

Эффективная масса и подвижность в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ для температур $< 300\text{ K}$

© Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lidia.lukyanova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 3 июня 2004 г.)

В твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ при замещениях атомов в катионной ($1 \leq x \leq 1.5$) и анионной ($0.04 \leq y \leq 0.09$) подрешетках теллурида висмута и сурьмы проведено исследование температурных зависимостей коэффициента термоэдс α и электропроводности σ в интервале температур 80–340 К. В модели с изотропным рассеянием носителей заряда, когда время релаксации рассматривается в виде степенной функции $\tau = aE^{r_{\text{eff}}}$ (где r_{eff} — эффективный параметр рассеяния), изучено влияние изменения состава твердого раствора на усредненную эффективную массу плотности состояний (m/m_0) и подвижность носителей заряда, рассчитанную с учетом вырождения (μ_0). Показано, что при варьировании числа замещенных атомов в твердых растворах в рассматриваемой области температур изменение характера температурных зависимостей m/m_0 и μ_0 может способствовать повышению термоэлектрической эффективности.

Работа поддержана проектом Российского фонда фундаментальных исследований № 03-02-17605а.

Твердые растворы $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ с замещениями атомов в обеих подрешетках наряду с $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($x \leq 1$) представляют интерес для практического использования в низкотемпературной области ($T < 220\text{ K}$) [1–4]. Переход к рабочим температурам $T < 220\text{ K}$ обусловлен применением твердых растворов для задач, связанных с глубоким охлаждением, и требует разработки материалов с максимумом термоэлектрической эффективности (Z_m), смещенным в область низких температур. Такое смещение Z_m может быть достигнуто при уменьшении концентрации носителей заряда по сравнению с оптимальной для температур, близких к комнатной, а также при изменении состава твердого раствора.

Рассматриваемые материалы имеют сложную зонную структуру, для описания которой используется шестиэллипсоидная модель энергетического спектра как для основной, так и для дополнительной валентной зоны [5–7]. Наличие дополнительной валентной зоны в твердых растворах оказывает влияние на термоэлектрические свойства вследствие изменения параметров эллипсоидальных поверхностей постоянной энергии и межзонного рассеяния. Тем не менее анализ свойств, определяющих термоэлектрическую эффективность, обычно проводят, используя однозонную параболическую модель, в которой эффективная масса плотности состояний (m/m_0) является изотропной.

Известно, что основными механизмами рассеяния в твердых растворах на основе Bi_2Te_3 является рассеяние на акустических фононах, на сердцевине ионизированных примесей и на атомах вторых компонентов твердых растворов [8]. В рамках однозонной параболической модели энергетического спектра с изотропным рассеянием носителей заряда без учета концентрационной зависимости эффективной массы, когда время релаксации рассматривается в виде степенной функции

энергии $\tau = aE^r$ (где $a = \text{const}$), эти механизмы характеризуются параметром рассеяния, близким к $r = -0.5$. Однако при анализе результатов исследований гальваномагнитных эффектов, измеренных в слабых магнитных полях, совместно с данными о коэффициенте термоэдс было показано, что величина параметра рассеяния r отличается от -0.5 [9–11].

Изменения величины r в рассматриваемых материалах могут быть учтены с помощью эффективного параметра рассеяния r_{eff} , рассчитанного в [9]. Поэтому определение эффективной массы m/m_0 и подвижности носителей заряда с учетом вырождения (μ_0) проводилось на основе экспериментальных данных по температурным зависимостям коэффициента термоэдс α и электропроводности σ в соответствии с результатами [9–11].

1. Эффективный параметр рассеяния

Численные расчеты r_{eff} и приведенного уровня Ферми η [9], выполненные на основе данных о параметре вырождения $\beta_d(r, \eta)$ и коэффициенте термоэдс $\alpha(r, \eta)$, показали, что величина r_{eff} изменяется в пределах от -0.45 до -0.78 при $T = 80\text{ K}$ с увеличением концентрации носителей в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Таким образом, результаты работы [9] позволяют определить зависимость параметра r_{eff} от коэффициента термоэдс α , приведенную на рис. 1.

Аналогичное поведение параметра r_{eff} в зависимости от концентрации и температуры было получено нами ранее для твердых растворов $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ различного состава [10,11] (рис. 1). Полученная зависимость r_{eff} от температуры согласуется с величинами r_{eff} , приведенными в [12] для $p\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$.

Температурная зависимость параметра рассеяния также наблюдалась при исследовании эффекта Нернста—

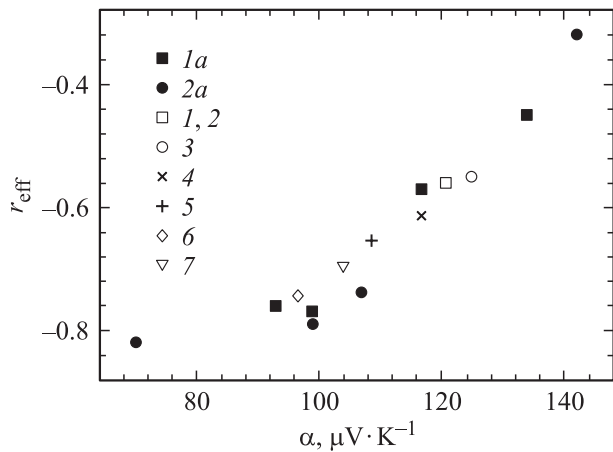


Рис. 1. Зависимость эффективного параметра рассеяния r_{eff} от коэффициента термоэдс α при 80 K в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($1 \leq x \leq 1.2$, $0.06 \leq y \leq 0.09$) [9] (1a), $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x = 0.4$, $y = 0.6$) [10,11] (2a) и $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($1 \leq x \leq 1.5$, $0.06 \leq y \leq 0.09$) (1–7). Номера (1–7) соответствуют номерам образцов (см. таблицу).

Эттингсгаузена в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ [13]. Параметр r возрастал с ростом температуры и вблизи комнатной температуры $|r|$ достигал значения -0.55 . Однако при расчете подвижности μ , необходимой для определения r , авторы [13] не учитывали параметра анизотропии при вычислении концентрации носителей на основании измерений эффекта Холла в слабых магнитных полях, что приводило к завышению величины подвижности. По оценкам, проведенным нами, учет параметра анизотропии показал, что величины параметра рассеяния, рассчитанные для скорректированных таким образом подвижностей, оказываются близкими к значениям r_{eff} , полученным при расчете на основе данных о параметре вырождения β_d и коэффициенте термоэдс α .

Из рис. 1 следует, что величина r_{eff} изменяется в области концентраций носителей $(4-8) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Известно, что при концентрациях носителей около $(3-4) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ начинается заполнение дополнительной зоны в валентной зоне Bi_2Te_3 и твердых растворов на его основе [5–7]. При более высоких концентрациях в $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ и при увеличении температуры до комнатной величины r_{eff} стабилизируются и составляют $-(0.75-0.78)$. Таким образом, концентрационная зависимость параметра r_{eff} показывает, что именно в этой области концентраций носителей $((4-8) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3})$ происходит заполнение дополнительной зоны в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$.

2. Исследованные образцы

Образцы для исследований термоэлектрических свойств (коэффициента термоэдс α и электропроводности σ) твердых растворов $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x \leq 1.5$, $y \leq 0.09$) были получены методом вертикального

зонного выравнивания на установке с прецизионной регулировкой температуры в процессе кристаллизации. Регулировка осуществлялась с помощью микропроцессорного терморегулятора ТП 403 с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$, что позволяет получать однородные слитки многокомпонентных твердых растворов [14].

Образцы состоят из монокристаллических блоков, вытянутых вдоль оси роста, перпендикулярной оси C_3 . Уменьшение концентрации носителей заряда в образцах достигалось при замещениях $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$, $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$ и добавлении избыточного Te по сравнению со стехиометрическим составом твердого раствора. Такие изменения состава приводят к уменьшению количества антиструктурных дефектов, что способствует снижению концентрации собственных заряженных точечных дефектов акцепторного типа [15].

3. Коэффициент термоэдс и электропроводность

На рис. 2 приведены температурные зависимости коэффициента термоэдс α и электропроводности σ твердых растворов $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Для зависимости $\alpha(T)$ характерно незначительное ослабление с изменением состава твердого раствора. В результате изменения состава угловые коэффициенты $s_1 = d \ln \alpha / d \ln T$ понижаются не более чем на 7–8% в образцах с близкими концентрациями носителей при уменьшении содержания атомов Sb ($x = 1.5-1$) в твердом растворе (см. таблицу). Такое ослабление температурных зависимостей коэффициента термоэдс α указывает на возможность повышения термоэлектрической эффективности Z в области низких температур при снижении содержания атомов Sb до $x = 1-1.2$. В составах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x = 1, 1.1$ и $y = 0.06$) (кривые 1, 2 на рис. 2) наблюдался сдвиг максимума зависимости α от T к низким

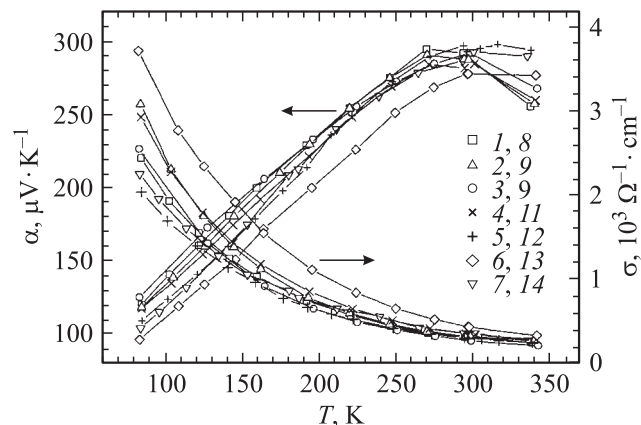


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс α (1–7) и электропроводности σ (8–14) в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. 1, 8 — $x = 1$, $y = 0.06$, 2, 9 — $x = 1.1$, $y = 0.06$, 3, 10 — $x = 1.2$, $y = 0.06$, 4, 11 — $x = 1.2$, $y = 0.09$, 5, 12 — $x = 1.3$, $y = 0.09$, 6, 13 — $x = 1.3$, $y = 0.07$, 7, 14 — $x = 1.5$, $y = 0.09$.

Угловые коэффициенты температурных зависимостей коэффициента термоэдс $\alpha(s_1)$, эффективной массы плотности состояний $m/m_0(s_2, s_3)$ и подвижности $\mu_0(s_4, s_5)$ в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$

Номер образца на рисунках	x	y	s_1 ($T < 150$ К)	s_2 ($T < 150$ К)	s_3 ($T > 150$ К)	$ s_4 $ ($T < 150$ К)	$ s_5 $ ($T > 150$ К)	$p \cdot 10^{-19}$, cm^{-3}
1	1	0.06	0.80	0.25	0.35	1.45	2.15	0.4
2	1.1	0.06	0.76	0.05	0.65	1.85	2.2	0.5
3	1.2	0.06	0.76	0.15	0.5	1.85	2.2	0.4
4	1.2	0.09	0.74	0.1	0.5	1.7	2.15	0.7
	1.2	0.09	0.76	0.05	0.5	1.7	2.1	0.8
	1.2	0.09	0.79	0.15	0.45	1.15	2.3	2
5	1.3	0.09	0.72	0.15	0.8	1.6	2.15	0.3
	1.3	0.06	0.81	0.1	0.75	1.7	2.4	0.5
	1.3	0.07	0.78	0.05	0.8	1.8	2.45	0.7
6	1.3	0.07	0.80	0.1	0.65	1.7	2.3	0.9
	1.3	0.09	0.81	0.05	0.5	1.7	2.4	1.8
7	1.5	0.09	0.81	0.2	0.8	1.6	1.7	0.5

температурам, что вместе с ослаблением $\alpha(T)$ ведет также к повышению Z .

Температурные зависимости электропроводности σ в рассматриваемых материалах определяют изменения подвижности с температурой вследствие очень слабой зависимости концентрации носителей заряда от T в интервале 80–300 К [9]. Зависимости α и σ от T позволяют определить произведение $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ [9], необходимое для расчета эффективной массы m/m_0 и подвижности носителей заряда с учетом вырождения μ_0 .

4. Эффективная масса плотности состояний

Эффективная масса плотности состояний m/m_0 и подвижность носителей заряда μ_0 , входящие в выражение для холодильного коэффициента

$$ZT \sim \beta = \frac{2(2\pi)^{3/2}}{h^3 e} k_0^{7/2} \left(\frac{m}{m_0}\right)^{3/2} \mu_0 T^{5/2} \kappa_L^{-1}, \quad (1)$$

были определены в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ на основании температурных зависимостей термоэдс α и электропроводности σ по методике [16] с учетом r_{eff} в соответствии с выражениями для концентрации и подвижности носителей заряда, применимыми для полупроводника в области примесной проводимости.

Концентрация носителей заряда в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ была определена из зависимости $\alpha(p)$, рассчитанной на основании результатов исследования гальваномагнитных эффектов, измеренных в слабых магнитных полях [9] (рис. 3).

На рис. 4 эффективная масса m/m_0 представлена в зависимости от температуры и концентрации носителей в виде трехмерной поверхности. Как следует из рис. 4, эффективная масса m/m_0 возрастает с увеличением температуры и концентрации носителей заряда

для всех исследованных составов, что указывает на непараболичность валентной зоны твердых растворов $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Как и в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [16], зависимость m/m_0 от T в $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ не может быть представлена в виде степенной функции m^s [8] в широком температурном интервале, так как величина s изменяется с температурой (см. таблицу).

В интервале 80–150 К эффективная масса m/m_0 имеет очень слабую температурную зависимость. Далее зависимость m/m_0 от T становится более крутой вплоть до температур, при которых начинается собственная проводимость, в результате чего эффективная масса уменьшается. Температура, при которой начинается снижение m/m_0 , составляет 200–220 К в образцах с низкими концентрациями носителей. Такой характер зависимости m/m_0 от T сохраняется для всех составов твердых растворов. С ростом концентрации носителей в твердом растворе максимум зависимости m/m_0 от T сдвигается в сторону более высоких температур (рис. 4).

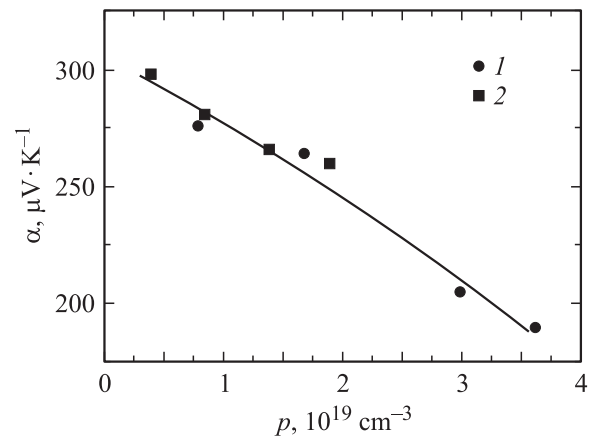


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициента термоэдс α в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x \leq 1.2$, $y \leq 0.09$) [9] (1) и $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x = 0.4$, $y = 0.6$) [10,11] (2) при 300 К.

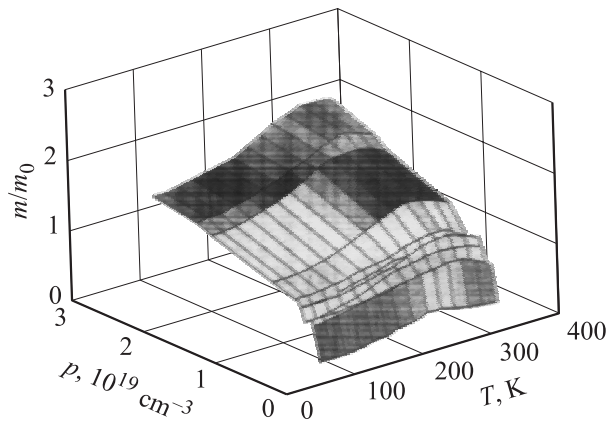


Рис. 4. Зависимость эффективной массы плотности состояний m/m_0 от температуры и концентрации носителей в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ при $x = 1-1.5$, $y = 0.06-0.09$.

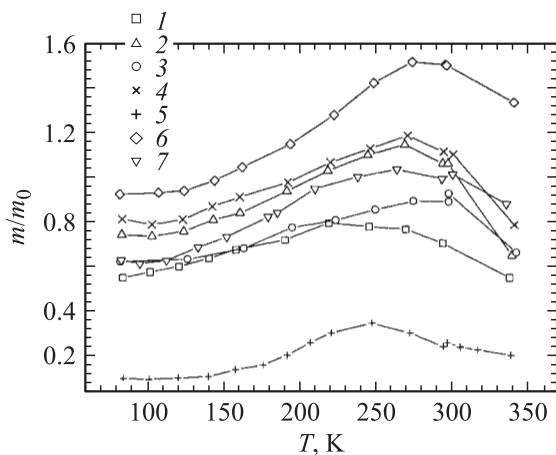


Рис. 5. Температурные зависимости эффективной массы плотности состояний m/m_0 в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. 1 — $x = 1$, $y = 0.06$, 2 — $x = 1.1$, $y = 0.06$, 3 — $x = 1.2$, $y = 0.06$, 4 — $x = 1.2$, $y = 0.09$, 5 — $x = 1.3$, $y = 0.09$, 6 — $x = 1.3$, $y = 0.07$, 7 — $x = 1.5$, $y = 0.09$.

На рис. 5 приведены температурные зависимости m/m_0 в области концентраций носителей $< 1 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ для образцов $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ различного состава. Угловые коэффициенты $s_3 = d \ln(m/m_0)/d \ln T$ для интервала 150–220 К возрастают с увеличением содержания Sb в твердом растворе (см. таблицу). Наибольший рост коэффициента s_3 наблюдался для составов при $x = 1.3$ и 1.5 (см. таблицу и рис. 5).

Следует отметить, что увеличение эффективной массы m/m_0 с ростом концентрации от $0.3 \cdot 10^{19}$ до $(4-5) \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ можно объяснить началом заполнения дополнительной валентной зоны в твердом растворе $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (рис. 4, 5). На рис. 4 такому росту m/m_0 с увеличением концентрации носителей соответствует изменение наклона поверхности $m/m_0(T, p)$ к плоскости (T, p) .

Зависимости m/m_0 от температуры, состава и концентрации носителей заряда в $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ можно объяснить изменениями параметров формы поверхности постоянной энергии (u, v, w) , которые определяют отношения компонентов тензора эффективных масс (m_i/m_j) . Изменения m/m_0 как функции T, p и состава твердого раствора зависят также от параметра вырождения $\beta_d(r_{\text{eff}}, \eta)$, определяющего процессы рассеяния в модели с изотропным рассеянием носителей заряда [17].

5. Подвижность носителей заряда

Зависимость подвижности μ_0 от температуры и концентрации в составе при $x = 1.3$ и $y = 0.06-0.09$ приведена на рис. 6. С ростом концентрации носителей наблюдается снижение подвижности при увеличении числа рассеивающих центров. Аналогичные зависимости μ_0 от концентрации носителей сохраняются для всех исследованных составов твердых растворов.

Как и для температурных зависимостей эффективной массы m/m_0 , зависимости μ_0 от T можно представить в виде $T^{s(T)}$ для различных температурных интервалов. Угловые коэффициенты μ_0 к оси температур $(|s_4| = d \ln \mu_0/d \ln T)$ для интервала 80–150 К снижаются за счет влияния примесного рассеяния по сравнению с более высокими значениями $|s_5|$ в интервале 150–220 К (см. таблицу).

При сравнении образцов различного состава с близкими концентрациями носителей наблюдается снижение подвижности и угловых коэффициентов температурной зависимости $|s_5| = d \ln \mu_0/d \ln T$ с увеличением содержания Sb в твердом растворе при изменении x от 1 до 1.5 в области $T > 150\text{ K}$ (кривые 1, 3, 7 на рис. 7).

Изменение содержания Se в твердом растворе в интервале $y = 0.06-0.09$ не оказывает влияния на подвижность при сравнении образцов с близкими концентрациями носителей заряда. Однако добавление избыточного Se в количестве не более 0.5 wt.% вместе с

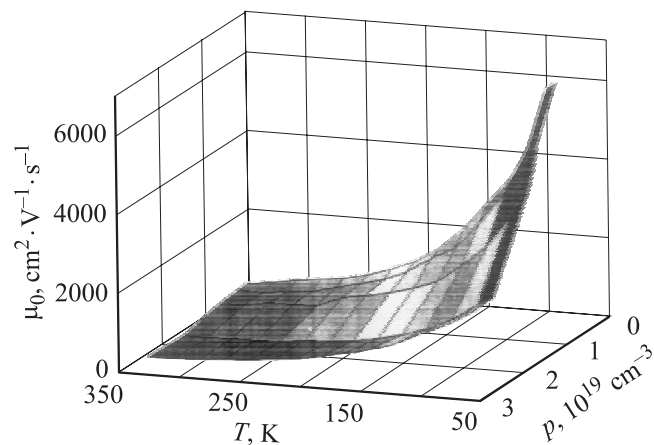


Рис. 6. Зависимость подвижности μ_0 от температуры и концентрации носителей в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ при $x = 1.3$, $y = 0.06-0.09$.

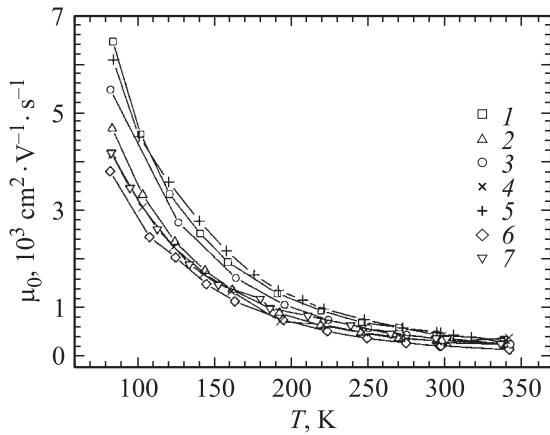


Рис. 7. Температурные зависимости подвижности μ_0 в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Обозначение кривых то же, что и на рис. 5.

избыточным Te приводит к снижению подвижности μ_0 из-за дополнительного рассеяния на атомах Se (кривая 5 на рис. 7, см. также таблицу).

Коэффициент $|s_5| = d \ln \mu_0 / d \ln T$, как и $s_3 = d \ln(m/m_0) / d \ln T$, в интервале температур 150–220 К возрастает с увеличением содержания Sb в твердом растворе (см. таблицу). Наибольший рост коэффициента $|s_5|$ наблюдался для состава при $x = 1.3$. Такие изменения угловых коэффициентов температурных зависимостей m/m_0 и μ_0 способствуют росту эффективной массы и подвижности в составе при $x = 1.3$ по сравнению с $x < 1.3$.

Исследования теплопроводности рассматриваемых составов твердых растворов [4] показали, что полная теплопроводность κ и, следовательно, теплопроводность кристаллической решетки κ_L уменьшаются по сравнению с $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (при $x = 1.5$), где нет замещения атомов в подрешетке Te. Поэтому наблюдавшееся увеличение эффективной массы и подвижности в составе при $x = 1.3$ с учетом слабых изменений решеточной теплопроводности κ_L в зависимости от состава твердого раствора обеспечивает повышение термоэлектрической эффективности Z в интервале температур 150–220 К.

Для области более низких температур ($T < 150$ К) повышения Z следует ожидать в твердых растворах с меньшим содержанием Sb ($x = 1.2$), поскольку этот состав характеризуется более высокой эффективной массой и подвижностью при $T < 150$ К в образцах с низкими концентрациями носителей, при которых начинается заполнение дополнительной валентной зоны (кривые 3 на рис. 5, 7).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены особенности температурных зависимостей эффективной массы m/m_0 и подвижности μ_0 , которые способствуют повышению термоэлектрической эффективности в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ при замещениях атомов в обеих подрешетках Bi_2Te_3 .

Список литературы

- [1] E. Müller, H. Süßmann. Proc. of the XVII Int. Conf. on Thermoelectrics. Nagoya, Japan (1998). P. 85.
- [2] A.I. Anukhin, S.Ya. Skipidarov, O.B. Sokolov. Proc. of the XII Int. Conf. on Thermoelectrics. Yokogama, Japan (1993). P. 97.
- [3] M.N. Ettenberg, W.A. Jesser, F.D. Rosi. Proc. of the XV Int. Conf. on Thermoelectrics. Pasadena, CA, USA (1996). P. 52.
- [4] В.А. Кутасов, П.П. Константинов, Л.Н. Лукьянова. Докл. V Межгосударств. семинара „Термоэлектрики и их применения“. СПб (1997). С. 14.
- [5] H. Kohler, A. Freudenberger. Phys. Stat. Sol. (b) **84**, 195 (1977); V.A. Kulbachinskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, K. Takase, J. Gimán, P. Lostak, J. Horak. Phys. Rev. B **50**, 23, 16 921 (1994).
- [6] V.A. Kulbachinskii, Z.M. Dashevskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, P. Lostak, J. Horak. Phys. Rev. B **52**, 15, 10 915 (1995).
- [7] G. Simon, W. Eichler. Phys. Stat. Sol. (b) **107**, 201 (1981).
- [8] Б.М. Гольцман, В.А. Куудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . Наука, М. (1972). 320 с.
- [9] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов. ФТТ **46**, 8, 1366 (2004).
- [10] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **26**, 8, 2501 (1984).
- [11] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **28**, 3, 899 (1986).
- [12] H. Kaibe, M. Sakata, I.J. Ohsugi, I. Nishida. Proc. of the VIII Int. Conf. on Thermoelectrics. Nancy, France (1989). P. 195.
- [13] C.H. Champness, A.L. Kipling. J. Phys. Chem. Sol. **27**, 1409 (1966).
- [14] К.С. Лузгин, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. Докл. VIII Межгосударств. семинара „Термоэлектрики и их применения“. СПб (2002). С. 275.
- [15] Р.Р. Швангирадзе, Е.П. Сабо. Неорг. материалы **36**, 11, 1316 (2000).
- [16] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов. ФТТ **42**, 11, 1985 (2000).
- [17] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов. ФТТ **41**, 2, 187 (1999).