

Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала на основе твердого раствора $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$

© Л.П. Булат¹, И.А. Драбкин², В.В. Каратаев², В.Б. Освенский², Д.А. Пшенай-Северин³

¹ Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий, Санкт-Петербург, Россия

² Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности „Гиредмет“, Москва, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bulat@gunipt.spb.ru, girlab22@mail.ru, d.pshenay@mail.ru

(Поступила в Редакцию 24 декабря 2009 г.)

В окончательной редакции 26 февраля 2010 г.)

Теоретически и экспериментально исследовано изменение электропроводности и теплопроводности в наноструктурированном материале на основе твердых растворов $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$. Влияние граничного рассеяния учитывалось путем введения механизма рассеяния с постоянной длиной свободного пробега, равной размеру наночастиц. Сравнения с результатами измерений показали, что, используя только параметры исходного твердого раствора и составляющих его чистых компонентов, удается удовлетворительно описать зависимости электро-, и теплопроводности от размера наночастиц, полученные экспериментально. Оценки показали, что в наноструктурированных материалах решеточная теплопроводность может быть уменьшена на 20–30% по сравнению с исходным твердым раствором при размерах наночастиц порядка 20 nm, что должно благоприятно сказаться на величине термоэлектрической эффективности.

Работа выполнена при поддержке Роснауки (контракты № 2008-03-1.3-25-02, № 02.513.12.3062) и Фонда содействия отечественной науке.

1. Введение

В последние годы интенсивно исследуется возможность повышения термоэлектрической эффективности материалов за счет использования размерных эффектов, как классических, так и квантовых [1,2]. Изготовление малоразмерных образцов, содержащих квантовые ямы [3] или квантовые точки [4], связано с использованием дорогостоящего оборудования. В этом смысле интересен подход, основанный на применении объемных наноструктурированных материалов [5–8]. Эта технология основана на использовании шаровых мельниц для создания из исходного синтезированного материала порошка с частицами размером порядка 10 nm и его последующего горячего прессования для получения объемных наноструктурированных образцов. Такой подход оказывается значительно более экономичным. При этом в образце возникают условия, в которых могут проявиться различные физические механизмы повышения термоэлектрической эффективности Z . Одним из таких эффектов является рассеяние фононов и электронов на границах наночастиц.

В настоящей работе исследуется возможность повышения термоэлектрической эффективности в наноструктурированных образцах на основе твердого раствора $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ за счет снижения решеточной теплопроводности, вызванного дополнительным рассеянием на границах наночастиц.

2. Основные соотношения

Для оценок влияния граничного рассеяния на решеточную теплопроводность используем метод, развитый в [9], который был применен для описания рассеяния на границах кристаллитов в твердых растворах Si–Ge. Результаты расчетов [9] для этого материала достаточно хорошо согласуются с экспериментом. Обычно считается, что рассеяние на границах существенно влияет на решеточное теплосопrotивление только при низких температурах. Однако это в большей мере относится к чистым кристаллам. В полупроводниковых твердых растворах, в которых коротковолновые фононы сильно рассеиваются на точечных дефектах, наибольший вклад в теплопроводность дают длинноволновые фононы. Поэтому, чтобы влияние граничного рассеяния на фононную теплопроводность было заметным при комнатной температуре и выше, необходимо использовать в качестве исходного материала для наноструктурированного образца именно твердый раствор полупроводника.

В [9] для описания спектра акустических фононов используется модель Дебая, т.е. закон дисперсии считается линейным вплоть до граничной частоты Дебая ω_D . Частота Дебая выбирается так, чтобы сохранить полное число степеней свободы при акустических колебаниях. Она равна $\omega_D = v_D(6\pi^2 N_V)^{1/3}$ [10], где N_V — число

элементарных ячеек в единице объема, а

$$v_D = \left(\frac{1}{3} \sum_{s=1}^3 v_s^{-1} \right)^{-1}$$

— средняя скорость звука в модели Дебая (суммирование ведется по трем акустическим ветвям).

В модели Дебая теплопроводность рассчитывается по формуле [10]

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_p} c(\omega) v_D^2 \tau(\omega) d\omega, \quad (1)$$

где величина $c(\omega)d\omega$ дает вклад акустических ветвей в теплоемкость единицы объема вещества в интервале частот $d\omega$. При температуре выше температуры Дебая $T \gg \Theta_D$ она равна

$$c(\omega)d\omega = 3k_0 \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_D^3} d\omega. \quad (2)$$

В результате можно получить следующее выражение для теплопроводности решетки:

$$\kappa_{ph} = \frac{c_V}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_p} v_D^2 \tau(\omega) \omega^2 d\omega, \quad (3)$$

где $c_V = 3k_0 N_V$ — теплоемкость единицы объема кристалла.

Рассмотрим механизмы рассеяния, ограничивающие теплопроводность в наноструктурированном материале. В исходном материале основным механизмом, ограничивающим теплопроводность, являются процессы переброса. Закон сохранения квазиимпульса в таких процессах выполняется с точностью до вектора, кратного постоянной обратной решетки. Поэтому они приводят к изменению суммарного импульса фононов. Эти процессы возможны только с участием фононов с достаточно большим волновым вектором (и частотой), таким, что сумма волновых векторов взаимодействующих фононов выходит за границы первой зоны Бриллюэна. Поэтому время релаксации для них содержит экспоненциальный множитель, ограничивающий роль процессов переброса при низких температурах [11]

$$\tau_U = \frac{A_U}{\omega^2}, \quad (4)$$

где константа $A_U \sim e^{\Theta_D/aT}/T^3$, а численный множитель a обычно выбирается равным 2.

Следуя [9], учтем рассеяние фононов на точечных дефектах, которые возникают при образовании твердого раствора. Время релаксации для этого случая обратно пропорционально четвертой степени частоты [11]

$$\tau_p = \frac{A_p}{\omega^4}, \quad (5)$$

где ω — частота фононов, а константа A_p может быть определена из экспериментальных значений теплопроводности твердого раствора.

Рассеяние на границах зерен в поликристаллах особенно сильно ограничивает вклад в теплопроводность длинноволновых акустических фононов. Как показано в [10,12], одним из простейших способов описания этого вида рассеяния является введение постоянной длины свободного пробега, определяемой размером зерна L . В этом случае соответствующее время релаксации задается следующей формулой:

$$\tau_L = \frac{L}{v_D}. \quad (6)$$

Время релаксации в выражении для теплопроводности (3) зависит от частоты, а поскольку эта зависимость различна для разных механизмов рассеяния, для упрощения расчетов, следуя [9], разобьем весь диапазон частот на части, в каждой из которых вместо суммарного времени релаксации можно использовать соответствующую величину для преобладающего механизма рассеяния. Используя зависимость времен релаксации от частоты из (4)–(6), можно сделать вывод, что основным механизмом рассеяния длинноволновых фононов с $\omega < \omega_1$ является рассеяние на границах наночастиц, коротковолновых с $\omega > \omega_2$ — примесное рассеяние, а в промежуточной области частот основным механизмом, ограничивающим теплопроводность, являются процессы переброса. В результате выражение для решеточной теплопроводности можно переписать в виде

$$\kappa_{ph} = \frac{c_V v_D^2}{\omega_D^3} \left(\frac{L}{v_D} \frac{\omega_1^3}{3} + A_U (\omega_2 - \omega_1) + A_p \left(\frac{1}{\omega_2} - \frac{1}{\omega_D} \right) \right). \quad (7)$$

Введенные в рассмотрение граничные частоты $\omega_{1(2)}$ можно определить, сравнивая времена релаксации в соседних диапазонах частот. А именно ω_1 определяется равенством $\tau_L(\omega_1) = \tau_U(\omega_1)$, а ω_2 — равенством $\tau_p(\omega_2) = \tau_U(\omega_2)$. Эти условия дают

$$\omega_1^2 = \frac{A_U v_D}{L}, \quad \omega_2^2 = \frac{A_p}{A_U}. \quad (8)$$

В чистом наноструктурированном кристалле без примесей решеточное сопротивление ограничено только фонон-фононным рассеянием. В этом случае в (7) можно пренебречь первым и последним слагаемыми и положить $\omega_1 = 0$ и $\omega_2 = \omega_D$. Это позволяет выразить константу A_U , зная экспериментальное значение решеточной теплопроводности в исходном материале κ_0 ,

$$A_U = \frac{\kappa_0 \omega_D^2}{c_V v_D^2}. \quad (9)$$

В неструктурированном твердом растворе теплопроводность определяется уже двумя механизмами рассеяния

$$\kappa_s = \frac{c_V v_D^2}{\omega_D^3} \left(A_U \omega_2 + A_p \left(\frac{1}{\omega_2} - \frac{1}{\omega_D} \right) \right). \quad (10)$$

Подставляя в это выражение константу A_U из (9) и используя соотношение (8), получим

$$\kappa_s = \frac{\kappa_0 \omega_2}{\omega_D} \left(2 - \frac{\omega_2}{\omega_D} \right). \quad (11)$$

Если определить среднюю длину свободного пробега в чистом кристалле \bar{l}_0 выражением

$$\kappa_0 = \frac{1}{3} c_V \nu_D \bar{l}_0, \quad (12)$$

то, используя (8) и (9), можно получить для теплопроводности решетки в наноструктурированном материале [9]

$$\kappa_{ph} = \kappa_s - \frac{2}{3} \kappa_0 \sqrt{\frac{\bar{l}_0}{3L}}. \quad (13)$$

Используя это выражение, можно оценить изменение решеточной теплопроводности за счет граничного рассеяния, зная решеточную теплопроводность твердого раствора и исходного кристалла.

В эксперименте нами были получены значения полной теплопроводности, включающие как фононную, так и электронную составляющие. При этом граничное рассеяние приводит к уменьшению не только решеточной, но и электронной теплопроводности. Для того чтобы выделить вклад электронов в полную теплопроводность, воспользуемся следующими соображениями. Будем считать, что основным механизмом рассеяния электронов при комнатной температуре и выше является рассеяние на фононах и сплавное рассеяние, обусловленное разупорядочением атомов твердого раствора. Энергетическая зависимость времени релаксации в обоих случаях одинакова и может быть записана в виде [13]

$$\tau_a = \tau_{0a} x^{-1/2}, \quad (14)$$

где $x = \varepsilon/k_0T$, ε — энергия электрона.

Зонная структура соединений на основе теллурида висмута и сурьмы описывается шестиэллипсоидной моделью Драббла-Вольфа [14]. При учете анизотропии необходимо различать эффективные массы проводимости и плотности состояний. Пусть m_{c11} , m_{c33} — эффективные массы проводимости вдоль плоскости скола и оси c (поворотной оси третьего порядка) соответственно, а m_{d1} — эффективная масса плотности состояний для одного эллипсоида. В случае изотропного рассеяния отношение электропроводности вдоль плоскости скола и вдоль оси c определяется только отношением масс проводимости. В этом случае усреднение значений электропроводности в изотропном поликристалле, проведенное по методу эффективной среды [15], дает следующее значение для электропроводности поликристалла:

$$\sigma_{poly} = \frac{1 + \sqrt{1 + 8\sigma_{33}/\sigma_{11}}}{4} \sigma_{11}. \quad (15)$$

Из этого выражения следует, что эффективная масса проводимости поликристалла m_c равна

$$m_c = \frac{4m_{c11}}{1 + \sqrt{1 + 8m_{c11}/m_{c33}}}. \quad (16)$$

Длина свободного пробега для акустического рассеяния $l_a = \tau_a v$ не зависит от энергии и может быть выражена через подвижность в твердом растворе

$$u_a = \frac{e\tau_{0a}}{m_c} \frac{F_1(\mu^*)}{F_{3/2}(\mu^*)}, \quad (17)$$

где интегралы Ферми

$$F_n(\mu^*) = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0(x - \mu^*)}{\partial x} \right) x^n dx.$$

Тогда длина свободного пробега оказывается равной

$$l_a = \frac{\sqrt{2k_0T/m_{d1}} m_c u_a}{e} \frac{F_{3/2}(\mu^*)}{F_1(\mu^*)}. \quad (18)$$

Наиболее просто рассеяние на границах наночастиц можно оценить, действуя по аналогии с рассуждениями [16], где вводится длина свободного пробега электрона, равная среднему размеру частицы L . Соответствующее время релаксации будет равно

$$\tau_{e,L} = L \sqrt{\frac{m_{d1}}{2k_0T}} x^{-1/2}. \quad (19)$$

Вычислив полное время релаксации обычным образом, получим, что подвижность с учетом рассеяния на границах равна

$$u = \frac{L/l_a}{1 + L/l_a} u_a. \quad (20)$$

Таким образом, чтобы оценить уменьшение подвижности за счет рассеяния электронов на границах наночастиц, необходимо использовать значения подвижности в исходном материале и средний размер наночастиц.

Чтобы выделить из значения полной теплопроводности электронный вклад, следует также вычислить число Лоренца. Поскольку в рамках использованного приближения энергетическая зависимость времени релаксации для обоих типов рассеяния одинакова $\tau \sim x^{-1/2}$, и для расчета числа Лоренца важна не абсолютная величина, а только энергетическая зависимость времени релаксации, для рассматриваемого случая число Лоренца совпадает с выражением, полученным для акустического рассеяния,

$$L_a = \left(\frac{k_0}{e} \right)^2 \left\{ \frac{F_3(\mu^*)}{F_1(\mu^*)} - \frac{F_2^2(\mu^*)}{F_1^2(\mu^*)} \right\}, \quad (21)$$

а электронный вклад в теплопроводность оказывается равным

$$\kappa_e = \frac{L/l_a}{1 + L/l_a} e n u_a L_a T. \quad (22)$$

Таким образом, зависимость электронного вклада в теплопроводность от размера наночастиц совпадает с соответствующей зависимостью подвижности.

3. Сравнение с экспериментом

Оценим влияние рассеяния на границах наночастиц на электропроводность. В исходном твердом растворе $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ электропроводность вдоль плоскости скола была равна $\sigma_{11} = 1000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, а термоэдс — $195 \mu\text{V/K}$. Для оценок влияния рассеяния на границах на электропроводность использовались данные по эффективным массам и ориентации эллипсоидов в твердом растворе $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ из двух источников [17,18]. Расчеты с учетом (16) дали $m_{d1} = 0.069m_0$, $m_c = 0.054m_0$ [17] и $m_{d1} = 0.305m_0$, $m_c = 0.186m_0$ [18]. Используя значения электропроводности и термоэдс в предположении акустического рассеяния, по формуле (18) мы рассчитали длины свободного пробега, которые оказались равными $l_a = 23$ и 4 nm соответственно. Зависимости электропроводности от размера наночастиц, полученные с использованием указанных данных по формуле (20), приведены на рис. 1. На этом же рисунке представлены экспериментальные результаты, а также оценки для образцов на основе твердого раствора $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$. Для оценок зависимости $\sigma(L)$ в $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ учитывался тот факт, что экспериментальные значения подвижности в $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ были на 15% выше, чем в $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, а коэффициент термоэдс и электропроводность в твердом растворе были равны $187 \mu\text{V/K}$ и $1387 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Для оценок влияния граничного рассеяния на решеточную теплопроводность были использованы следующие параметры исходных материалов. Решеточная теплопроводность чистого Sb_2Te_3 параллельно плоскости скола при комнатной температуре $\kappa_{0.11} = 1.9 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ [19], а анизотропия теплопроводности равна 2.38 [20]. Усреднив по направлениям с учетом выражения, аналогичного (15), получим $\kappa_0 = 1.47 \text{ W/m} \cdot \text{K}$. В твердом растворе $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ теплопроводность в плоскости скола равна $1.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ [19], что с учетом

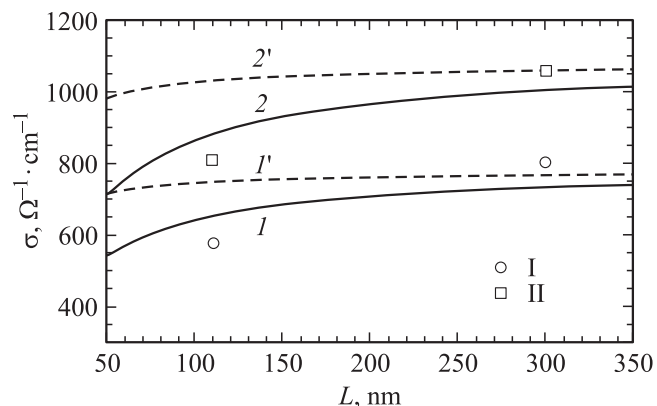


Рис. 1. Зависимость электропроводности наноструктурированных образцов от размера зерен. Экспериментальные данные: I — $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, II — $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$. 1, 2 — теоретические оценки с использованием эффективных масс из [17], 1', 2' — то же с эффективными массами из [18]. 1, 1' — $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, 2, 2' — $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$.

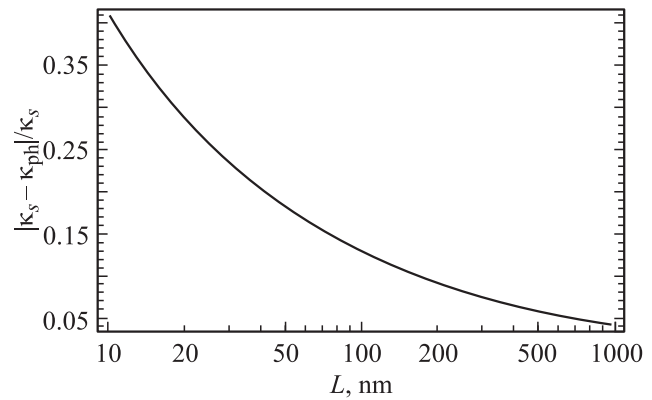


Рис. 2. Теоретическая зависимость относительного изменения решеточной теплопроводности наноструктурированного материала $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ за счет рассеяния на границах от размера наночастиц.

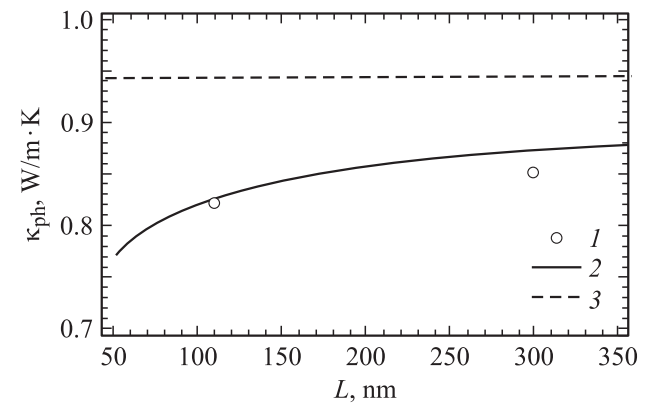


Рис. 3. Зависимость решеточной теплопроводности наноструктурированных образцов $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ от размера зерен. 1 — экспериментальные данные, 2 — теоретические оценки, 3 — значение решеточной теплопроводности в исходном твердом растворе.

анизотропии 2.22 [20] дает $\kappa_s = 0.94 \text{ W/m} \cdot \text{K}$. Температура Дебая в Sb_2Te_3 примерно $\Theta_D = 160 \text{ K}$, а теплоемкость на моль при комнатной температуре близка к стандартному значению $3R_0 = 24.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ [19]. Атомная масса сурьмы — 121.75 g/mol , а теллура — 127.6 g/mol , т.е. для Sb_2Te_3 молярная масса — 626.3 g/mol . Плотность Sb_2Te_3 — $\rho = 6.5 \text{ g/cm}^3$ [19]. Таким образом, молярный объем равен $V_\mu = 96.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$, а теплоемкость на единицу объема $c_V = 0.26 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}$.

Чтобы определить скорость звука в модели Дебая, найдем средний размер элементарной ячейки, приравняв объем, приходящийся на одну ромбоэдрическую элементарную ячейку, к объему на одну формульную единицу $V_{fu} = V_\mu / N_a = 160 \text{ \AA}^3$. Откуда средний размер элементарной ячейки $a_0 = 5.43 \text{ \AA}$, а соответствующий максимальный волновой вектор $k_D = 5.8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Скорость звука поэтому равна $v_D = 3.6 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$. Это позволяет найти среднюю длину свободного пробега фононов в

чистом кристалле (12), которая оказывается равной $\bar{l}_0 = 4.7$ nm.

На рис. 2 приведен график зависимости относительного изменения решеточной теплопроводности за счет граничного рассеяния в $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$. Из рисунка видно, что в рассматриваемых материалах уменьшение теплопроводности может достигать 30–40% при размерах зерен порядка 10–20 nm.

Сравним теоретические оценки по данной формуле с результатами эксперимента. Учтем при этом, что из экспериментального значения теплопроводности нужно вычесть электронный вклад. Это можно сделать, используя экспериментальные значения электропроводности и число Лоренца (21). Результаты сравнения для твердого раствора $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ приведены на рис. 3.

Таким образом, теоретические зависимости электропроводности и решеточной теплопроводности от размера зерна удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Это позволяет сделать вывод о том, что учет граничного рассеяния важен для объяснения уменьшения решеточной теплопроводности в наноструктурированных материалах.

4. Основные результаты и выводы

В работе выполнен расчет и сделана оценка влияния рассеяния фононов и носителей заряда на теплопроводность и электропроводность в наноструктурированном материале, состоящем из наночастиц со средним размером L . Оценки проводились с помощью простой теории, в которой была введена постоянная длина свободного пробега, равная размеру наночастицы. Результаты расчетов сравнивались с полученными нами экспериментальными зависимостями теплопроводности и электропроводности от размера наночастиц при комнатной температуре. Сравнение показало, что, используя только параметры исходного твердого раствора и составляющих его чистых компонентов, удастся удовлетворительно объяснить зависимости σ и κ от размера наночастиц, полученные экспериментально. Оценки показали, что решеточная теплопроводность может быть уменьшена на 20–30% при размере наночастиц порядка 20 nm, что должно положительно сказаться на величине термоэлектрической эффективности, если удастся избежать заметного снижения подвижности.

Список литературы

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Zh. Ren, J.P. Fleurial, P. Gogna. *Adv. Mater.* **19**, 1043 (2007).
- [2] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge. *Science* **297**, 2229 (2002).
- [3] R. Venkatasubramanian, E. Silvota, T. Colpitts, B. O'Quinn. *Nature* **413**, 597 (2001).
- [4] T.C. Harman, P.J. Taylor, D.L. Spears, M.P. Walsh. *J. Electron. Mater.* **29**, L 1-4 (2000).
- [5] B. Poudel, Q. Hao, T. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Zh. Ren. *Science* **320**, 634 (2008).
- [6] L.P. Bulat, V.B. Osvensky, G.I. Pivovarov, A.A. Snarskii, E.V. Tatyannin, A.A.O. Tay. *Proc. VI Eur. Conf. on Thermoelectrics* (2008). P. I2-1.
- [7] Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.Б. Освенский, Г.И. Пивоваров, А.А. Снарский, Е.В. Татьяна. Докл. XI Межгос. сем. „Термоэлектрики и их применения“. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб (2008). С. 39.
- [8] L.P. Bulat, V.T. Bublik, I.A. Drabkin, V.V. Karatayev, V.B. Osvensky, G.I. Pivovarov, D.A. Pshenai-Severin, E.V. Tatyannin, N.Yu. Tabachkova. *J. Thermoelectric*. **3**, 67 (2009).
- [9] H.J. Goldsmid, H.B. Lyon, E.H. Volckmann. *Proc. 14th Int. Conf. Thermoelectrics. IEEE, St. Petersburg* (1995). P. 16.
- [10] Дж. Займан. *Электроны и фотоны*. Наука, М. (1962). 488 с.
- [11] J. Callawat. *Phys. Rev.* **113**, 1046 (1959).
- [12] Б.М. Могилевская, А.Ф. Чудновский. *Теплопроводность полупроводников*. Нвк, М. (1972). 536 с.
- [13] О. Маделунг. *Теория твердого тела*. Наука, М. (1980). 416 с.
- [14] J.R. Drabble, R. Wolfe. *Proc. Phys. Soc. B* **69**, 1101 (1956).
- [15] Ю.И. Равич. *Аморфные тела, сплавы и неоднородные среды*. СПбГТУ, СПб (1995). 58 с.
- [16] J.W. Sharp, S.L. Poon, H.J. Goldsmid. *Phys. Status Solidi A* **187**, 507 (2001).
- [17] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов. *ФТТ* **52**, 8, 1492 (2010).
- [18] M. Stordeur, M. Stoelzer, H. Sobotta, V. Riede. *Phys. Status Solidi B* **150**, 165 (1988).
- [19] Б.М. Гольдман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* . Наука, М. (1972). 320 с.
- [20] K. Stecker, H. Süssmann, W. Eichler, W. Heiliger, M. Stordeur. *Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle/Wittenberg, Math-Naturwiss. R* **27**, 5, 5 (1978).