

Аномальное увеличение термоэдс и термоэлектрической эффективности в легированных Ga монокристаллах p -($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$) $_2\text{Te}_3$

© В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, П.М. Тарасов, Н.А. Юзеева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

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

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 20 января 2010 г.)

Исследовано влияние легирования Ga на температурные зависимости ($5 \leq T \leq 300$ К) коэффициента Зеебека α , проводимости σ , коэффициента теплопроводности κ и термоэлектрической эффективности Z монокристаллов p -($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$) $_2\text{Te}_3$. Показано, что концентрация дырок при легировании Ga уменьшается, коэффициент Зеебека увеличивается, электропроводность уменьшается, термоэлектрическая эффективность увеличивается. Наблюдаемые изменения коэффициента Зеебека не могут быть полностью объяснены уменьшением концентрации дырок и указывают на заметное изменение плотности состояний, вызванное легированием галлием.

1. Введение

Исследование смешанных кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, обладающих высокой термоэлектрической эффективностью $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ [1] (где σ и κ — соответственно электро- и теплопроводности, α — коэффициент Зеебека) представляет большой интерес. Одним из способов достижения максимальной термоэлектрической эффективности является введение различных легирующих примесей. Максимальному значению Z соответствует определенная концентрация носителей заряда, которая может изменяться при отклонении от стехиометрии или при легировании кристалла [2].

В качестве легирующих примесей можно использовать In, Sn, Ge и др. Для сохранения стехиометрического состава примеси вводят в виде соединений; например, In вводят в подрешетку $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ в виде In_2Te_3 , S — в подрешетку Te в виде Bi_2S_3 и т. д. Представляет интерес влияние In и Sn на гальваномагнитные, термоэлектрические свойства и энергетический спектр кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ в связи с необычным поведением этих примесей. Установлено, что введено элемента третьей группы Периодической системы элементов Менделеева In в кристаллы p -($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$) $_2\text{Te}_3$ [3,4] вызывает уменьшение концентрации дырок, т. е. индий производит донорный эффект, как в Sb_2Te_3 [5] и в Bi_2Te_3 [6]. Этот факт объясняется качественно [3] и количественно [4] взаимодействием введенного индия с антиструктурными заряженными точечными дефектами (наличие атомов Bi или Sb в позициях Te — Bi'_{Te} или Sb'_{Te}), ответственными в $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ за исходную высокую концентрацию дырок. Индий замещает атомы висмута или сурьмы с образованием более полярной связи. Большая ионность связей в кристаллах $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, легированных In, приводит к уменьшению числа антиструктурных дефектов Bi'_{Te} или Sb'_{Te} и, следовательно, к подавлению концентрации дырок. Более того, исследование под давлением показали, что In формирует примесную зону, что проявляется в росте концентрации дырок под давлением [7].

Наиболее ярко резонансная примесная зона проявляется в теллуридах висмута, легированных оловом. Это приводит к квантовому эффекту Холла, особенностям в различных эффектах, например Шубникова–де Гааза и Нернста–Эттингаузена [8–11]. Примесная зона увеличивает плотность состояний на уровне Ферми и термоэлектрическую эффективность, что приводит к росту термоэдс в промежуточной области температур [12]. Положение резонансной примесной зоны в Bi_2Te_3 с оловом определено экспериментально в [13,14]. Увеличение термоэдс в связи с образованием примесной зоны установлено недавно в PbTe , легированном Tl [15].

Эффект Шубникова–де Гааза является эффективным методом исследования поверхности Ферми полупроводников, концентрации носителей заряда и их эффективных масс. Знание формы поверхности Ферми и ее анизотропии позволяет получить анизотропию гальваномагнитных и термоэлектрических свойств материала. Однако в теллуриде сурьмы и твердых растворах на его основе такие измерения затруднены, так как в этих материалах концентрации носителей тока велики, а подвижности относительно невысокие, так что осцилляции магнетосопротивления начинаются в магнитных полях более 10 Т, что требует для его исследования магнитных полей в несколько десятков тесла.

В свете указанного выше представляет большой интерес исследовать влияние Ga на эффект Шубникова–де Газа, гальваномагнитные и термоэлектрические свойства монокристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. В настоящей работе исследуется влияние легирования Ga на термоэлектрические свойства монокристаллов p -($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$) $_2\text{Te}_3$ в температурном интервале 5–300 К.

2. Образцы

В настоящей работе исследовались выращенные методом Бриджмена [16] $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{Te}_3$ p -типа — как нелегированные, так и легированные галлием. Образцы для измерений с характерными размерами $1 \times 1 \times 5$ mm

Таблица 1. Удельное сопротивление ρ , постоянная Холла R , подвижности μ и холловская концентрация дырок $p = 1/eR$ для монокристаллов $p\text{-(Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ при температуре $T = 300$ К

№	Состав	$\rho, \text{m}\Omega \cdot \text{cm}$	$R, \text{cm}^3/\text{C}$	$\mu, \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$p, 10^{19} \text{cm}^{-3}$
1	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$	1.13	0.19	1680	3.29
2	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3\{0.3 \text{ at.}\% \text{ Ga}\}$	1.73	0.24	1390	2.58
3	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3\{2 \text{ at.}\% \text{ Ga}\}$	2.74	0.25	910	2.51

(с наибольшим размером вдоль оси C_2) после скалывания по плоскостям спайности, перпендикулярным оси C_3 кристалла, вырезались на электроэрозионном станке. Электрические контакты припаивались сплавом BiSb. При измерениях эффекта Холла ток протекал вдоль бинарной оси C_2 , магнитное поле было направлено вдоль оси C_3 . При измерениях термоэдс и теплопроводности градиент температуры и тепловой поток были направлены вдоль оси C_2 . В табл. 1 приведены данные гальваномагнитных измерений для образцов кристаллов $p\text{-(Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3\{\text{Ga}\}$. Содержание галлия в табл. 1 указано по его количеству в исходной шихте. Как видно из табл. 1 холловская концентрация дырок уменьшается при легировании Ga. Для определения концентрации легких дырок и их энергии Ферми использован также эффект Шубникова–де Гааза при $T = 4.2$ К в магнитных полях до 30 Т.

3. Результаты измерений и их обсуждение

3.1. Температурные зависимости сопротивления. При понижении температуры удельное сопротивление уменьшается и при низких температурах выходит на насыщение для всех образцов (рис. 1). В температурном интервале 77–300 К удельное сопротивление зависит от температуры как $\rho \sim T^m$, где

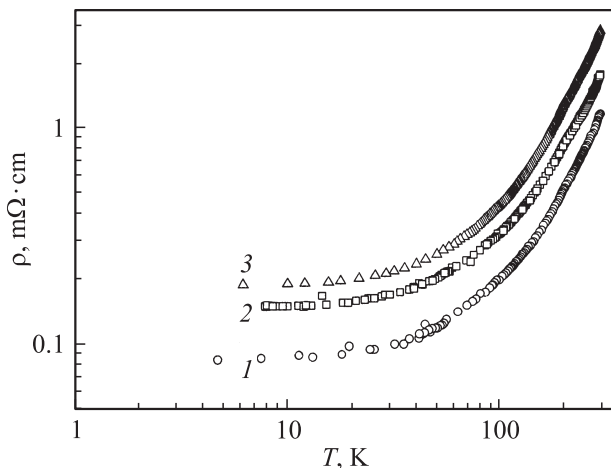


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3\{\text{Ga}\}$ в логарифмическом масштабе. Концентрация Ga, at.‰: 1 — 0, 2 — 0.3, 3 — 2.

$m \sim 2$. Величина $m = 1.5$ соответствует при некоторых предположениях рассеянию на акустических фоновых. Отклонение измеренной величины m от 1.5 может быть связано с температурной зависимостью эффективной массы. Отметим, что легирование Ga не изменяет наклон зависимостей сопротивления от температуры. Увеличение содержания Ga в кристаллах BiSbTe₃ приводит к заметному увеличению сопротивления при всех температурах (рис. 1) и коэффициента Холла (табл. 1) из-за уменьшения холловской концентрации дырок.

3.2. Эффект Шубникова–де Гааза. Эффект Шубникова–де Гааза исследовался при направлении магнитного поля \mathbf{B} вдоль оси C_3 , когда перпендикулярные \mathbf{B} экстремальные сечения всех шести эллипсоидов поверхности Ферми легких дырок совпадают и наблюдается одна частота в указанном эффекте [10,17]. Зависимости сопротивления исследованных образцов от магнитного поля приведены на рис. 2. Измерения проводились при температуре жидкого гелия в магнитных полях B до 30 Т. Наблюдаются гармоники основной частоты.

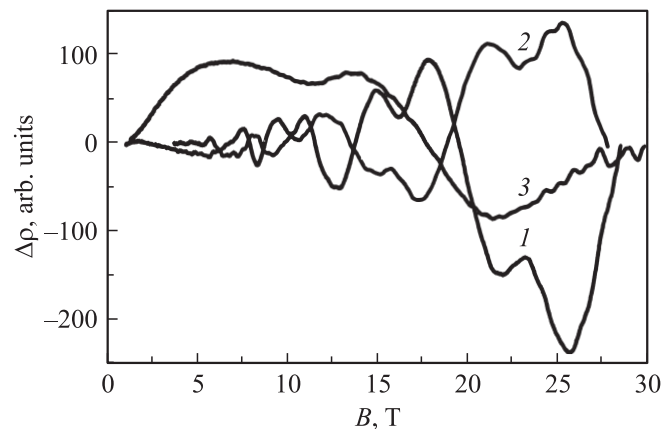


Рис. 2. Осциллирующая часть магнетосопротивления образцов $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3\{\text{Ga}\}$. 1–3 — то же, что на рис. 1.

В табл. 2 приведены частоты эффекта Шубникова–де Гааза и рассчитанные по ним значения энергий Ферми и концентраций легких дырок. Методики расчета энергии Ферми и концентрации дырок приведена в работах [10,17].

Легирование Ga уменьшает основную частоту осцилляций и, следовательно, уменьшает концентрацию дырок в образцах. Таким образом, Ga действует как донор,

Таблица 2. Частота осцилляций магнетосопротивления F , энергия Ферми E_F и концентрация легких дырок p_{SDH} из расчета по эффекту Шубникова–де Гааза

№	Состав	$F, \text{Т}$	E_F, meV	$p_{SDH}, 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
1	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$	24	38.5	0.77
2	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3\{0.3 \text{ at.}\% \text{ Ga}\}$	23	37.3	0.71
3	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3\{2 \text{ at.}\% \text{ Ga}\}$	21	34.7	0.63

хотя и является элементом III группы Периодической системы элементов. Энергия Ферми также уменьшается с увеличением содержания галлия в $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$.

Сравнение концентрации легких дырок, рассчитанных по эффекту Шубникова–де Гааза, p_{SDH} , с холловскими концентрациями дырок (табл. 1) показывает, что величины p_{SDH} меньше соответствующих холловских концентраций дырок. Это указывает на заполнение второй, более низкой зоны тяжелых дырок при таких концентрациях дырок. Однако, как следует из экспериментальных данных, в образцах $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3\{\text{Ga}\}$ осцилляции магнетосопротивления от тяжелых дырок не наблюдались даже в сильных магнитных полях. Отсутствие осцилляций от нижней валентной зоны связано с более высокими значениями эффективной массы m_{hh} в этой зоне по сравнению с эффективной массой дырок в верхней валентной зоне m_{lh} ($m_{hh} \approx m_0$, $m_{lh} \approx 0.02m_0$ [5]).

При введении Ga в решетку Bi_2Te_3 галлий может быть донором, если он 1) замещает атомы Bi в узлах решетки или 2) занимает междоузельные позиции, где он ионизован [18]. В первом случае подавление концентрации дырок происходит по тому же сценарию, что и при легировании индием теллуридов висмута, сурьмы или кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ [3–7]. Слабая полярность связей Sb–Te или Bi–Te приводит к наличию большого числа отрицательно заряженных антиструктурных дефектов решетки типа Bi'_{Te} или Sb'_{Te} , поэтому исходные образцы имеют большую концентрацию дырок. Замещающий висмут, например, галлий не имеет достаточного числа электронов на p -орбиталях, чтобы сформировать σ -связь, как у Bi и Te. Оставаясь нейтральным, дефект замещения Ga_{Bi} (галлий на месте висмута) сам по себе не ведет к изменению концентрации дырок, но более низкая электроотрицательность Ga по сравнению с Bi ($\chi_{\text{Bi}} = 2.02$, $\chi_{\text{Ga}} = 1.81$) приводит к большей полярности связи между таким точечным дефектом и соседними атомами Te. Поэтому формирование антиструктурных дефектов Bi'_{Te} затруднено. Второй случай (междоузельное положение Ga) весьма вероятен, так как ионный радиус Ga намного меньше, чем у Bi. В этом случае при ионизации таких атомов концентрация дырок уменьшается [18].

3.3. Термоэлектрические свойства. Измерения теплопроводности и термоэдс монокристаллов $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3(\text{Ga})$ проводились в интервале температур 5–300 К. Температурный градиент был направлен

вдоль оси C_2 . На рис. 3, *a* приведены зависимости термоэдс α образцов, а на рис. 3, *b* — теплопроводности χ от температуры. Легирование Ga увеличивает коэффициент Зеебека α : незначительно при легировании 0.3 at.% Ga и почти в 2 раза при легировании 2 at.% Ga. Теплопроводность χ кристаллов $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3\{\text{Ga}\}$ изменяется незначительно, электрическое сопротивление растет (рис. 1). Все это приводит к тому, что значение безразмерной термоэлектрической эффективности ZT существенно увеличивается при легировании галлием (рис. 4).

В простой модели при квадратичном законе дисперсии и изотропном времени релаксации [1]

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

дифференциальная термоэдс α при произвольном вырождении имеет вид

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

Здесь k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, $\eta = E_F/k_B T$, E_F — энергия Ферми, r — параметр рассеяния ($r = -1/2$ для рассеяния на акустических

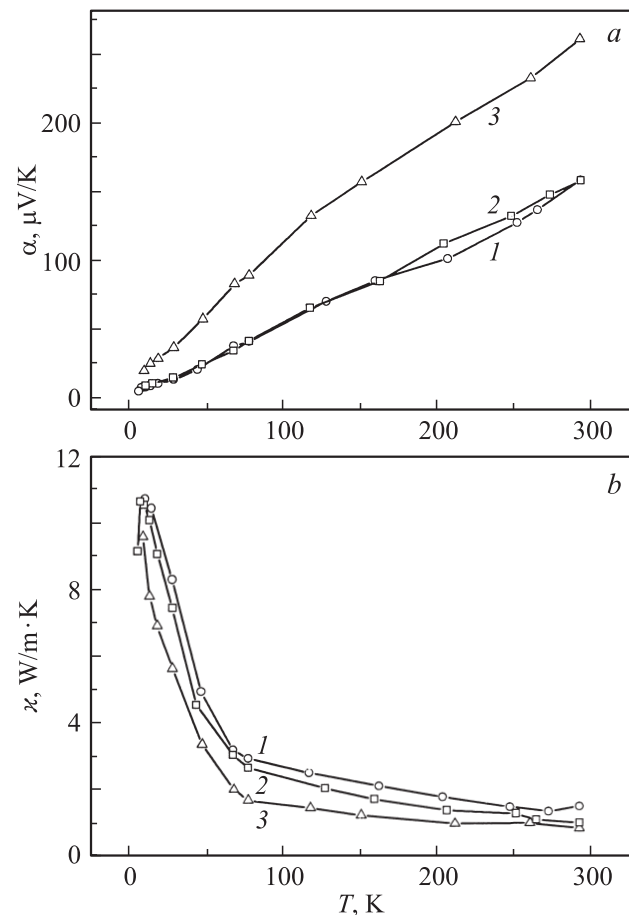


Рис. 3. Зависимость коэффициента Зеебека α (*a*) и теплопроводности χ (*b*) от температуры. 1–3 — то же, что на рис. 1.

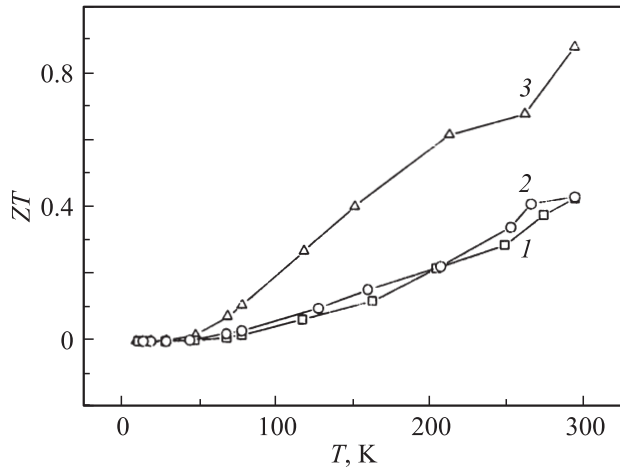


Рис. 4. Зависимость безразмерной термоэлектрической эффективности ZT от температуры. 1–3 — то же, что на рис. 1.

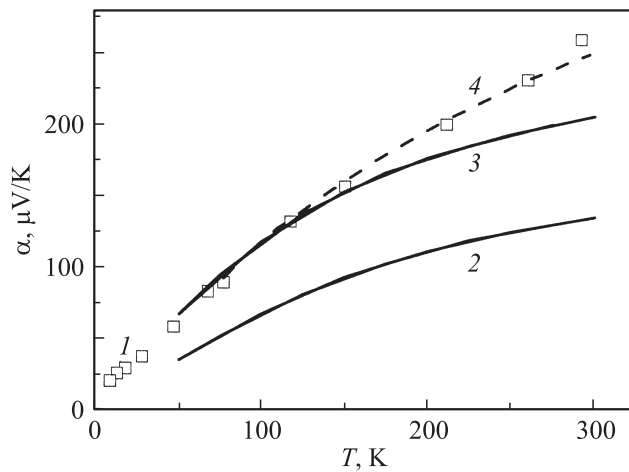


Рис. 5. Зависимость коэффициента Зеебека α от температуры для $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ (2 at% Ga). 1 — данные эксперимента, 2, 3 — расчет для рассеяния на акустических и оптических фоновых соответственно, 4 — расчет по формуле (5).

фононах, $r = 1/2$ для рассеяния на полярных оптических фононах, $r = 3/2$ для рассеяния на ионизированных примесях), интеграл Ферми

$$F_s(\eta) = \int_0^{\infty} [x^s / (e^{x-\eta} + 1)] dx. \quad (3)$$

Для исследованных образцов с энергиями Ферми 34–38 meV (табл. 2) при комнатной температуре дырки находятся в промежуточном вырождении и для вычислений $\alpha(T)$ использовалась формула (2).

Результаты расчетов показаны на рис. 5 сплошными линиями для двух разных механизмов рассеяния: 2 — для рассеяния на акустических фононах, 3 — на оптических. При комнатных температурах это наиболее вероятные механизмы рассеяния, что следует из температурных зависимостей сопротивления (рис. 1), харак-

терных для металлов. Из сравнения экспериментальной и теоретических зависимостей видно, что при комнатной температуре наблюдается аномальный рост термоэдс. Это приводит к существенному росту термоэлектрической эффективности (рис. 4) в области комнатных температур.

Была предпринята попытка численно промоделировать влияние примеси Ga на термоэлектрические свойства монокристаллов $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{2-x}\text{Ga}_x\text{Te}_3$ с учетом двух валентных зон. При проведении вычислений вклад междолинного рассеяния не учитывался ввиду малой концентрации дырок и, следовательно, малого объема долин в k -пространстве по сравнению с объемом первой зоны Бриллюэна. Для упрощения расчетов все долины считались сферическими. Эффективная масса в долинах легких дырок принималась равной геометрическому среднему главных компонент тензора эффективных масс $m_l^* = 0.106m_0$. Для тяжелых дырок масса принималась равной массе свободного электрона [5]. При расчетах использовались энергии Ферми легких дырок, определенные из эффекта Шубникова–Де Гааза (табл. 1). Таким образом, оставалось два неизвестных параметра, определяющих эффект Холла и эффект Зеебека: соотношение потенциалов деформации, определяющих рассеяние электронов, в подзонах легких и тяжелых дырок $\gamma = \tilde{N}_l/C_h$ и расстояние между максимумами валентных подзон Δ . Эти две величины функционально связаны через известный коэффициент Холла. Эта связь была найдена численно. После этого при моделировании коэффициента Зеебека единственным подгоночным параметром являлась величина Δ , изменение которой при увеличении содержания галлия отражает изменение плотности состояний. Функция распределения f была рассчитана путем решения кинетического уравнения Больцмана в приближении времени релаксации, которое справедливо для рассеяния на акустических фононах при упругом рассеянии. Время релаксации для рассеяния на акустических фононах $\tau_{l(h)}$ вычислялось отдельно для легких и тяжелых дырок по формуле [19]

$$\frac{1}{\tau_{l(h)}} = \frac{V}{2\pi^3} \frac{m_{l(h)}^*}{\hbar^2 k^3} \int_0^{2k} \omega(q) (2N_q + 1) q^3 dq, \quad (4)$$

где V — объем кристалла; $\omega(q) = \frac{4\pi}{9N} \frac{C^2 q^2}{M\omega_q}$, N — количество носителей заряда, C — потенциал деформации, q — волновое число фонона; M — масса кристалла; $\omega_q = vq$ — частота продольных акустических волн, v — скорость продольных волн звука, $N_q = \frac{1}{\exp \frac{\hbar v q}{k_B T} - 1}$ — число заполнения фононов.

Расчет коэффициента Зеебека α также проводился путем решения кинетического уравнения Больцмана при наличии градиента температуры и электрического поля по формуле

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \frac{\sqrt{m_l^*} I_{3l} + \sqrt{m_h^*} I_{3h}}{\sqrt{m_l^*} I_{1l} + \sqrt{m_h^*} I_{1h}}, \quad (5)$$

где

$$I_{3l} = \int_0^{\infty} \tau_l \frac{\exp(\tilde{k}^2 - \frac{\varepsilon_F}{k_B T})}{\left(\exp(\tilde{k}^2 - \frac{\varepsilon_F}{k_B T}) + 1\right)^2} \left(\tilde{k}^2 - \frac{\varepsilon_F}{k_B T}\right) \tilde{k}^4 d\tilde{k},$$

$$I_{3h} = \int_0^{\infty} \tau_h \frac{\exp(\tilde{k}^2 - \frac{\varepsilon_F - \Delta}{k_B T})}{\left(\exp(\tilde{k}^2 - \frac{\varepsilon_F - \Delta}{k_B T}) + 1\right)^2} \left(\tilde{k}^2 - \frac{\varepsilon_F - \Delta}{k_B T}\right) \tilde{k}^4 d\tilde{k},$$

$$I_{1l} = \int_0^{\infty} \tau_l \frac{\exp(\tilde{k}^2 - \frac{\varepsilon_F}{k_B T})}{\left(\exp(\tilde{k}^2 - \frac{\varepsilon_F}{k_B T}) + 1\right)^2} \tilde{k}^4 d\tilde{k},$$

$$I_{1h} = \int_0^{\infty} \tau_h \frac{\exp(\tilde{k}^2 - \frac{\varepsilon_F - \Delta}{k_B T})}{\left(\exp(\tilde{k}^2 - \frac{\varepsilon_F - \Delta}{k_B T}) + 1\right)^2} \tilde{k}^4 d\tilde{k}$$

и \tilde{k} — безразмерное волновое число электрона
 $\tilde{k} = k \frac{\hbar}{\sqrt{2m_{l(h)}^* k_B T}}$.

На рис. 5 штриховой линией 4 показаны результаты моделирования температурной зависимости коэффициента Зеебека монокристалла $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3\{2 \text{ at.}\% \text{ Ga}\}$ при наилучшем согласии с экспериментальными результатами. Это получается при резком изменении параметра Δ , что в реальности соответствует увеличению плотности состояний на уровне Ферми. Одной из причин такого аномального роста плотности состояний может быть образование примесной зоны с делокализованными состояниями с большой эффективной массой при легировании Ga, как это наблюдалось при легировании Sn [8–14] или в PbTe, легированном Tl [15]. Это не удивительно, поскольку для элемента той же группы In образование примесных состояний в Bi_2Te_3 доказано экспериментально [6,7].

Таким образом, исследование влияния легирования Ga на термоэлектрические свойства монокристаллов $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ показало аномальный рост термоэдс при комнатной температуре и увеличение безразмерной термоэлектрической эффективности при 300 К до 0.88. Сделано предположение об образовании примесных состояний в $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ при легировании Ga.

Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . Наука, М. (1972). 320 с.
- [2] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **38**, 2366 (1996).
- [3] P. Lostak, J. Navratil, J. Sramkova, J. Horak. Phys. Status Solidi A **135**, 519 (1993).
- [4] P. Lostak, S. Karamazov, J. Horak. Phys. Status Solidi A **143**, 271 (1994).
- [5] V.A. Kulbachinskii, Z.M. Dashevskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, P. Lostak, J. Horak, A. de Visser. Phys. Rev. B **52**, 10915 (1995).
- [6] С.А. Азоу, В.А. Кульбачинский, Г.А. Миронова, С.Я. Скипидаров. ФТП **24**, 2, 283 (1990).
- [7] N.B. Brandt, V.A. Kulbachinskii. Semicond. Sci. Technol. **7**, 907 (1992).
- [8] V.A. Kulbachinskii, N.B. Brandt, P.A. Cheremnykh, S.A. Azou, J. Horak, P. Lostak. Phys. Status Solidi B **150**, 237 (1988).
- [9] В.А. Кульбачинский, Н.Е. Клокова, С.Я. Скипидаров, Я. Горак, П. Лоштяк, С.А. Азоу. Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика **30**, 68 (1989).
- [10] V.A. Kulbachinskii, A.Yu. Kaminskii, R.A. Lunin, K. Kindo, Y. Narumi, K. Suga, S. Kawasaki, M. Sasaki, N. Miyajima, P. Lostak, P. Hajek. Semicond. Sci. Technol. **17**, 1133 (2002).
- [11] V.A. Kulbachinskii, A.Yu. Kaminsky, K. Kindo, K.Y. Narumi, K. Suga, S. Kawasaki, M. Sasaki, N. Miyajima, G.R. Wu, P. Lostak, P. Hajek. Phys. Status Solidi B **229**, 1467 (2002).
- [12] V.A. Kulbachinskii, H. Negishi, M. Sasaki, Y. Giman, M. Inoue, P. Lostak, J. Horak. Phys. Status Solidi B **199**, 505 (1997).
- [13] В.А. Кульбачинский, Н.Е. Клокова, Я. Горак, П. Лоштяк, С.А. Азоу, Г.А. Миронова. ФТТ **31**, 1, 205 (1989).
- [14] V.A. Kulbachinskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, K. Takase, Y. Giman, P. Lostak, J. Horak. Phys. Rev. B **50**, 16921 (1994).
- [15] J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder. Science **321**, 554 (2008).
- [16] В.А. Кульбачинский, П.М. Тарасов, Э. Брюк. ЖЭТФ **101**, 3, 528 (2005).
- [17] V.A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Nakagawa, C. Drashar, P. Lostak. J. Phys. C **11**, 5273 (1999).
- [18] J. Navratil, P. Lostak, J. Horak. Cryst. Res. Technol. **26**, 675 (1991).
- [19] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука, М. (1978). 615 с.