

Ж.Т. Исмаилов¹, В.А. Кульбачинский²¹Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан;²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

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

Влияние легирования оловом, таллием и медью на квантовые подвижности дырок в монокристаллах теллурида сурьмы

В статье приведены результаты вычислений квантовой подвижности дырок μ_q из экспериментальных данных по эффекту Шубникова–де Гааза (ШдГ) при $T = 4,2$ К в монокристаллах $Sb_{2-x}Sn_xTe_3$ ($x = 0,0; 0,005; 0,0075; 0,01$); $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ ($x = 0,0; 0,005; 0,015; 0,05$) и $Sb_{2-x}Cu_xTe_3$ ($x = 0,0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$), которые были синтезированы методом Бриджмена. Установлено, что Тl проявляет донорное поведение в Sb_2Te_3 , в то время как Sn и Cu показывают акцепторное поведение. Квантовая подвижность дырок, вычисленная из эффекта ШдГ, уменьшается в два раза при легировании Sn, в легированных Тl образцах μ_q — в три раза и в легированных Cu образцах μ_q сокращается менее чем в три раза при максимальном содержании Cu $x = 0,1$. В то же время максимальное содержание Cu в 6 раз превышает содержание Sn и в 2 раза — Тl. Все измерения были проведены для ориентации магнитного поля вдоль оси C_3 . В этом случае для шестизеллипсоидной поверхности Ферми легких дырок все сечения эллипсоидов совпадают, и наблюдается только одна частота осцилляций.

Ключевые слова: легирование, квантовые подвижности, магнитное поле, термоэлектрическая эффективность, осцилляции Шубникова–де Гааза.

Введение

Расширение сфер применения электричества заставляет человечество тратить все больше ресурсов на поиск новых источников энергии. Одним из важных этапов прогресса в истории стало освоение тепловых машин, превращающих тепловую энергию в механическую. А следующим этапом является освоение материалов, обладающих термоэлектрическими свойствами и осуществляющих превращение тепловой энергии в электрическую. Простота и техническая комфортность использования (отсутствие движущихся и изнашивающихся частей, возможность создания устройств микронаноразмеров) данных материалов повлияла на широкое использование в различных сферах нашей жизни: от портативных холодильников и кулеров для напитков до охладителей электронных узлов и энергообеспечения космических аппаратов.

В истории термоэлектричества конструирование устройств опережает материаловедческие и технологические разработки. Существенным недостатком термоэлектрических преобразователей является недостаточно высокая эффективность известных материалов, что заставляет использовать в промышленных термоэлектрических устройствах достаточно сложные материалы и технологии для повышения эффективности. Поэтому поиск путей увеличения термоэлектрической эффективности Z имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение.

Для полупроводника с одним типом носителей заряда безразмерная термоэлектрическая эффективность определяется выражением

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa, \quad (1)$$

где σ и κ — соответственно электро- и теплопроводности; S — коэффициент Зеебека.

Из уравнения (1) видно, что Z материала тем выше, чем больше его коэффициент Зеебека, больше его электропроводность и меньше теплопроводность. Если учесть, что электропроводность $\sigma = en\mu$, где e — заряд электрона; n — концентрация носителей заряда; μ — их подвижность, то ясно, что для увеличения величины ZT важно увеличение проводимости σ носителей заряда, которая определяется не только их концентрацией, но и подвижностью μ . Так что изучение влияния легирования различными элементами теллуридов висмута-сурьмы на подвижности дырок является актуальной задачей.

История развития термоэлектрических преобразователей насчитывает множество идей по увеличению термоэлектрической эффективности Z за счёт изменения перечисленных выше величин, та-

ких как легирование полупроводниковых материалов; использование наноструктурирования, что приводит к дополнительному рассеянию фононов на границах и понижению кристаллической теплопроводности; создание композитов с пониженной теплопроводностью; применение однофазных материалов с узкими запрещенными зонами, тяжелых элементов, точечных дефектов, созданных при получении твердых растворов; наноструктурирование многофазных систем и т.д.

Полупроводниковые материалы на основе теллуридов и селенидов висмута и сурьмы в настоящее время являются самыми эффективными при комнатной температуре термоэлектриками [1, 2]. Одним из путей получения оптимальных величин параметров термоэлектрической эффективности Z является введение различных легирующих примесей. При этом необходимо изучить влияние легирования на фундаментальные физические свойства легированного материала, к которым относятся концентрация носителей тока и их подвижность. Слоистые кристаллы типа теллурида висмута легко легируются. Также было установлено, что легирование оловом теллурида висмута приводит к увеличению термоэдс, так как олово создает примесную зону и увеличивает плотность состояний на уровне Ферми [3, 4]. В теллуриде сурьмы олово также проявляет акцепторные свойства [5, 6]. Изучалось влияние легирования таллием на термоэлектрические свойства теллурида сурьмы (материал p -типа) [7]. Таллий является очень интересным элементом для легирования. Например, обнаружено, что теллурид свинца, легированный таллием, обладает коэффициентом термоэлектрической эффективности $ZT = 1,5$ при 700 К, что более чем вдвое превышает значение ZT теллурида свинца с натрием [8]. Крайне интересным является изучение влияния допирования медью на подвижности дырок в теллуриде сурьмы, что до настоящего времени практически не изучалось.

Целью данной работы является систематическое изучение влияния легирования оловом, таллием, медью монокристаллов теллурида сурьмы Sb_2Te_3 на эффект Шубникова–де Гааза; вычисление квантовых подвижностей дырок и их изменение при легировании и сравнение различных легирующих примесей между собой.

Образцы и методика измерений

В ходе работы были исследованы чистые и легированные Sn, Tl и Cu монокристаллы $Sb_{2-x}Sn_xTe_3$ ($x = 0,0; 0,005; 0,0075; 0,01$); $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ ($x = 0,0; 0,005; 0,015; 0,05$) и $Sb_{2-x}Cu_xTe_3$ ($x = 0,0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$), выращенные методом Бриджмена. Сначала в кварцевой ампуле выращивались поликристаллические образцы из элементов 99,999 % чистоты, взятых в стехиометрическом соотношении. Олово, таллий или медь добавлялись в количестве, соответствующем формулам $Sb_{2-x}Sn_xTe_3$ ($0 < x < 0,015$); $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ ($0 < x < 0,05$) и $Sb_{2-x}Cu_xTe_3$ ($0 < x < 0,10$). После приготовления соответствующего поликристалла проводился рост монокристалла. Выращенные монокристаллы освобождались от кварцевой ампулы и раскалывались вдоль плоскостей спайности перпендикулярно оси C_3 , которая в выращенной заготовке всегда была ориентирована перпендикулярно длине кристалла. Образцы для измерений с характерными размерами $1 \times 1 \times 5$ мм (самый большой размер вдоль оси C_2) вырезались на электроэрозионном станке. Все измерения проводились по стандартной 4-контактной схеме. Электрические контакты припаивались с помощью сплава BiSb.

Эффект Шубникова–де Гааза измерялся при токе через образец в направлении оси C_2 при направлении магнитного поля по оси C_3 . При такой ориентации магнитного поля в осцилляциях магнетосопротивления присутствует только одна частота от 6 совпадающих сечений 6 эллипсоидов поверхности Ферми легких дырок. Для создания магнитных полей использовался импульсный метод. При измерениях для каждого состава использовались 4 измерения для противоположных ориентаций магнитного поля и тока. После чего вычислялись магнетосопротивления и холловское сопротивление. Магнитное поле измерялось специальным датчиком. Таким образом, данные приводятся от величины непосредственно измеренного магнитного поля.

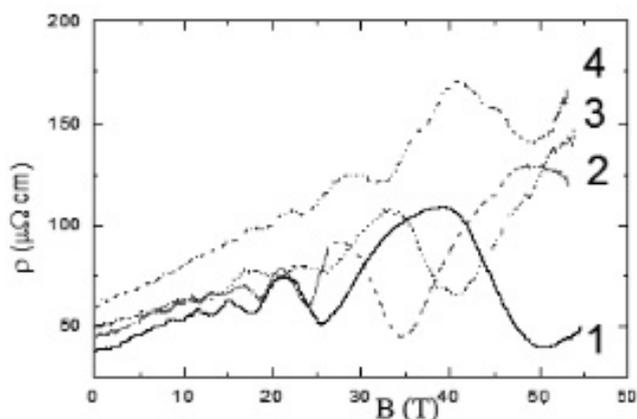
Результаты измерений и их обсуждение

Полупроводники типа Sb_2Te_3 представляют собой слоистые кристаллы с ромбоэдрической структурой и пространственной группой симметрии $R_{3m}-D_{3d}^5$. Для описания структуры кристалла часто бывает более удобным использование гексагональной элементарной ячейки. Кристаллическая решетка образована периодически упорядоченными слоями, лежащими в плоскости, перпендикулярной оси симметрии третьего порядка C_3 . Каждый слой состоит из пяти атомных плоскостей (квинтетов), образующих следующую последовательность: $Te^1-Bi-Te^2-Bi-Te^1$. Здесь Te^1 и Te^2 обозначают атомы Te в различных позициях. В гексагональной элементарной ячейке находятся три квинтета, т.е.

15 атомов. В отдельных слоях атомы одинаковы и образуют плоскую гексагональную решетку. При этом атомы каждого последующего слоя располагаются над центрами треугольников, образованных атомами предыдущего слоя (плотная гексагональная упаковка), т.е. атомы Те и Вi занимают октаэдральные положения в тетрадимической структуре. Химическая связь в пределах квинтетов — сильная ковалентно-ионная. Между квинтетами сравнительно большое расстояние и слабая связь, осуществляемая силами ван-дер-Ваальса. Это определяет следующее: 1) возможность легкого скалывания образцов по плоскостям спайности (0001) (индекс дан в гексагональном представлении решетки); 2) возможность внедрения (интеркаляции) ряда легирующих добавок в ван-дер-ваальсовы щели; 3) значительную анизотропию всех электрофизических свойств монокристаллов. В энергетическом спектре кристалла Si_2Te_3 имеются две валентные зоны (легких (UVB) и тяжелых (LVB) дырок) и две зоны проводимости. Особенностью зонной структуры является то, что оба экстремума находятся внутри зоны Бриллюэна. Наличие зоны тяжелых дырок следует как из расчетов, так и из экспериментов [9, 10].

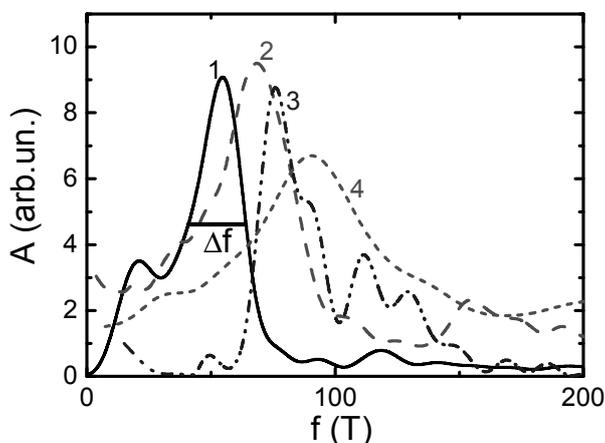
Образцы $\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$

Осцилляции Шубникова–де Гааза в образцах наблюдались при температуре 1,3 К при направлении вектора магнитного поля вдоль оси C_3 в магнитных полях напряженностью до 54 Т. Осцилляции поперечного магнетосопротивления ρ для кристаллов $\text{Sb}_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$ представлены на рисунке 1, а их Фурье-спектры — на рисунке 2. Из рисунков видно, что в этих кристаллах наблюдается одна частота осцилляций, соответствующая верхней валентной зоне легких дырок. Отсутствие осцилляций от нижней валентной зоны связано с более высокими значениями эффективной массы в этой зоне, и для них не выполняются условия квантования.



Нумерация соответствует таблице 1

Рисунок 1. Осцилляции поперечного магнетосопротивления ρ для образцов $\text{Sb}_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$



Нумерация соответствует таблице 1

Рисунок 2. Фурье-спектры осцилляций для пяти образцов $\text{Sb}_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$

В таблице 1 приведены данные по холловской концентрации, которая рассчитывалась как $1/eR_H$, где e — заряд электрона; R_H — коэффициент Холла, холловской подвижности μ_H , а также частоты осцилляций f , рассчитанные по частотам энергии Ферми E_F и концентрации легких дырок p_{SdH} .

Т а б л и ц а 1

Параметры образцов $Sb_{2-x}Sn_xTe_3$

№ п/п	Состав	x	$1/eR_H$ (10^{19} см^{-3})	μ_H ($\text{см}^2/\text{Вс}$)	f (Тл)	E_F (мэВ)	p_{SdH} (10^{19} см^{-3})	μ_q ($\text{см}^2/\text{Вс}$)
1	$Sb_{2-x}Sn_xTe_3$	0	8,16	1960	54,6	103,4	3,4	1100
2		0,005	15,5	880	68,4	129,6	4,8	560
3		0,0075	17,2	690	76,0	144	5,6	700
4		0,010	27,0	400	96,9	183,6	8	390

Как видно из таблицы 1, холловская концентрация дырок при легировании Sn возрастает, увеличивается также частота осцилляций ШдГ, т.е. Sn имеет акцепторный эффект. Для определения концентрации легких дырок и энергии Ферми E_F использовался эффект Шубникова–де Гааза, методика расчета опубликована в [11, 12].

Кроме того, по экспериментальным данным мы рассчитали так называемую квантовую подвижность дырок μ_q . При определении подвижности электронов необходимо различать транспортное время релаксации и квантовое время релаксации [13–17]. Транспортное время релаксации импульса электрона τ_t определяется средним временем между упругими рассеяния на примесях, существенно меняющими направление импульса, и может быть записано в виде

$$\frac{1}{\tau_t} = \int_0^\pi \sigma(\varphi)(1 - \cos\varphi) d\varphi, \tag{2}$$

где величина $\sigma(\varphi)$ пропорциональна вероятности рассеяния в единицу времени на угол φ . Квантовое время релаксации τ_q (время одночастичной релаксации) получается путем усреднения времени между любыми событиями рассеяния и определяется выражением

$$\frac{1}{\tau_q} = \int_0^\pi \sigma(\varphi) d\varphi. \tag{3}$$

Из-за множителя $(1 - \cos\varphi)$ в выражении для τ_t транспортное время релаксации может отличаться от квантового. Для изотропного рассеяния, например, на фоназах, эти времена рассеяния равны. Однако для кулоновского рассеяния на ионизированных примесях $\sigma(\varphi)$ велико для рассеяния на малых углах. Следовательно, τ_t может быть в несколько раз больше, чем τ_q . Анализ зависимости амплитуды колебаний SdH от магнитного поля позволяет определить квантовые подвижности электронов $\mu_q = \frac{e}{m^*} \tau_q$ [14]. Амплитуда осцилляций ШдГ экспоненциально зависит от квантовой подвижности [15, 18–21]

$$\Delta R_{xx} = A \sum_{s=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\pi s}{\mu_q B}\right) \cos\left[\frac{2\pi s E_F}{\hbar\omega_c} - s\pi\right] \frac{(2\pi^2 s k_B T / \hbar\omega_c)}{\sinh(2\pi^2 s k_B T / \hbar\omega_c)}. \tag{4}$$

Простейший способ получения квантовой подвижности был предложен в [22], в которой было показано, что спектр Фурье первой гармоники осцилляций ШдГ пропорционален следующему выражению:

$$A(f) \propto \frac{1}{[1/4\mu_q^2 + (f - f_0)^2]^{1/2}}, \tag{5}$$

где f_0 — частота максимума спектра Фурье. Из формулы (4) следует, что ширину пика Фурье (полная ширина на половине высоты) можно использовать для нахождения квантовой подвижности

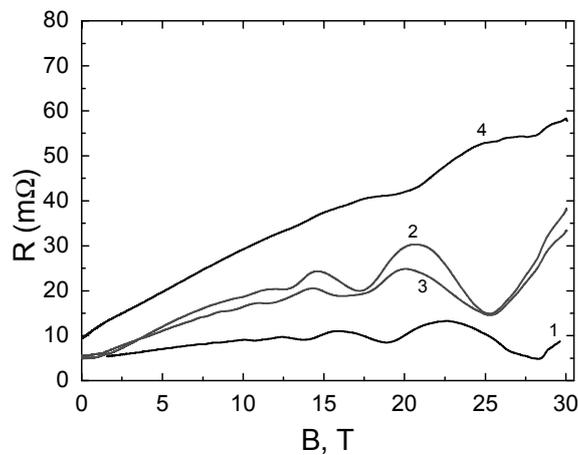
$$\mu_q = \frac{\sqrt{3}}{\Delta f}. \tag{6}$$

Полуширина Δf пика Фурье для образца Sb_2Te_3 показана на рисунке 2. Квантовые подвижности носителей заряда μ_q , определенные по формуле (6), как функции содержания Sn, приведены в таблице 1.

Образцы $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$

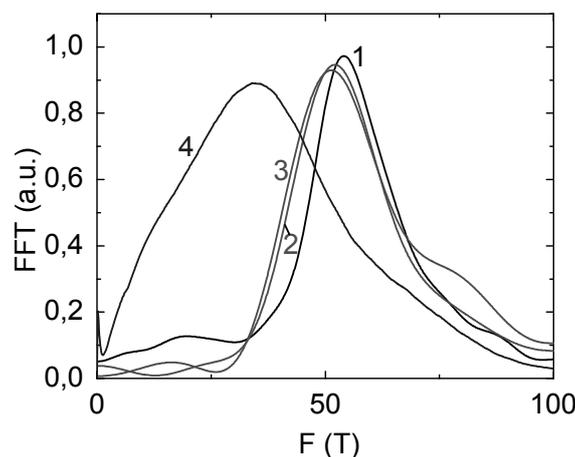
В ходе работы исследовались чистые монокристаллы Sb_2Te_3 и легированные таллием: $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ ($x = 0,005; 0,015; 0,05$). Во всех образцах наблюдались осцилляции ШДГ, которые приведены на рисунке 3, их Фурье-спектры — на рисунке 4. Все измерения, как уже говорилось, были проведены для ориентации магнитного поля вдоль оси C_3 . В этом случае для шестиэллипсоидной поверхности Ферми легких дырок все сечения эллипсоидов совпадают, и наблюдается только одна частота осцилляций (рис. 3).

Частота осцилляций уменьшается при увеличении легирования Tl, что соответствует уменьшению концентрации легких дырок и энергии Ферми. То есть Tl проявляет донорные свойства в теллуриде сурьмы.



Нумерация соответствует таблице 2

Рисунок 3. Осцилляции Шубникова–де Гааза для $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$



Нумерация соответствует таблице 2

Рисунок 4. Фурье анализ осцилляций Шубникова–де Гааза для $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$

Аналогично тому, как это было сделано для образцов $Sb_{2-y}Sn_yTe_3$, по частотам осцилляций рассчитывалась концентрация дырок и электронов и их энергии Ферми. В таблице 2 приведены некоторые параметры исследованных образцов, а именно: частота осцилляций Шубникова–де Гааза (f), энергия Ферми (E_F), концентрация легких дырок p_{SdH} , а также квантовые подвижности носителей заряда μ_q .

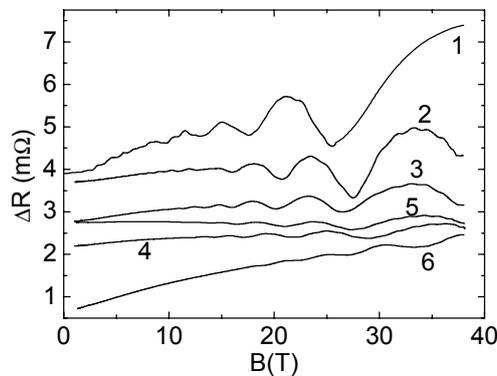
Параметры образцов $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$

№ п/п	Состав	f , Тл	E_F , мэВ	$p_{\text{сдн}}$, 10^{19} см^{-3}	μ_q , $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
1	Sb_2Te_3	54	97,1	2,8	1160
2	$\text{Sb}_{1,995}\text{Tl}_{0,005}\text{Te}_3$	52,1	93,7	2,7	790
3	$\text{Sb}_{1,985}\text{Tl}_{0,015}\text{Te}_3$	51,3	92,2	2,6	760
4	$\text{Sb}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Te}_3$	34	61,1	1,4	420

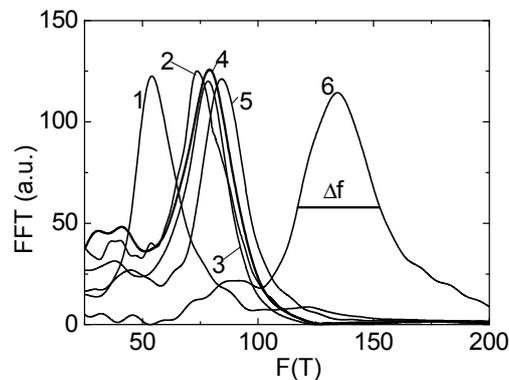
Формула (6) была получена в приближении, что температура намного ниже, чем температура Дингла $T_D = \frac{e\hbar}{2\pi k_B m_c^* \mu_q}$, и поэтому последний фактор в формуле (4), содержащий температуру, равен $1/2$. Для исследуемых образцов это условие выполняется, так как температура равна 4,2 К, а для $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$ циклотронная масса дырок в верхней зоне равна $m_c^* = 0.083m_0$ [23, 24], а температура Дингла равна 45–124 К. Следует отметить, что для легированного таллием Sb_2Te_3 подвижности дырок падают более чем в три раза при вдвое меньшей концентрации Тl по сравнению с Cu. То есть ионы Cu не сильно увеличивают рассеяние по сравнению с другими примесями.

Образцы $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$

Во всех образцах $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) эффект ШдГ наблюдался в сильных магнитных полях. Мы обнаружили, что с увеличением x частота колебаний f монотонно возрастает. На рисунке 5 показаны осцилляции магнетосопротивления, а на рисунке 6 — их спектры Фурье для всех исследованных образцов $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$. Как видно из рисунков 5, 6 при легировании Cu частота осцилляций f значительно возрастает, то есть концентрация дырок возрастает при легировании. Таким образом, замена сурьмы на медь оказывает акцепторный эффект в теллуриде сурьмы.



Нумерация соответствует таблице 3

Рисунок 5. Осцилляции Шубникова–де Гааза для $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$ 

Нумерация соответствует таблице 3

Рисунок 6. Фурье спектры осцилляций Шубникова–де Гааза для $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$

Частота осцилляций Шубникова–де Гааза (f), энергия Ферми (E_F), концентрация легких дырок ($p_{\text{сдн}}$) для исследованных образцов рассчитывались аналогично образцам $\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ и $\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ и приведены в таблице 3. Точно так же рассчитывались квантовые подвижности дырок в образцах по полуширине пиков Δf Фурье-спектров (Δf показана для образца № 6 на рисунке 6).

Т а б л и ц а 3

Параметры образцов $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$

№ п/п	Состав	f , Т	E_F , мэВ	$P_{\text{сдн}}$, 10^{19}см^{-3}	μ_q , $\text{см}^2/\text{Вс}$
1	Sb_2Te_3	54,6	103,4	3,39	1100
2	$\text{Sb}_{1,99}\text{Cu}_{0,01}\text{Te}_3$	73,6	139,4	5,31	890
3	$\text{Sb}_{1,97}\text{Cu}_{0,03}\text{Te}_3$	78,3	148,3	5,83	1050
4	$\text{Sb}_{1,95}\text{Cu}_{0,05}\text{Te}_3$	79,0	149,6	5,90	860
5	$\text{Sb}_{1,93}\text{Cu}_{0,07}\text{Te}_3$	84,0	159,1	6,47	1000
6	$\text{Sb}_{1,90}\text{Cu}_{0,10}\text{Te}_3$	134,3	254,4	13,09	630

Анализ полученных данных показывает, что квантовая подвижность в образцах Sb_2Te_3 почти в два раза ниже по сравнению с холловской. Это соответствует существенному вкладу рассеяния на заряженных точечных дефектах, характерных для теллурида сурьмы. При максимальном уровне легирования оловом ($x = 0,01$) квантовая подвижность μ_q уменьшается приблизительно в 2,8 раза. Возьмем образцы $\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$. При легировании до $x = 0,05$, то есть в 5 раз больше, чем в $\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$, величина подвижности μ_q уменьшается в 2,8 раза, что сравнимо с предыдущим случаем. Наиболее интересно легирование Cu. При легировании в 10 раз большем, чем оловом и в два раза большем, чем таллием, подвижность μ_q уменьшается всего менее чем в два раза. Это показывает большую перспективность использования меди для изменения концентрации дырок в теллуриде сурьмы без существенного изменения подвижности, что важно для практических применений, например, в термоэлектричестве.

Заключение

В работе исследован эффект Шубникова–де Гааза в монокристаллах $\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$, $\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ и $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$. Согласно полученным данным олово и медь проявляют акцепторные свойства в теллуриде сурьмы, в то время как таллий — донорные. Квантовые подвижности дырок при легировании оловом до $x = 0,01$ уменьшаются в 2,8 раза, при легировании таллием до $x = 0,05$ так же в 2,8 раза, а при легировании медью до $x = 0,10$ менее чем в два раза. То есть использование меди как легирующей примеси очень эффективно, поскольку позволяет существенно изменять концентрацию дырок без сильного снижения их подвижности.

References

- 1 Scherrer, H., & Scherrer, S. (2006). Thermoelectric properties of bismuth antimony telluride solid solutions. *Thermoelectrics Handbook*, Rowe, D.M. (Ed.) section III, 27–1–27–18.
- 2 Scherrer, H. & Scherrer, S. (2006). *Thermoelectric Properties of Bismuth Antimony Telluride Solid Solutions*, New York: CRC.
- 3 Tritt, T.M. (1999). Thermoelectric materials — Holey and unholey semiconductors, *Science*, 283, 804–805.
- 4 Kulbachinskii, V.A., Brandt, N.B., Cheremnykh, P.A., Azou, S.A., Horak, J., & Lostak, P. (1998). Magnetoresistance and Hall Effect in Bi, Te<Sn) in Ultrahigh Magnetic Fields and under Pressure. *Physica Status Solidi (B)*, 150, 237–243.
- 5 Kulbachinskii, V.A., Negishi, H., Sasaki, M., Gimán, Y., Inoue, M., Lostak, P., & Horak, J. (1997). Thermoelectric Power and Scattering of Carriers in $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ with Layered Structure. *Physica Status Solidi (B)*, 199, 505–513.
- 6 Kulbachinskii, V.A., Kaminsky, A.Yu., Lunin, R.A., Kindo, K., Narumi Y., Suga, K., et.al. (2002). Quantum oscillations of Hall resistance, magnetoresistance in a magnetic field up to 54 T and the energy spectrum of Sn doped layered semiconductors p- $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. *Semiconductor Science and Technology*, 17, 10, 1133–1140.
- 7 Kulbachinskii, V.A., Kaminsky, A.Yu., Kindo, K., Narumi, Y., Suga K., Kawasaki, S., et.al. (2002). Influence of Sn on Galvanomagnetic Properties of Layered p- $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ Semiconductors. *Physica Status Solidi (B)*, 229, 1467–1480.
- 8 Kulbachinskii, V.A., Kudraschov, A.A., & Kytin, V.G. (2015). The Shubnikov-de Haas effect and thermoelectric properties of Tl-doped Sb_2Te_3 and Bi_2Se_3 . *Semiconductors*, 49, 6, 767–773.
- 9 Heremans, J.P., Jovovic, V., Toberer, E.S., Saramat, A., Kurosaki K., Charoenphakdee, A., et.al. (2008). Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science*, 321, 554–557.

- 10 Thonhauser, T., Scheidemantel, T.J., Sofo, J.O., Badding, J.V., & Mahan, G.D. (2003). Thermoelectric properties of Sb_2Te_3 under pressure and uniaxial stress. *Physical Review B*, 68, 085201. Retrieved from: http://sciold.ui.ac.ir/~sjalali/jalali/paper/Dr.Rostam.Moradian/PhysRevB_68_085201.pdf
- 11 Kulbachinskii, V.A., Dashevskii, Z.M., Inoue, M., Sasaki, M., Negishi, H., Gao, W.X., et al. (1995). Valence-band changes in $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ and $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ by transport and Shubnikov-de Haas effect measurements. *Physical Review B (Condensed Matter)*, 52, 15, 10915–10922.
- 12 Kulbachinskii, V.A., Kaminski, A.Yu., Kytin, V.G., Losta, P., Drasar, C., & Visser, A. (2000). Influence of Silver on the Galvanomagnetic Properties and Energy Spectrum of Mixed $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ Crystals. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 90, 1081–1088.
- 13 Kulbachinskii, V.A., Kaminski, A.Yu., Tarasov, P.M., & Lostak, P. (2006). Fermi Surface and Thermoelectric Power of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3(\text{Ag}, \text{Sn})$ Mixed Crystals. *Physics of the Solid State*, 48, 833–840.
- 14 Koenraad, P.M. (1996). Electron mobility in delta-doped layers. In EF Schubert (Ed.), *Delta Doping of Semiconductors*. 407–443.
- 15 Koenraad, P.M., van de Stadt, A.F.W., Hai, G.O., Shi, J.M., Vansant, P., Peeters, F., et al. (1995). Electron mobility in Si delta doped GaAs. *Physica B: Condensed Matter*, 211, 1–4, 462–465.
- 16 Coleridge, P.T., Stoner, R., & Fletcher, R. (1989). Low-field transport coefficients in GaAs/Ga $_{1-x}$ Al $_x$ As heterostructures. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 39(2), 1120–1124.
- 17 Kul'bachinskii, V.A., Kytin, V.G., Lunin, R.A., Mokerov, V.G., Senichkin, A.P., & Bugaev, A.S., et al. (1999). Transport and optical properties of tin δ -doped GaAs structures. *Semiconductors*, 33, 7, 771–778.
- 18 Kulbachinskii, V.A., Oveshnikov, L.N., Lunin, R.A., Yuzeeva, N.A., Galiev, G.B., & Klimov, E.A., et al. (2015). Influence of buffer-layer construction and substrate orientation on the electron mobilities in metamorphic $\text{In}^{0.70}\text{Al}^{0.30}\text{As}/\text{In}^{0.76}\text{Ga}^{0.24}\text{As}/\text{In}^{0.70}\text{Al}^{0.30}\text{As}$ structures on GaAs substrates. *Semiconductors*, 49, 7, 921–929.
- 19 Isihara, A., & Smrcka, L. (1986). Density and magnetic field dependences of the conductivity of two-dimensional electron systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19, 6777–6789.
- 20 Kulbachinskii, V.A., Lunin, R.A., Yuzeeva, N.A., Vasilievskii, I.S., Galiev, G.B., & Klimov, E.A. (2013). Persistent photoconductivity and electron mobility in $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{InP}$ quantum-well structures. *Semiconductors*, 47, 7, 935–942.
- 21 Kulbachinskii, V.A., Lunin, R.A., Yuzeeva, N.A., Vasil'evskii, I.S., Galiev, G.B., & Klimov, E.A. (2013). Electron mobilities in isomorphous $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ quantum wells on InP substrates. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 116, 5, 755–759.
- 22 Kulbachinskii, V.A., Oveshnikov, L.N., Lunin, R.A., Yuzeeva, N.A., Galiev, G.B., & Klimov, E.A., et al. (2015). Experimental determination of the electron effective masses and mobilities in each dimensionally-quantized subband in an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ quantum well with InAs inserts. *Semiconductors*, 49, 2, 199–208.
- 23 Skuras, E., Kumar, R., Williams, R.L., Stradling, R.A., Dmochowski, J.E., Johnson, E.A., et al. (1991). Subband dependent mobilities and carrier saturation mechanisms in thin Si doping layers in GaAs in the high density limit. *Semicond. Sci. & Technol*, 6, 535–546.
- 24 Kulbachinskii, V.A., Miura, N., Arimoto, H., Ikaida, T., Lostak, P., Horak, H., et al. (1999). Cyclotron Resonance in High Magnetic Fields in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 based crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 68, 10, 3328–3333.

Ж.Т. Исмаилов, В.А. Кульбачинский

Сурьма теллуридының монокристалдарындағы кемтіктердің кванттық қозғалғыштықтарына қалайы, таллий және мыспен легирлеудің әсері

Мақалада Бриджмен әдісімен синтезделген $\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ ($x = 0,0; 0,005; 0,0075; 0,01$); $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ ($x = 0,0; 0,005; 0,015; 0,05$) и $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$ ($x = 0,0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) монокристалының температурасы $T = 4,2$ К кезіндегі Шубников – де Гааз эффектісінен алынған эксперименттік мәліметтерге сүйене отырып кемтіктердің μ_q кванттық қозғалғыштықтарын есептеу нәтижелері келтірілген. Sb_2Te_3 кристалында Тl донорлық қасиетін көрсетеді, ал Sn и Cu осы кристалда акцепторлық қасиеттерін көрсететіндері анықталды. Кемтіктердің Шубников – де Гааз эффектісінен есептелінген кванттық қозғалғыштықтары Sn легирлеген кезде екі есе, таллиймен Тl легирлеген үлгілерде үш есе кемиді, ал Cu легирлеген үлгілерде мыстың концентрациясы максимал $\text{Cu } x = 0,1$ мәнге ие болғанның өзінде μ_q үш еседен аз кемиді. Мыстың Cu максимал концентрациясы Sn концентрациясынан 6 есе, ал Тl концентрациясынан 2 есе артық екенін айтып кету керек. Барлық өлшеулер C_3 осінің бойымен магнит өрісін бағдарлау үшін жүргізілді. Бұл жағдайда жеңіл тесік Фермидің алтыэллипсоид беті үшін эллипсоидтердің барлық кималары сәйкес келеді және осцилляцияның тек бір ғана жиілігі байқалған.

Кілт сөздер: легирлеу, кванттық қозғалғыштық, магнит өрісі, термоэлектрлік тиімділік, Шубников – де Гааз осцилляциялары.

Zh.T. Ismailov, V.A. Kulbachinskii

Influence of doping by tin, tellium and copper on quantum mobility of holes in antimony telluride single crystals

In this work we report the results of the extraction of quantum mobility μ_q of holes from the Shubnikov – de Haas (SdH) effect at $T = 4.2$ K in single crystals $\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.0; 0.005; 0.0075; 0.01$); $\text{Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.0; 0.005; 0.015; 0.05$) and $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.0; 0.01; 0.03; 0.05; 0.07; 0.10$), samples synthesized by the Bridgman method. Tl exhibits donor properties in Sb_2Te_3 while Sn and Cu show an acceptor behavior. Quantum mobility of holes, evaluated from SdH oscillations, decreases under doping in Sn doped samples about two times, in Tl doped samples about three times and in Cu doped samples less than two times at maximal Cu content $x = 0.1$. At the same time maximal Cu doping is 6 times (as compared with Sn) and 2 times (as compared with Tl) more. All measurements were made to Orient the magnetic field along the C_3 axis. In this case, for the six-ellipsoid surface of Fermi light holes, all sections of ellipsoids coincide, and only one oscillation frequency is observed.

Keywords: influence of doping, quantum mobility, magnetic field, thermoelectric efficiency, Shubnikov – de Haas (SdH) oscillations.