

На правах рукописи



Благих Николай Михайлович

**Особенности явлений переноса в кристаллах  
 $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{Sb}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2013

Работа выполнена на кафедре «Технология и исследование материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

**Научный руководитель:** Немов Сергей Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, кафедры «Технология и исследование материалов» ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

**Официальные оппоненты:** Цэндин Константин Дамдинович, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН;

Гасумянц Виталий Эдуардович, доктор физико-математических наук, профессор, кафедры «Физика полупроводников и нанoeлектроника» ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВПО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»

Защита состоится 23 октября 2013 г. в 16-00, на заседании диссертационного совета Д 212.229.05 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.29, 2-й учебный корпус, ауд. 265

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан «    » сентября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.229.05

канд. физ.-мат. наук, доцент



Воробьева Т.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования.

В настоящее время основными используемыми материалами для термоэлектрических преобразователей, работающих вблизи комнатной температуры, являются сплавы на основе теллуридов висмута и сурьмы [1]. Однако более широкое применение термоэлектрических охладителей и генераторов сдерживает невысокий коэффициент полезного действия (на уровне 8 %) [2]. Поэтому важной задачей является поиск новых материалов с высокой термоэлектрической эффективностью.

Одним из перспективных направлений синтеза новых термоэлектрических материалов является синтез соединений на основе  $A_2^V B_3^{VI}$  -  $A^{IV} B^{VI}$ , характеризующихся низкими значениями теплопроводности. К подобным тройным слоистым халькогенидам относится соединение  $PbSb_2Te_4$ , имеющее кристаллическую решетку с ромбоэдрической симметрией [3].

Термоэлектрические свойства материала определяются, в первую очередь, свойствами электронного газа, зонной структурой и механизмами рассеяния. Кроме того, знание параметров энергетического спектра и механизмов рассеяния носителей тока позволяет рассчитать электрофизические свойства при рабочих температурах и оценить перспективность использования данного материала в термоэлектричестве. Также известно, что введение различных добавок в исходные соединения может оказывать значительное влияние на электрофизические свойства получаемых материалов [4].

На основании вышеизложенного можно заключить, что исследования электрофизических свойств методом измерения температурных зависимостей кинетических коэффициентов и их анизотропии с целью определения параметров энергетического спектра, механизмов рассеяния носителей тока и влияния различных добавок на них являются актуальной задачей.

### Цель диссертационной работы

Определить параметры энергетического спектра дырок, установить доминирующие механизмы рассеяния носителей тока кристаллов соединений  $PbSb_2Te_4:Cu$  и  $Sb_2Te_{3-x}Se_x$  из экспериментальных данных и провести согласованный расчет температурных зависимостей исследованных кинетических коэффициентов Холла, электропроводности, термоэдс, Нернста-Эттингсгаузена и их анизотропии.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Выполнить комплекс измерений температурных зависимостей кинетических коэффициентов Холла, электропроводности, термоэдс, Нернста-Эттингсгаузена и их анизотропии в диапазоне температур от 77 до 450 К.

2. Выявить характер изменения кинетических коэффициентов Холла, электропроводности, термоэдс, Нернста-Эттингсгаузена в кристаллах на основе соединений  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  в зависимости от температуры и легирования примесями селена и меди.

3. Установить доминирующие механизмы рассеяния и оценить их вклады в подвижность в плоскости скола и вдоль тригональной оси кристалла  $c_3$ .

4. На основе имеющихся в литературе сведений о зонной структуре и анализе температурных зависимостей полученных экспериментальных данных для каждого исследованного соединения выбрать модель описания зонной структуры.

5. В рамках предложенной модели зонной структуры определить основные параметры энергетического спектра носителей тока исследованных кристаллов.

6. Рассчитать с учетом найденных параметров энергетического спектра дырок температурные зависимости коэффициентов Холла, термоэдс и Нернста-Эттингсгаузена.

### **Научная новизна**

В работе впервые выполнено комплексное измерение кинетических коэффициентов Холла, электропроводности, термоэдс, Нернста-Эттингсгаузена и их анизотропии на сериях кристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0, 0,05, 0,1$ ) и  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , легированных медью, в интервале температур 77 – 450 К.

Установлено, что в кристаллах  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , легированных медью, в области низких температур ( $T \sim 100$  К) две компоненты тензора Нернста-Эттингсгаузена  $Q_{321}$  и  $Q_{132}$  положительны, а третья  $Q_{123}$  отрицательна, в то время как в других узкозонных полупроводниках на основе  $A^V_2B^{VI}_3$  три компоненты Нернста-Эттингсгаузена отрицательны, за исключением  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , у которого компонента  $Q_{132}$  положительна.

Предложено объяснение наблюдаемых особенностей температурных зависимостей компонент тензоров Нернста-Эттингсгаузена и термоэдс.

Впервые, для исследованных кристаллов, сделаны теоретические оценки подвижностей, обусловленных рассеянием на акустических фононах и кулоновском потенциале примесей и дефектов, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальным значением холловской подвижности в плоскости скола и вдоль тригональной оси  $c_3$  и эффективного параметра рассеяния, величина которого согласуется с его оценкой из анизотропии термоэдс и поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена в плоскости скола и вдоль тригональной оси  $c_3$ .

Впервые для кристаллов  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  в рамках двухзонной модели с основным и дополнительным экстремумами валентной зоны и учетом межзонного рассеяния, удалось описать температурные зависимости кинетических коэффициентов Холла, термоэдс и Нернста-Эттингсгаузена в диапазоне температур от 77 до 300 К.

**Теоретическая значимость.** Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы, обуславливающие теоретическую значимость проведенных исследований.

1. Получен полный набор данных, необходимых для теоретического описания свойств полупроводниковых материалов.

2. Установлена картина механизмов рассеяния, объясняющая основные особенности температурных зависимостей анизотропии термоэдс и Нернста-Эттингсгаузена в соединениях  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ .

3. Сформулирована модель, предложена процедура расчета и уточнены параметры зонной структуры в рамках двухзонной модели с учетом межзонного рассеяния, что позволило объяснить особенности температурных зависимостей исследованных явлений переноса. Полученные в результате диссертационного исследования сведения могут быть применены для прогнозирования электронных свойств исследованных материалов.

**Практическая значимость.** Совокупность данных, полученных в результате диссертационного исследования, может быть использована для оптимизации электрофизических свойств термоэлектрических материалов на основе соединений  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Полученные в работе данные по анизотропии кинетических коэффициентов в соединениях  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  могут быть использованы при разработке анизотропных термоэлектрических преобразователей, работающих вблизи комнатной температуры.

**Методы исследования:**

1. Измерение температурных зависимостей независимых компонент кинетических коэффициентов Холла, электропроводности, термоэдс, Нернста-Эттингсгаузена в диапазоне температур 77 – 450 К.

2. Анализ полученных температурных зависимостей исследованных кинетических коэффициентов и их анизотропии в зависимости от состава.

3. Расчет параметров энергетического спектра носителей тока на основе измеренных кинетических коэффициентов и их анизотропии для каждого кристалла.

**Предметом исследования** являются закономерности изменения электрофизических свойств в зависимости от температуры и состава монокристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0, 0,05, 0,1$ ) и  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  с добавками Cu.

**Объектом исследования** являются серии кристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0, 0,05, 0,1$ ) и  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , легированные медью, выращенные методом Чохральского.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Наблюдаемая анизотропия и разные знаки коэффициентов Нернста-Эттингсгаузена  $Q_{ikl}$  в кристаллах  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  определяются анизотропией подвижности и смешанного механизма рассеяния, причем в плоскости скола доминирует рассеяние на акустических

фононах, а вдоль тригональной оси – примесное. Особенности температурных зависимостей коэффициентов Нернста-Эттингсгаузена обусловлены изменением соотношения вкладов в подвижность основных механизмов рассеяния.

2. Наличие в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  смешанного механизма рассеяния носителей заряда с преобладанием рассеяния на акустических фононах в плоскости скола и кулоновском потенциале примесей и дефектов вдоль тригональной оси и изменение соотношения их вкладов с температурой подтверждается величиной, анизотропией и температурной зависимостью эффективного параметра рассеяния, определенного из совместного анализа температурных зависимостей кинетических коэффициентов Нернста-Эттингсгаузена, Холла, термоэдс, электропроводности и их анизотропии.

3. Рассчитанные подвижности и эффективные параметры рассеяния дырок в плоскости скола и вдоль тригональной оси для  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  из теоретических оценок парциальных подвижностей при рассеянии на акустических фононах и кулоновском потенциале примесей и дефектов имеют значения, близкие к экспериментальным.

4. Характер температурных зависимостей обеих компонент тензора Холла  $R_{123}$  и  $R_{132}$  свидетельствует о сложном строении валентной зоны кристаллов  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . Температурные зависимости кинетических коэффициентов Холла, термоэдс и Нернста-Эттингсгаузена в диапазоне температур от 77 до 300 К могут быть описаны в рамках двухзонной модели с учетом межзонного рассеяния, температурных зависимостей ширины энергетического зазора между неэквивалентными экстремумами валентной зоны  $\Delta E_v(T)$  и фактора Холла  $A(T)$ , а также параметров энергетического спектра дырок: химических потенциалов дырок  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , масс плотности состояния дырок  $m_{d1}^*$  и  $m_{d2}^*$ , отношения подвижностей дырок  $b$  в основном и дополнительном экстремумах соответственно.

**Достоверность результатов** обеспечивается использованием высококачественных кристаллов  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , легированных медью и  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ , выращенных методом Чохральского, применением хорошо зарекомендовавшего и многократно проверенного при исследовании полупроводников и металлов методом измерения температурных зависимостей кинетических коэффициентов Холла, электропроводности, термоэдс и поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена в диапазоне температур 77-450 К и магнитном поле до 1,4 Тл.

**Обоснованность выводов** обеспечивается использованием расчетных моделей, адекватных поставленным задачам в рамках современных представлений физики конденсированного состояния, и хорошим согласием результатов расчета с экспериментом, а также с данными, имеющимися в литературе.

**Апробация работы.** Основные научные результаты докладывались на следующих конференциях и семинарах: 12-ой научной молодежной школе по твердотельной электронике

«Физика и технология микро- и наносистем» (СПб, 2009), XII межгосударственном семинаре «Термоэлектрики и их применения» (СПб, 2010), пятом всероссийском форуме студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» (СПб, 2011), 14-ой научной молодежной школе по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем» (СПб, 2011), IV международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в технике и образовании» (Чита, 2012), шестом всероссийском форуме студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» (СПб, 2012), XIII межгосударственном семинаре «Термоэлектрики и их применения» (СПб, 2012), международной научно-практической конференции «Неделя науки СПбГПУ» (СПб, 2009 – 2012), международной научно-практической конференции «Физические явления в конденсированном состоянии вещества» (Чита, 2013).

**Публикации:** по теме диссертации опубликовано 20 работ, из них 5 – в журналах из списка ВАК.

**Структура и объем диссертации:** диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 146 страниц сквозной нумерации, 53 рисунка, 1 таблицу. Список литературы включает 146 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы основные цели и задачи работы, научная новизна, защищаемые положения, научная и практическая значимость работы.

В первой главе, имеющей обзорный характер, приведены литературные данные по теме диссертационного исследования. Описаны кристаллические структуры соединений  $Sb_2Te_3$  и  $PbSb_2Te_4$ , отнесенные к ромбоэдрической сингонии (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ), параметры кристаллической решетки, а также особенности фазовых диаграмм этих соединений. Приведены литературные данные по известным исследованиям явлений переноса, зонной структуры, энергетического спектра и механизмов рассеяния носителей тока в кристаллах  $Sb_2Te_3$  и  $PbSb_2Te_4$ . Проведен анализ температурных зависимостей кинетических коэффициентов Холла, электропроводности, термоэдс, Нернста-Эттингсгаузена и их анизотропии в зависимости от состава исследованных кристаллов.

Во второй главе описан нестационарный метод измерения температурных зависимостей кинетических коэффициентов Холла, электропроводности, термоэдс, Нернста-Эттингсгаузена и их анизотропии. Описана конструкция измерительной установки для исследования эффектов Холла, электропроводности, термоэдс, Нернста-Эттингсгаузена и их анизотропии, а также описаны особенности технологии выращивания монокристаллов соединений  $A^V_2B^{VI}_3 - A^{IV}B^{VI}$  методом Чохральского. Измерения всех независимых компонент кинетических коэффициентов

проводились на двух образцах с размерами около 4 x 4 x 10 мм (с большим размером в плоскости скола и вдоль  $c_3$  соответственно), вырезанных из монокристаллического слитка. Ориентации измеряемого электрического поля  $\vec{E}$ , градиента температуры  $\nabla T$  или тока  $\vec{j}$ , магнитного поля  $\vec{H}$  относительно тригональной оси кристалла  $c_3$  представлены на рис. 1.

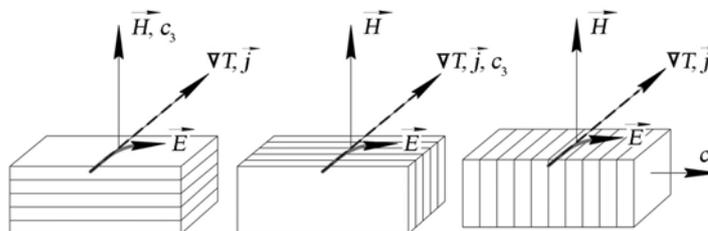


Рис. 1 – Взаимная ориентация измеряемого электрического поля  $\vec{E}$ , градиента температуры  $\nabla T$  или тока  $\vec{j}$ , магнитного поля  $\vec{H}$  относительно оси  $c_3$ .

Оценены погрешности измерений исследованных кинетических коэффициентов, которые не более 5 % для электропроводности и термоэдс, 10 % для коэффициента Холла и 15 % для поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена.

В третьей главе приведены экспериментальные данные измеренных девяти кинетических коэффициентов Холла, электропроводности, термоэдс, Нернста-Эттингсгаузена и их анизотропии.

Основные экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1. Электрофизические параметры исследованных соединений.

№ п/п	Состав	$p \cdot 10^{26}$ , м <sup>-3</sup>	$\frac{R_{123(300K)}}{R_{123(77K)}}$	$S_{11}$ (300K), мкВ/К	$S_{33}-S_{11}$ (300K), мкВ/К	$\sigma_{11}$ (77 K), (Ом·см) <sup>-1</sup>	$\sigma_{33}$ (77 K), (Ом·см) <sup>-1</sup>
1	PbSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	3,2	1,4	28	76	$6,0 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^2$
2	PbSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> :Cu	1,7	1,67	30	61	$5,7 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^2$
3	PbSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> :Cu	1,6	1,7	33	56	$6,5 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^2$
4	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0,85	1,6	75	22	$1,4 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^3$
5	Sb <sub>2</sub> Te <sub>2,95</sub> Se <sub>0,05</sub>	0,84	1,7	69	22	$1,8 \cdot 10^4$	$8,5 \cdot 10^3$
6	Sb <sub>2</sub> Te <sub>2,9</sub> Se <sub>0,1</sub>	0,82	1,9	65	24	$1,8 \cdot 10^4$	$8,1 \cdot 10^3$

Коэффициенты Холла  $R_{123}$ ,  $R_{321}$  и термоэдс  $S_{11}$ ,  $S_{33}$  соединений Sb<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> ( $x = 0, 0,05, 0,1$ ) и PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>:Cu положительны во всём исследованном диапазоне температур, что свидетельствует о дырочном типе проводимости. Введение селена в Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и меди в PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> сопровождаются ростом компонент коэффициентов Холла и термоэдс, что свидетельствует об уменьшении концентрации дырок в кристаллах PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>:Cu и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> соответственно. Из большей компоненты тензора Холла при 77 К ( $R$ ) оценены концентрации дырок ( $p$ ) [5]:

$$p = A/(e \cdot R), \quad (1)$$

где  $A$  – холл-фактор,  $e$  – заряд электрона,  $R$  – большая из компонент тензора Холла при 77 К.

Во всех исследованных кристаллах концентрация дырок  $p \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , столь высокие концентрации дырок позволяют использовать для расчетов формулы кинетических коэффициентов, справедливые для вырожденной статистики газа носителей тока, в частности в этом случае величина фактора Холла  $A = 1$ .

Значительная анизотропия коэффициента Холла  $R_{123}/R_{321} \approx 1,3-2$  свидетельствует в пользу многоэллипсоидной модели энергетического спектра дырок, а значительный рост обеих компонент с температурой  $R_{ikl}(300 \text{ К})/R_{ikl}(77 \text{ К}) \sim 2$  – в пользу сложного строения валентной зоны.

Характерной особенностью исследованных кристаллов является сильная анизотропия термоэдс  $\Delta S = S_{33} - S_{11}$  (рисунок 2), увеличивающаяся с ростом температуры. Как видно из рис. 2, анизотропия термоэдс кристаллов  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  при комнатной температуре достигает величины  $\Delta S \approx 70 \text{ мкВ/К}$ , которая значительно превышает анизотропию термоэдс  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ , ( $\Delta S \approx 20 \text{ мкВ/К}$ ), что связано со значительным уменьшением компоненты термоэдс  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  в плоскости скола  $S_{11}$  при сопоставимых величинах коэффициента термоэдс вдоль тригональной оси. Наиболее вероятной причиной анизотропии термоэдс является смешанный механизм рассеяния с различными доминирующими вкладами в плоскости скола и вдоль тригональной оси (обычно на акустических фонах и кулоновском потенциале примесей и дефектов).

Температурные зависимости компонент тензора электропроводности ( $\sigma_{11}$  и  $\sigma_{33}$ ) во всех исследованных соединениях убывают по степенному закону  $\sigma \sim T^{-\beta}$  ( $\beta$  – показатель степени, определяемый механизмами рассеяния дырок) и имеют «металлический» вид, характерный для сильнолегированных полупроводников.

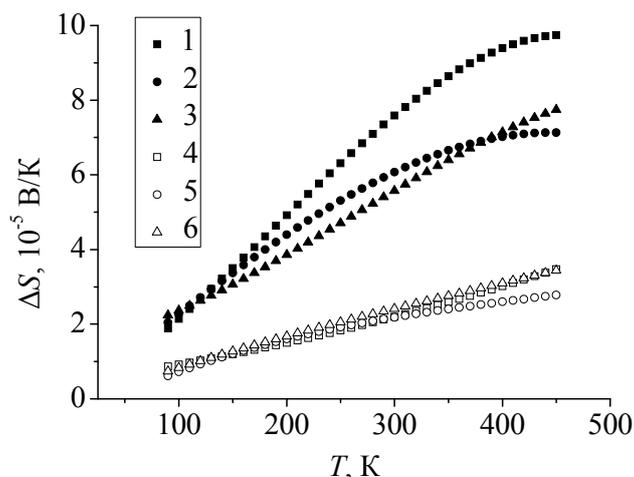


Рис. 2 – Температурные зависимости анизотропии термоэдс  $\Delta S$ .

Номера кривых соответствуют номерам образцов из таблицы 1.

Электропроводность вдоль тригональной оси ( $\sigma_{33}$ ) слабо зависит от температуры, что характерно для примесного рассеяния. Величина показателя степени  $\beta$  кристаллов  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , легированных медью, в плоскости скола в области низких температур практически в два раза больше величины вдоль тригональной оси, что согласуется с предположением о большем вкладе примесного рассеяния вдоль тригональной оси при достаточно высоком вкладе рассеяния на акустических колебаниях кристаллической решетки. С ростом температуры зависимость электропроводности стремится к закону  $\sigma \sim T^{-1}$ , характерному для рассеяния на акустических фононах [5]. Кристаллы  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0; 0,05; 0,1$ ) имеют схожий характер изменения показателя степени  $\beta$ , однако отличие его величин в плоскости скола и вдоль тригональной оси несколько меньше.

Типичные данные по поперечному эффекту Нернста-Эттингсгаузена ( $Q_{ikl}$ ) для кристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  и  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  приведены на рис. 3 в виде величины  $Q_{ikl} \cdot e/k_0$  ( $e$  – заряд электрона,  $k_0$  – постоянная Больцмана).

Как известно [6], коэффициент Нернста-Эттингсгаузена в простейшем случае квадратичного закона дисперсии при сильном вырождении газа свободных носителей заряда описывается формулой:

$$Q_{ikl} = \frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{k_0 T}{\mu} |R_{ikl}| \sigma_{kk} \left. \frac{\partial \ln \tau_{kk}}{\partial \ln \varepsilon} \right|_{\mu}, \quad (2)$$

где  $k_0$  – постоянная Больцмана,  $e$  – величина заряда электрона,  $\mu$  – химический потенциал;  $R_{ikl}$  – коэффициент Холла;  $\sigma_{kk}$  – удельная электропроводность;  $|R_{ikl}| \sigma_{kk}$  – холловская подвижность носителей тока;  $\tau_{kk}$  – время релаксации;  $\varepsilon$  – энергия;  $T$  – температура.

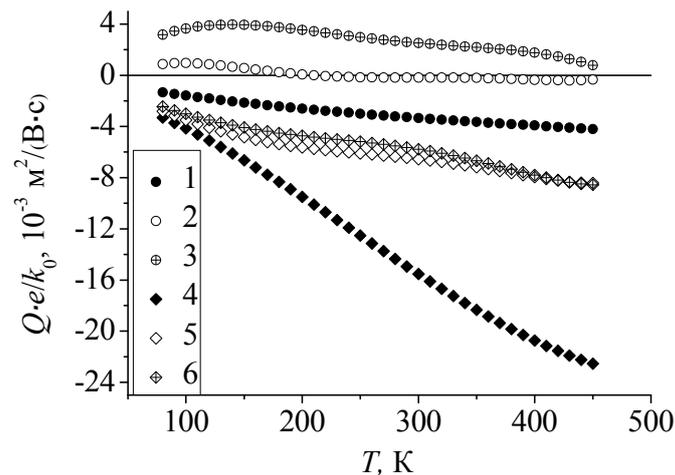


Рис. 3 – Температурные зависимости компонент тензора Нернста-Эттингсгаузена  $Q_{ikl}$ . 1, 4 –  $Q_{123}$ , 2, 5 –  $Q_{132}$ , 3, 6 –  $Q_{321}$ , 1-3 – образец №2, 4-6 – образец №4.

Номера образцов соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Наблюдаемые температурные зависимости компонент тензора Нернста-Эттингсгаузена обусловлены увеличением отношения  $k_0 T/\mu$  (где  $\mu$  - химический потенциал) и снижением с температурой холловской подвижности  $|R_{ikl}|\sigma_{kk}$ , а знак компонент определяется величиной эффективного параметра рассеяния  $r_{kk}$ .

Отличительной особенностью полученных температурных зависимостей кристаллов  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  является положительный знак двух компонент Нернста-Эттингсгаузена  $Q_{321}$  и  $Q_{132}$  в области низких температур ( $T \sim 100$  K), в то время как у  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  все три копоненты отрицательны. Отрицательный знак компонент  $Q_{123}$   $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , обусловлен доминирующим рассеянием на акустических фононах в плоскости скола, для которого эффективный параметра рассеяния  $r_{\text{эфф.}} = 0$ . Положительный знак компонент  $Q_{132}$  и  $Q_{321}$  обусловлен доминирующим механизмом рассеяния на кулоновском потенциале примесей и дефектов вдоль тригональной оси ( $r_{\text{эфф.}} = 2$ ), а их различие связано с анизотропией холловской подвижности  $R_{ikl}\sigma_{kk}$ . Уменьшение всех компонент коэффициента Нернста-Эттингсгаузена с ростом температуры согласуется с предположением об увеличении вклада акустического механизма рассеяния.

Четвертая глава посвящена изучению картины механизмов рассеяния дырок в соединениях  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ .

В анизотропных кристаллах время релаксации является тензорной величиной. В ромбоэдрических кристаллах оно имеет две независимые компоненты  $\tau_{33}$  (вдоль оси  $c_3$ ) и в плоскости скола  $\tau_{11} = \tau_{22}$ . В случае произвольной зависимости  $\tau$  от энергии носителей тока ( $\varepsilon$ ) параметр рассеяния определяется соотношением:

$$r_{kk} = \partial \ln \tau_{kk} / \partial \ln \varepsilon|_{\mu} + 0,5. \quad (3)$$

В случае вырожденной статистики в рамках однозонной модели величину эффективного параметра рассеяния можно рассчитать из отношения:

$$\frac{Q_{ikl}}{R_{ikl}\sigma_{kk}S_{kk}} = \frac{(r_{kk}-0,5)}{(r_{kk}+1)}. \quad (4)$$

Эффективный параметр рассеяния в плоскости скола, рассчитанный по формуле (4) в области низких температур, во всех исследованных кристаллах, за исключением  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , положителен и больше нуля, что согласуется с предположением о смешанном механизме рассеяния носителей тока. Отрицательные значения  $Q_{123}$  и его величина меньше 0,5 свидетельствуют о доминирующем вкладе акустического механизма рассеяния.

С ростом температуры величина эффективного параметра рассеяния уменьшается с переходом в отрицательную область значений. Отрицательные значения эффективного параметра рассеяния, полученные из расчета по формуле (3), могут быть связаны с появлением дополнительного механизма рассеяния с сильной энергетической зависимостью времени релаксации от энергии. К подобным механизмам в случае сложного строения валентной зоны

относится межзонное рассеяние, для которого параметр рассеяния может принимать отрицательные значения [7].

Расчет эффективного параметра рассеяния вдоль тригональной оси с использованием рассчитанной по формуле (4) величины эффективного параметра рассеяния в плоскости скола  $r_{11}$  производился из соотношения:

$$\frac{S_{11}}{S_{33}} = \frac{(r_{11}+1)}{(r_{33}+1)}, \quad (5)$$

где  $S_{11}$ ,  $S_{33}$  – компоненты тензора термоэдс в плоскости скола и вдоль  $c_3$  соответственно,  $r_{11}$ ,  $r_{33}$  – эффективные параметры рассеяния в плоскости скола и вдоль  $c_3$  соответственно.

В твердых растворах  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  анизотропия параметра рассеяния значительно меньше ( $r_{33}$  немного превосходит  $r_{11}$ ), в то время как у соединений  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  в области низких температур значения эффективного параметра достигают величины, характерной для рассеяния на кулоновском потенциале ( $r = 2$ ). С ростом температуры величина эффективного параметра рассеяния уменьшается, что свидетельствует об увеличении вклада рассеяния на акустических фононах. Полученные численные значения эффективных параметров рассеяния согласуются с качественными оценками вкладов доминирующих механизмов рассеяния из температурных зависимостей коэффициентов электропроводности и Нернста-Эттингсгаузена.

При  $T = 100$  К для кристаллов, у которых эффективный параметр положителен и рост коэффициента Холла с температурой незначителен, рассчитаны парциальные подвижности доминирующих механизмов рассеяния в однозонной модели в приближении двух доминирующих механизмов рассеяния – на акустических фононах и кулоновском потенциале примесей – по формуле:

$$r_{kk} = \sum_n r_n \frac{(u_n)^{-1}}{(u)^{-1}}, \quad (6)$$

где  $r_n$  – параметр рассеяния, соответствующий парциальной подвижности  $u_n$ ,  $u$  – подвижность, обусловленная вкладом всех механизмов рассеяния.

Путем подстановки в выражение (6) экспериментальных значений эффективного параметра рассеяния в плоскости скола и вдоль  $c_3$  и полной подвижности, равной холловской ( $R_{ikl}\sigma_{kk}$ ), были рассчитаны парциальные подвижности для исследованных соединений  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ , величины которых в плоскости скола для рассеяния на акустических колебаниях решетки составляют около  $0,1$  м<sup>2</sup>/Вс, а для рассеяния на ионах примеси около  $0,5$  м<sup>2</sup>/Вс. Вдоль тригональной оси величины парциальных подвижностей исследованных соединений  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  близки к  $0,065$  м<sup>2</sup>/Вс для рассеяния на акустических фононах и  $0,11$  м<sup>2</sup>/Вс для рассеяния на кулоновском потенциале примесей и дефектов. Видно, что парциальные подвижности вдоль тригональной оси существенно меньше подвижностей в плоскости скола, причем вдоль тригональной оси вклад рассеяния на ионах примеси оказывается существеннее.

Аналогичные расчеты для кристаллов  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  по формуле (5) дали следующие значения для рассеяния на акустических фононах и ионах примеси –  $0,023 \text{ м}^2/\text{Вс}$  и  $0,3 \text{ м}^2/\text{Вс}$  в плоскости скола,  $0,02 \text{ м}^2/\text{Вс}$  и  $0,0015 \text{ м}^2/\text{Вс}$  вдоль тригональной оси соответственно. Как видно из расчетов, подвижность для рассеяния на акустических фононах в плоскости скола и вдоль тригональной оси практически совпадает. В то время как подвижность при рассеянии дырок на ионах примеси вдоль тригональной практически на два порядка меньше, чем в плоскости скола, и на порядок меньше подвижности для акустического рассеяния, что свидетельствует о доминирующем вкладе примесного рассеяния вдоль  $c_3$ .

В дополнение к расчету парциальных подвижностей для доминирующих механизмов рассеяния при  $T = 100 \text{ К}$  был проведен оценочный расчет подвижностей в приближении сильного вырождения газа носителей тока, определяемых временем релаксации  $\tau$  и эффективной массой на уровне Ферми  $m^*(\mu)$  [5]:

$$u = \frac{e\tau(\mu)}{m^*(\mu)}, \quad (7)$$

где  $m^*(\mu)$  – масса плотности состояний на уровне Ферми,  $\tau$  – время релаксации, которое для акустического механизма рассеяния имеет вид [5]:

$$\tau_a(\mu) = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \frac{\rho V_0^2 \hbar^4}{\Xi^2 m_d^{3/2} k_0 T} (\sqrt{\mu})^{-1}, \quad (8)$$

где  $\rho$  – плотность кристалла,  $V_0$  – скорость звука в кристалле,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\Xi$  – константа деформационного потенциала.

Для рассеяния на кулоновском потенциале примесей время релаксации описывается формулой Брукса-Херринга [5]:

$$\tau_k = \frac{\varepsilon^2 \sqrt{2m}}{\pi e^4 N_i F} \mu^{3/2}, \quad (9)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная,  $N_i$  – концентрация ионов примеси,

$$F(\mu) = \ln(1 + \zeta) - \frac{\zeta}{1 + \zeta}, \quad (10)$$

где  $\zeta = 4k_F^2 r_s^2$ ,  $\hbar k_F$  – импульс дырки на уровне ферми,  $r_s$  – радиус экранирования.

Для оценок парциальных подвижностей при  $T = 100 \text{ К}$  были оценены величины химического потенциала  $\mu \approx 0,22 \text{ эВ}$  для  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  и  $\mu \approx 0,1 \text{ эВ}$  для  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ , а также массы плотности состояний  $m_d \approx 0,5m_0$  ( $m_0$  – масса свободного электрона) для  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  и  $m_d \approx 0,8m_0$  для  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . Парциальные подвижности, рассчитанные по формулам (7-10) в предположении, что неизвестные параметры  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  близки к  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , имеют величины сопоставимые с экспериментальными.

В пятой главе приведены результаты расчетов кинетических коэффициентов в рамках двухзонной модели. С увеличением температуры наблюдается значительный рост коэффициента Холла, который не может быть объяснен в рамках однозонной модели, что

свидетельствует о сложном строении валентной зоны, параметры которой могут быть описаны в рамках двухзонной модели с основным и дополнительным экстремумами валентной зоны ( $\Delta E_v$  – энергетический зазор между неэквивалентными экстремумами) (рис. 4).

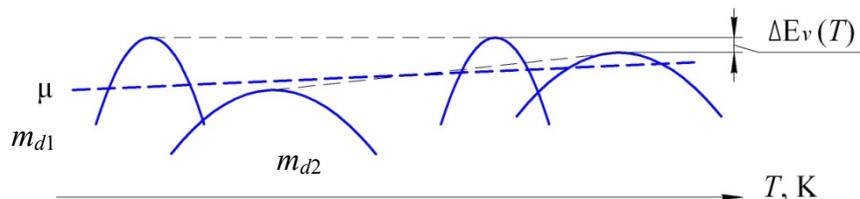


Рис. 4 – Двухзонная модель валентной зоны:  $m_{d1}$ ,  $m_{d2}$  – массы плотностей состояний основного и дополнительного экстремумов соответственно,  $\Delta E_v$  – энергетический зазор между неэквивалентными экстремумами валентной зоны.

В двухзонной модели значительный рост коэффициента Холла с температурой может быть обусловлен перераспределением дырок между основным и дополнительным экстремумами. В то же время температурная зависимость термоэдс близка к линейной, то есть заметный вклад в термоэдс дырок из дополнительного экстремума валентной зоны не виден. Согласовать расчеты коэффициентов Холла и термоэдс удастся, если учесть межзонное рассеяние. Причем необходимо также учесть отличие холл-фактора  $A$  от единицы из-за сильной энергетической зависимости времени релаксации от энергии в кристаллах с уровнем ферми, расположенным вблизи края дополнительного экстремума [7, 8].

Согласовать расчетные зависимости с экспериментальными данными по термоэдс, эффектам Холла и Нернста-Эттингсгаузена удалось при следующих значениях параметров энергетического спектра дырок:  $m_{d1} \approx 0,5 m_0$ ;  $m_{d2} \approx 0,9 m_0$ ;  $b = u_1/u_2 \approx 4$ ;  $\Delta E_v(100 \text{ K}) \approx 0,23 \text{ эВ}$ ;  $\mu_1(100 \text{ K}) \approx 0,22 \text{ эВ}$  для  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  и  $m_{d1} \approx 0,7 m_0$ ;  $m_{d2} \approx 1,4 m_0$ ;  $b = u_1/u_2 \approx 6$ ;  $\Delta E_v(100 \text{ K}) \approx 0,13 \text{ эВ}$ ;  $\mu_1(100 \text{ K}) \approx 0,11 \text{ эВ}$  для  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ .

С ростом температуры величина энергетического зазора между неэквивалентными экстремумами валентной зоны уменьшается, в первом приближении линейно, как:  $\Delta E_v(T) \approx 0,23 - 0,045 \cdot (T/100 - 1) \text{ эВ}$  для  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  и  $\Delta E_v(T) \approx 0,13 - 0,01 \cdot (T/100 - 1) \text{ эВ}$  для  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ .

### Основные результаты и выводы:

1. Выполнено комплексное исследование девяти компонент тензоров кинетических коэффициентов: Холла, электропроводности, термоэдс, Нернста-Эттингсгаузена в диапазоне температур 77-450 К на сериях монокристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x=0; 0,05; 0,1$ ) и  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , легированных медью.

2. Установлено, что анизотропия, знаки и величины компонент тензора Нернста-Эттингсгаузена  $Q_{ikl}$  в кристаллах  $PbSb_2Te_4:Cu$  определяются анизотропией подвижности и смешанным механизмом рассеяния с доминирующими механизмами рассеяния на акустических фононах в плоскости скола и кулоновском потенциале примесей и дефектов вдоль тригональной оси.

3. Показано, что анизотропия коэффициентов термоэдс и Нернста-Эттингсгаузена обусловлена смешанным механизмом рассеяния дырок, характеризуемым эффективным параметром рассеяния. Полученные величины эффективного параметра рассеяния согласуются с предположением о смешанном механизме рассеяния дырок с различными доминирующими механизмами рассеяния в плоскости скола и в направлении перпендикулярном им.

4. Оценки парциальных подвижностей доминирующих механизмов рассеяния по формулам для рассеяния на акустических фононах и Брукса-Херринга для рассеяния на ионах примеси удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями подвижности во всех исследованных кристаллах на основе  $Sb_2Te_3$ .

5. Подтверждено сложное строение валентной зоны соединений на основе  $Sb_2Te_3$ . Показано, что наблюдаемые особенности температурных зависимостей могут быть объяснены при учете межзонного рассеяния.

6. Экспериментальные зависимости термоэдс  $S(T)$ , Холла  $R(T)$  и Нернста-Эттингсгаузена  $Q(T)$  согласованы с расчетом в рамках двухзонной модели с учетом межзонного рассеяния со следующими параметрами для кристаллов  $PbSb_2Te_4:Cu$ :  $m_{d1} \approx 0,5 m_0$ ,  $m_{d2} \approx 0,9 m_0$ ,  $b \approx 4$ ,  $\mu_1 \approx 0,22$  эВ ( $T = 100$  К),  $\Delta E_v \approx 0,23 - 0,045 \cdot (T/100 - 1)$  эВ; и для кристаллов  $Sb_2Te_{3-x}Se_x$  ( $x = 0, 0,05, 0,1$ ), имеющих близкие параметры:  $m_{d1} \approx 0,7 m_0$ ,  $m_{d2} \approx 1,4 m_0$ ,  $b \approx 6$ ,  $\mu_1 \approx 0,11$  эВ ( $T = 100$  К),  $\Delta E_v(T) \approx 0,13 - 0,01 \cdot (T/100 - 1)$  эВ.

**Основное содержание и результаты диссертации** отражены в следующих публикациях:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

1. **Благих, Н.М.** Анизотропия поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена в монокристалле  $PbSb_2Te_4$ , легированном медью / Н.М. Благих, С.А. Немов, Л.Е. Шелимова // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2011. – № 3(129) физико-математические науки. – С.7-10.

2. **Немов, С.А.** Влияние легирования медью на кинетические коэффициенты и их анизотропию в  $PbSb_2Te_4$  / С.А. Немов, Н.М. Благих, Н.С. Дёма, М.К. Житинская, В.И. Прошин, Т.Е. Свечникова, Л.Е. Шелимова // ФТП – 2012. – Т. 46, вып. 4. – С.463-468.

3. **Немов, С.А.** Оценка параметров зонного спектра и механизмов рассеяния  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$  / С.А. Немов, Н.М. Благих, Л.Е. Шелимова // Ученые записки ЗабГГПУ, серия Физика, математика, техника, технология. – 2012. – №3(44). – С. 88-92.

4. **Немов, С.А.** Особенности энергетического спектра и механизмов рассеяния дырок в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  / С.А. Немов, Н.М. Благих, Л.Е. Шелимова // ФТП. – 2013. – Т. 47, вып. 1. – С.18-23.

5. **Немов, С.А.** Описание явлений переноса в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  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.

Тезисы и труды конференций:

6. Благих, Н.М. Тензор Нернста-Эттингсгаузена в монокристалле  $\text{Sb}_2\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,1}$  / Н.М. Благих, А.Ю. Пучков // 12-я научная молодежная школа по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем» тезисы докладов. – СПб. – 2009. – С. 29-30

7. Благих, Н.М. Анизотропия коэффициента Нернста-Эттингсгаузена в монокристалле  $\text{Sb}_2\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,1}$  / Н.М. Благих, С.А. Немов // XXXVIII Неделя науки СПбГПУ: Материалы международной научно-практической конференции Ч. IX. – СПб, изд-во Политехнического университета. – 2009. – С. 180-181.

8. Благих, Н.М. Анизотропия коэффициента Нернста-Эттингсгаузена в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , легированном медью / Н.М., Благих, Н.С. Дёма, А.С. Каральская, С.А. Немов // XXXIX Неделя науки СПбГПУ: Материалы международной научно-практической конференции Ч. IX. – СПб, Изд-во Политехнического университета. – 2010. – С. 147-148.

9. Благих, Н.М. Влияние легирования медью на электрофизические свойства кристаллов  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  / Н.М. Благих, М.К. Житинская, С.А. Немов, В.И. Прошин, Т.Е. Свечникова, А.А. Тихонова, Л.Е. Шелимова // Доклады XII межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения» – СПб, ФТИ (РАН). – 2010. – С. 282-286.

10. Благих, Н.М. Анизотропия коэффициента Нернста-Эттингсгаузена в монокристалле  $\text{Sb}_2\text{Te}_{2,95}\text{Se}_{0,05}$  / Н.М. Благих // материалы пятого всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» – СПб, изд-во политехнического университета. – 2011. – С. 95-96.

11. Благих, Н.М. Физические причины возникновения анизотропии кинетических коэффициентов в сильно анизотропных кристаллах  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  / Н.М. Благих, А.В. Шаповаленко, С.А. Немов. // 14-я научная молодежная школа по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем» тезисы докладов. – СПб. – 2011. – С. 44.

12. Благих, Н.М. Эффект Нернста-эттингсгаузена и другие кинетические явления в твердых растворах  $Sb_2Te_{3-x}Se_x$  / Н.М. Благих, С.А. Немов // XL Неделя науки СПбГПУ: Материалы международной научно-практической конференции Ч. IX. – СПб, изд-во Политехнического университета. – 2011. – С. 152-154.
13. Каральская, А.С. Влияние легирования медью на анизотропию термоэдс в  $PbSb_2Te_4$  / А.С. Каральская, Н.М. Благих, В.И. Прошин // XL Неделя науки СПбГПУ: Материалы международной научно-практической конференции Ч. IX. – СПб, изд-во Политехнического университета. – 2011. – С. 129-131.
14. Немов, С.А. Перспективы развития термоэлектричества: исследование новых материалов / С.А. Немов, Н.М. Благих // Материалы IV международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в технике и образовании» – Чита, ЗабГГПУ. – 2012. – С.51-56.
15. Немов С.А., Анизотропия рассеяния носителей заряда в  $PbSb_2Te_4$  / С.А. Немов, Н.М. Благих, Л.Е. Шелимова // Материалы IV международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в технике и образовании» – Чита, ЗабГГПУ. – 2012. – С.57-60.
16. Благих, Н.М. Особенности энергетического спектра в  $PbSb_2Te_4$ . / Н.М. Благих // материалы шестого всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» – СПб, изд-во Политехнического университета. – 2012. – С. 147-148.
17. Благих, Н.М. Особенности строения валентной зоны / Н.М. Благих, С.А. Немов // XLI Неделя науки СПбГПУ: Материалы международной научно-практической конференции Ч. VI. – СПб, изд-во Политехнического университета. – 2012. – С. 87-90.
18. Немов, С.А. Особенности энергетического спектра и механизмов рассеяния дырок в  $PbSb_2Te_4:Cu$  / С.А. Немов, Н.М. Благих, Л.Е. Шелимова // Доклады XIII межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения» (ноябрь 2012) – СПб, ФТИ (РАН). – 2013. – С. 134-139.
19. Немов, С.А. Параметры энергетического спектра дырок в  $PbSb_2Te_4$  / С.А. Немов, Н.М. Благих // Материалы международной научно-практической конференции «Физические явления в конденсированном состоянии вещества» – Чита.: ЗабГУ – 2013. – С. 7-12.
20. Немов, С.А. Проявление межзонного рассеяния в температурных зависимостях кинетических коэффициентов в материалах на основе  $Sb_2Te_3$  / С.А. Немов, Н.М. Благих, Л.Д. Иванова // Материалы международной научно-практической конференции «Физические явления в конденсированном состоянии вещества» – Чита.: ЗабГУ – 2013. – С. 12-15.

### Список цитируемой литературы

1. Иванова Л.Д. Материалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы для каскадов термоохладителей / Л.Д. Иванова, Л.Е. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков и др. // Неорганические материалы. -2011. – Т. 47, № 5. – С 521-527.
2. Булат Л.П. Термоэлектричество в России: история и современное состояние /Л.П. Булат, Е.К. Иорданишвили, А.А. Пустовалов, М.И. Федоров // Термоэлектричество. -2009. -№4. –С. 7-31.
3. Шелимова Л.Е. Синтез и структура слоистых соединений в системах PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> / Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, Т.Е. Свечникова, Е.С. Авилов и др. // Неорганические материалы. -2004. –Т.40, № 12. –С. 1440-1447.
4. Иванова Л.Д. Электрофизические свойства монокристаллов теллурида сурьмы, легированных селеном и висмутом / Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина, Ю.А. Сидоров // Неорганические материалы. – 1999. – Т.35., №1. – С. 44-52
5. Аскеров, Б.М. Кинетические эффекты в полупроводниках / Б.М. Аскеров – Л.: Изд-во Наука Ленингр. отд., 1970. – 303 с.
6. Черник И.А. Исследование поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена и другие явления переноса в халькогенидах свинца: дис. ... канд. физ.-мат. наук: / И.А.Черник . – Л., 1968. – 242 с.
7. Коломоец, Н.В. Влияние межзонных переходов на термоэлектрические свойства вещества / Н.В. Коломоец // ФТТ. – 1966. – Т.8, вып. 4. – С. 997-1003.
8. Немов, С.А. Физика конденсированного состояния: явления переноса в полупроводниках с резонансным рассеянием носителей тока: учебное пособие / С.А. Немов, Ю.И. Равич. Санкт-Петербург: издательство Политехнического университета, 2011. – 86 с.