03

Термоэлектрические свойства твердых растворов *n*-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y при высоком давлении

© И.В. Коробейников¹, Л.Н. Лукьянова², Г.В. Воронцов¹, В.В. Щенников¹, В.А. Кутасов²

¹ Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия ² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: V.Kutasov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 1 июля 2013 г.)

В твердых растворах *n*-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xSy с замещениями атомов в подрешетке теллура (x = 0.27, 0.3, y = 0и x = y = 0.09) были исследованы термоэлектрические свойства под давлением до 8 GPa. Получено, что величины термоэдс и сопротивления уменьшаются с ростом *P*, а параметр мощности χ возрастает во всех составах и достигает максимальных значений при давлениях 2–4 GPa. Показано, что увеличение с давлением параметра χ , который пропорционален произведению эффективной массы плотности состояний m/m_0 и подвижности носителей заряда μ_0 в виде $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$, определяется, в основном, ростом подвижности и зависит также от состава твердого раствора. В составе с замещениями Te \rightarrow Se + S (x = y = 0.09) особенность зависимости m/m_0 or *P* в области давлений, которым соответствуют максимальные значения параметра мощности, может быть объяснена существованием электронного топологического перехода. Повышение параметра мощности под давлением в твердых растворах *n*-типа Bi₂Te_{3-x-y}Se_xSy вместе с полученными ранее аналогичными данными для твердых растворов *p*-типа Bi_{2-x}Sb_xTe₃ с учетом оценок возможных изменений теплопроводности с ростом давления дают основания для создания термоэлектрической эффективности, которое может достигать 50–70% в области павлений 2–4 GPa.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН в рамках программы "Вещество при высоких плотностях энергии" Президиума РАН (проект 12-П-2-1004), программы ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 13-2-032-ЯЦ), проекта РФФИ № 13-08-00307.

1. Введение

Повышение термоэлектрических (ТЭ) параметров — параметра мощности $\chi = S^2/\rho$ и термоэлектрической добротности $Z = S^2/\rho\lambda$, где S — коэффициент Зеебека, ρ — электросопротивление, λ — теплопроводность, остается основной задачей при изучении термоэлектрических материалов [1,2]. Твердые растворы на основе теллурида висмута являются одними из наиболее перспективных среди материалов для высокопроизводительных термоэлементов в области температур 100–500 К.

Термоэлектрические параметры Bi_2Te_3 обычно оптимизируются технологическими факторами, такими как а) легирование и ионное замещение [3–6]; б) изменения в мезоструктуре (наноструктуры, сверхрешетки, квантовые точки и нити) [7–14]; в) изменения условий синтеза [14–17]. В последнее время ведутся активные поиски альтернативных низкотемпературных термоэлектрических материалов [18]. Сравнительно недавно было обнаружено улучшение термоэлектрических свойств в *p*-Bi₂Te₃ при высоком давлении [19,20].

В представленной работе проводились исследования коэффициента термоэдс *S* и электросопротивления ρ при высоких давлениях до 8 GPa в трех- и четырехкомпонентных твердых растворах *n*-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xSy (x = 0.27, 0.3, y = 0 и x = y = 0.09) *n*-типа, имеющих высокие термоэлектрические параметры при нормальном давлении. Ранее авторами было показано, что в тройных твердых растворах $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ *р*-типа удается повысить ТЭ параметр мощности с помощью внешнего давления [21]. Цель настоящей работы — поиск путей повышения термоэлектрических параметров в материалах *n*-типа на основе Bi_2Te_3 при высоких давлениях.

2. Методика эксперимента

Твердые растворы n-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y для исследований в области высоких давлений были выращены методом направленной кристаллизации (вертикального зонного выравнивания). Ось роста в выращенных слитках, состоящих из монокристаллических зерен, направлена перпендикулярно оси третьего порядка C_3 . В образцах для измерений, вырезанных из монокристаллических зерен, плоскости спайности (0001) были ориентированы вдоль оси роста.

Зависимости S(P) и $\rho(P)$ были измерены на двух автоматизированных установках высокого давления по методике, описанной в работах [21–26]. Погрешность измерения термоэдс составила ~ 10%. Относительное электросопротивление измерялось двухконтактным методом с погрешностью ~ 5%. Методика термоэлектрических измерений при высоком давлении до 20–30 GPa

N₂	Состав образца	Термоэдс S , $\mu \mathbf{V} \cdot \mathbf{K}^{-1}$	Проводимость $\sigma,$ $\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$	Параметр мощности χ , $10^{-6} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$
2	Bi ₂ Te _{2.73} Se _{0.27}	-227	938	48.3
3	Bi ₂ Te _{2.7} Se _{0.3}	-225	882	44.7
4	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.09}S_{0.09}$	-216	987	46.0

Термоэлектрические параметры образцов при нормальных условиях

фактически прошла апробацию на широком круге проводящих материалов — металлов, сплавов, полупроводниковых соединений и т.д. [19–26].

Для экспериментов были взяты образцы твердых растворов $Bi_2Te_{3-x-y}Se_xS_y$ *п*-типа с изначально высокими при нормальных условиях термоэлектрическими параметрами (таблица). Каждый из образцов подвергался нескольким (до 5) циклам сжатия. Максимальное давление было ограничено значениями *P* до 8 GPa, поскольку при более высоких давлениях происходит структурный фазовый переход [19,27].

3. Термоэдс, электросопротивление и параметр мощности

Коэффициент термоэдс *S* во всех исследуемых образцах n-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y уменьшался по модулю с ростом давления (рис. 1–3). Начальные значения *S* в пределах погрешности совпадали с исходными данными, полученными при нормальном давлении (рис. 1–3, таблица). При повторных циклах создания давления абсолютное значение *S* немного снижалось, но в целом наблюдалась воспроизводимость зависимостей *S*(*P*) для разных циклов (рис. 1–3), что может свидетельствовать о незначительном влиянии возможных дефектов струк-



Рис. 1. Зависимости коэффициента термоэдс *S* от давления (I, 3, 5 - циклы сжатия) для твердого раствора *n*-Bi₂Te_{2.73}Se_{0.27} (образец 2). Номер кривой соответствует циклу сжатия. I' — значение термоэдс при нормальных условиях.



Рис. 2. Зависимости коэффициента термоэдс *S* от давления (1, 3, 5 - циклы сжатия) для твердого раствора *n*-Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} (образец 3). Номер кривой соответствует циклу сжатия. 1' — значение термоэдс при нормальных условиях.



Рис. 3. Зависимости коэффициента термоэдс S от давления (1, 3, 5 - циклы сжатия) для твердого раствора *n*-Bi₂Te_{2.82}Se_{0.09}S_{0.09} (образец 4). Номер кривой соответствует циклу сжатия. I' — значение термоэдс при нормальных условиях.

туры, образующихся при квазигидростатическом сжатии образца. Как отмечалось в работах [19,21], обработка высоким давлением выше точки фазового перехода при

P > 8 GPa, как правило, приводит к значительным необратимым изменениям величины термоэдс. В диапазоне давлений до ~ 4.5 GPa величина термоэдс всех исследованных образцов изменяется обратимо, а после обработки давлением ~ 8 GPa происходит заметное уменьшение величины термоэдс по абсолютной величине (рис. 1–3).

На рис. 4, 5, кривые 2, 3, 4, приведены относительные изменения сопротивления образцов n-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y в зависимости от давления. Значения электропроводности σ на врезках рис. 4 и 5 рассчитаны с использованием величин σ при нормальном давлении (см. таблицу); они указывают на значительный рост σ с ростом давления



Рис. 4. Зависимости относительного электросопротивления ρ/ρ_0 от давления (3 цикл сжатия) в твердых растворах *n*-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y (1-3). На вставке зависимости электропроводности σ (4-6) от давления в тех же образцах. *x*, *y*: *1*, 4 — 0.27, 0; 2, 5 — 0.3, 0; 3, 6 — 0.09, 0.09.



Рис. 5. Зависимости относительного электросопротивления ρ/ρ_0 от давления (5 цикл сжатия) в твердых растворах *n*-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y (1-3). На вставке зависимости электропроводности σ (4-6) от давления в тех же образцах. *x*, *y*: *1*, 4 — 0.27, 0; 2, 5 — 0.3, 0; 3, 6 — 0.09, 0.09.



Рис. 6. Зависимости параметра мощности от давления в твердых растворах *n*-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y. *x*, *y*: I - 0.27, 0; 2 - 0.3, 0; 3 - 0.09, 0.09. Использованы данные для 5 цикла термоэдс и 3 цикла сопротивления.

(рис. 4, 5). Для разных циклов сжатия наблюдалась примерно одинаковая зависимость сопротивления и соответственно электропроводности от давления (на рисунках не показана).

Зависимости изменения параметра мощности от давления $\chi(P)$ (рис. 6) были определены по данным термоэдс и электропроводности, приведенным на рис. 1–5 для 5 цикла сжатия при измерении коэффициента термоэдс и 3 цикла при измерении сопротивления.

Несмотря на снижение термоэдс под давлением, параметр мощности увеличивается с ростом P до ~ 2 GPa и при дальнейшем увеличении давления $\chi(P)$ изменяется незначительно, достигая максимальных значений, в 2–4 раза больших по сравнению с величинами при нормальном давлении (рис. 6, таблица).

4. Эффективная масса и подвижность

Эффективная масса плотности состояний m/m_0 и подвижность μ_0 носителей заряда в твердых растворах n-Bi₂Te_{3-y-z}Se_ySz в области давлений до 8 GPa были определены по методике, применявшейся для p-Bi_{2-x}Sb_xTe₃, с помощью которой учитывалось изменение механизма рассеяния в зависимости от состава твердого раствора [21,28,29].

Для расчетов m/m_0 и μ_0 в n-Bi₂Te_{3-y-z}Se_ySz использовались результаты исследований термоэлектрических и гальваномагнитных свойств, выполненных при нормальном давлении, что позволило определить величины эффективного параметра рассеяния носителей заряда $r_{\rm eff}$ и приведенного уровня Ферми μ в модели с изотропным рассеянием носителей заряда [28–30].

Зависимости коэффициента термоэдс от приведенного уровня Ферми $S(\eta)$ и от концентрации носителей заряда S(n), полученные в соответствии с работами [28–30]



Рис. 7. Зависимости коэффициента термоэдс *S* от приведенного уровня Ферми η (1) и концентрации электронов *n* (2) в твердых растворах *n*-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y. *x*, *y*: 3 — 0.27, 0; 4 — 0.3, 0; 5 — 0.09, 0.09.

из результатов исследований твердых растворов *n*-типа на основе Bi_{2-} Te₃ с различными замещениями атомов в подрешетке Te, приведены на рис. 7.

Изменения величины параметра рассеяния по сравнению со значением r = -0.5, принятым для чисто акустического механизма рассеяния носителей заряда, учтены с помощью $r_{\rm eff}$. Параметр рассеяния $r_{\rm eff}$ был рассчитан из решения системы уравнений для коэффициента Зеебека $S(r, \eta)$ и параметра вырождения $\beta_D(r, \eta)$ относительно текущего значения параметра рассеяния r и приведенного уровня Ферми η [28]. Величины параметра вырождения β_D в твердых растворах *n*-Bi₂Te_{3-v-z}Se_vSz были определены из исследований гальваномагнитных эффектов в слабых магнитных полях и составляли 0.25-0.22 при 300 К [30]. По нашим оценкам параметр r_{eff} равен около -0.65 в составах $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ (x = 0.27 и 0.3). В составе $Bi_2Te_{3-x-y}Se_xS_y$ (x = y = 0.09) величина $r_{eff} = -0.7$. Эти значения $r_{\rm eff}$, полученные для твердых растворов *п*-типа $Bi_2Te_{3-x-y}Se_xS_y$, хорошо согласуются с результатами для твердых растворов *p*-Bi_{2-x}Sb_xTe₃ [21].

С увеличением давления P эффективная масса m/m_0 в составах *n*-типа уменьшается (рис. 8), как и в материалах p-типа [21]. Уменьшение эффективной массы с ростом давления согласуется с данными, полученными для наклонов зависимостей m/m_0 от давления в Bi₂Te₃, которые имели отрицательные значения [21,31].

Небольшое увеличение количества атомов Se в твердых растворах $n-\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ при изменении x от 0.27 до 0.3 приводит к более резкому снижению эффективной массы (рис. 7, кривые 1, 2). Аналогичная зависимость m/m_0 от P наблюдалась в твердых растворах $p-\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ при увеличении x от 1.4 до 1.6 [21]. В составе с небольшими замещениями атомов Se + S (x = y = 0.09) в подрешетке Те наблюдается перегиб в зависимости m/m_0 от P при давлениях около 2–4 GPa. Аналогичная особенность наблюдалась в p-Bi₂Te₃ в той же области давлений [21]. Перегибы зависимостей m/m_0 от P, обнаруженные при давлениях, которым соответствовали изменения характера зависимости $\chi(P)$, могут быть связаны с существованием электронного топологического перехода (рис. 6, 8, кривые 3).

Подтверждением существования топологического перехода в Bi_2Te_3 являются результаты прецизионных дифракционных исследований зависимости постоянных решетки *a* и *c* от давления в работе [32]. Изменения величин *a* и *c* сопровождались резким изменением модуля упругости и его производной и объяснялись [32] электронным топологическим переходом.

Характер изменения эффективной массы *m/m*₀ связан с анизотропией многодолинной эллипсоидальной поверхности постоянной энергии в зоне проводимости твердых растворов *n*-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y для различных механизмов рассеяния носителей заряда: изотропного и анизотропного [30,33,34]. Параметры эллипсоидов постоянной энергии и их ориентация по отношению к кристаллографическим осям в модели с изотропным механизмом рассеяния носителей заряда определяются отношениями компонентов тензора эффективных масс *m_i/m_i*. Уменьшение эффективной массы *m/m*₀ с давлением указывает на изменение анизотропии поверхности постоянной энергии в исследуемых материалах, в результате чего происходит дальнейшее сжатие или растяжение осей эллипсоидов постоянной энергии вдоль основных кристаллографических направлений (бинарного, биссекторного и тригонального).

Анализ гальваномагнитных свойств в твердых растворах *n*-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y [7,34] в модели с анизотропным



Рис. 8. Зависимости эффективной массы плотности состояний m/m_0 от давления в твердых растворах n-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y. x, y: I = 0.27, 0; 2 = 0.3, 0; 3 = 0.09, 0.09.

рассеянием носителей заряда позволил определить изменения компонентов тензора времени релаксации вдоль кристаллографических направлений. Было показано, что анизотропия рассеяния носителей заряда зависит от состава твердого раствора и концентрации носителей, однако преимущественным является рассеяние вдоль биссекторных направлений. Давление, оказывая воздействие на рассеяние носителей заряда, приводит к изменению анизотропии рассеяния носителей в твердых растворах. Давление также приводит к изменению параметров дополнительной зоны в зоне проводимости в твердых растворах n-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y, заполнение которой происходит при увеличении концентрации носителей [35].

Влияние давления на анизотропию поверхности постоянной энергии и анизотропию механизма рассеяния носителей заряда способствует дальнейшему изменению соотношений осей эллипсоидов постоянной энергии и образованию замкнутой поверхности Ферми. С повышением давления поверхность может снова стать разомкнутой при разрыве связей между эллипсоидами [36,37].

Подвижность μ_0 , рассчитанная с учетом вырождения, возрастает с увеличением давления с твердых растворах $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ при x = 0.27 и в $Bi_2Te_{3-x-y}Se_xS_y$ x = y = 0.09 (рис. 9, кривые 1, 3), причем величина μ_0 выше в составе при x = y = 0.09 с меньшим количеством замещенных атомов в подрешетке Те, несмотря на небольшое увеличение концентрации носителей заряда в этом образце. На зависимости μ_0 от *P* в составе в $n-Bi_2Te_{3-x-y}Se_xS_y$ x = y = 0.09, наиболее близком к Bi₂Te₃, получено резкое изменение наклона при P = 2 - 4 GPa, которое может быть объяснено существованием электронного топологического перехода, как и особенность зависимости эффективной массы от давления (рис. 8, 9, кривые 3). Следует отметить, что вблизи этих давлений в работе [35] из результатов исследований эффекта де Гааз-ван Альфена было получено изменение сечения поверхности Ферми в Bi2Te3, которое объясняли



Рис. 9. Зависимости подвижности μ_0 от давления в твердых растворах *n*-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y. *x*, *y*: 1 — 0.27, 0; 2 — 0.3, 0; 3 - 0.09, 0.09.



Рис. 10. Зависимости произведения $(m/m_0)^{3.2}\mu_0$ от давления в твердых растворах n-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y. x, y: I = 0.27, 0; 2 = 0.3, 0; 3 = 0.09, 0.09.

именно с помощью электронного топологического перехода [37].

С увеличением количества замещенных атомов в подрешетке Те в составе при x = 0.3 рост подвижности прекращается и величина μ_0 практически не изменяется при давлениях больше 3 GPa (рис. 9, кривая 3). Аналогичная зависимость μ_0 от *P* наблюдалась в твердых растворах *p*-Bi_{2-x}Sb_xTe₃ при x = (1.4-1.6) [21].

В недавнем обзоре, посвященном исследованиям под давлением топологического перехода в кристаллах Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 [38], давления, при которых этот переход регистрируется по измерениям Рамановского рассеяния света, для указанных соединений, действительно, лежат в интервале $\sim 3.5-4.5$ GPa, т.е. вблизи наблюдаемых особенностей на рис. 8, 9.

Таким образом, характер изменений эффективной массы и подвижности носителей заряда, связанный с особенностями сложной зонной структуры твердых растворов *n*-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y, которые определяются анизотропией поверхности постоянной энергии и механизмами рассеяния носителей заряда, являются причинами немонотонных зависимостей термоэдс и параметра мощности χ в зависимости от давления, что приводит к росту χ (рис. 1–3, 6, 8, 9).

На рис. 10 приведены зависимости от давления произведения $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$, которое пропорционально параметру мощности и термоэлектрической эффективности в твердых растворах. Увеличение $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$, как и параметра мощности, наблюдаются при повышении давления до 2 GPa во всех исследованных составах *n*-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y. Наибольший рост $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ обнаружен в составе при x = y = 0.09 вследствие увеличения подвижности по сравнению с другими твердыми растворами (рис. 9, 10, кривые 3), однако и другие исследованные составы демонстрируют значительное увеличение параметра мощности по сравнению с его значениями при нормальных условиях. Аналогичное поведение зависимости $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ от *P* в твердом растворе было получено ранее в *p*-Bi_{2-x}Sb_xTe₃ при уменьшении количества атомов Sb [21].

Для твердых растворов $n-Bi_2Te_{3-x-y}Se_xS_y$, содержащих небольшое количество атомов серы, характерно снижение теплопроводности кристаллической решетки и полной теплопроводности при нормальном давлении. Из данных по исследованию теплопроводности под давлением в материалах на основе теллурида висмута не следует ожидать значительного увеличения теплопроводности [26,31]. Оценки теплопроводности λ в материалах *n*- и *p*-типа показали, что рост λ в интервале давлений 2-4 GPa не превышает 50% [26]. Отсюда следует, что твердые растворы *n*-типа Bi₂Te_{3-x-v}Se_xS_v и исследованные нами ранее составы *p*-типа Bi_{2-x}Sb_xTe₃ [21], в которых было получено повышение параметра мощности под давлением, могут быть использованы для создания термоэлементов с улучшенными значениями термоэлектрической эффективности, которые могут достигать 50-70% в области давлений 2-4 GPa.

5. Заключение

В результате проведенных исследований термоэлектрических свойств под давлением до 8 GPa в твердых растворах *n*-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y (x = 0.27, 0.3, y = 0 и x = y = 0.09) получено увеличение параметра мощности χ во всех составах по сравнению с нормальными условиями в 2–3.5 раза.

Обнаруженное увеличение параметра $\chi \sim (m/m_0)^{3/2} \mu_0$ с давлением определяется изменениями эффективной массы плотности состояний m/m_0 и подвижности носителей заряда μ_0 , которые связаны с особенностями анизотропии поверхности постоянной энергии и механизма рассеяния носителей заряда в твердых растворах n-Bi₂Te_{3-x-y}Se_xS_y.

Особенности зависимостей эффективной массы m/m0 и подвижности μ_0 в виде резких изменений наклонов этих зависимостей в интервале давлений 2-4 GPa в составе с небольшими замещениями атомов в подрешетке Те на Se+S при x = y = 0.09 объясняются существованием электронного топологического перехода. Оценки теплопроводности в материалах *n*- и *p*-типа показывают, что в интервале давлений 2-4 GPa увеличение теплопроводности составляет около 50%. Поэтому есть основания считать, что твердые растворы *n*-типа $Bi_2Te_{3-x-y}Se_xS_y$ и исследованные нами ранее составы *p*-типа $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$, в которых было получено аналогичное повышение параметра мощности под давлением, могут быть использованы для создания термоэлементов. При этом повышение термоэлектрической эффективности может составлять не меньше, чем 50-70% в области давлений 2-4 GPa по сравнению с нормальными условиями.

Список литературы

- [1] F.J. DiSalvo. Science 285, 703 (1999).
- [2] T.M. Tritt. Science **283**, 804 (1999).
- [3] D.Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M.G. Kanatzidis. Science 287, 1024 (2000).
- [4] D.A. Polvani, J.F. Meng, N.V. Chandra Shekar, J. Sharp, J.V. Badding. Chem. Mater. 13, 2068 (2001).
- [5] G.F. Wang, T. Cagin. Appl. Phys. Lett. 89, 152101 (2006).
- [6] L.N. Lukyanova, V.A. Kutasov, P.P. Konstantinov, V.V. Popov. Adv. Sci. Technol. 74, 77 (2010).
- [7] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. Nature (London) 413, 597 (2001).
- [8] M.P. Singh, C.M. Bhandari. Solid State Commun. 127, 649 (2003).
- [9] X.B. Zhao, X.H. Ji, Y.H. Zhang, T.J. Zhu, J.P. Tu, X.B. Zhang. Appl. Phys. Lett. 86, 062111 (2005).
- [10] J.H. Zhou, C.G. Jin, J.H. Seol, X.G. Li, L. Shi. Appl. Phys. Lett. 87, 133 109 (2005).
- [11] S. Lee, P. von Allmen. Appl. Phys. Lett. 88, 022 107 (2006).
- [12] G.E. Bulman, E. Siivola, B. Shen, R. Venkatasubramanian. Appl. Phys. Lett. 89, 122117 (2006).
- [13] B. Yang, Z.H. Han. Appl. Phys. Lett. 89, 083 111 (2006).
- [14] H.L. Ni, X.B. Zhao, T.J. Zhu, X.H. Ji, J.P. Tu. J. Alloys Comp. 397, 317 (2005).
- [15] O. Yamashita, S. Tomiyoshi, K. Makita. J. Appl. Phys. 93, 368 (2003).
- [16] J. Walachova, R. Zeipl, J. Zelinka, V. Malina, M. Pavelka, M. Jelinek, V. Studnicka, P. Lost'ak, Appl. Phys. Lett. 87, 081 902 (2005).
- [17] T.C. Su, P.W. Zhu, H.A. Ma, G.Z. Ren, L.X. Chen, W.L. Guo, Y. Iami, X.P. Jia. Solid State Commun. 138, 580 (2006).
- [18] N.D. Lowhorn, T.M. Tritt, E.E. Abbott, J.W. Kolis. Appl. Phys. Lett. 88, 022 101 (2006).
- [19] S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, G.V. Vorontsov, A.Y. Manakov, A.Y. Likhacheva, V.A. Kulbachinskii. J. Appl. Phys. 104, 53713 (2008).
- [20] S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov. Chem. Mater. 22, 3, 635 (2010).
- [21] С.В. Овсянников, Ю.А. Григорьева, Г.В. Воронцов, Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.В. Щенников. ФТТ 54, 2, 246 (2012).
- [22] V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, A.Y. Derevskov, V.V. Shchennikov jr. J. Phys. Chem. Solids 67, 9–10, 2203 (2006).
- [23] S.V. Ovsyannikov, I.V. Korobeinikov, N.V. Morozova, A. Misiuk, N.V. Abrosimov, V.V. Shchennikov. Appl. Phys. Lett. 101, 062 107 (2012).
- [24] S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov. Appl. Phys. Lett. 90, 12, 122 103 (2007).
- [25] V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, A.V. Bazhenov. J. Phys. Chem. Solids 169, 2315 (2008).
- [26] M.K. Jacobsen. J. Phys. Conf. Ser. 73, 9, 1154 (2012).
- [27] Jinggeng Zhao, Haozhe Liu, Lars Ehm, Dawei Dong, Zhiqiang Chen, Genda Gu. J. Phys.: Cond. Matter 25, 125 602 (2013).
- [28] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.В. Попов, П.П. Константинов. ФТТ **46**, *8*, 2143 (2004).
- [29] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов. ФТТ 50, 12, 2143 (2008).

- [30] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов. ФТТ 48, 4, 607 (2006).
- [31] А.А. Аверкин, О.С. Грязнов, Ю.З. Санфиров, В.В. Селезнев. Докл. Всесоюз. совещ. Термоэлектрические материалы и пленки. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Л. (1976). С. 8.
- [32] A. Polian, M. Gauthier. Phys Rev. B 83, 113106 (2011).
- [33] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов. ФТТ **52**, *8*, 1492 (2010).
- [34] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов. ФТТ **50**, *4*, 577 (2008).
- [35] В.В. Сологуб, М.Л. Шубников, Е.С. Ицкевич, Л.М. Каширская, Р.В. Парфеньев, А.Д. Голецкая. ЖЭТФ, 79, 6(12), 2374 (1980).
- [36] V.B. Ansin, M.S. Bresler, I.I. Farbshtein, E.S. Itskevich, Yu.V. Kosishkin, V.A. Sukhoparov, A.S. Telepnev, V.G. Veselago. Phys. Status Solidi B 48, 531 (1977).
- [37] Е.С. Ицкевич, Л.М. Каширская, В.Ф. Крайденов. ФТП **31**, *3*, 335 (1997).
- [38] F.J. Manjon, R. Vilaplana, O. Gomis, E. Perez-Gonzalez, D. Santamaria-Perez, V. Marin-Borras, A. Segura, J. Gonzalez, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, C. Drasar, V. Kucek, V. Munoz-Sanjose. Phys. Status Solidi B 250, 4, 669 (2013).