим коэффициентам и магнитным свойствам твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) позволил выявить ряд фундаментальных закономерностей и существующих пробелов в понимании физических механизмов, определяющих температурное поведение электропроводности, коэффициента Холла и магнитной восприимчивости. Для твёрдых растворов данной системы в основном температурном интервале (200–500 К) перенос заряда определяется главным образом рассеянием на акустических фононах. Дополнительный вклад даёт рассеяние на легирующих атомах и ионизованных примесях, которое заметно при низких концентрациях носителей [18, 74, 77]. По мере увеличения содержания сурьмы рассеяние на легирующих атомах ослабевает, что ведёт к росту подвижности и, соответственно, к увеличению электропроводности [18, 77]. Отдельную роль играет сложная многозонная структура валентной зоны с подзонами тяжёлых и лёгких дырок. Она проявляется в аномалиях температурной зависимости коэффициента Холла, особенно заметных в составах с высоким содержанием Sb2Te3 [5, 17, 88].

Анализ исследований магнитной восприимчивости показывает, что этот параметр обладает уникальными возможностями как термодинамический зонд для диагностики равновесного состояния электронной системы. В отличие от кинетических коэффициентов, магнитная восприимчивость слабо чувствительна к процессам рассеяния. Благодаря этому она служит независимым индикатором изменений в электронной структуре [19]. Для составов с содержанием Sb_2Te_3 до

50% наблюдается резкое уменьшение анизотропии магнитной восприимчивости. Оно коррелирует со сближением энергий плазмонов и межзонных электронных переходов [71, 103]. Однако влияние сближения энергий плазмонов и межподзонных переходов на комплекс физических свойств остаётся недостаточно изученным, особенно в кристаллах с высоким содержанием сурьмы. Существующие исследования ограничены ещё и тем, что отсутствуют систематические данные по одновременному измерению σ(T), R_H(T) и χ(T) на серии однородных по качеству монокристаллов в широком диапазоне составов. Это не позволяет установить прямую связь между реализацией условий сближения энергий плазмонов и электронных переходов и аномалиями в транспортных и магнитных свойствах.

На основании выявленных пробелов в исследовании формулируется задача настоящей работы: проведение комплексного синхронизированного исследования температурных зависимостей электропроводности σ(T), коэффициента Холла R_H(T) и магнитной восприимчивости χ(T) на серии монокристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$), выращенных методом Чохральского в ИМЕТ РАН, с целью установления закономерностей изменения этих параметров при сближении энергий электронных переходов и плазмонов. Особое внимание будет уделено кристаллам с содержанием Sb_2Te_3 более 50%, где по оптическим данным [7, 8, 46, 71, 103] наблюдается наиболее выраженное сближение энергий плазменных колебаний и межподзонных переходов.

Необходимо получить систематические данные по R_H(T) и σ(T) для кристаллов, на которых ранее были проведены оптические и магнитные исследования [7, 9, 19, 46, 71, 103, 104], что позволит осуществить прямое сопоставление результатов и выявить корреляции между различными физическими параметрами. Особый интерес представляет детальное исследование кристалла состава $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ (70% Sb_2Te_3), в котором, согласно данным спектроскопии отражения [46], наблюдается максимальное сближение E_p и ΔE.

ГЛАВА 3. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2)

В этой главе подробно описаны экспериментальные методики, которые использовались для изучения электротранспортных и магнитных свойств монокристаллов твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2). Отдельно рассмотрены способы измерения электропроводности и коэффициента Холла в широком интервале температур, метод определения магнитной восприимчивости, а также характеристики образцов и контроль их качества. Выбор методов определялся задачей получить достоверные данные, чтобы выявить закономерности изменения свойств материалов при изменении состава твёрдого раствора и температуры.

3.1 Методы измерения электротранспортных свойств

3.1.1 Измерение температурной зависимости электропроводности

Измерение удельной электропроводности кристаллов твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) проводилось двумя основными методами в зависимости от температурного диапазона исследования.

Для диапазона температур 78–300 К применялся четырёхзондовый метод постоянного тока, позволяющий минимизировать влияние контактного сопротивления на результаты измерений. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 3.1.

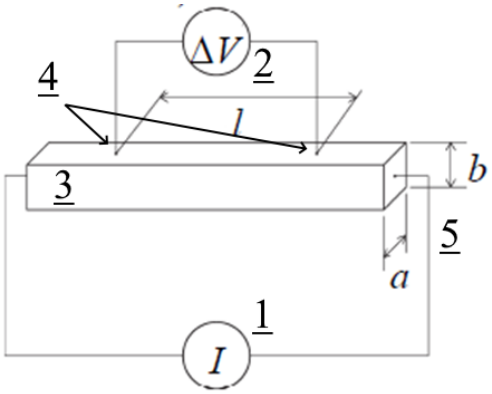


Рисунок 3.1 – Схема четырёхзондового метода измерения электропроводности: 1 – источник тока, 2 – вольтметр, 3 – образец, 4 – потенциальные контакты, 5 – токовые контакты

Измерительные зонды припаивались к боковой поверхности образца, расстояние между токовыми и потенциальными контактами фиксировалось с точностью 0,1 мм. Падение напряжения измерялось цифровым вольтметром В7-21 с точностью 0,01%, ток через образец поддерживался стабильным с помощью источника постоянного тока. Для исключения влияния термоЭДС проводились два измерения при противоположных направлениях тока, после чего вычислялась разность показаний (3.1):

$$\Delta U_R = \Delta U_+ - \Delta U_- = 2IR, \tag{3.1}$$

где R – сопротивление образца, I – измерительный ток.

Расчёт удельной электропроводности σ осуществлялся по формуле (3.2):

$$\sigma = \frac{I}{\Delta U_R} \cdot \frac{l}{ab}, \tag{3.2}$$

где l – расстояние между потенциальными зондами, a и b – поперечные размеры образца см. рис. 3.1.

Для расширенного диапазона температур 80–600 К использовался двухчастотный метод с переменным магнитным полем амплитудой 0,15 Тл (частота 50 Гц) и переменным током (72 Гц), что позволило эффективно подавить фоновые термоЭДС. Данный метод реализован в лаборатории термоэлектрических исследований ФТИ им. А.Ф. Иоффе г. Санкт-Петербург [105, 106].

Для удельной электропроводности относительная погрешность измерений в интервале 78–300 К не превышала 4%, а в интервале 80–600 К – 2% [105, 106]. На погрешность влияли неточность геометрических размеров образцов, погрешность измерения электрических сигналов и эффект Пельтье.

3.1.2 Измерение температурной зависимости коэффициента Холла

Коэффициент Холла R_H измеряли в постоянном магнитном поле с индукцией 0,65 Тл при температурах 78–300 К. Кроме того, использовали двухчастотный метод с переменным магнитным полем и переменным током в расширенном интервале 80–600 К, это позволяло подавить фоновые термоЭДС [106].

Для измерений коэффициента Холла использовалась экспериментальная установка, принципиальная схема которой представлена на рис. 3.2. Измерения проводились в двух температурных режимах: в диапазоне 78–300 К – с помощью специальной измерительной ячейки, в которой образец зажимался между двумя массивными медными блоками, обеспечивающими изотермические условия; в диапазоне 80–600 К – с использованием двухчастотного метода, позволяющего подавить фоновые термоЭДС.

Для измерения коэффициента Холла применялись два метода:

1. Статический метод при температурах 78–300 К осуществлялся с использованием постоянного магнитного поля индукцией до 0,65 Тл. Измерения проводились по схеме, изображенной на рис. 3.3, аналогичной описанной в работе [107]. ЭДС Холла снималась с контактов 3-6 или 4-5, расположенных в соответствии с геометрией образца. Магнитное поле было направлено перпендикулярно слоям кристалла, то есть вдоль тригональной оси C_3. Для минимизации влияния сопротивления образца и термоЭДС измерения проводились при двух направлениях вектора магнитного поля и тока с последующим усреднением результатов.

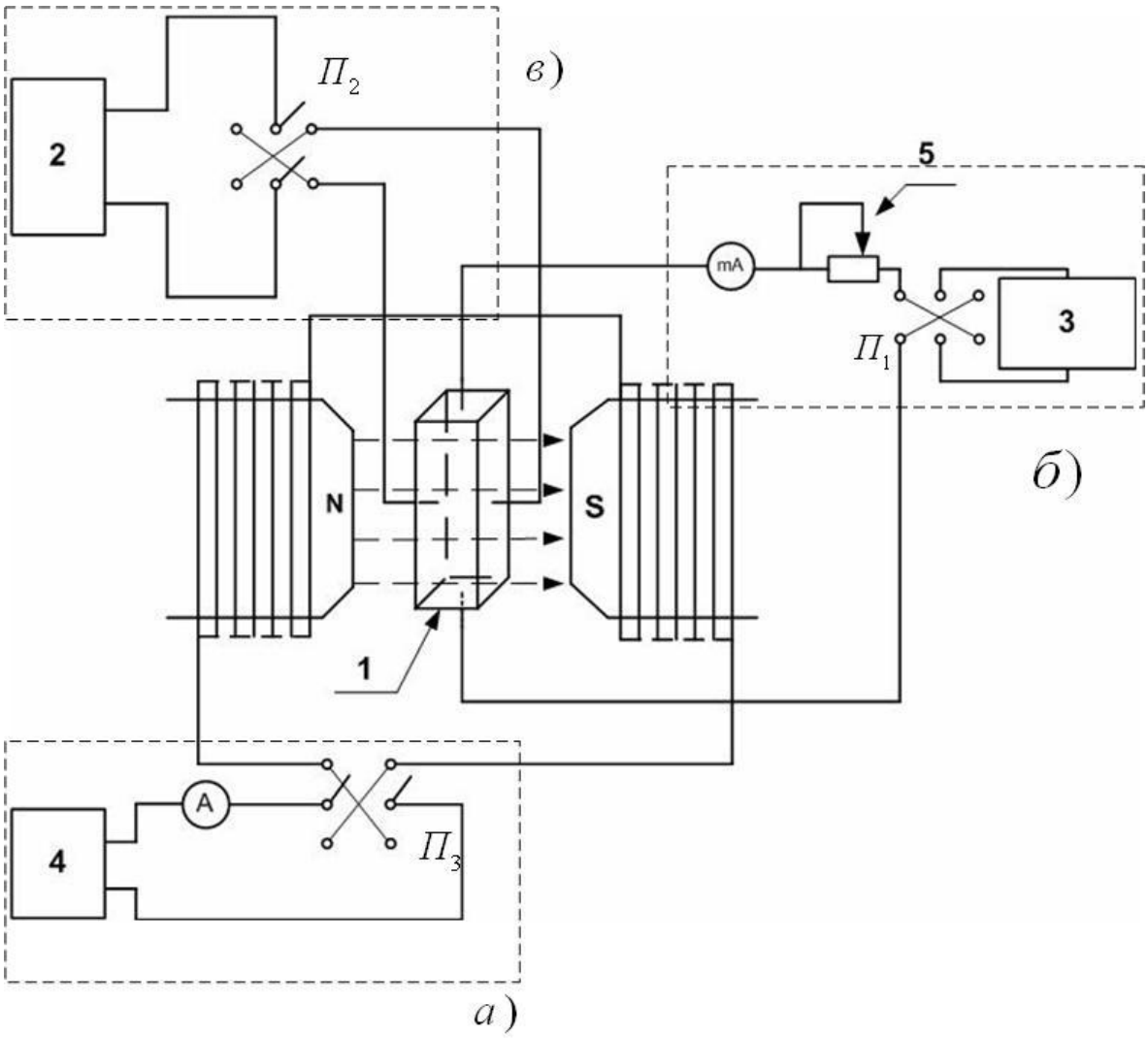


Рисунок 3.2 – Блок- схема экспериментальной установки для измерения коэффициента Холла: 1 – образец, 2 – амперметр, 3 – источник тока на образец, 4 – питания электромагнита, 5 – магазин сопротивления

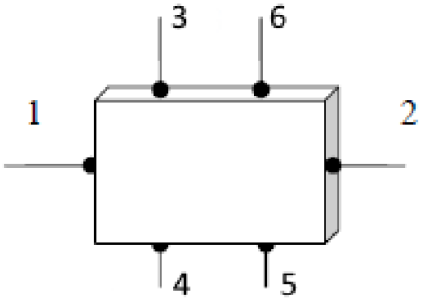


Рисунок 3.3 – Схема расположения контактов для измерения коэффициента Холла и удельного сопротивления: 1, 2 – токовые контакты; 3, 4, 5, 6 – потенциальные контакты; ось C_3 кристалла направлена вертикально, ось C_1 – перпендикулярно плоскости рисунка

2. Двухчастотный метод в диапазоне 80–600 К применялся для расширения температурного диапазона измерений и подавления фоновых термоЭДС. Метод основан на использовании переменного магнитного поля амплитудой 0,15 Тл (частота 50 Гц) и переменного тока (72 Гц). Такое сочетание частот позволяет выделять сигнал, пропорциональный коэффициенту Холла, на частоте разности 22 Гц, эффективно подавляя фоновые термоЭДС. Методика реализована в лаборатории термоэлектрических исследований ФТИ им. А.Ф. Иоффе и детально описана в работах [106, 107].

Следует отметить, что аналогичные методические решения применяются в ведущих лабораториях при исследовании термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы. Например, в работе [75] концентрацию и подвижность носителей заряда при комнатной температуре определяли через эффект Холла в постоянном поле 0.55 Тл (установка HMS-5000, Ecopia) при токе 10 мА. Температурные зависимости электропроводности там же измеряли четырёхзондовым методом, исключая влияние термоЭДС. Параметры магнитного поля и измерительного тока близки к тем, что использованы в настоящей диссертации (0.65 Тл, 10 мА). Это говорит о стандартизации методик и обеспечивает сопоставимость получаемых результатов.

Образцы для измерений коэффициента Холла вырезались из монокристаллических слитков методом электроискровой резки. Геометрические размеры образцов варьировались в зависимости от состава твёрдого раствора и приведены в табл. 3.1. Для обеспечения омического контакта и минимизации контактного сопротивления к образцам припаивались медные провода диаметром 30 мкм с использованием сплава Bi + 4 % Sb с флюсом следующего состава: 590 г $ZnCl_2$, 230 г NH_4Cl, 200 г $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и 500 мл H_2O, что позволяет готовить флюс в больших объёмах. Контакты размещались в соответствии со схемой на рис. 3.3 с соблюдением симметрии холловских контактов.

Для измерений отбирались образцы с симметричным расположением холловских контактов, что обеспечивало минимальную разность потенциалов с

этих контактов в отсутствие магнитного поля. Перед каждым измерением проводилась проверка качества контактов и их омичности.

Температурный режим измерений обеспечивался следующим образом: При температурах 78–300 К образцы помещались в криостат на специальной вставке. Температура фиксировалась с точностью 0,5 К с помощью термопары медь-железо. При температурах 80–600 К измерения проводились в специальной вставке, помещавшейся в жидкий азот (для диапазона 80–300 К) и в печь сопротивления (для диапазона 300–600 К). Погрешность стабилизации температуры в точке измерения не превышала 2 К. Температурный градиент вдоль образца не превышал 0,1 К/мм, что соответствовало требованиям для изотермических измерений.

Коэффициент Холла рассчитывался по формуле (3.3):

$$R_H = \frac{\Delta U_H d}{IB}, \tag{3.3}$$

где ΔU_H – холловская разность потенциалов, d – толщина образца в направлении магнитного поля, I – ток через образец (10 мА), B – индукция магнитного поля.

Таблица 3.1 – Физические характеристики образцов

№	Образец	Геометрические размеры, мм (Д×Т×Ш)	$\sigma, 10^4$ (См/см)		R_H(см^3/Кл)	
			78 К	288 К	78 К	288 К
1	Bi_2Te_3	10,5×2,2×1,6	0,37	0,07	0,65	0,79
2	$Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_3$	12,1×1,8×1,9	0,27	0,06	0,52	0,64
3	$Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$	12,0×2,2×2,7	0,59	0,08	0,32	0,63
4	$Bi_{1.2}Sb_{0.8}Te_3$	13,8×1,8×1,7	0,79	0,14	0,26	0,45
5	$BiSbTe_3$	11,7×1,6×2,0	0,75	0,11	0,36	0,62
6	$Bi_{0.8}Sb_{1.2}Te_3$	13,8×2,0×1,7	1,31	0,27	0,07	0,14
7	$Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$	11,8×1,0×7,5	1,04	0,21	0,11	0,13
8	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	12,9×1,6×1,8	1,76	0,45	0,11	0,05
9	Sb_2Te_3	14,6×2,2×1,7	1,91	0,59	0,06	0,06

Для минимизации систематических погрешностей обработка результатов включала следующие этапы:

1. Проводились четыре измерения при двух противоположных направлениях вектора магнитного поля и тока для исключения термоЭДС и геометрических погрешностей.

2. Выполнялась коррекция на фоновый сигнал, измеряемый при выключенном магнитном поле.

Погрешность измерений коэффициента Холла не превышала 5% и складывалась из: погрешности определения геометрических размеров образца, погрешности измерения электрических сигналов, погрешности калибровки магнитного поля.

3.2 Методика определения магнитной восприимчивости

Измерение температурных зависимостей магнитной восприимчивости $\chi(T)$ проводились по методике, описанной в работах [71, 99]. В диапазоне температур от 2 до 400 К измерения осуществлялись на сверхпроводящем квантовом интерферометре Джозефсона (SQUID-магнетометре) при двух ориентациях вектора напряженности магнитного поля $\boldsymbol{H}$ относительно тригональной оси C_3 кристалла ($\overline{H} \parallel C_3$ и $\overline{H} \perp C_3$). Измерения выполнялись в магнитных полях до 30 кЭ на установке Magnetic Property Measurement System (MPMS MultiVu) компании Quantum Design (USA) в Институте физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург). Подробное описание установки и принцип её работы приводится в работе [99]. В ходе анализа было установлено, что компонента $\chi_{\parallel}(T)$ ($\overline{H} \parallel C_3$) проявляла значительно более высокую чувствительность к исследуемым процессам по сравнению с $\chi_{\perp}(T)$. Это согласовалось с результатами работ [71, 99] и позволило использовать $\chi_{\parallel}(T)$ в качестве информативного параметра при выявлении аномалий, связанных с перераспределением носителей заряда и сближением энергий плазмонов с электронными переходами.

Для калибровки магнитного момента использовался палладиевый стандарт в форме цилиндра диаметром и высотой около 3 мм. Для получения надёжных данных проводилось усреднение результатов серии измерений, выполненных

при фиксированной температуре. Погрешность определения температуры образца не превышала 0,5%. Относительная погрешность измерений магнитной восприимчивости в данном диапазоне температур составляла 2%.

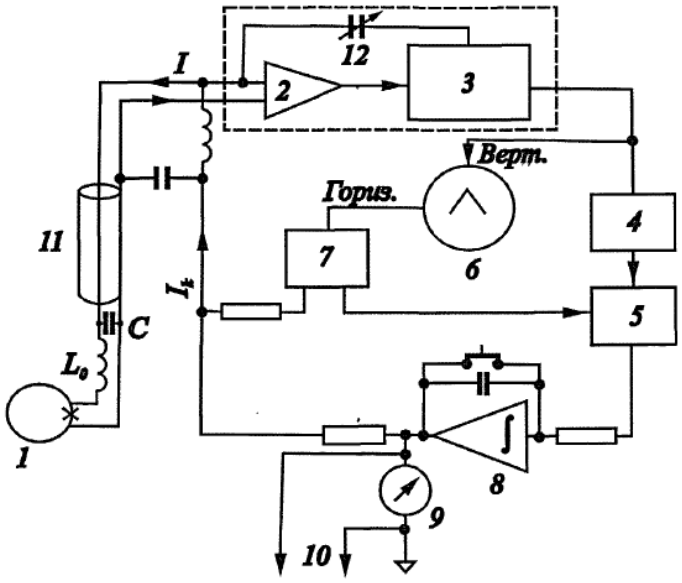


Рисунок 3.4 – Блок-схема установки интерференционного магнитометра Джозефсона из материалов работы [108]

Как следует из схемы на рис. 3.4, исследуемый образец помещается в градиентное магнитное поле, создаваемое системой катушек. Намагниченность образца индуцирует магнитный поток в сверхпроводящем кольце магнитометра (1), который регистрируется с помощью переходов Джозефсона. Изменение магнитного потока приводит к изменению критического тока в переходах, что преобразуется в измеряемое напряжение. Данный метод обладает исключительной чувствительностью (до 10^{-8} emu) и позволяет проводить измерения в магнитных полях до 30 кЭ [99, 108].

3.3 Характеристика монокристаллов

Исследованные монокристаллы твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) были выращены методом Чохральского с подпиткой жидким расплавом в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН) [10, 109]. Данный метод обеспечивает высокую однородность состава как по

длине, так и по поперечному сечению монокристалла. Технология выращивания включала следующие этапы:

1. В основной графитовый тигель загружалась предварительно синтезированная шихта, сверху помещался графитовый поплавок.

2. Затравка, ориентированная в заданном кристаллографическом направлении, устанавливалась на верхнем штоке.

3. Камера вакуумировалась и заполнялась гелием особой чистоты (ОСЧ) под давлением 1,4 атм.

4. Шихта расплавлялась, затравка опускалась в лунку плавающего тигля.

5. Процесс роста контролировался оператором с возможностью корректировки параметров (скорость роста, скорости вращения тигля и затравки, температурный режим).

Схема установки для выращивания монокристаллов представлена в работе [109]. Наличие графитового поплавка позволяло свести к минимуму испарение летучих компонентов с поверхности расплава, что обеспечивало стабильность состава расплава в процессе роста. Для получения достаточно больших монокристаллов в направлении оси C (длиной до 5–15 мм) использовались специальные держатели затравки из кварцевого стекла. Выращенные монокристаллы имели форму цилиндра и легко скалывались на шайбы перпендикулярно оси кристалла.

Характеристики исходных материалов и выращенных кристаллов: Исходные компоненты: Te, Sb, Bi чистотой 99,9999% по массе основного вещества. Состав твёрдых растворов: 0 мол.% (Bi_2Te_3), 10 мол.%, 25 мол.%, 40 мол.%, 50 мол.%, 60 мол.%, 70 мол.%, 80 мол.% и 100 мол.% (Sb_2Te_3) Sb_2Te_3. Размеры исходных слитков: 15×15×20 мм, масса 20–30 г. Отклонения в распределении Sb_2Te_3 по составу раствора не превышали 1% (контроль методом атомно-адсорбционной спектрометрии).

Образцы для измерений вырезались из слитков при помощи электроискровой резки, после чего подвергались очистке путём химического травления. Для измерений магнитной восприимчивости на SQUID-магнетометре

использовались образцы размером 2×2×4 мм, для измерений электропроводности и коэффициента Холла – параллелепипеды различных размеров (табл. 3.1).

Для независимой верификации исходных транспортных параметров подготовленных монокристаллов целесообразно сопоставить полученные значения концентрации носителей и подвижности с современными данными для близких составов. В независимых исследованиях [75], выполненных с использованием стандартных холловских измерительных систем (типа HMS-5000) при температуре 300 К в магнитном поле 0,55 Тл, для составов $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ и $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ зафиксированы концентрации дырок на уровне $(3.3–3.8)\cdot10^{19}$ $см^{-3}$ и подвижности 170–205 $см^2/(В\cdot с)$ [75]. Экспериментальные значения, рассчитанные в настоящей работе по данным R_H(300 К) и σ(300 К) (табл. 3.1), укладываются в указанный интервал, что подтверждает корректность применённой методики измерения коэффициента Холла в постоянном магнитном поле и свидетельствует о высокой степени структурного совершенства и химической однородности исследуемых объёмных монокристаллов, выращенных методом Чохральского.

3.4 Контроль качества образцов и методы анализа данных

Качество выращенных монокристаллов контролировалось по нескольким взаимодополняющим критериям. Структурное совершенство и отсутствие макродефектов обеспечивались отработанной технологией выращивания, а также подтверждались косвенно высокой воспроизводимостью электрических характеристик и наблюдением характерных ступеней роста в оптической микроскопии после химического травления поверхности. Химический состав и его однородность вдоль слитка контролировались методами, описанными в 3.3, отклонение содержания Sb_2Te_3 по данным этих анализов не превышало 1 мол.%.

Электрическая однородность дополнительно проверялась путём измерения удельной электропроводности в нескольких точках по длине и поперечному сечению вырезанных образцов. Разброс значений σ для образцов одного

номинального состава не превышал 4%, что подтверждает высокую однородность распределения носителей заряда. Такой разброс находится в пределах точности измерительной методики и свидетельствует о воспроизводимости результатов.

Методы анализа экспериментальных данных включали численное дифференцирование температурных зависимостей (использовался метод центральных разностей с шагом 2 К) для выявления скрытых аномалий и точек экстремума, расчёт кинетических параметров (концентрации и подвижности носителей) на основе совместного анализа σ(T) и R_H(T), а также сравнительный анализ с данными, полученными в лаборатории ИМЕТ РАН [10]. Статистическая обработка данных включала определение средних значений и стандартных отклонений для серий измерений, проведённых на разных образцах одного состава. Воспроизводимость результатов подтверждалась повторными измерениями на одних и тех же образцах, а также исследованиями нескольких образцов с одинаковым составом, вырезанных из разных частей одного кристаллического слитка.

Таким образом, комплекс использованных подходов обеспечивает достоверность экспериментальных результатов и позволяет проводить корректное сопоставление с литературными данными.

Выводы по главе 3

В ходе выполнения экспериментальных исследований были реализованы методики измерения электротранспортных и магнитных свойств монокристаллов твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) в широком температурном интервале. Удельную электропроводность σ в диапазоне 78–300 К измеряли стандартным четырёхзондовым методом на постоянном токе с усреднением при двух противоположных направлениях тока, что позволило полностью исключить влияние паразитных термоЭДС. Для расширения температурного диапазона вплоть до 600 К применялся двухчастотный метод (переменное магнитное поле 50 Гц, переменный ток 72 Гц), эффективно подавляющий фоновые

термоэлектрические сигналы; погрешность измерения σ составляла 4 % в низкотемпературной области и не превышала 2 % в расширенном диапазоне. Измерения коэффициента Холла R_H проводились в постоянном магнитном поле индукцией 0,65 Тл при 78–300 К и двухчастотным методом при 80–600 К; контакты формировались пайкой с использованием специального флюса, обеспечивавшего низкое переходное сопротивление и омический характер. Погрешность определения R_H не превышала 5 %, а воспроизводимость подтверждена повторными измерениями на одних и тех же образцах. Магнитная восприимчивость χ исследовалась на СКВИД-магнетометре в полях до 30 кЭ при температурах 2–400 К; относительная погрешность измерений χ не превышала 2 %.

Монокристаллы твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) с содержанием Sb_2Te_3 от 0 до 100 мол.% выращены методом Чохральского с подпиткой расплавом в ИМЕТ РАН. Контроль состава, выполненный стандартными аналитическими методами, показал, что отклонение концентрации Sb_2Te_3 не превышает 1 мол.%. Однородность электрических свойств подтверждена измерениями σ в различных точках каждого образца: разброс значений не превышал 4%. В совокупности с данными оптической микроскопии поверхности после химического травления это свидетельствует о высоком структурном совершенстве и однородности исследованных кристаллов. Для магнитных измерений использовались образцы размером 2×2×4 мм, а для транспортных – параллелепипеды с геометрическими размерами, приведёнными в таблице 3.1, образцы изготавливались электроискровой резкой с последующим удалением нарушенного слоя химическим травлением.

Анализ экспериментальных данных включал численное дифференцирование температурных зависимостей σ(T) и χ(T) методом центральных разностей, совместную обработку σ(T) и R_H(T) для расчёта концентрации и подвижности носителей, а также статистическую оценку погрешностей. Воспроизводимость полученных результатов контролировалась как повторными измерениями на одном образце, так и сравнением данных,

полученных на нескольких образцах одного состава, вырезанных из различных участков одного слитка; кроме того, проведено сопоставление с независимыми измерениями, выполненными в лаборатории ИМЕТ РАН. Таким образом, комплекс использованных методических подходов гарантирует достоверность экспериментальных данных и создаёт надёжную основу для систематического анализа влияния состава и температуры на транспортные и магнитные свойства твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$), представленного в следующей главе.

ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ, КОЭФФИЦИЕНТА ХОЛЛА И МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2)

4.1 Температурные зависимости электропроводности и коэффициента Холла твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2)

В настоящем параграфе представлены результаты комплексного исследования температурных зависимостей удельной электропроводности σ(T) и коэффициента Холла $R_H(T)$ монокристаллов твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) с содержанием Sb_2Te_3 от 0 до 100 мол. % в интервале температур 78–300 К. Анализ экспериментальных данных выполнен на основе результатов, полученных в работах [111, 112], и их интерпретации в контексте современных представлений о зонной структуре и механизмах рассеяния носителей заряда в системе $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2).

Экспериментальные зависимости σ(T) для серии кристаллов с различным составом (рис. 4.1) демонстрируют характерные изменения с увеличением параметра *x*.

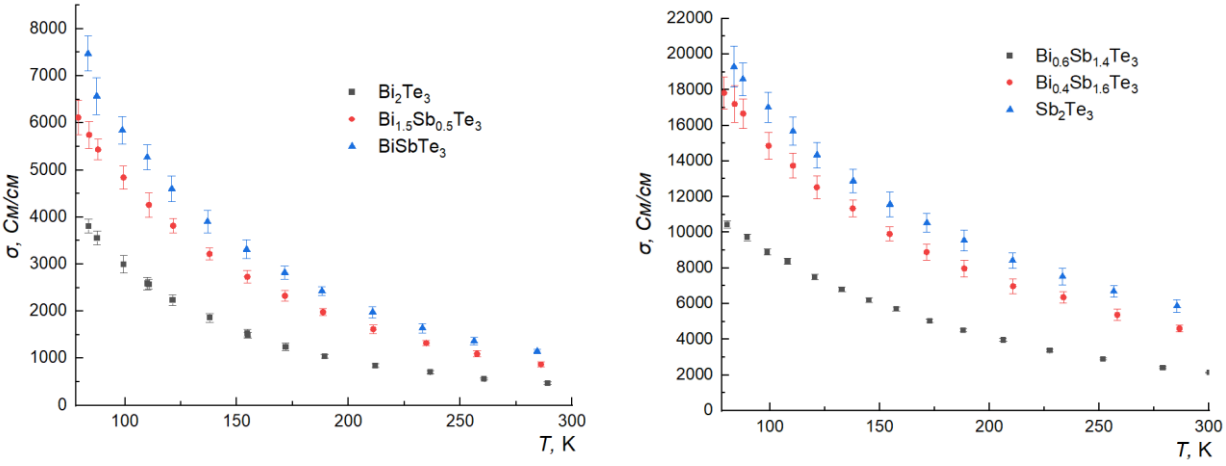


Рисунок 4.1 – Температурные зависимости удельной электропроводности для серии кристаллов в системе $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2)

Во всех исследованных образцах наблюдается монотонное уменьшение удельной электропроводности с ростом температуры, что является характерным признаком металлического типа проводимости. Ключевой особенностью, выявленной в ходе исследования [110], является то, что при увеличении содержания теллурида сурьмы происходит значительный рост абсолютных значений σ во всём температурном диапазоне при сохранении общего вида зависимости. Например, значение σ для чистого Sb_2Te_3 при 78 К превышает аналогичное значение для Bi_2Te_3 примерно в 4.5 раза, что свидетельствует об увеличении концентрации основных носителей заряда – лёгких дырок, что согласуется с известным фактом смещения уровня химического потенциала в глубину валентной зоны при замещении Bi_2Te_3 на Sb_2Te_3 [19, 103, 104]. Результаты качественно и количественно согласуются с данными работы [10].

Для выявления механизмов, определяющих температурную зависимость электропроводности, был проведён анализ времени релаксации носителей заряда. В рамках зонной модели электропроводность описывается как $\sigma = pe\mu$, где температурный ход подвижности μ(T) определяется механизмами рассеяния и эффективной массой m^* [5, 54]. Прямое определение $\langle\tau\rangle$ из подвижности затруднено из-за большой погрешности в определении m^*. Однако, как показано в работе [111], эту проблему можно обойти, используя совместный анализ данных по электропроводности и плазменной частоте (ω_p), полученной из оптических измерений [7, 46]. Связь между этими величинами выражается через усреднённое статическое время релаксации $\langle\tau\rangle$ следующим образом (4.1) [7, 46]:

$$\sigma = \sum_j \sigma_j = \sum_j \left(\frac{e^2 p\tau}{m^*}\right)_j = \varepsilon_0\varepsilon_\infty \sum_j \left(\omega_p^2\langle\tau\rangle\right)_j = \varepsilon_0\varepsilon_\infty\omega_p^2\langle\tau\rangle, \qquad (4.1)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, а ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Физический смысл формулы (4.1) заключается в том, что полная электропроводность материала может быть представлена как вклад от плазменных колебаний свободных носителей заряда, затухающих со временем $\langle\tau\rangle$ [112]. Данное выражение (4.1) позволяет экспериментально определить $\langle\tau\rangle$

без прямого знания эффективной массы. Результаты расчёта $\langle\tau\rangle$ для кристалла $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$ на основе экспериментальных данных по σ и ω_p представлены в таблице 4.1 и на рис. 4.2 [111].

Анализ таблицы 4.1 и рис. 4.2 показывает, что $\langle\tau\rangle$ монотонно уменьшается с ростом температуры.

Таблица 4.1 – Экспериментальные значения $\omega_{p\perp}$, $\varepsilon_{\infty\perp}$, $\sigma_\perp$ и результаты расчёта p/m^*, $\langle\tau\rangle$ для кристалла $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$ [111]

T, К	$\boldsymbol{\omega_{p\perp}\cdot10^{13}}$**, рад/с**	$\boldsymbol{\varepsilon_{\infty\perp}}$	$\boldsymbol{p/m^*\cdot10^{56}}$**, (м$^{-3}$·кг$^{-1}$)**	$\boldsymbol{\sigma_\perp\cdot10^{-6}}$**, Ом$^{-1}$·м$^{-1}$**	$\boldsymbol{\langle\tau\rangle\cdot10^{-13}}$**, с**
85	8.20	54	1.25	0.517	3.280
150	7.52	60	1.17	0.323	2.183
200	6.91	62	1.02	0.211	1.622
300	6.21	64	0.85	0.070	0.649

В диапазоне 85–150 К зависимость τ(T) хорошо описывается законом T^{-1}, что характерно для рассеяния на акустических фононах в случае вырожденного электронного газа (рис. 4.2). В более высокотемпературной области (200–300 К) наклон кривой приближается к T^{-2}, это соответствует поведению невырожденной системы, что позволяет заключить, доминирующим механизмом рассеяния в исследуемом диапазоне температур является взаимодействие носителей заряда с акустическими колебаниями решётки.

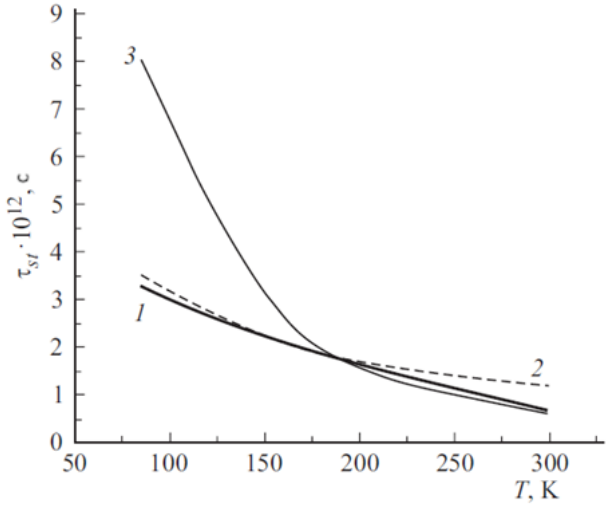


Рисунок 4.2 – Температурная зависимость времени релаксации $\tau(T)$ кристалла $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$ (1). Модельные кривые для вырожденного (2) и невырожденного (3) состояний электронной системы [111]

Проведённый анализ позволяет сделать вывод, что в исследуемом диапазоне температур доминирующим механизмом рассеяния является взаимодействие носителей заряда с акустическими колебаниями решётки, а роль других механизмов (рассеяние на примесях, междолинное рассеяние) является второстепенной.

Для оценки вклада акустического рассеяния в температурный ход удельного сопротивления и выделения эффектов, обусловленных изменением концентрации носителей, экспериментальные зависимости ρ(T) = 1/σ(T) были сопоставлены с теоретической моделью Блоха-Грюнайзена. Данная модель изначально была развита для описания сопротивления чистых металлов, в которых концентрация свободных электронов постоянна, а доминирующим каналом релаксации импульса является рассеяние на тепловых колебаниях решётки [113, 114]. В рамках вариационного подхода к решению кинетического уравнения Больцмана соответствующее выражение для удельного сопротивления имеет вид [69, 113]:

$$\rho(T) = A\left(\frac{T}{\theta}\right)^5 \int_0^{\theta/T} \frac{z^5}{(e^z-1)(1-e^{-z})}\,dz, \qquad (4.2)$$

где A – константа, зависящая от материала, θ – температура Дебая, $z = \hbar\omega/kT$. Когда электронный газ остаётся сильно вырожденным, а эффективная масса и концентрация носителей слабо зависят от температуры, формула (4.2) может служить разумным приближением и для полупроводников с металлическим типом проводимости [69, 114]. В исследуемых твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) именно такая ситуация реализуется в интервале 80–150 К, где, как было установлено выше, усреднённое время релаксации подчиняется закону $\langle\tau\rangle \sim T^{-1}$, характерному для рассеяния на акустических фононах в вырожденной системе [111].

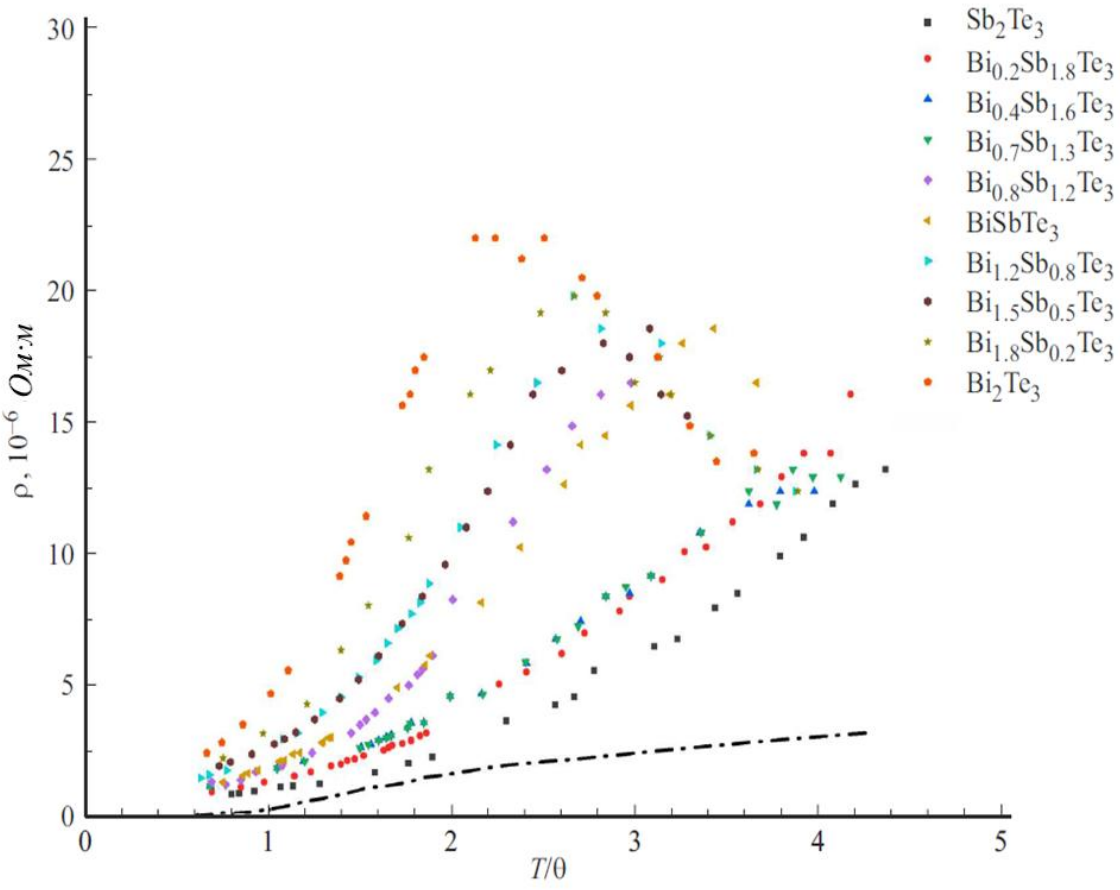


Рисунок 4.3 – Зависимость удельного сопротивления твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ от x и температуры Дебая. Учтено изменение температуры Дебая с x [5]. Штрихпунктирная линия – температурные зависимости удельного сопротивления чистых металлов

Модель Блоха-Грюнайзена используется как инструмент сравнительного анализа, она задаёт температурный ход сопротивления, который наблюдался бы при рассеянии только на акустических фононах и неизменной концентрации свободных носителей – как это имеет место в металлах. Как видно из рис. 4.3, экспериментальные зависимости ρ(T) для кристаллов твёрдых растворов $(Bi_{2x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) в интервале 78–300 К, за пределами которого начинается переход к собственной проводимости, качественно и количественно отличаются от предсказаний формулы (4.2). Сопротивление растёт значительно быстрее, чем это допустимо в рамках чисто фононного механизма при $p = const$ (на рис. 4.3 штрихпунктирная линия). Такое расхождение является прямым следствием отличия данных узкозонных полупроводников от металлов: их валентная зона

состоит из двух неэквивалентных подзон – лёгких и тяжёлых дырок (см. рис. 1.3 (а) в гл. 1). С ростом температуры происходит термически активированное перераспределение носителей из подзоны тяжёлых дырок в подзону лёгких, в результате чего концентрация лёгких дырок, дающих основной вклад в электропроводность, уменьшается. Именно это уменьшение концентрации, накладываясь на фононное рассеяние, и приводит к аномально быстрому росту удельного сопротивления, наблюдаемому в эксперименте.

Параллельно с измерениями σ(T) были получены температурные зависимости коэффициента Холла $R_H(T)$ (рис. 4.4).

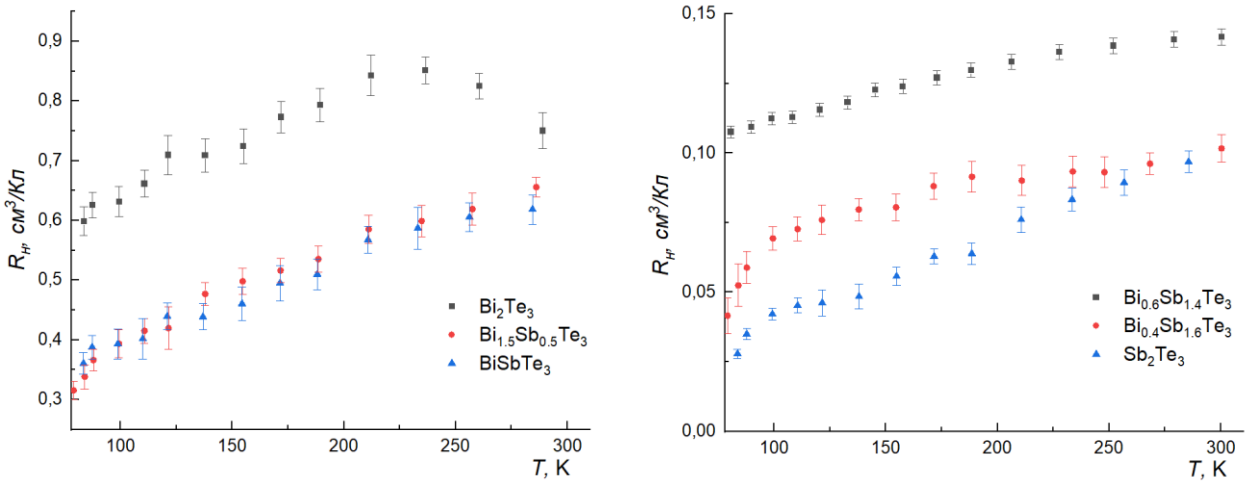


Рисунок 4.4 – Температурные зависимости коэффициента Холла для серии кристаллов в системе $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2)

При температуре 78 К наблюдается монотонное уменьшение абсолютного значения R_H с ростом параметра *x*, что свидетельствует о росте концентрации дырок. Важно отметить, что это уменьшение является более резким по сравнению с ростом электропроводности, так при 78 К коэффициент Холла уменьшается приблизительно в 10 раз при переходе от Bi_2Te_3 к Sb_2Te_3, в то время как электропроводность возрастает лишь в 4,5 раза. Такое несоответствие указывает на то, что вместе с ростом концентрации носителей заряда происходит значительное снижение их подвижности.

С ростом температуры коэффициент Холла демонстрирует монотонное увеличение во всех исследованных образцах, что непосредственно связано с

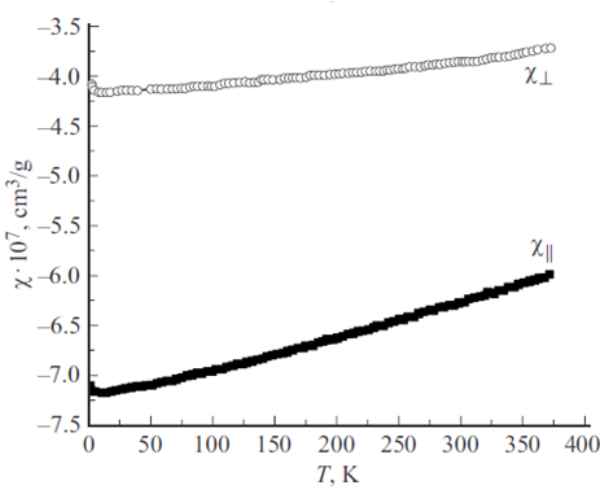
уменьшением концентрации лёгких дырок, определяющих основные транспортные характеристики материала. При этом характер температурной зависимости коэффициента Холла различается в зависимости от состава кристалла. Так, для чистого Bi_2Te_3 рост коэффициента Холла прекращается при достижении температуры 225 К, а в случае твёрдого раствора $Bi_{1.9}Sb_{0.1}Te_3$ – при 250 К [110]. В остальных образцах в исследованном температурном диапазоне 78–300 К максимум зависимости $R_H(T)$ не наблюдается.

Примечательно, что в кристалле Sb_2Te_3 максимальное значение коэффициента Холла достигается при температуре 600 К [115]. Установлена корреляция, что с увеличением содержания теллурида сурьмы в твёрдом растворе $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) растёт температура, при которой фиксируется максимум на температурной зависимости коэффициента Холла для конкретного состава [110]. Данное наблюдение поднимает вопрос о причинах резкого изменения температурных зависимостей коэффициента Холла в кристаллах твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$). Такой процесс связан с термически активированным переходом носителей из подзоны лёгких дырок (VB_1) в подзону тяжёлых дырок (VB_2), что подробно обсуждалось в литературе [88–90, 110–112, 116, 118–120].

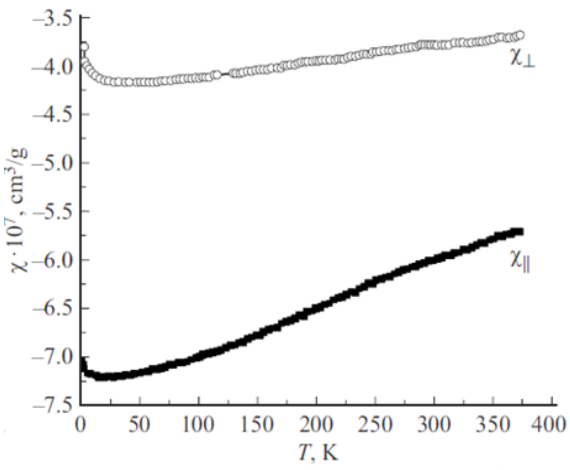
Таким образом, сопоставление с моделью Блоха-Грюнайзена позволяет не только подтвердить доминирование акустического механизма рассеяния в исследуемом интервале температур, но и наглядно выделить дополнительный вклад температурной зависимости концентрации лёгких дырок. Можно заключить, что поведение электронной системы в кристаллах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) в области температур, предшествующих наступлению собственной проводимости, определяется двумя ключевыми факторами: 1) уменьшением статического времени релаксации из-за рассеяния носителей на акустических фононах и 2) уменьшением концентрации лёгких дырок вследствие их термически активированного перехода в подзону тяжёлых дырок. Оба этих процесса вносят определяющий вклад в быстрый рост удельного сопротивления с повышением температуры.

4.2 Особенности температурного поведения магнитной восприимчивости твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($x > 1.0$)

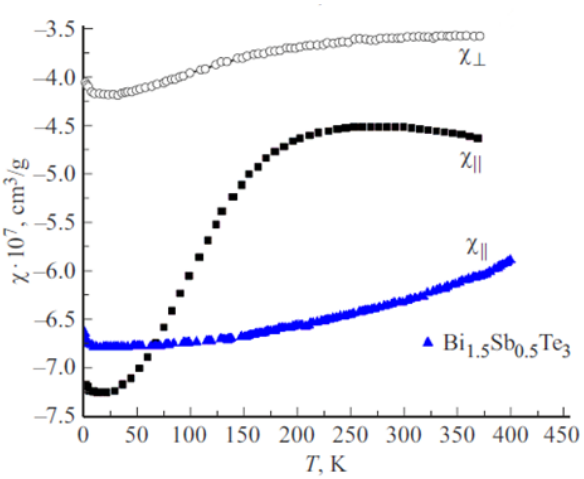
Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi_{\parallel}(T)$ и $\chi_{\perp}(T)$ для кристаллов с 25, 50, 60 и 70 мол.% Sb_2Te_3 представлены на рис. 4.5 [112]. Как и в менее сурьмянистых составах, все образцы демонстрируют диамагнитный отклик. Однако форма кривых $\chi(T)$ существенно меняется с увеличением концентрации Sb_2Te_3. Если для кристалла с 25 мол.% Sb_2Te_3 зависимость $\chi_{\parallel}(T)$ имеет «вогнутый» вид (см. рис. 4.5 (с), вставка $\chi_{\parallel}$ для $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$ (25 мол.% Sb_2Te_3)) на всём диапазоне температур, то уже при 50 мол.% Sb_2Te_3 наблюдается тенденция к смене знака кривизны, и зависимость приобретает выпуклый характер. Тенденция становится особенно ярко выраженной в кристаллах с 60 и 70 мол.% Sb_2Te_3 рис. 4.5 (б, с), где на кривых $\chi(T)$ появляются участки немонотонного изменения. Наиболее отчётливо эта аномалия проявляется в кристалле $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ (70 мол.% Sb_2Te_3) рис. 4.5 (с), где диамагнитная восприимчивость в диапазоне температур 100–250 К начинает резко уменьшаться, что является нетипичным для полупроводниковых материалов и может указывать на изменение состояний уровня Ферми и перераспределение носителей между подзонами валентной зоны



(а) – 50 мол.%. Sb_2Te_3 ($BiSbTe_3$)



(б) – 60 мол.%. Sb_2Te_3 ($Bi_{0.8}Sb_{1.2}Te_3$)



(c) –70 мол.%. Sb_2Te_3 ($Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$)

Рисунок 4.5 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi_\perp$ и $\chi_\parallel$ кристаллов твёрдых растворов Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 с различным содержанием Sb_2Te_3, восприимчивость измерялась в поле 14 кЭ [112]

Более детальную информацию об особенностях температурного поведения магнитной восприимчивости дают первые производные $d\chi_\parallel/dT$, рассчитанные для исследованных составов (рис. 4.6 [112]).

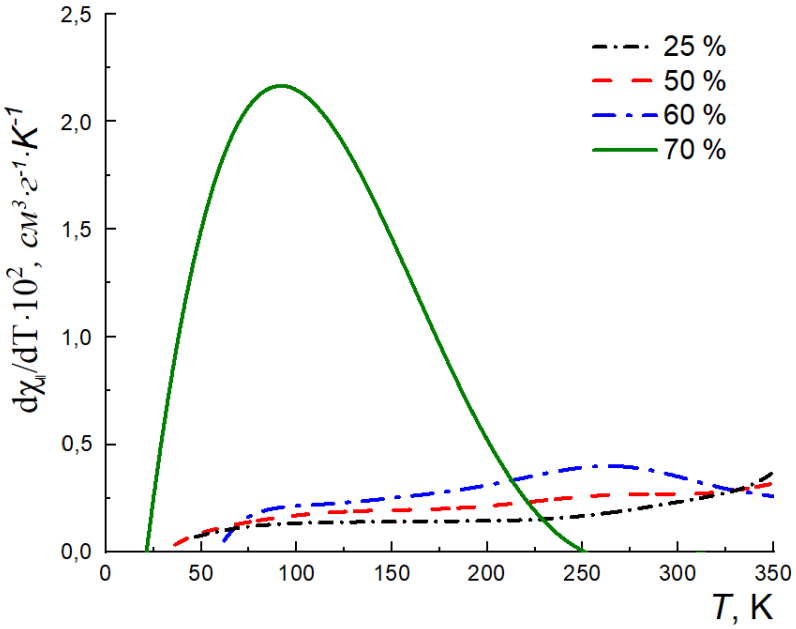


Рисунок 4.6 – Температурные зависимости первой производной магнитной восприимчивости dχ/dT для кристаллов твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) с содержанием Sb_2Te_3: 25% ($Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$), 50% ($BiSbTe_3$), 60% ($Bi_{0.8}Sb_{1.2}Te_3$) и 70 мол.% ($Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$) [112]

В кристалле с 25 мол.% Sb_2Te_3 производная $d\chi_{\parallel}/dT$ монотонно возрастает, что соответствует ускоренному уменьшению диамагнетизма с ростом температуры. В кристалле с 50 мол.% Sb_2Te_3 производная магнитной восприимчивости по температуре остаётся практически постоянной, свидетельствуя о линейном характере зависимости χ(T) (рис. 4.6). В твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (x>1.0) картина кардинально меняется: в кристалле с 60 мол.% Sb_2Te_3 производная начинает уменьшаться при T>250 К, а в кристалле с 70 мол.% Sb_2Te_3 на кривой $d\chi_{\parallel}/dT$ появляется ярко выраженный максимум при температуре около 100 К, после которого кривая плавно снижается до нуля при T≈250 К и далее становится отрицательной. Данный максимум указывает на температуру наиболее интенсивного изменения состояния электронной системы.

Оптические исследования кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ (70 мол.% Sb_2Te_3) [46, 116] подтверждают изменения состояния электронной системы. При температурах выше 200 К спектр отражения R(ν) в инфракрасном диапазоне имеет вид, характерный для плазменного отражения, с чётко выраженным минимумом (рис. 1.9 (а) [46, 116]). По мере дальнейшего понижения температуры форма спектра начинает отклоняться от классической плазменной, что свидетельствует о влиянии дополнительных процессов. При понижении температуры ниже 200 К на плазменном крае появляется точка перегиба, а при 173 К (рис. 1.9 (а) [46, 116]) спектр приобретает сложную форму в низкочастотной области. Подобная деформация обусловлена взаимодействием плазменных колебаний с межподзонными электронными переходами [46, 116]. Наиболее ярко это взаимодействие проявляется в функции энергетических потерь: при 101 К пик функции $-\mathrm{Im}\varepsilon^{-1}$ расщепляется на два максимума (рис.1.9 (б) [46]). Такое расщепление является прямым экспериментальным доказательством сближения энергий плазмона и межподзонного перехода и возникновения сильной связи между ними.

Таким образом, совокупность данных по магнитной восприимчивости и оптическим свойствам свидетельствует о том, что в твёрдых растворах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($x > 1.0$) изменение состояния электронной системы проявляется как в аномалиях температурного поведения магнитной восприимчивости, так и в сближении энергий плазмона E_p и межподзонного перехода ΔE, регистрируемом оптическими методами [46, 116].

В температурных зависимостях магнитной восприимчивости кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ с содержанием сурьмы x>1.0 наблюдаются участки немонотонного изменения величины её первой производной по температуре, причём температура максимальной скорости изменения $(d\chi_{\parallel}/dT)_{max}$ смещается в область более низких температур по мере увеличения содержания теллурида сурьмы. Для кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ (70 мол.% Sb_2Te_3) эта температура составляет примерно 100 К и соответствует диапазону 100–150 К, в котором, согласно данным оптических исследований [46, 116, 118], происходит сближение энергий плазмонов и электронных переходов между подзонами тяжёлых и лёгких дырок.

Выявленная корреляция между особенностями магнитной восприимчивости и сближением энергий плазмона и электронных переходов позволяет предположить, что изменение состояния электронной системы может проявляться и в температурных зависимостях кинетических коэффициентов – в частности, удельной электропроводности и коэффициента Холла. В связи с этим в следующем параграфе будет рассмотрено поведение температурной зависимости удельной электропроводности кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ (70 мол.% Sb_2Te_3) в том же температурном интервале.

4.3 Особенности температурного поведения электропроводности кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$

На рисунке 4.7 приведена температурная зависимость удельной электропроводности σ(T) монокристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ (70 мол.% Sb_2Te_3) в

интервале 80–600 К. Кривая убывает с ростом температуры, что характерно для вырожденных полупроводников *p*-типа [119].

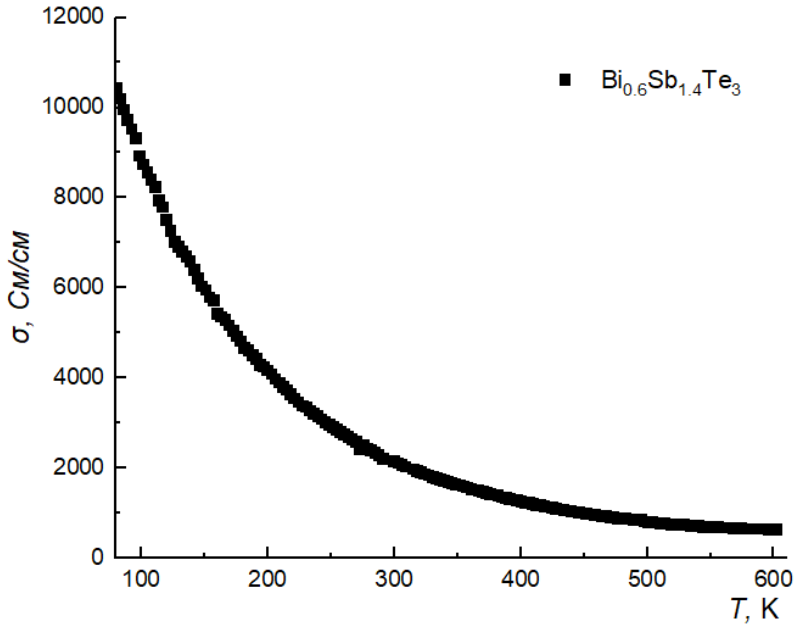


Рисунок 4.7 – Температурная зависимость электропроводности монокристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ в направлении, перпендикулярном C_3 [119]

Однако при детальном рассмотрении в диапазоне 100–150 К обнаруживается отклонение от строго монотонного поведения: наклон кривой σ(T) к оси температур в этом интервале изменяется немонотонно. Если при температурах ниже 120 К и выше 145 К наклон меняется плавно, то внутри указанного интервала его динамика становится иной (сначала уменьшается, затем увеличивается) [119]. Измерения проводились в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе на установке, реализующей двухчастотный метод, что обеспечивает высокую точность. Относительная погрешность измерений удельной электропроводности на данной установке составляет не более 2% [119]. Поэтому наблюдаемая особенность не может быть объяснена погрешностью эксперимента и имеет физическую природу.

Более наглядно эта особенность проявляется в температурной зависимости первой производной |dσ/dT|, представленной на рис. 4.8. Как видно из этого

рисунка, при понижении температуры от 200 К до 145 К величина |dσ/dT| возрастает и достигает первого локального максимума. Затем она резко падает до минимума при ~130 К, после чего вновь увеличивается, достигая абсолютного максимума при температуре 120 К [119]. Такое немонотонное поведение первой производной указывает на наличие в этом температурном интервале дополнительного физического процесса, который оказывает существенное влияние на динамику носителей заряда.

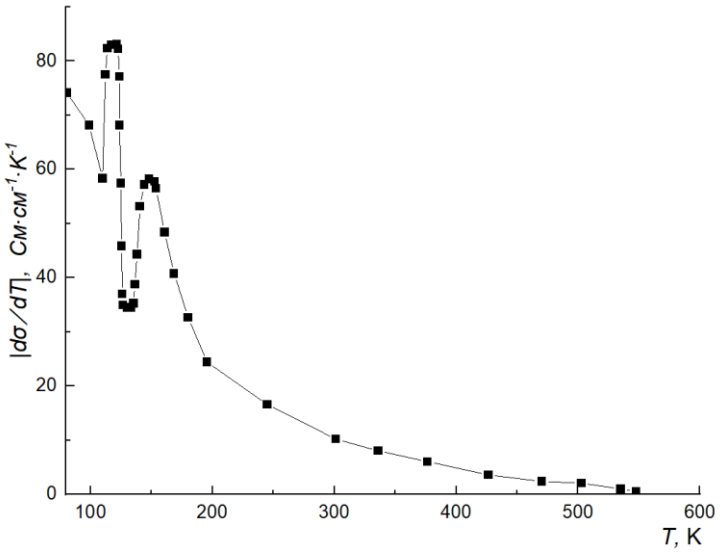


Рисунок 4.8 – Температурная зависимость модуля первой производной удельной электропроводности по температуре |dσ/dT| для кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ [119]

Важно отметить, что выявленная особенность в поведении производной электропроводности находит своё прямое отражение в температурной зависимости магнитной восприимчивости того же образца. Согласно данным 4.2 (рис. 4.6), в кристалле наблюдается коррелирующая особенность на кривой первой производной dχ/dT. Значимым является тот факт, что ярко выраженный максимум скорости изменения восприимчивости фиксируется в температурной области около 100 К, что практически совпадает с положением экстремумов на кривой |dσ/dT|. Такое совпадение особенностей на кинетической и магнитной кривой указывает на взаимосвязь транспортных и магнитных свойств в данном температурном диапазоне.

Таким образом, в температурном интервале 100–150 К фиксируются три ключевые особенности: максимальная скорость изменения магнитной восприимчивости $d\chi/dT$, немонотонное поведение производной электропроводности $|d\sigma/dT|$ и, согласно оптическим данным [46, 116, 118], сближение энергий плазмонов и электронных переходов между подзонами тяжёлых и лёгких дырок. Совокупность представленных экспериментальных данных позволяет заключить, что в кристалле при температурах 100–150 К электронная система претерпевает существенные изменения, проявляющиеся одновременно в транспортных, магнитных и оптических характеристиках.

4.4 Особенности температурного поведения коэффициента Холла кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$

Экспериментальная температурная зависимость коэффициента Холла R_H монокристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ представлена на рис. 4.9. В интервале 80–250 К коэффициент Холла монотонно и практически линейно возрастает с повышением температуры, а при дальнейшем нагреве до 600 К наблюдается его уменьшение, что обусловлено переходом к собственной проводимости [119]. Такое поведение $R_H(T)$ в области низких температур является характерным для полупроводников *p*-типа со сложной валентной зоной и наиболее достоверно объясняется термически активированным переходом носителей заряда из подзоны лёгких дырок (VB_1) в подзону тяжёлых дырок (VB_2) [83, 89]. В результате этого перехода концентрация лёгких, высокоподвижных дырок, определяющих электропроводность, уменьшается, что и приводит к увеличению R_H. Линейный характер зависимости $R_H(T)$ в интервале 80–200 К позволяет утверждать, что в этом температурном диапазоне не происходит немонотонного изменения концентрации носителей. Это служит важным аргументом в пользу того, что наблюдаемые особенности в поведении электропроводности $\sigma(T)$ и её производной $|d\sigma/dT|$ (рис. 4.7, 4.8 в 4.3) обусловлены не изменением концентрации, а немонотонным изменением подвижности μ носителей заряда.

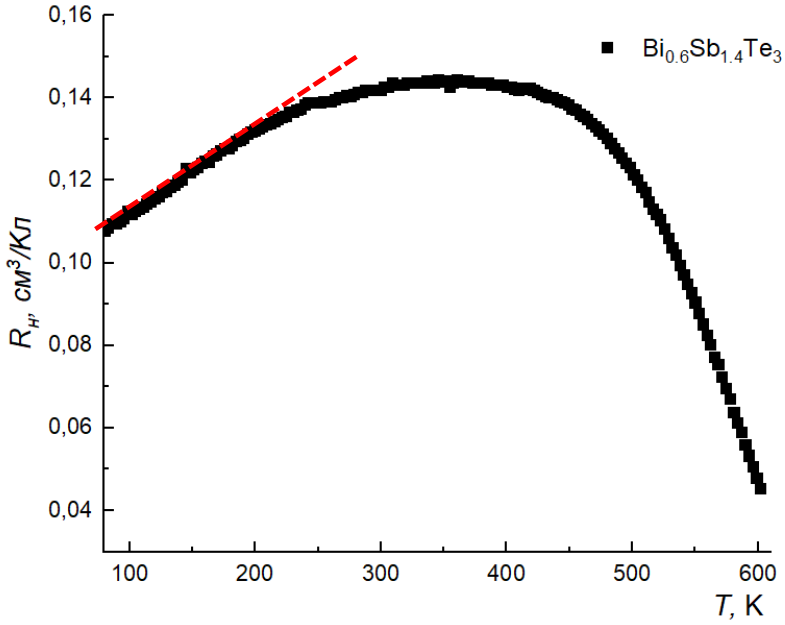


Рисунок 4.9 – Температурная зависимость коэффициента Холла в монокристалле $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ в плоскости, перпендикулярной оси C_3 [119]

Для интерпретации данных на рис. 4.9 была использована двухподзонная модель валентной зоны. В рамках этой модели коэффициент Холла описывается выражением (2.4) из 2.2, главы 2, которое учитывает вклады от двух типов дырок с разными подвижностями и эффективными массами. Используя экспериментальные данные $R_H(T)$ и известные из литературы значения эффективных масс для состава x=1.4 ($m_l^* = 0.122\, m_0$ для лёгких и $m_h^* = 0.883\, m_0$ для тяжёлых дырок, можно численно решить уравнение (2.6) относительно концентрации лёгких дырок $p_l(T)$ и тяжёлых дырок $p_h(T)$. Результат этого моделирования представлен на рисунке 4.10. При этом вклад электронной проводимости не учитывался, поскольку в исследованном температурном диапазоне (до 300 К) он пренебрежимо мал для твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) с p-типом проводимости [5, 74, 77].

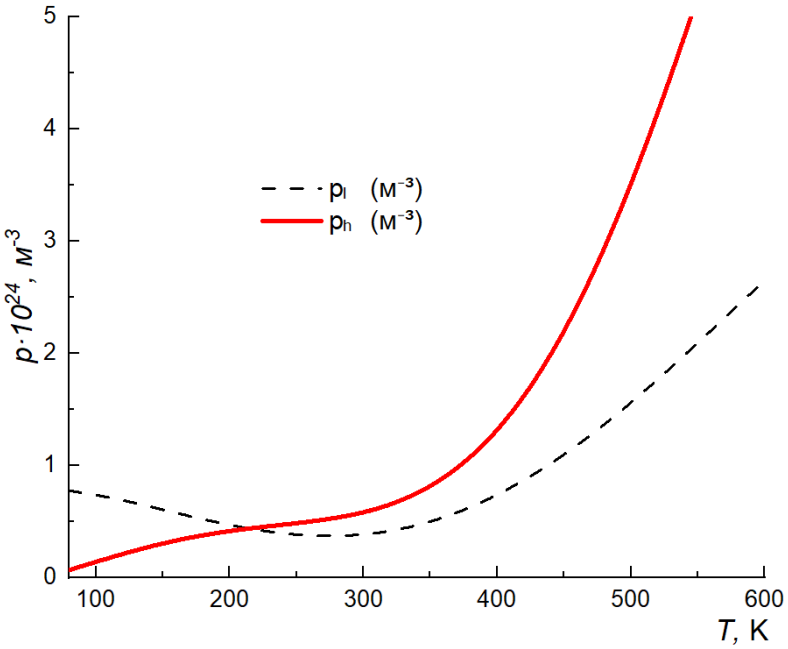


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость концентрации лёгких дырок p_l (пунктирная линия) и тяжёлых дырок p_h в кристалле $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$

Кривая для p_l лёгких дырок на рис. 4.10 демонстрирует монотонное уменьшение p_l с ростом температуры в диапазоне от 78 до 200 К, что полностью согласуется с качественной картиной, вытекающей из рис. 4.9. Отсутствие на кривой p_l(T) каких-либо изломов или немонотонностей в диапазоне 100–150 К подтверждает гипотезу о том, что аномалии в поведении σ(T) обусловлены подвижностью частиц.

Для выяснения причин особенностей поведения температурной зависимости электропроводности кривой σ(T) рассмотрим результаты холловской подвижности $\mu_H = |R_H|\sigma$, представленные на рисунке 4.11 из работы [120]. На этом рисунке видно, что для кристаллов с высоким содержанием Sb_2Te_3, и в частности для $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$, подвижность при низких температурах (78 К) значительно ниже, чем для Bi_2Te_3.

Выявленные особенности поведения подвижности требуют анализа доминирующего механизма рассеяния, для чего было проведено сопоставление экспериментальной зависимости μ_H(T) с теоретическими моделями.

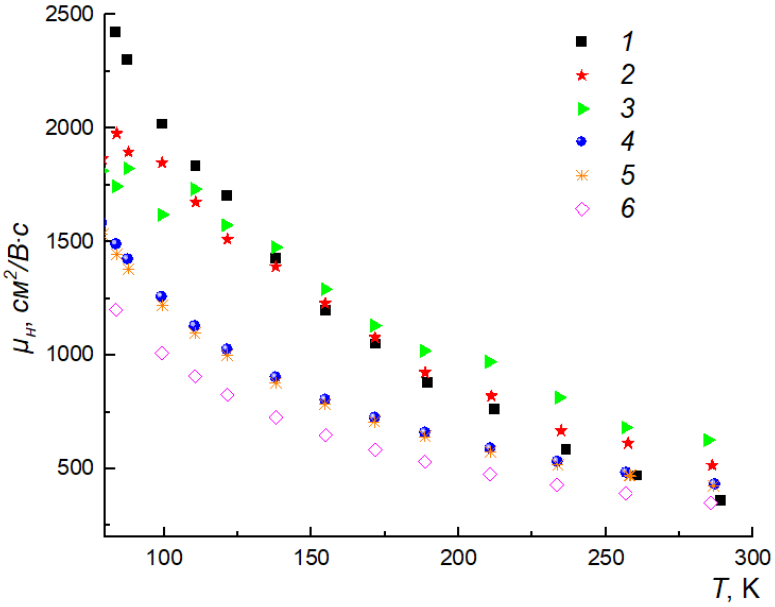


Рисунок 4.11 – Температурные зависимости холловской подвижности кристаллов: 1 – Bi_2Te_3; 2 – $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$; 3 – $Bi_{1.2}Sb_{0.8}Te_3$; 4 – $Bi_{0.8}Sb_{1.2}Te_3$; 5 – $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$; 6 – Sb_2Te_3 [120]

Благодаря достаточно высоким значениям концентрации свободных носителей заряда электронная система исследуемых материалов находится в вырожденном состоянии практически во всём исследованном интервале температур. Так, в соответствии с данными, представленными на рис. 4.4, в теллуриде висмута концентрация носителей изменяется от $0.96 \cdot 10^{19}$ ($см^{-3}$) при 78 К до $0.78 \cdot 10^{19}$ ($см^{-3}$) при 300 К; в теллуриде сурьмы эти значения равны $9.95 \cdot 10^{19}$ ($см^{-3}$) и $7.55 \cdot 10^{19}$ ($см^{-3}$), соответственно.

В модели сферической зоны, в случае квадратичной зависимости энергии ε носителей заряда от волнового вектора k и изотропного времени релаксации, выражение для дрейфовой подвижности имеет вид (4.3):

$$\mu = \frac{\sqrt{\pi}}{2\Gamma(r+1.5)} \frac{F_{r+0.5}(\xi^*)}{F_{0.5}(\xi^*)} \mu_0, \qquad (4.3)$$

где r – параметр, определяющий энергетическую зависимость времени релаксации (для рассеяния на акустических фононах $r = 0$); Γ – гамма-функция; $\xi^* = \xi / k_0 T$ – приведённый химический потенциал (отсчитываемый положительно вверх от дна зоны проводимости для электронов и вниз от вершины валентной зоны для дырок); $F_s(\xi^*) = \int_0^\infty x\left[e^{(x-\xi^*)} + 1\right]^{-1} dx$ – интеграл

Ферми порядка s; k_0 – постоянная Больцмана; μ_0 – дрейфовая подвижность носителей при отсутствии вырождения [5].

В случае сильного вырождения ($\xi^* \gg 1$) интегралы Ферми вырождаются в степенные функции, и выражение (4.3) переходит в классическое соотношение (4.4) для подвижности вырожденного электронного газа:

$$\mu = \frac{e}{m^*}\tau, \tag{4.4}$$

где e – абсолютная величина заряда электрона; m^* – эффективная масса носителей заряда; $\tau = \lambda\nu/\vartheta_T$ – статическое время релаксации (λ – длина свободного пробега, ϑ_T – тепловая скорость, ν – количество актов рассеяния).

Для вырожденного газа при доминировании рассеяния на акустических фононах время релаксации обратно пропорционально температуре: $\tau = T^{-1}$, что даёт температурную зависимость подвижности вида (4.5) [121]:

$$\mu = A \cdot T^{-1}, \tag{4.5}$$

где A – постоянная, слабо зависящая от температуры.

Для количественной оценки того, насколько экспериментальный ход $\mu_H(T)$ соответствует закону T^{-1} (4.5), обычно совмещают одну расчётную точку с экспериментальной [5]. Такой подход позволяет выявить области температур, где вклад акустического рассеяния является определяющим, а также обнаружить отклонения, обусловленные дополнительными механизмами.

На рис. 4.12 представлены результаты такого сопоставления для кристалла Bi_2Te_3. Видно, что в области низких температур ход экспериментальной кривой достаточно хорошо описывается уменьшением статического времени релаксации вследствие рассеяния вырожденных носителей на акустических колебаниях ионного остова (рис. 4.12, а). Однако при температурах выше 150 К наблюдается расхождение экспериментальной и расчётной кривых, что наиболее вероятно связано с увеличением концентрации тяжёлых дырок с низкой подвижностью, происходящим при росте температуры из-за перехода электронов из подзоны тяжёлых дырок в подзону лёгких.

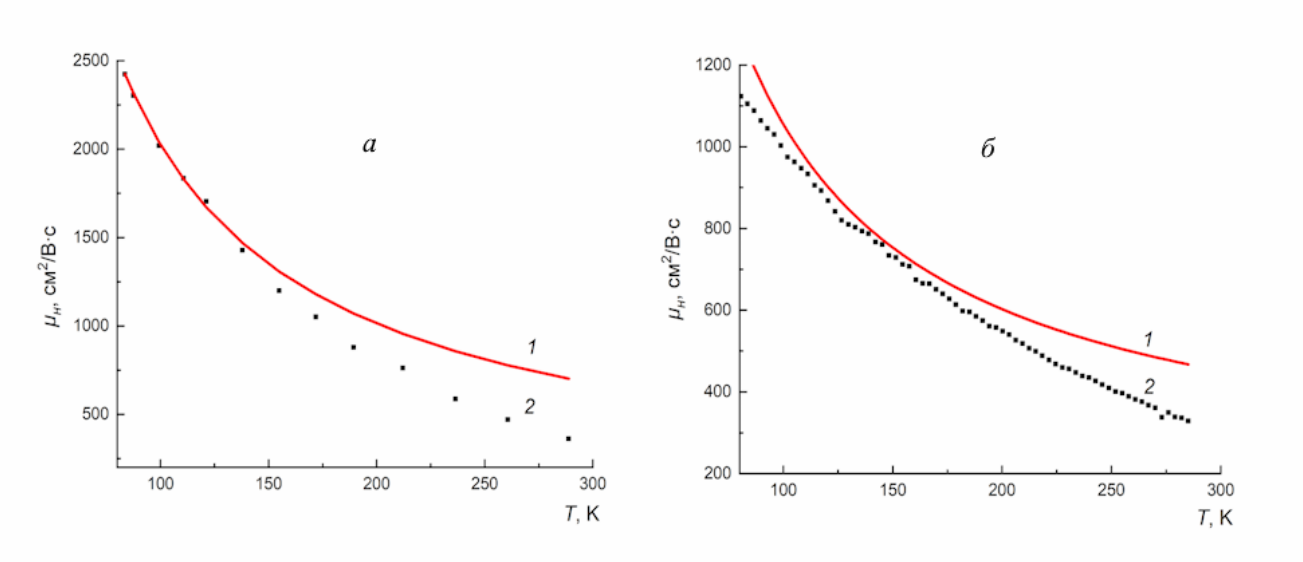


Рисунок 4.12 – Температурная зависимость холловской подвижности с учётом рассеяния на акустических фононах для кристалла Bi_2Te_3 (*а*) и кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ (*б*): кривая 1 – теоретический расчёт $\tau \sim T^{-1}$; кривая 2 – экспериментальная зависимость [120]

Аналогичная картина в области высоких температур наблюдается и для кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ (рис. 4.12, б). Поскольку процессы, происходящие в электронной системе теллурида сурьмы, во многом схожи с процессами в теллуриде висмута, то и в данном случае уменьшение подвижности при температурах выше 150 К связано с увеличением концентрации тяжёлых малоподвижных дырок. Однако наиболее важным является поведение в области низких температур: как видно из рис. 4.12 (б), где кривая 1 соответствует теоретическому расчёту по зависимости (4.5) ($\tau \sim T^{-1}$), а кривая 2 – экспериментальные данные, при $T<150$ К экспериментальная подвижность значительно отклоняется вниз от расчётной кривой, причём это отклонение имеет немонотонный характер, повторяя особенности в $|d\sigma/dT|$ (рис. 4.8). Такое поведение не может быть объяснено стандартным фононным рассеянием.

Отклонение является экспериментальным свидетельством существования дополнительного механизма рассеяния, который активизируется именно в том температурном окне (100–150 К), где, согласно оптическим и магнитным исследованиям, происходит сближение энергий E_p и ΔE [112, 116]. Наглядную иллюстрацию этого сближения даёт рис. 4.13 из работы [112], на котором

представлены зависимости энергии плазмона E_p и энергии межподзонного перехода ΔE от состава твёрдого раствора $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ при двух характерных температурах – 80 К и 300 К. Как следует из диаграммы рис. 4.13, обе энергетические величины демонстрируют противоположные тенденции изменения с ростом содержания Sb_2Te_3: энергия плазмона E_p монотонно возрастает от ~30 мэВ в Bi_2Te_3 до ~125 мэВ в Sb_2Te_3, тогда как энергия перехода ΔE – зазор между уровнем химического потенциала и подзоной тяжёлых дырок – увеличивается значительно сильнее, от ~20 мэВ до ~230 мэВ. При этом при понижении температуры от 300 К до 80 К кривая $E_p(x)$ смещается вверх (вследствие роста концентрации лёгких дырок), а кривая $\Delta E(x)$ – вниз (из-за смещения уровня Ферми вглубь валентной зоны). В результате при 300 К пересечение кривых E_p и ΔE происходит в области составов с низким содержанием сурьмы (~10–15 мол.% Sb_2Te_3), тогда как при 80 К – в области высоких концентраций (~70–80 мол.% Sb_2Te_3). Именно этот эффект объясняет, почему аномалии в транспортных и магнитных свойствах проявляются в кристалле $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ именно в диапазоне 100–150 К: в этом температурном диапазоне система проходит через точку сближения ($E_p \approx \Delta E$). Более того, как было показано в [112], этот процесс носит самонастраивающийся резонансный характер: при отклонении от условия ($E_p \approx \Delta E$) возникает обратная связь, стремящаяся вновь сблизить энергии за счёт перетока носителей между подзонами и соответствующего изменения концентрации лёгких дырок.

Как следует из теоретических работ [68, 122, 123], когда энергии плазмона и межподзонного перехода становятся сопоставимыми, между коллективными и одночастичными возбуждениями возникает сильная связь.

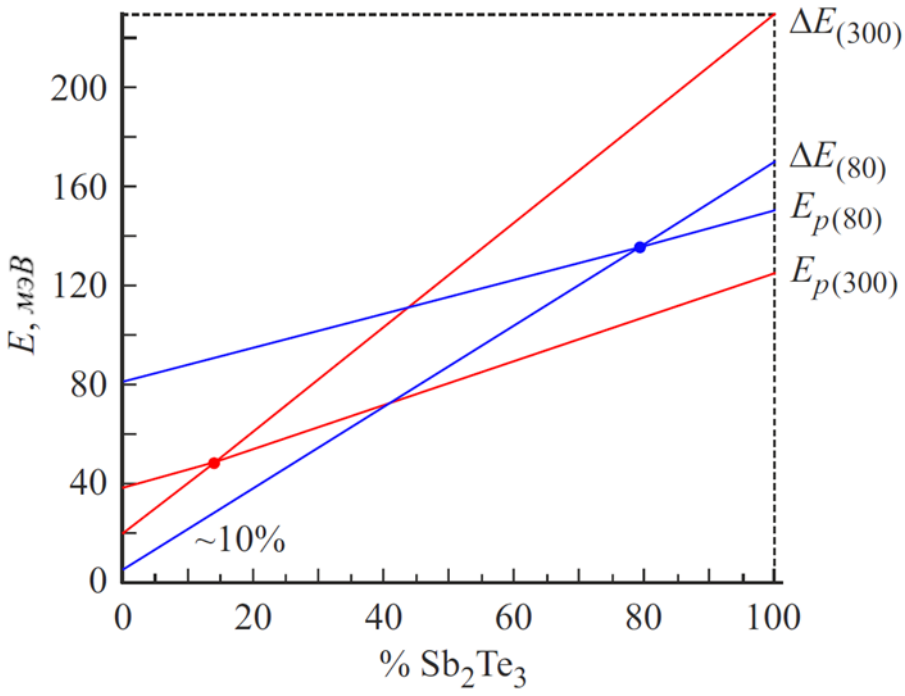


Рисунок 4.13 – Диаграмма зависимости энергий плазмона E_p и перехода носителей заряда ΔE от содержания Sb_2Te_3 в кристаллах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) при 80 К и 300 К [112]

Когда энергия плазмона становится сопоставимой с энергией межподзонного перехода (рис. 4.13), возникает связь между коллективными колебаниями плотности носителей (плазмонами) и одночастичными электронными возбуждениями, что создаёт новый канал для рассеяния носителей заряда: дырка может испустить или поглотить плазмон, совершив при этом переход между подзонами VB_1 и VB_2. Именно этот дополнительный канал и приводит к наблюдаемому резкому снижению подвижности и, как следствие, к немонотонным особенностям в производных кинетических коэффициентах.

Таким образом, в интервале температур 100–150 К в кристалле $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ реализуются условия для сближения энергий плазмонов и электронных переходов, которое оказывает существенное влияние на состояние электронной системы. Указанное условие $E_p \approx \Delta E$ способствует перетоку носителей между подзонами, что отражается в виде аномалии на кривой $d\chi/dT$, и одновременно формирует дополнительный механизм рассеяния через процесс излучения или поглощения квантов коллективных колебаний при переходах между

экстремумами валентной зоны. В результате подвижность носителей становится немонотонной функцией температуры в указанном диапазоне, что проявляется в особенностях на кривых σ(T) и |dσ/dT|. Одновременно с этим коэффициент Холла линейно увеличивается с ростом температуры, что свидетельствует о монотонном уменьшении концентрации лёгких дырок. Следовательно, наблюдаемые особенности в поведении удельной электропроводности связаны с немонотонным изменением подвижности свободных носителей заряда, обусловленным сближением энергий элементарных возбуждений. Как показано в работе [124], в этих условиях реализуются процессы, обусловленные электрон-плазмонным взаимодействием.

Выводы по главе 4

На основании проведённых исследований температурных зависимостей электропроводности, коэффициента Холла и магнитной восприимчивости твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$) можно сделать следующие выводы:

Во всём диапазоне составов ($0\leq x\leq 2$) температурные зависимости электропроводности σ(T) и коэффициента Холла $R_H(T)$ определяются термически активированным перераспределением носителей заряда между подзонами лёгких и тяжёлых дырок. С увеличением содержания Sb_2Te_3 абсолютная величина R_H при 78 К снижается быстрее, чем растёт σ, что свидетельствует об одновременном росте концентрации дырок и падении их подвижности, а температура максимума на кривой $R_H(T)$ смещается в область высоких температур.

В кристаллах с высоким содержанием Sb_2Te_3 ($x>1.0$) обнаружена корреляция между немонотонным ходом модуля первой производной электропроводности |dσ/dT| и первой производной магнитной восприимчивости dχ/dT. Для кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ в диапазоне 100–150 К |dσ/dT| демонстрирует сложную структуру с двумя максимумами и минимумом, а dχ/dT – ярко выраженный максимум. Построена диаграмма зависимостей энергий плазмонов E_p и межподзонных переходов ΔE от состава твёрдого раствора и температуры,

которая позволяет прогнозировать условия сближения E_p и ΔE, сопровождающегося электрон-плазмонным взаимодействием. Показано, что с ростом концентрации Sb_2Te_3 и понижением температуры точка сближения $E_p \approx \Delta E$ смещается в область высоких концентраций сурьмы, что объясняет возникновение аномалий в транспортных и магнитных характеристиках именно в $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ при 100–150 К.

На основе анализа коэффициента Холла в кристалле $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ установлено, что в интервале 100–150 К $R_H(T)$ возрастает практически линейно, указывая на монотонное снижение концентрации лёгких дырок. Таким образом, немонотонные особенности в $\sigma(T)$ и $\chi(T)$ вызваны не изменением концентрации, а немонотонным поведением подвижности носителей. Показано, что в этом же температурном диапазоне происходит сближение E_p и ΔE, инициирующее электрон-плазмонное взаимодействие, возможные механизмы влияния которого на состояние электронной системы подробно описываются в работе [124].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные в диссертационной работе систематические исследования температурных зависимостей электропроводности σ(T), коэффициента Холла $R_H(T)$ и магнитной восприимчивости χ(T) монокристаллов твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) позволили получить картину эволюции электронной системы этих широко применяемых термоэлектрических материалов.

Установлено, что во всех исследованных составах температурный ход электропроводности и коэффициента Холла определяется доминирующим влиянием перераспределения носителей заряда между неэквивалентными экстремумами валентной зоны – подзонами лёгких и тяжёлых дырок. Совместный анализ температурных зависимостей электропроводности и плазменных частот кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) позволяет утверждать, что при температурах больших 80 К основным механизмом релаксации носителей заряда является рассеяние на акустических фононах. Сопоставление температурных зависимостей электропроводности с расчётом выполненным в рамках модели Блоха-Грюнайзена указывает на то, что наблюдаемое в кристаллах $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<2) более быстрое уменьшение электропроводности можно объяснить уменьшением концентрации лёгких дырок с ростом температуры. Это подтверждается увеличением коэффициента Холла с ростом температуры, обусловленного уменьшением концентрации легких дырок вследствие перехода электронов из подзоны тяжелых дырок в подзону легких. Из всей совокупности полученных данных следует, что с увеличением содержания Sb_2Te_3 в составе твердого раствора, уровень химического потенциала смещается в глубину валентной зоны. Это подтверждается тем, что при температуре 80 К с увеличением содержания Sb_2Te_3 коэффициент Холла уменьшается. Важно отметить, что коэффициент Холла уменьшается быстрее, чем возрастает электропроводность, что прямо указывает на одновременный рост концентрации дырок и снижение их подвижности. Смещение максимума на кривой $R_H(T)$ в область высоких температур при увеличении содержания Sb_2Te_3 также подтверждает смещение уровня химического потенциала в глубину

валентной зоны, поскольку в этом случае процесс перехода электронов из подзоны тяжелых дырок в подзону легких будет возможен до более высоких энергий, а, соответственно, и более высоких температур.

Важные результаты получены для составов с высоким содержанием теллурида сурьмы (x>1.0), где, согласно данным оптических исследований [7, 8, 17, 46, 72], реализуются условия для интенсивного электрон-плазмонного взаимодействия. По данным этих исследований построена диаграмма зависимостей энергии плазмона E_p и энергии межподзонного перехода ΔE от состава и температуры, позволившая определить области, в которых выполняется условие $E_p \approx \Delta E$. Для кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ экспериментально обнаружено, что в интервале 100–150 К немонотонный ход модуля первой производной электропроводности $|d\sigma/dT|$ и максимум скорости изменения магнитной восприимчивости $d\chi/dT$ наблюдаются в одной и той же температурной области, которая совпадает с областью сближения энергий плазмонных и межподзонных возбуждений, регистрируемого в оптических спектрах по расщеплению пика функции энергетических потерь [46]. Установлено, что в этом же интервале температур коэффициент Холла возрастает линейно, то есть концентрация лёгких дырок изменяется монотонно.

Физическая природа обнаруженных особенностей обсуждается в работе [124], в которой приводится описание возможных механизмов влияния электрон-плазмонного взаимодействия на состояние электронной системы кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0<x<2$).

Совокупность полученных экспериментальных данных и выполненный анализ формируют основу как для углубления фундаментальных представлений о роли электрон-плазмонного взаимодействия в формировании физических свойств узкозонных полупроводников со сложной зонной структурой, так и для решения прикладных задач термоэлектрического материаловедения. Построенная диаграмма E_p и ΔE даёт возможность обоснованно выбирать составы и рабочие температуры термоэлектрических устройств, исключая области резкого падения подвижности носителей и сопутствующего изменения

термоэлектрической эффективности. Полученные температурные зависимости $\sigma(T)$, $R_H(T)$ и $\chi(T)$ для девяти составов во всём концентрационном интервале представляют собой систематический набор справочных данных, необходимый для расчёта мощностных характеристик и КПД термоэлектрических модулей на основе твёрдых растворов теллурида висмута-сурьмы. Установленная корреляция между транспортными, магнитными и оптическими характеристиками в условиях электрон-плазмонного взаимодействия открывает новые возможности для целенаправленного управления свойствами твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ $(0<x<2)$ путём контролируемого сближения энергий коллективных и одночастичных возбуждений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность научному руководителю – доктору физико-математических наук, доценту **Степанову Николаю Петровичу** – за квалифицированное научное руководство, терпение, неоценимую помощь и всестороннюю поддержку на всех этапах выполнения диссертационного исследования.

Автор благодарит В.А. Комарова (Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена) и П.П. Константинова (Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург) за помощь в проведении электротранспортных измерений, предоставление экспериментальных данных и плодотворные дискуссии. Также автор признателен сотрудникам Института физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург) за обеспечение доступа к измерительному комплексу MPMS MultiVu и проведение измерений магнитной восприимчивости на SQUID-магнетометре.

Автор выражает признательность сотрудникам кафедры общенаучных дисциплин и руководству Забайкальского института железнодорожного транспорта – филиала Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет путей сообщения» за поддержку научной деятельности.

С особой теплотой автор вспоминает своего первого научного руководителя – доктора физико-математических наук, профессора **Илларионова Анатолия Ильича**. Под его руководством были начаты первые исследования по генерации второй оптической гармоники в одноосных кристаллах (отражены в совместных публикациях), а полученные навыки стали фундаментом дальнейшей работы в области физики конденсированного состояния. Светлая память об Анатолии Ильиче навсегда сохранится в сердце автора.

Автор искренне благодарит свою семью за понимание, терпение и постоянную поддержку в работе над диссертацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hasan M.Z. Colloquium: Topological insulators / M.Z. Hasan, C.L. Kane // Reviews of Modern Physics. – 2010. – Vol. 82, No. 4. – P. 3045–3067. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045

2. Zhang H. Topological insulators in Bi_2Se_3, Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface / H. Zhang et al. // Nature Physics. – 2009. – Vol. 5, No. 6. – P. 438–442. https://doi.org/10.1038/nphys1270

3. Hsieh D. Observation of time-reversal-protected single-Dirac-cone topological-insulator states in Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 / D. Hsieh et al. // Physical Review Letters. – 2009. – Vol. 103, No. 14. – P. 146401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.146401

4. Шмелёв Г.И. Термоэлемент и способ соединения его ветвей: а.с. №109343 СССР / Министерство электропромышленности СССР; заявл. 06.10.1952; опубл. 01.01.1957. – 2 с. https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0000109343_19570101_A1_SU/

5. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – М.: Наука, 1972. – 320 с.

6. Yelgel Ö.C. Thermoelectric properties of p-type $(Bi_2Te_3)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ single crystals doped with 3 wt.% Te / Ö.C. Yelgel, G.P. Srivastava // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113, No. 7. – P. 073709. https://doi.org/10.1063/1.4792653

7. Степанов Н.П. Зонная структура и процессы в электронной системе кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0 < x < 2$) по данным оптических исследований в инфракрасном диапазоне / Н.П. Степанов, А.А. Калашников, О.Н. Урюпин // Физика и техника полупроводников. – 2021. – Т. 55, № 7. – С. 586–591. https://doi.org/10.21883/FTP.2021.07.19454.0

8. Степанов Н.П. Плазменная экранировка края фундаментального поглощения в кристаллах твердых растворов Bi_2Te_3-Sb_2Te_3, содержащих более

80 молярных процентов Sb_2Te_3 / Н.П. Степанов, А.А. Калашников, Ю.В. Улашкевич // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 117, № 3. – С. 401–405. https://doi.org/10.7868/S0030403414090244

9. Степанов Н.П. Магнитная восприимчивость твердых растворов Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 / Н.П. Степанов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, № 4. – С. 410-414. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/6546

10. Иванова Л.Д. Термоэлектрические свойства монокристаллов твердых растворов системы Sb_2Te_3-Bi_2Te_3 в области температур 100–700 К / Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36, № 7. – С. 810-816.

11. Van Itterbeek A. Measurements on the magnetic anisotropy of single crystals of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 / A. Van Itterbeek, J. Michiels, J. De Boeck // Physica. – 1966. – Vol. 32, No. 7. – P. 1413-1424. https://doi.org/10.1016/0031-8914(66)90156-7

12. Ozaki S. Anomalous response in the orbital magnetic susceptibility of 2D topological systems / S. Ozaki, M. Ogata // Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters. – 2022. – Vol. 16, No. 3. – P. 2200065. https://doi.org/10.1002/pssr.202200065

13. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства: Халькогениды элементов II, IV и V групп периодической системы / Н.Х. Абрикосов и др. – М.: Наука, 1967. – 176 с.

14. Champness C.H. Thermoelectric properties of Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 solid solutions / C.H. Champness // Canadian Journal of Physics. – 1965. – Vol. 43, No. 8. – P. 1523-1533. https://doi.org/10.1139/p65-133

15. Тагиев М.М. Экструдированные материалы на основе твердых растворов $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$, $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ и $Bi_2Te_{2.5}Se_{0.3}$ / М.М. Тагиев // Физика. – 2009. – Т. 15, № 2. – С. 43–51.

16. Chen Y.L. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 / Y.L. Chen et al. // Science. – 2009. – Vol. 325, No. 5937. – P. 178-181. https://doi.org/10.1126/science.1173034

17. Степанов Н.П. О природе аномальной температурной зависимости коэффициента Холла, наблюдаемой в полупроводниковых кристаллах твердых растворов Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 / Н.П. Степанов // Физика и техника полупроводников. – 2020. – Т. 54, № 1. – С. 13-17. https://doi.org/10.21883/FTP.2020.01.48874.193

18. An T.-H. Composition-dependent charge transport and temperature-dependent density of state effective mass interpreted by temperature-normalized Pisarenko plot in $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ compounds / T.-H. An et al. // APL Materials. – 2016. – Vol. 4, No. 10. – Art. 104812. https://doi.org/10.1063/1.4961106

19. Степанов Н.П. Разделение вкладов ионного остова и свободных носителей заряда в магнитную восприимчивость анизотропного полупроводникового кристалла Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 / Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59, № 1. – С. 71-76. https://doi.org/10.1134/S1064229316010101

20. Goldsmid H.J. The electrical conductivity and thermoelectric power of bismuth telluride / H.J. Goldsmid // Proceedings of the Physical Society. – 1958. – Vol. 71, No. 4. – P. 633–646. https://doi.org/10.1088/0370-1328/71/4/312

21. Francombe M.H. Structure-cell data and expansion coefficients of bismuth-telluride / M.H. Francombe // British Journal of Applied Physics. – 1958. – Vol. 9, No. 10. – P. 415-417. https://doi.org/10.1088/0508-3443/9/10/307

22. Ohorodniichuk V. Structural and transport properties of quenched and melt-spun $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ solid solutions (x = 0.40 and 0.48) / V. Ohorodniichuk et al. // Journal of Materials Science. – 2020. – Vol. 55, No. 3. – P. 1092-1106. https://doi.org/10.1007/s10853-019-04073-8

23. Malik K. Sb concentration dependent structural and transport properties of polycrystalline $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ mixed crystal / K. Malik et al. // arXiv preprint. – 2021. – arXiv: 2108.00525. https://doi.org/10.48550/arXiv.2108.00525

24. Drabble J.R. Chemical bonding in bismuth telluride / J.R. Drabble, C.H.L. Goodman // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1958. – Vol. 5, No. 2. – P. 142-144.

25. Bekebrede W.R. Lattice parameters in the system antimony telluride-bismuth telluride / W.R. Bekebrede, O.J. Guentert // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1962. – Vol. 23, No. 7. – P. 1023-1025. https://doi.org/10.1016/0022-3697(62)90162-2

26. Cheng R. Unraveling electronic origins for boosting thermoelectric performance of p-type $(Bi,Sb)_2Te_3$ / R. Cheng et al. // Science Advances. – 2024. – Vol. 10, No. 21. – Art. eadn9959. https://doi.org/10.1126/sciadv.adn9959

27. Koster G.F. Space groups and their representations / G.F. Koster // Solid State Physics. – 1957. – Vol. 5. – P. 174-252. https://www.sci-hub.ru/10.1016/s0081-1947(08)60103-4

28. Yavorsky B.Y. Electronic structure and transport anisotropy of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 / B.Y. Yavorsky et al. // Physical Review B. – 2011. – Vol. 84, No. 16. – P. 165208. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.165208

29. Unkelbach, K.H. Optical phonons of Bi_2Te_3 / K.H. Unkelbach et al. // Physica Status Solidi. – 1973. – Vol. 60, No. 1. – P. 41-44. https://doi.org/10.1515/9783112501689

30. Drabble J.R. Galvanomagnetic effects in *p*-type bismuth telluride / J.R. Drabble // Proceedings of the Physical Society. – 1958. – Vol. 72, No. 3. – P. 380-390.

31. Drabble J.R. Galvanomagnetic effects in *n*-type bismuth telluride / J.R. Drabble, R.D. Groves, R. Wolfe // Proceedings of the Physical Society. – 1958. – Vol. 71, No. 3. – P. 430-443. https://doi.org/10.1088/0370-1328/72/3/308

32. Drabble J.R. Anisotropy galvanomagnetic effects in semiconductors / J.R. Drabble, K. Wolfe // Proceedings of the Physical Society. – 1956. – Vol. 69B, No. 11. – P. 1101-1110.

33. Ogawa K. Electronic states on Bi_2Te_3 studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation / K. Ogawa et al. // e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. – 2012. – Vol. 10. – P. 117-120. https://doi.org/10.1380/ejssnt.2012.117

34. Köhler H. Investigation of the highest valence band in $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ crystals / H. Köhler, A. Fredenberger // Physica Status Solidi (b). – 1977. – Vol. 84, No. 1. – P. 195-203. https://doi.org/10.1002/pssb.2220840122

35. Коренблит И.Я. Гальваномагнитные эффекты в Bi2Te3 при анизотропном рассеянии / И.Я. Коренблит // Физика твёрдого тела. – 1960. – Т. 2, № 12. – С. 3083-3091

36. Mishra S.K. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and selenide / S.K. Mishra, S. Satpathy, O. Jepsen // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1997. – Vol. 9. – P. 461-470. https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/3/005

37. Parfenyev R.V. Quantum oscillations of kinetic and photoelectric coefficients in *n*-Bi_2Te_3 / R.V. Parfenyev, V.V. Sologub, B.M. Gol'tsman // Soviet Physics Solid State. – 1968. – Vol. 10, No. 10. – P. 3087-3096.

38. Sologub V.V. Structure of the valence band of bismuth telluride / V.V. Sologub, R.V. Parfenyev, A.D. Goletskaya // JETP Letters (Pis'ma v ZhETF). – 1975. – Vol. 21, No. 12. – P. 711-715.

39. Köhler H. Non-parabolicity of the highest valence band of Bi_2Te_3 from Shubnikov-de Haas effect / H. Köhler // Physica Status Solidi (b). – 1976. – Vol. 74, No. 2. – P. 591–600. https://www.mindat.org/reference.php?id=4968473

40. Житинская М.К. Исследование поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена в монокристаллах теллурида висмута / М.К. Житинская, В.И. Кайданов, С.А. Немов. – 1976. – 23 с. – Деп. в ВИНИТИ, № 3628-76.

41. Sehr R. Plasma edge in Bi_2Te_3 / R. Sehr, L.R. Testardi // Journal of Applied Physics. – 1963. – Vol. 34, No. 9. – P. 2754-2756. https://doi.org/10.1063/1.1729791

42. Youn S.J. First-principles electronic structure and its relation to thermoelectric properties of Bi_2Te_3 / S.J. Youn, A.J. Freeman // Physical Review B. – 2001. – Vol. 63. – Art. 085112. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.085112

43. Wang G. Electronic structure of the thermoelectric materials Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 from first-principles calculations / G. Wang, T. Cagin // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76. – Art. 075201. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075201

44. Larson P. Effect of p 1/2 corrections in the electronic structure of Bi_2Te_3 compounds / P. Larson // Physical Review B. – 2003. – Vol. 68. – Art. 155121. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.155121

45. Житинская М.К. Исследование гальваномагнитных и термомагнитных эффектов в моно- и поликристаллах теллурида свинца, теллурида висмута и твердых растворов на его основе: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / М.К. Житинская. – Л.: ЛГУ, 1977. – 16 с. https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_007671982/

46. Степанов Н.П. Электрон-плазмонное взаимодействие в кристаллах Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 / Н.П. Степанов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2024. – № 4. – С. 57-61. https://doi.org/10.31857/S1028096024040071

47. Fang T. Complex Band Structures and Lattice Dynamics of Bi2Te3-Based Compounds and Solid Solutions / T. Fang et al. // Advanced Functional Materials. – 2019. – Vol. 29, No. 28. – Art. 1900677. https://doi.org/10.1002/adfm.201900677

48. Stordeur M. Investigation of the Valence Band Structure of Thermoelectric $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ Single Crystals / M. Stordeur et al. // Physica Status Solidi (b). – 1988. – Vol. 150, No. 1. – P. 150-176. https://doi.org/10.1002/pssb.2221500120

49. Hong M. $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ nanoplates with enhanced thermoelectric performance due to sufficiently decoupled electronic transport properties and strong wide-frequency phonon scatterings / M. Hong et al. // Nano Energy. – 2016. – Vol. 20. – P. 330-343. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.12.009

50. Plank H. Photon drag effect in $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ three-dimensional topological insulators / H. Plank et al. // Physical Review B. – 2016. – Vol. 93, No. 12. – Art. 125434. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.125434

51. Ефимова Б.А. Электропроводность $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$ в области собственной проводимости / Б.А. Ефимова, О.А. Казанская, Л.Е. Москалева // Неорганические материалы. – 1982. – Т. 18, № 2. – С. 220-222

52. Huang B. Ab initio and molecular dynamics predictions for electron and phonon transport in bismuth telluride / B. Huang, M. Kaviany // Physical Review B. – 2008. – Vol. 77. – Art. 125209. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.125209

53. Степанов Н.П. Анизотропия плазменного отражения твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0 < x < 1$) в диапазоне температур от 78 до 293 K / Н.П. Степанов и др. // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 111, № 6. – С. 967-973. https://doi.org/10.1134/S0030400X11120178

54. Кульбачинский В.А. Низкотемпературный ферромагнитизм в новом полумагнитном полупроводнике $Bi_{2-x}Fe_xTe_3$ / В.А. Кульбачинский и др. // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2001. – Т. 73, № 7. – С. 396-400. http://jetpletters.ru/ps/624/article_9731.pdf

55. Кульбачинский В.А. Поверхность Ферми и термоэдс смешанных кристаллов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ <Ag, Sn> / В.А. Кульбачинский и др. // Физика твёрдого тела. – 2006. – Т. 48, № 5. – С. 786-793. https://journals.ioffe.ru/articles/3393

56. Полистанский Ю.Г. Технология термоэлектрических материалов. Раздел: материалы для термоэлектрических преобразователей: учебное пособие. – Москва: МИСиС, 2001. – 92 с.

57. Иванова Л.Д. Термоэлектрические свойства твердых растворов системы Bi_2Te_3-Sb_2Te_3, полученных кристаллизацией в жидкости / Л.Д. Иванова и др. // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52, № 8. – С. 815-821. https://doi.org/10.7868/S0002337X16080078

58. Никулин Д.С. Термоэлектрические и механические свойства твердого раствора $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, полученного кристаллизацией расплава в жидкости / Д.С. Никулин и др. // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51, № 7. – С. 955-958. https://doi.org/10.21883/FTP.2017.07.44652.38

59. Lim Y.S. Effects of Sb on the Charge Transport and Power Factor of $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ Thermoelectric Compounds Prepared by Hot Pressing / Y.S. Lim // Korean Journal of Metals and Materials. – 2017. – Vol. 55, No. 11. – P. 849-857. https://doi.org/10.3365/KJMM.2017.55.11.849

60. Galodé A. The Synthesis and Thermoelectric Properties of the n-Type Solid Solution $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ ($x < 1$) / A. Galodé, T. Barbier // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 5. – Art. 2147. https://doi.org/10.3390/ma16052147

61. Jung W.-J. Mechanical and Thermoelectric Properties of $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ Prepared by Using Encapsulated Melting and Hot Pressing / W.-J. Jung // Journal of the Korean Physical Society. – 2016. – Vol. 69, No. 10. – P. 1562-1568. https://doi.org/10.3938/jkps.69.1562

62. Иванова Л.Д. Механические и термоэлектрические свойства твердых растворов халькогенидов висмута, полученных кристаллизацией в жидкости / Л.Д. Иванова и др. // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54, № 11. – С. 1250-1255. https://doi.org/10.1134/S0002337X18120072

63. Hong M. Fundamental and progress of Bi_2Te_3-based thermoelectric materials / M. Hong, Z. Chen // Chinese Physics B. – 2018. – Vol. 27, No. 4. – Art. 048103. https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/4/048103

64. Barkhalov B.Sh. Effect of Grain Sizes on Thermoelectric Properties of Extruded Samples of $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ Solution / B.Sh. Barkhalov et al. // Russian Physics Journal. – 2019. – Vol. 62, No. 5. – P. 883-889. https://doi.org/10.1007/S11182-019-01761-5

65. Cheng R. Unraveling electronic origins for boosting thermoelectric performance of *p*-type $(Bi,Sb)_2Te_3$ / R. Cheng et al. // Science Advances. – 2024. – Vol. 10, No. 8. – Art. eadk4785. https://doi.org/10.1126/sciadv.adk4785

66. Калашников А. А. Особенности спектров плазменного отражения монокристаллов твёрдых растворов Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 в инфракрасной области спектра: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / А. А. Калашников. – Чита: ЗабГПУ им. Н. Г. Чернышевского, 2013. – 110 с. https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_005048926/

67. Richter W. Raman and far-infrared investigation of phonons in the rhombohedral V_2–VI_3 compounds Bi_2Te_3, Bi_2Se_3, Sb_2Te_3 and $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ ($0 < x < 1$), $(Bi_{1-y}Sb_y)_2Te_3$ ($0 < y < 1$) / W. Richter, H. Köhler, C.R. Becker // Physica Status

Solidi (b). – 1977. – Vol. 84, No. 2. – P. 619-627. https://doi.org/10.1002/pssb.2220840236

68. Sehr R. The optical properties of *p*-type Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 alloys between 2–15 microns / R. Sehr, L.R. Testardi // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1962. – Vol. 23, No. 10. – P. 1219-1224. https://doi.org/10.1016/0022-3697(62)90044-9

69. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела.– М.:Наука,1978. – 791 с.

70. Groth R. Bestimmung der Anisotropie der effektiven Masse in *n*-Bi_2Te_3 durch Reflexionsmessungen im Ultraroten / R. Groth, P. Schnabel // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1964. – Vol. 25, No. 11. – P. 1261-1267. https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90148-0

71. Степанов Н.П. Температурные зависимости электропроводности и магнитной восприимчивости кристаллов твердых растворов Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3 / Н.П. Степанов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2021. – Т. 55, № 12. – С. 1162-1166. https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51898.101

72. Степанов Н.П. Оптические функции кристаллов твердых растворов Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 в области возбуждения плазмонов и межзонных переходов / Н.П. Степанов, А.А. Калашников, Ю.В. Улашкевич // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 109, № 6. – С. 1138-1143. https://doi.org/10.1134/S0030403410120049

73. Карькин А.Е. Анизотропия транспортных свойств разупорядоченных электронным облучением монокристаллов Bi_2Te_3 / А.Е. Карькин и др. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1998. – Т. 113, № 5. – С. 1787-1798. https://www.jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/r_113_1787.pdf

74. Testardi L.R. Transport properties of *p*-type Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 alloys in the temperature range 80-370 K / L.R. Testardi, J.N. Bierly, F.J. Donahoe // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1962. – Vol. 23. – P. 1209-1217. https://www.sci-hub.ru/10.1016/0022-3697(62)90168-3

75. Штерн Ю.И. Исследование нанокристаллических и полученных традиционными методами термоэлектрических материалов на основе $Bi_2Te_{3-x}Se_x$, $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$, PbTe и GeTe / Ю.И. Штерн и др. // Физика твёрдого тела. – 2025. – Т. 67, № 10. – С. 1853-1864. https://doi.org/10.61011/FTT.2025.10.61962.286-25

76. Bai F.-X. Electronic Topological Transition as a Route to Improve Thermoelectric Performance in $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ / F.-X. Bai et al. // Advanced Science. – 2022. – Vol. 9, No. 15. – Art. 2106013. https://doi.org/10.1002/advs.202106013

77. Lim Y.S. Effects of Sb on the Charge Transport and Power Factor of $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ Thermoelectric Compounds Prepared by Hot Pressing / Y.S. Lim, S. Lee // Korean Journal of Metals and Materials. – 2017. – Vol. 55, No. 9. – P. 651-656. https://doi.org/10.3365/KJMM.2017.55.9.651

78. Лукьянова Л.Н. Термоэлектрическая эффективность в твёрдых растворах *p*-типа на основе халькогенидов висмута и сурьмы при температурах выше комнатной / Л.Н. Лукьянова и др. // Физика твёрдого тела. – 2010. – Т. 52, № 8. – С. 1492-1497. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/1920

79. Лукьянова Л.Н. Гальваномагнитные и термоэлектрические свойства твёрдых растворов *p*-$Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ в низкотемпературной области (< 220 К) / Л.Н. Лукьянова и др. // Физика твёрдого тела. – 2004. – Т. 46, № 8. – С. 1366. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/4315

80. Liu X.-D. Structure and Transport Properties of $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ Thermoelectric Materials Prepared by Mechanical Alloying and Pulse Discharge Sintering / X.-D. Liu, Y.-H. Park // Materials Transactions. – 2002. – Vol. 43, No. 4. – P. 681-687. https://doi.org/10.2320/matertrans.43.681

81. Toriyama M.Y. Topological insulators for thermoelectrics: A perspective from beneath the surface / M.Y. Toriyama, G.J. Snyder // The Innovation. – 2025. – Vol. 6, No. 3. – Art. 100782. https://doi.org/10.1016/j.xinn.2024.100782

82. Ovsyannikov S.V. Giant improvement of thermoelectric power factor of Bi_2Te_3 under pressure / S.V. Ovsyannikov et al. // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 104, No. 5. – Art. 053713. https://doi.org/10.1063/1.2973201

83. Кульбачинский В.А. Аномальное увеличение термоэдс и термоэлектрической эффективности в легированных Ga монокристаллах *p*-$(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2Te_3$ / В.А. Кульбачинский и др. // Физика твёрдого тела. – 2010. – Т. 52, № 9. – С. 1707-1711. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/1954

84. Hamachiyo T. Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3-Related Materials Finely Grained by Mechanical Alloying and High Pressure Torsion / T. Hamachiyo et al. // Materials Transactions. – 2009. – Vol. 50, No. 7. – P. 1592-1595. https://doi.org/10.2320/matertrans.E-M2009807

85. Malik K. Structure, electrical, and thermoelectric properties of polycrystalline $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ ($0.60 \leq x \leq 0.80$) / K. Malik et al. // Journal of Applied Physics. – 2021. – Vol. 130, No. 15. – Art. 155101. https://doi.org/10.1063/5.0061014

86. Dannangoda G.C. Transition of *p*- to *n*-Type Conductivity in Mechanically Activated Bismuth Telluride / G.C. Dannangoda et al. // Journal of Electronic Materials. – 2018. – Vol. 47, No. 10. – P. 5801-5806. https://doi.org/10.1007/s11664-018-6522-6

87. He B. Topology in thermoelectric materials / B. He et al. // MRS Bulletin. – 2025. – Vol. 50, No. 8. – P. 925-934. – ISSN 1938-1425. – https://doi.org/10.1557/s43577-025-00945-4

88. Немов С.А. О зонной структуре Bi_2Te_3 / С.А. Немов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53, № 5. – С. 608-611. https://doi.org/10.21883/FTP.2019.05.17647.1

89. Немов С.А. Описание явлений переноса в $PbSb_2Te_4$ в двухзонной модели при учете межзонного рассеяния / С.А. Немов, Н.М. Благих, В.Д. Андреева // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика. – 2013. – № 11(154), вып. 31. – С. 181-189. https://elibrary.ru/item.asp?id=21222996

90. Житинская М.К. Легирование твердого раствора $Bi_{1.9}Sb_{0.1}Te_3$ примесью Sn / М.К. Житинская и др. // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 8. – С. 1021-1025. https://doi.org/10.1134/S1063782611080104

91. Lim Y.S. Effects of Cu-doping on the power factor of $Bi_{0.42}Sb_{1.58}Te_3$ thermoelectric compounds prepared by hot pressing / Y.S. Lim et al. // Korean Journal of Metals and Materials. – 2017. – Vol. 55, No. 6. – P. 427-431. https://doi.org/10.3365/KJMM.2017.55.6.427

92. Wang S. Engineering the *p-n* switch: Mastering intrinsic Sb_2Te_3 point defects in Sb_2Te_3-dominant alloys / S. Wang, L. Hong // Acta Materialia. – 2024. – Vol. 266. – Art. 119675. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.119675

93. Гурбанов Г.Р. Термоэлектрические свойства слоистых тетрадимитоподобных материалов квазитройной системы Sb_2Te_3-GeTe-Bi_2Te_3 / Г.Р. Гурбанов // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 7. – С. 691-697. https://doi.org/10.7868/S0002337X1707003X

94. Abdullaev N.A. Effect of doping with rare-earth elements (Eu, Tb, Dy) on the conductivity of Bi_2Te_3 layered single crystals / N.A. Abdullaev et al. // Semiconductors. – 2017. – Vol. 51, No. 7. – P. 942-946. https://doi.org/10.1134/S1063782617070028

95. Malik K. Sb concentration dependent structural and transport properties of polycrystalline $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ mixed crystal / K. Malik et al. // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2024. – Vol. 178. – Art. 108392. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108392

96. Matyas M. The susceptibility of selenides and tellurides of heavy elements / M. Matyas // Czechoslovak Journal of Physics. – 1958. – Vol. 8. – P. 309-314. https://doi.org/10.1007/BF01673009

97. Mansfield R. The magnetic susceptibility of bismuth telluride / R. Mansfield // Proceedings of the Physical Society. – 1960. – Vol. 74. – P. 599-603. http://iopscience.iop.org/0370-1328/74/5/312

98. Заячковский М.П. Влияние эффектов слоистости на магнитную восприимчивость кристаллов BiTeI / М.П. Заячковский, Д.М. Берча, Н.Ф. Заячковская // Украинский физический журнал. – 1978. – Т. 23, № 7. – С. 1119-1124.

99. Наливкин В.Ю. Зависимость параметров электронной системы в кристаллах твёрдых растворов $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ ($0 < x \leq 1$) от состава и температуры по данным магнитной восприимчивости : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07/ В.Ю. Наливкин. – Чита: ЗабГУ, 2013. – 119 с. https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_005535116/

100. Титов А.А. Магнитная восприимчивость диселенида титана, интеркалированного медью / А.А. Титов и др. // Физика твёрдого тела. – 2012. – Т. 54, № 6. – С. 1103-1105. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/619

101. Keys J.D. On the Bonding in Bismuth Telluride / J.D. Keys, H.P. Dibbs // Physica Status Solidi. – 1967. – Vol. 19, No. 1. – P. K11-K13. https://doi.org/10.1002/pssb.19670190150

102. Haneman D. Adsorption and Bonding Properties of Cleavage Surfaces of Bismuth Telluride / D. Haneman // Physical Review. – 1960. – Vol. 119, No. 2. – P. 567-569. https://doi.org/10.1103/PhysRev.119.567

103. Степанов Н.П. Корреляция оптических и магнитных свойств кристаллов Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 / Н.П. Степанов, А.Р. Гильфанов, Е.Н. Трубицына // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53, № 6. – С. 774-776. https://doi.org/10.21883/FTP.2019.06.17748.0

104. Степанов Н.П. Закономерности изменения температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристаллов твердых растворов $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ ($0 < x < 1$) в интервале от 2 до 400 К / Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 3. – С. 1-6. https://doi.org/10.7868/S0002337X15030161

105. Бурков А.Т. Методы и устройства измерения термоЭДС и электропроводности термоэлектрических материалов при высоких температурах / А.Т. Бурков и др. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2015. – Т. 15, № 2. – С. 173-195. https://doi.org/10.17586/2226-1494-2015-15-2-173-195

106. Vedernikov P.P. Development of automated techniques of measuring the temperature dependences of the transport properties of thermoelectric materials / P.P. Vedernikov, A.T. Konstantinov, A.T. Burkov // Proceedings of the VIII International Conference on Thermoelectric Energy Conversion. – Nancy, France, 1989. – P. 45.

107. Тарасов П.М. Термоэлектрические, гальваномагнитные и магнитные свойства легированных монокристаллов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$: дис. ... канд. физ.-мат.

наук: 01.04.09/ П. М. Тарасов. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2009. – 119 с. https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_003471426/

108. Кулик И.О., Янсон, И.К. Эффект Джозефсона в сверхпроводящих туннельных структурах. – М.: Наука, 1970. – 273 с.

109. Немов С.А. Тензор Нернста-Эттингсгаузена в монокристалле Sb_2Te_3 / С.А. Немов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, № 12. – С. 1629-1633. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/7010

110. Степанов Н.П. Закономерности поведения температурных зависимостей коэффициента Холла и удельной электропроводности кристаллов твердых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0 < x < 2$) в интервале 78-297 К / Н.П. Степанов, М.С. Иванов, Л.Э. Степанова // Известия вузов. Физика. – 2024. – Т. 67, № 3. – С. 20-27. https://doi.org/10.17223/00213411/67/3/3

111. Степанов Н.П. Закономерности поведения температурных зависимостей удельного сопротивления кристаллов твердых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0 < x < 2$) / Н.П. Степанов, М.С. Иванов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Т. 56, № 9. – С. 897-903. DOI: 10.21883/FTP.2022.09.53412.9839

112. Степанов Н.П. Особенности в поведении температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристаллов твердых растворов Bi_2Te_3-Sb_2Te_3, содержащих от 25 до 70% теллурида сурьмы / Н.П. Степанов, М.С. Иванов // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Т. 56, № 12. – С. 1103-1111. https://doi.org/10.21883/FTP.2022.12.54508.4243

113. Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твёрдых телах / Ф. Блатт; пер. с англ. Г. Л. Краско, Р. А. Суриса. – М.: Мир, 1971. – 470 с.

114. Займан Дж. Электроны и фононы: теория явлений переноса в твёрдых телах / Дж. Займан; пер. с англ. под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 488 с.

115. Mase S. Electronic Structure of Bismuth Type Crystals / S. Mase // Journal of the Physical Society of Japan. – 1957. – Vol. 13, No. 5. – P. 434-435. https://doi.org/10.1143/JPSJ.13.434

116. Степанов Н.П. Изменение оптических функций кристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ при сближении энергий плазмона и электронного перехода / Н.П. Степанов // Оптика и спектроскопия. – 2023. – Т. 131, № 9. – С. 1219-1223. https://doi.org/10.21883/OS.2023.09.56608.5264-23

117. Кудряшов А. А. Влияние легирования на термоэлектрические свойства и эффект Шубникова-де Гааза твёрдых растворов теллуридов и селенидов висмута и сурьмы: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.09/ А. А. Кудряшов. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2016. – 167 с. https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_006652880/

118. Степанов Н.П. Сближение энергий плазмона и электронного перехода в кристалле $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ / Н.П. Степанов // Физика и техника полупроводников. – 2023. – Т. 57, № 8. – С. 674-677. https://doi.org/10.61011/FTP.2023.08.56966.5056

119. Степанов Н.П. Температурная зависимость коэффициента Холла и удельной электропроводности монокристалла $Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$ / Н.П. Степанов, М.С. Иванов и др. // Физика твёрдого тела. – 2024. – Т. 66, № 7. – С. 1185-1188. https://doi.org/10.61011/FTT.2024.07.58392.137

120. Степанов Н.П. Процессы в электронной системе твёрдых растворов теллурида висмута и сурьмы в диапазоне наблюдения аномальной температурной зависимости коэффициента Холла / Н.П. Степанов, М.С. Иванов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2024. – Т. 88, № 9. – С. 1386-1391. https://doi.org/10.31857/S0367676524090086

121. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. – М.: Наука, 1978. – 584 с.

122. Шикторов П.Н. Автоколебания при плазменном резонансе в узкозонных полупроводниках / П.Н. Шикторов // Физика и техника полупроводников. – 1986. – Т. 20, вып. 6. – С. 1089-1092. https://www.mathnet.ru/rus/phts251

123. Elci A. Electron-hole recombination via plasmon emission in narrow-gap semiconductors / A. Elci // Phys. Rev. B. – 1977. – Vol. 16, No. 12. – P. 5443-5451. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.5443

124. Степанов Н.П. Влияние электрон-плазмонного взаимодействия на физические свойства кристаллов твердых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0 < x < 2$) и высокотемпературных сверхпроводников / Н.П. Степанов // Физика твердого тела. – 2026. – Т. 68, № 3. – С. 379-388. https://doi.org/10.61011/FTT.2026.03.62929.9087