

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФЕРРОМАГНЕТИЗМ РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$

П. М. Тарасов, В. А. Кульбачинский, В. Г. Кытин*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Исследованы термоэлектрические свойства монокристаллов нового разбавленного магнитного полупроводника p - $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ в температурном интервале 7–300 К. Получены температурные зависимости коэффициента теплопроводности. Коэффициент Зеебека S при легировании Cr возрастает. При низких температурах существует ферромагнитная фаза с температурой Кюри $T_c \approx 5.8$ К при содержании Cr $x = 0.0215$ с легкой осью намагниченности, параллельной кристаллографической оси C_3 . При $T = 4.2$ К наблюдаются отрицательное магнитосопротивление и аномальный эффект Холла, а в сильных магнитных полях — эффект Шубникова–де Гааза.

PACS: 72.15.Jf, 75.50.Cs, 78.40.Fy

1. ВВЕДЕНИЕ

В разбавленных магнитных полупроводниках (РМПП) одним из интересных проявлений непрямого обменного взаимодействия магнитных ионов является появление ферромагнетизма, причем только в образцах с p -типом проводимости (см. обзоры [1–3]). Кроме научного интереса к индуцированному дырками ферромагнетизму в разбавленных магнитных полупроводниках, существуют хорошие перспективы использования этого явления для управления различными свойствами полупроводников при помощи магнитного поля. В частности, недавно были открыты новые РМПП на основе термоэлектрических материалов типа Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 [4, 5].

Слоистые полупроводники типа Sb_2Te_3 имеют ромбоэдрическую структуру с осями симметрии второго C_2 и третьего C_3 порядков. Кристаллы Sb_2Te_3 всегда имеют p -тип проводимости с большой концентрацией дырок из-за высокой концентрации точечных заряженных дефектов, преимущественно антиструктурного типа, т. е. атомы сурьмы занимают позиции теллура. Причиной формирования таких дефектов является слабая полярность связей Sb–Te. Соединение Sb_2Te_3 является узкощелевым полупро-

водником с шириной не прямой запрещенной зоны $E_g = 0.25$ эВ (при 295 К) и $E_g = 0.26$ эВ (при 4.2 К) [6]. Валентная зона состоит из верхней зоны легких дырок и нижней зоны тяжелых дырок, каждая из которых шестикратно вырождена. Было показано, что легирование железом теллурида висмута увеличивает коэффициент Зеебека этого материала [7].

В настоящей работе изучены термоэлектрические, гальваномагнитные и магнитные свойства монокристаллов нового разбавленного магнитного полупроводника p - $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$, являющегося хорошим термоэлектриком. Кроме того, исследовались теплопроводность и эффект Шубникова–де Гааза.

2. ОБРАЗЦЫ

Монокристаллы были выращены методом Бриджмена из компонент, взятых в стехиометрическом отношении, соответствующем требуемому составу $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$. Слитки легко раскалываются по плоскостям спайности перпендикулярным оси C_3 , т. е. вдоль плоскостей (0001), которые обычно параллельны оси ампулы. Образцы для измерений с характерными размерами $1 \times 0.5 \times 4$ мм³ вырезались с помощью электроэрозионного станка. Электрические контакты подпаивались сплавом BiSb.

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

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки a и c образцов $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ и объем элементарной ячейки V

№	x	a , нм	c , нм	c/a	V , нм ³
1	—	0.42643(5)	3.0427(4)	7.136(2)	0.4792(1)
2	0.01	0.42638(8)	3.0433(5)	7.138(5)	0.4791(2)
3	0.035	0.42604(4)	3.0433(2)	7.143(3)	0.4784(1)
4	0.07	0.42576(6)	3.0432(3)	7.148(4)	0.4777(1)

Содержание хрома в конкретных образцах устанавливалось электронным микроанализатором JEOL 8621 после проведения на данном образце магнитных и электрических измерений. Они показали также, что хром распределен в образце однородно. Установлено, что концентрация Cr составляет 0.23 ат. %; 0.43 ат. % в двух исследованных в СКВИД-магнетометре легированных образцах, что соответствует $x = 0.0115$ и $x = 0.0215$ в формуле $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$.

Температурные зависимости сопротивления, магнитосопротивление и эффекта Холла измерялись стандартным четырехконтактным методом, ток направлялся вдоль оси C_2 . При этом для выделения эффекта Холла и магнитосопротивления измерения проводились при двух направлениях магнитного поля. Магнитное поле до 6 Тл создавалось сверхпроводящим соленоидом и было направлено перпендикулярно слоям вдоль оси C_3 . Эффект Шубникова–де Газа измерялся в импульсных магнитных полях до 54 Тл с длительностью импульса 10 мс. Магнитные измерения в интервале температур 1.7–300 К в магнитных полях до 5 Тл проводились в СКВИД-магнетометре «MPMS-5S» Quantum Design Co. Ltd.

Ковалентные радиусы сурьмы и хрома составляют соответственно $r(Sb) = 0.140$ нм и $r(Cr) = 0.118$ нм. Поэтому, если относительно небольшие атомы хрома в твердых растворах $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ замещают атомы сурьмы, то параметры решетки должны уменьшаться. Для проверки этого предположения были проведены рентгенографические исследования, результаты которых приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, параметр a уменьшается при увеличении содержания хрома в образцах, в то время как параметр c практически не изменяется. Это приводит к уменьшению объема элементарной ячейки. Следовательно, можно сделать вывод о том, что атомы

хрома замещают атомы сурьмы в решетке.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитные свойства

Магнитная восприимчивость χ исходного монокристалла Sb_2Te_3 является диамагнитной, почти не зависящей от температуры с величиной $-8 \cdot 10^{-10}$ м³/моль в основных кристаллографических направлениях. Абсолютная величина χ увеличивается с ростом содержания хрома в образцах. На рис. 1 показана зависимость намагниченности от магнитного поля образца с содержанием Cr 0.43 ат. % при $T = 1.7$ К при ориентациях магнитного поля B параллельно оси C_3 и параллельно оси C_2 . Температура Кюри $T_c \approx 5.8$ К (0.43 ат. % Cr) и $T_c \approx 3$ К (0.23 ат. % Cr). Петля гистерезиса при $B \parallel C_3$ узкая с коэрцитивной силой около 15 мТл, а намагниченность насыщения соответствует $3.8 \mu_B$ на один ион Cr. Эти данные свидетельствуют о наличии ферромагнетизма в образцах с хромом и согласуются с температурными зависимостями магнитной восприимчивости, подчиняющимися закону Кюри–Вейсса с положительной парамагнитной температурой Кюри. При измерении намагниченности вдоль оси $B \parallel C_2$ ширина петли гистерезиса увеличивается до 70 мТл, но поля $B = 2.5$ Тл оказывается недостаточно для того, чтобы получить насыщение намагниченности. Подобные результаты получают и для образца с содержанием Cr 0.23 ат. %.

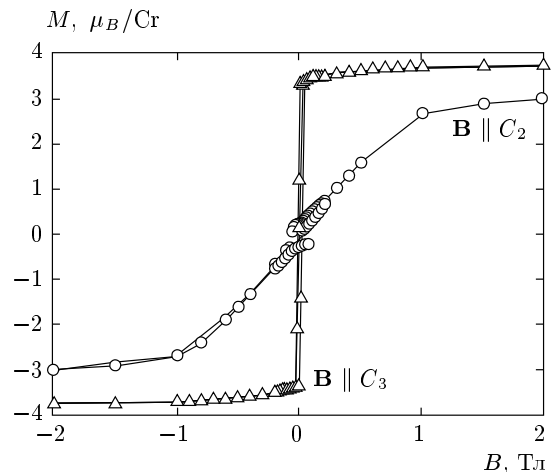


Рис. 1. Магнитная восприимчивость образца $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ с содержанием Cr 0.43 % ($x = 0.0215$)

Природой ферромагнетизма является не прямое обменное взаимодействие ионов Cr через дырки. Оценки показывают, что константа обменного взаимодействия равна 0.19–0.22 эВ·нм³ при величине g -фактора $g = 2$ и полученных экспериментально значениях $S = 3/2$ для Cr и $T_c = 5.8$ К [8]. Эта величина того же порядка, что и рассчитанная для (Mn)GaAs [9].

Гальваномагнитные свойства

Для всех образцов сопротивление ρ уменьшается при понижении температуры и достигает насыщения при низких температурах. В температурном интервале 150–300 К зависимости $\rho(T) \propto T^m$ с показателем степени $m \approx 1.2$. Отклонение от значения $m = 1.5$, характерного для фононного рассеяния, вероятно, связано с добавочным рассеянием дырок на ионизованных примесях и зависимостью эффективной массы от температуры в этом температурном интервале. Подвижность уменьшается при легировании хромом. Сопротивление в легированных образцах возрастает также из-за добавочного рассеяния дырок на локализованных магнитных моментах ионов Cr. Последнее обстоятельство подтверждается наличием отрицательного магнитосопротивления $\rho(B)$ в слабых магнитных полях, связанного с подавлением спин-зависимого рассеяния. Наличие магнитной примеси Cr привело в исследованных образцах к аномальному эффекту Холла [4].

Коэффициент Холла во всех образцах положителен и увеличивается с ростом содержания хрома, что указывает на уменьшение концентрации дырок. Донорное действие Cr связано с его влиянием на полярность связей. Слабая полярность связей Sb–Te приводит к наличию большого количества антиструктурных дефектов в решетке (атомы Sb замещают атомы Te). Легирование Cr изменяет полярность связей, что приводит к изменению концентрации заряженных точечных дефектов, и, следовательно, к изменению концентрации дырок. Атомы Cr замещают в основном атомы Sb в решетке, содержание Te остается на уровне 60%, таким образом формируется твердый раствор $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$. Это предположение подтверждается уменьшением объема элементарной ячейки, так как ковалентный радиус Cr $r_{Cr} = 0.127$ нм несколько меньше, чем у сурьмы: $r_{Sb} = 0.138$ нм. Согласно рентгенографическим измерениям, параметры решетки у Sb_2Te_3 $a = 0.42643(5)$ нм и $c = 3.0427(4)$ нм, а для образца с содержанием Cr 0.043 ат. % эти параметры имеют следующие значения: $a = 0.402602(4)$ нм и $c = 3.0431(3)$ нм. Увеличение полярности связи при замещении Sb хромом приводит к уменьшению веро-

ятности образования антиструктурных дефектов. В случае $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ атомы Sb с электроотрицательностью $X_{Sb} = 1.9$ замещаются атомами Cr с электроотрицательностью $X_{Cr} = 1.5$, что и увеличивает полярность связи.

Эффект Шубникова – де Гааза

Эллипсоидальная непараболическая зонная модель достаточно точно описывает энергетический спектр верхней валентной зоны кристаллов Sb_2Te_3 . Закон дисперсии, соответствующий этой модели, имеет вид

$$\frac{2m_0E}{\hbar^2} = \alpha_{11}k_1^2 + \alpha_{22}k_2^2 + \alpha_{33}k_3^2 + 2\alpha_{23}k_2k_3. \quad (1)$$

Главные оси шести эллипсоидов верхней валентной зоны наклонены в зеркальной плоскости на угол θ относительно кристаллографических осей, т. е. в k -пространстве

$$\begin{aligned} k_1 &= k'_1, & k_2 &= k'_2 \cos \theta - k'_3 \sin \theta, \\ k_3 &= k'_2 \sin \theta + k'_3 \cos \theta. \end{aligned} \quad (2)$$

Следовательно, в главных осях поверхность постоянной энергии описывается формулой

$$\frac{2m_0E}{\hbar^2} = \alpha'_{11}(k'_1)^2 + \alpha'_{22}(k'_2)^2 + \alpha'_{33}(k'_3)^2, \quad (3)$$

где $\alpha_{11} = \alpha'_{33}$, $\alpha'_{22} + \alpha'_{33} = \alpha_{22} + \alpha_{33}$, $\alpha'_{22}\alpha'_{33} = \alpha_{22}\alpha_{33} - (\alpha_{23})^2$, $\text{tg } 2\theta = -2\alpha_{23}/(\alpha_{22} + \alpha_{33})$, $\alpha'_{ij} = m_0/m_{ij}$ — компоненты тензора обратных эффективных масс в главных осях эллипсоида, зависящие от энергии в силу некоторой непараболичности спектра. Рассмотрим один из шести эллипсоидов поверхности Ферми и введем следующие обозначения: a , b и c — главные оси эллипсоида; S_a , S_b и S_c — экстремальные сечения эллипсоида. Одна из осей каждого из двух эллипсоидов, центрированных в плоскости xz (или 1,3), параллельна координатной оси y (C_2). Главные оси эллипсоидов наклонены в плоскости xz (C_1C_3) на угол θ относительно кристаллографических осей. Значения полуосей эллипсоида можно выразить так:

$$\begin{aligned} a &= \frac{\sqrt{2m_0E_F/\alpha'_{11}}}{\hbar}, & b &= \frac{\sqrt{2m_0E_F/\alpha'_{22}}}{\hbar}, \\ c &= \frac{\sqrt{2m_0E_F/\alpha'_{33}}}{\hbar}. \end{aligned} \quad (4)$$

Угол θ в кристаллах $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ известен только до $x = 0.6$ [10] и по экстраполяции составляет около 48° для Sb_2Te_3 . Для исследованных в настоящей работе смешанных кристаллов $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ использовалась эта величина θ . С помощью простых

преобразований получим выражения для площадей экстремальных сечений эллипсоида:

$$\begin{aligned} S_a &= \pi cb = \frac{2\pi m_0 E_F}{\hbar^2 \sqrt{\alpha'_{22} \alpha'_{33}}}, \\ S_b &= \pi ac = \frac{2\pi m_0 E_F}{\hbar^2 \sqrt{\alpha'_{11} \alpha'_{33}}}, \\ S_c &= \pi ab = \frac{2\pi m_0 E_F}{\hbar^2 \sqrt{\alpha'_{11} \alpha'_{22}}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Через S_H обозначим сечение эллипсоида плоскостью, проходящей через центр эллипсоида и перпендикулярной вектору магнитного поля, который направлен вдоль оси z (C_3). Представляет интерес найти зависимость площади сечения S_H плоскостью, перпендикулярной направлению вектора магнитного поля, от угла наклона φ этого вектора относительно оси z (C_3). В таком случае шесть эллипсоидов можно условно разбить на две группы: два из них лежат в этой плоскости, остальные четыре расположены вне этой плоскости и симметрично относительно нее. В силу симметрии эллипсоиды в каждой группе эквивалентны между собой, т. е. сечения S_H для них одинаковы при любом φ . При значении угла φ , отличном от нуля, площади сечений эллипсоидов первой группы

$$S_H = \left[(\cos(\varphi+\theta)/S_c)^2 + (\sin(\varphi+\theta)/S_a)^2 \right]^{-1/2}, \quad (6)$$

где φ — экспериментальное значение угла между направлением вектора магнитного поля и осью z (C_3), θ — угол наклона осей эллипсоида относительно кристаллографических осей. Для второй группы эллипсоидов получаем

$$\begin{aligned} S_{H2} &= \frac{4\pi m_0 E_F}{\hbar^2} \times \\ &\times [4(\alpha'_{22} \alpha'_{33} \sin^2 \theta + \alpha'_{11} \alpha'_{22} \cos^2 \theta) \cos^2 \varphi + \\ &+ (\alpha'_{11} \alpha'_{22} \sin^2 \theta + 3\alpha'_{11} \alpha'_{33} + \alpha'_{22} \alpha'_{33} \cos^2 \theta) \sin^2 \varphi + \\ &+ \alpha'_{22} (\alpha'_{11} - \alpha'_{33}) \sin 2\theta \sin 2\varphi]^{1/2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Возьмем $\varphi = 0$. При такой ориентации магнитного поля экстремальные сечения всех 6 эллипсоидов совпадают, и в эксперименте наблюдается одна частота. На рис. 2 представлены осцилляции поперечного магнитосопротивления R при температуре 4.2 К для трех образцов $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ при направлении вектора \mathbf{B} магнитного поля вдоль оси C_3 , а их фурье-спектры — на вставке к рис. 2. Как видно на рисунке, в этих кристаллах наблюдаются осцилляции с одной частотой, и в легированных хромом образцах эта частота уменьшается.

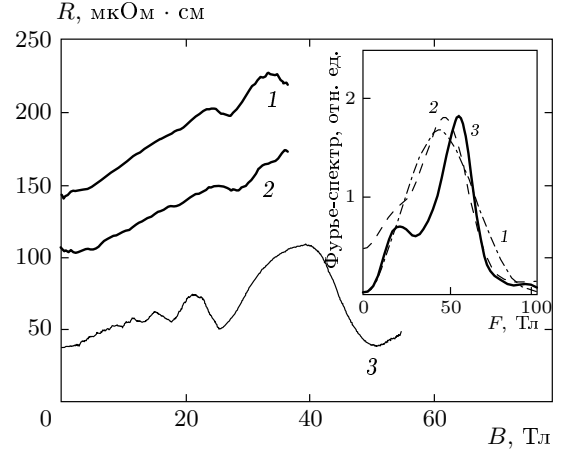


Рис. 2. Осцилляции Шубникова – де Гааза при $\mathbf{B} \parallel C_3$ и температуре $T = 4.2$ К в $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$. На вставке — их фурье-спектр. Содержание хрома: 1 — $x = 0.0115$; 2 — 0.0215 ; 3 — 0

Площадь сечения поверхности Ферми S_H может быть определена с учетом выражения для частоты осцилляций Шубникова – де Гааза $F = [\Delta(1/B)]^{-1}$:

$$\begin{aligned} S_H &= \frac{2\pi e F}{\hbar} = \frac{2\pi e}{\hbar \Delta(1/B)} = \\ &= \frac{2\pi m_0 E_F}{\hbar^2 \sqrt{\alpha'_{22} \alpha'_{33} \sin^2 \theta + \alpha'_{11} \alpha'_{22} \cos^2 \theta}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Объем одного эллипсоида через величины α'_{ij} , θ , S_H выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3} \pi abc = \frac{4}{3} \left(\frac{S_a S_b S_c}{\pi} \right)^{1/2} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \times \\ &\times \frac{\left[S_H \sqrt{\alpha'_{22} \alpha'_{33} \sin^2 \theta + \alpha'_{11} \alpha'_{22} \cos^2 \theta} \right]^{3/2}}{\sqrt{\alpha'_{11} \alpha'_{22} \alpha'_{33}}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Тогда концентрация дырок в верхней валентной зоне будет

$$P = 2 \frac{6V}{(2\pi)^3}. \quad (10)$$

По частотам F осцилляций эффекта Шубникова – де Гааза для монокристаллов $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ с зонными параметрами $\alpha'_{11} = 2.26$, $\alpha'_{22} = 32.5$ и $\alpha'_{33} = 11.6$, которые ранее использовались для расчетов Sb_2Te_3 [11, 12], были вычислены значения концентраций P дырок в верхней валентной зоне и энергии Ферми E_F , которые приведены в табл. 2.

Вычисленные по эффекту Шубникова – де Гааза концентрации p легких дырок сравнивались с соответствующими холловскими концентрациями $1/eR$.

Таблица 2. Параметры образцов $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$

Образец	F , Тл	E_F , мэВ	P , 10^{19} см^{-3}	$\rho_{4.2}$, мкОм·см	ρ_{300} , мкОм·см	$\mu_{4.2}$, $\text{м}^2/\text{Вс}$	$\frac{1}{eR_H}$, 10^{19} см^{-3}	Cr, ат. %
Sb_2Te_3	54.7	103.6	3.4	38.8	260	0.103	12.5	0
$Sb_{1.99}Cr_{0.0115}Te_3$	43.4	82.2	2.3	142	437	0.029	8.3	0.23
$Sb_{1.98}Cr_{0.0215}Te_3$	46.2	87.5	2.6	106	314	0.066	9.9	0.43

Примечание. F — частота осцилляций Шубникова де-Гааза, E_F — энергия Ферми, P — концентрация дырок из эффекта Шубникова-де Гааза, $\rho_{4.2}$, ρ_{300} — сопротивления при температурах соответственно 4.2 и 300 К, $\mu_{4.2}$ — подвижность при $T = 4.2$ К, $1/eR_H$ — холловская концентрация дырок.

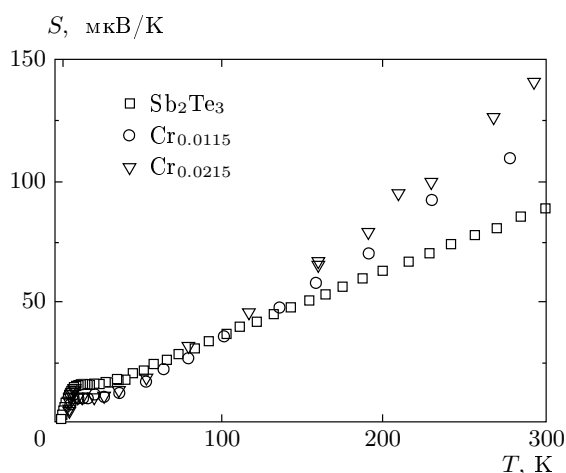


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Зеебека S для образцов $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ с различным содержанием хрома

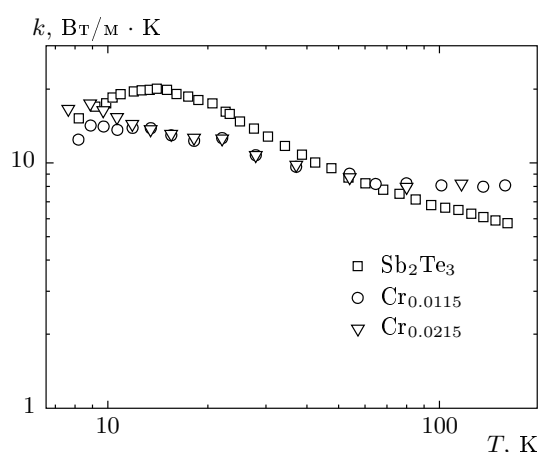


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности k для образцов $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ с различным содержанием хрома

Как видно в табл. 2, значения p всегда меньше соответствующих значений $1/eR$, что указывает на заполнение второй нижней валентной зоны при таких высоких концентрациях дырок. Однако, как следует из приведенных экспериментов, даже в сильных магнитных полях осцилляции магнитосопротивления от нижней зоны тяжелых валентных дырок не наблюдаются, что несомненно связано с высокими значениями эффективных масс дырок в этой зоне.

Термоэлектрические свойства

Получена температурная зависимость коэффициента Зеебека S , термоэдс растет с ростом температуры (рис. 3). В области температур 10–15 К в зависимости $S(T)$ наблюдается пик, соответствующий пику теплопроводности (рис. 4) и связанный с фононным увлечением.

Как видно на рисунке, термоэдс легированных

хромом образцов при $T > 100$ К существенно превышает термоэдс нелегированного образца.

В случае квадратичного закона дисперсии и изотропного времени релаксации коэффициент Зеебека в области примесной проводимости и при произвольном вырождении имеет следующий вид [13]:

$$|\alpha| = \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{(2r + 5)F_{r+3/2}(\xi)}{(2r + 3)F_{r+1/2}(\xi)} - \xi \right\}, \quad (11)$$

где k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, r — параметр рассеяния, $\xi = E_F/k_B T$, E_F — энергия Ферми, $F_s(\xi)$ — интеграл Ферми, который определяется выражением

$$F_s(\xi) = \int_0^\infty \frac{x^s}{\exp(x - \xi) + 1} dx. \quad (12)$$

С использованием экспериментальных зависимостей $S(T)$ рис. 3, рассчитанных из эффекта Шубни-

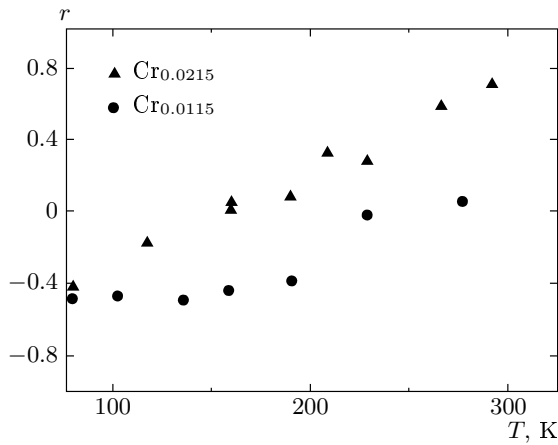


Рис. 5. Температурные зависимости параметра рассеяния r для двух образцов $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ с различным содержанием хрома

кова – де Гааза энергий Ферми и с помощью формул (11) и (12) были получены температурные зависимости параметра рассеяния $r(T)$. При этом интеграл Ферми (2) брался численно. На рис. 5 приведены зависимости $r(T)$ для двух образцов $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$. Видно, что при температурах ниже 100 К параметр r приближается к значению $r = -1/2$, характерному для рассеяния на акустических фононах ($r = -3/2$ в случае рассеяния на ионизованных примесях и $r = 1/2$ для рассеяния на полярных оптических фононах [14]).

Таким образом, исследован новый разбавленный магнитный полупроводник $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$, получены температурные зависимости коэффициента Зеебека и коэффициента теплопроводности. Легирование кристаллов p - $Sb_{2-x}Te_3$ хромом приводит к увеличению термоэдс, при этом теплопроводность изменяется незначительно. При столь незначительных концентрациях легирующей примеси основную роль в области температур $77\text{ К} < T < 300\text{ К}$ играет рассеяние на фононах, характерное и для нелегированных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Иванов, Т. Г. Аминов, В. М. Новотворцев, В. Т. Калинин, Изв. АН, сер. хим., № 11, 2255 (2004).
2. I. Žutić, O. Fabian, and S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
3. T. Jungwirth, Jairo Sinova, J. Mašek et al., Rev. Mod. Phys. **78**, 809 (2006).
4. В. А. Кульбачинский, А. Ю. Каминский, К. Киндо, Е. Нарюми, К. Суга, П. Лостак, П. Сванда, Письма в ЖЭТФ **73**, 396 (2001).
5. В.А. Кульбачинский, П.М. Тарасов, Э. Брюк, Письма в ЖЭТФ, 81, 426 (2005).
6. В. А. Кульбачинский, Х. Озаки, Й. Миэхара, К. Фунагай, ЖЭТФ **117**, 1242 (2000).
7. V. A. Kulbachinskii, A. Yu. Kaminskii, V. G. Kytin, and A. de Visser, J. Magn. Magn. Mat. **272–276**, 1991 (2004).
8. V. A. Kulbachinskii, P. M. Tarasov, and E. Brück, Physica B **368**, 32 (2005).
9. T. Jungwirth, W. A. Atkinson, B. H. Lee, and A. H. MacDonald, Phys. Rev. B **59**, 9818 (1999).
10. H. Kohler and A. Freudenberger, Phys. Stat. Sol. B **84**, 195 (1977).
11. V. A. Kulbachinskii, A. Yu. Kaminskii, R. A. Lunin, K. Kindo, Y. Narumi, K. Suga, S. Kawasaki, M. Sasaki, N. Miyajima, P. Lostak, and P. Hajek, Semicond. Sci. Technol. **17**, 1133 (2002).
12. V. A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Nakagawa, C. Drashar, and P. Lostak, J. Phys. C **11**, 5273 (1999).
13. Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов, Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 , Наука, Москва (1972).
14. K. Seeger, *Semiconductor Physics*, Springer-Verlag, New York (1973).