

Особенности перехода полупроводник – метал в GaAs при сверхвысоком давлении: новые промежуточные фазы

В. В. Щенников, С. В. Овсянников¹⁾

Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 19 мая 2006 г.

С помощью метода термоэдс (эффекта Зеебека) экспериментально исследован переход полупроводник – металл (П-М) в монокристаллах арсенида галлия GaAs *n*- и *p*-типа, происходящий при сверхвысоком давлении P выше ~ 11 –18 ГПа. Обнаружено, что в образцах *n*-типа переход начинается при меньших давлениях. В области фазового перехода П-М наблюдались особенности на зависимостях термоэдс $S(P)$, свидетельствующие об образовании промежуточных решеток между исходной полупроводниковой структурой цинковой обманкой и металлической орторомбической фазой высокого давления *Cmcm*. По аналогии с ZnTe, высказаны предположения, что одна промежуточная фаза (полупроводниковая с дырочным типом проводимости) имеет структуру киновари, а вторая (полуметаллическая с электронным типом проводимости), возможно, структуру SC16. Обсуждается модель перехода П-М. Сопоставляется поведение термоэлектрических свойств под давлением в GaAs и других полупроводниках A_NB_{8-N} , также испытывающих переход в металлическое состояние.

PACS: 05.70.Fh, 61.50.Ks, 71.22.+i, 72.20.Pa, 73.61.Ey, 81.40.Vw

Наряду с кремнием, арсенид галлия GaAs является одним из самых распространенных полупроводниковых материалов, широко используемых для производства гетероструктур, полупроводниковых лазеров, светодиодов и т.д. При сверхвысоком давлении в GaAs был обнаружен переход в металлическое состояние [1]. Поскольку аналогичный переход полупроводник – металл (П-М) под давлением испытывают и соединения IV, II-VI и III-V групп, то первоначально предполагалось, что кристаллическая решетка металлических фаз высокого давления соответствует структуре белого олова β -Sn, установленной для Si и Ge [2]. Проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что под давлением в этих материалах могут реализоваться несколько одних и тех же структурных модификаций [3, 4]. В GaAs и GaP, согласно расчетам, интервалы давлений, где стабильны фазы со структурами SC16, киновари, *Cmcm*, очень близки или даже перекрываются [2–10]. При комнатной температуре в GaAs и GaP при давлении выше ~ 17 и 22 ГПа, соответственно, считается установленным переход из структуры цинковой обманки ZnS в орторомбическую структуру *Cmcm* [3, 4, 11–15]. Фаза с простой кубической структурой SC16 в GaAs была обнаружена только при нагреве образца выше $T \sim 400$ К под давлением ~ 15 ГПа [14, 15], а фаза со структурой киновари установлена при обратном фазовом переходе из *Cmcm* структуры в ZnS

при уменьшении P [4, 11, 12]. При увеличении давления эти и другие предсказанные возможные решетки (NaCl , β -Sn и др.) в GaAs не наблюдались [11–15]. Поэтому, несмотря на большое количество выполненных экспериментальных и теоретических исследований [1–21], интерес к проблеме фазовых превращений в GaAs под давлением не ослабевает [8, 9].

Фазовые превращения при сверхвысоком давлении в GaAs изучались с помощью дифракции рентгеновского и синхротронного излучений [11–16], измерений электросопротивления [1, 17], спектров комбинационного рассеяния света [18–20], оптического пропускания и поглощения, а также методом электронной микроскопии [12]. Эти исследования выявили расхождения при определении давлений фазовых переходов различными методами [3, 12, 21], а также показали наличие широких областей существования фаз высокого и низкого давлений [12, 4].

Стабильные фазы высокого давления арсенида галлия, установленные в эксперименте и предсказанные в теоретических расчетах, имеют различную электронную структуру. Фазы *Cmcm*, NaCl и β -Sn являются металлами или полуметаллами с большим перекрытием зон, SC16 – полупроводником с нулевой щелью, а фаза киновари – полупроводником с непрямой запрещенной щелью $E_g = 0.26$ –0.34 эВ [7, 8]. Поэтому для обнаружения кристаллических модификаций арсенида галлия, образующихся в окрестности перехода П-М, целесообразно использовать методы, чувствительные к изменениям электронной структу-

¹⁾e-mail: sergey@issp.u-tokyo.ac.jp

ры, и, в частности, метод термоэлектрических исследований [22–30]. Он особенно эффективен при изучении фазовых превращений, сопровождающихся изменением типа доминирующих носителей заряда (электронов или дырок) или их концентраций [24, 28]. По изменению термоэдс под давлением удалось обнаружить, например, новую фазу высокого давления ZnTe с электронным типом проводимости [28], которую не удавалось заметить ни в дифракционных экспериментах, ни из данных электросопротивления [31, 32].

В настоящей работе метод термоэдс был применен для исследования перехода П-М в арсениде галия и, в частности, для детального изучения переходной области [4, 12–15, 10, 33], где, согласно теоретическим расчетам [3, 5–9], могут существовать стабильные промежуточные фазы [15].

Использовалась методика термоэлектрических исследований при сверхвысоком квазигидростатическом давлении, создаваемом в ячейке с наковальнями из синтетических алмазов [22–30]. Эксперименты проводились в автоматизированной установке, позволяющей одновременно регистрировать приложенное усилие (давление), термоэлектрический сигнал от образца, изменение толщины образца, разность температур на образце и другие параметры [26]. Давление в сжимаемой прокладке из литографского камня определялось с помощью градиуровочных зависимостей, построенных по регистрации фазовых превращений в реперных веществах ZnSe, CdTe и др. с погрешностью $\sim 10\%$ [22–30]. Измерения термоэдс проводили в трех режимах: при фиксированном давлении и варьировании разности температур на образце, при фиксированной разности температур (или плотности теплового потока) и варьировании давления, а также в нестационарном тепловом режиме при монотонном изменении и разности температур, и давления [26, 28–30]. Все три способа дали одинаковые результаты. Для создания градиента температур одну наковальню нагревали. С помощью термопар измеряли температуры в фиксированных точках наковален. Распределение температур в системе “наковальни – контейнер – образец” рассчитывалось методом конечных элементов при вариации в широких пределах как толщины образца и контейнера, так и теплопроводности образца [34]. Точность определения термоэдс контролировалась по измерениям свинца марки “ОСЧ” с близкой к нулю $S(\approx -1.27 \text{ мкВ/К})$. Погрешности определения $S(P)$ и $R(P)$ не превышали 20 и 5%, соответственно.

Эксперименты проводились на четырех монокристаллах: n -GaAs (№ 1, 2), n -GaAs, отожженный при 800°C в течение 30 мин (№ 3), и p -GaAs, легированный Zn (№ 4). Концентрации носителей заряда при $T = 300\text{ K}$ были $\sim 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (№ 1, 2) и $2.55 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (№ 4).

Измерения термоэдс начинались с давлений, при которых электросопротивление R образца становилось ниже 300–500 кОм (рис.1). Полученные при этом

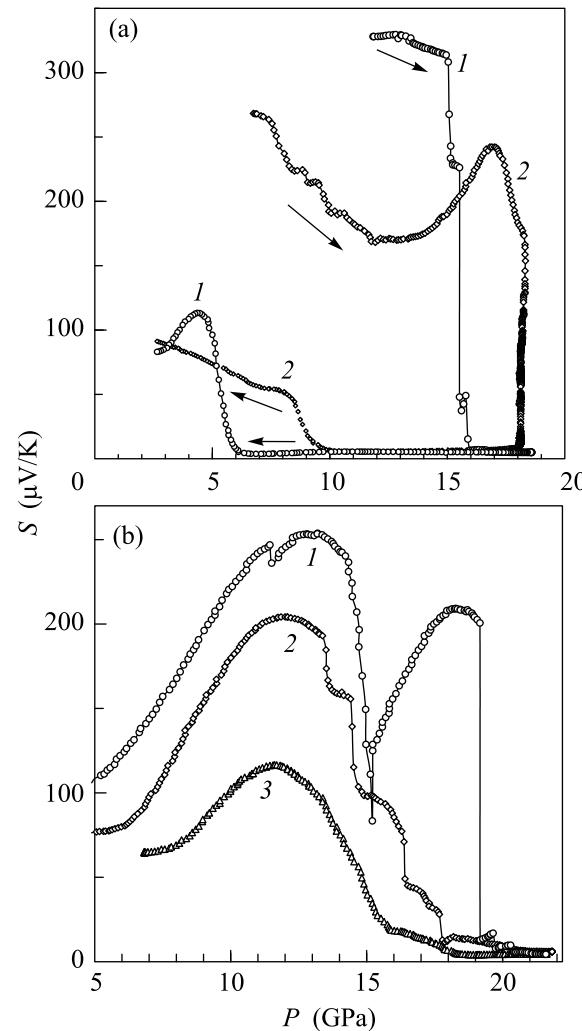


Рис.1. Зависимости термоэдс S монокристаллов GaAs от давления P при $T = 295\text{ K}$ (а) на первом цикле увеличения и уменьшения давления (показано стрелками) образцов № 2 (1) и № 4 (2, 3) и (б) при увеличении давления в последующих циклах на этих же образцах. Переход полупроводник – металл в образце № 4 происходил при выдержке в течение ~ 20 мин при давлении ~ 18 ГПа (рис.2). На рисунке (б) видны аномалии (типа “ступенек”) на зависимости $S(P)$, свидетельствующие о появлении метастабильной полупроводниковой фазы в области П-М перехода в образцах № 2 (1) и № 4 (2, 3)

значения S оказались положительными у всех взятых для исследований образцов, как n -, так и p -типа. То есть в образцах n -типа происходила инверсия знака термоэдс под давлением. При давлениях выше ~ 3 ГПа в исходной фазе цинковой обманки происходит перестройка электронной структуры GaAs. Прямая запрещенная щель $E_g = 1.42$ эВ в точке Γ зоны Бриллюэна (ЗБ) увеличивается с давлением с коэффициентом ~ 120 мэВ/ГПа, и выше ~ 3 ГПа самой нижней становится тяжелая зона проводимости в точке X [35]. Это приводит к резкому падению подвижности электронов и электронного вклада в проводимость [35, 36]. Эффективная масса дырок в точке Γ зоны Бриллюэна ($m = 0.082m_0$, где m_0 – масса свободного электрона) значительно меньше массы электронов в точке X ($m = 0.41m_0$) [35], что может быть причиной доминирования дырочной проводимости в GaAs при $P > 4$ ГПа (рис.1).

При $P \sim 11$ – 18 ГПа наблюдалось резкое падение величины термоэдс и сопротивления, указывающее на фазовый переход П-М (рис.1а). Для образца p -типа (рис.1а) при первом цикле сжатия наблюдался сначала рост термоэдс с давлением выше ~ 15 ГПа, после которого следовало падение S . В последующих циклах сжатия были видны “ступеньки” на барических зависимостях термоэдс образцов n - и p -типа (рис.1б). Сложный характер фазового перехода П-М виден также и на зависимости S от времени t при фиксированном давлении $P \sim 18$ ГПа (рис.2): “ступенька” свидетельствует о прохождении через промежуточную метастабильную полупроводниковую фазу. Ранее на барических зависимостях электросопротивления GaAs наблюдались два участка резкого падения выше 14.5 ГПа, что позволило предположить, что одна из фаз высокого давления является полупроводниковой или полуметаллической [1, 17].

Фазовый переход П-М в GaAs был заметен также на зависимости разности температур ΔT от давления в режиме постоянной плотности теплового потока q (рис.3). В этом случае $\Delta T = qh/\lambda$, где λ – теплопроводность образца, а h – его толщина. Поведение $\Delta T(P)$ отражает сжатие образца, а также аномалии h и λ (изменение сжимаемости и теплопроводности) в области фазового перехода.

В металлической фазе высокого давления термоэдс также положительна: $S \sim +8 \pm 3$ мкВ/К при $P \sim 18$ ГПа (рис.4). При уменьшении давления перед обратным переходом в полупроводниковую fazу (сопровождающимся резким возрастанием термоэдс) наблюдался провал на зависимости $S(P)$ (рис.4). Эта особенность воспроизвелаась и при последующих циклах для всех образцов (рис.4). Зависимости

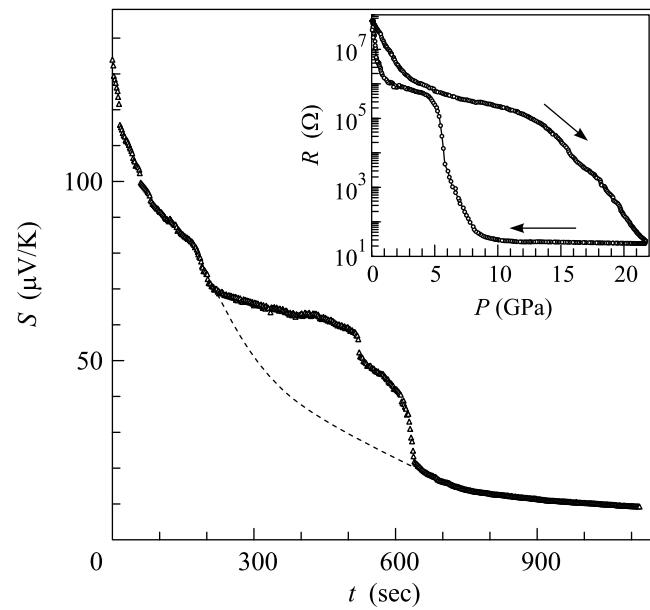


Рис.2. Зависимость величины термоэдс S для монокристалла GaAs №4 от времени t при $T = 295$ К и фиксированном давлении $P \sim 18$ ГПа (из рис.1а, кривая 2). Аномалия в форме “ступеньки” при переходе полупроводник – металл свидетельствует о прохождении метастабильной полупроводниковой фазы. Пунктиром показана ожидаемая монотонная зависимость $S(t)$ при П-М переходе при отсутствии промежуточных полупроводниковых фаз. На вставке приведена зависимость электросопротивления R от давления P для того же образца (№4) GaAs при $T = 295$ К при повторных циклах сжатия. Стрелками показано увеличение и уменьшение давления. “Ступенька” на $R(P)$ при уменьшении давления связана со структурой киновари [13]

$R(P)$ свидетельствовали об обратимости изменения электрофизических свойств образцов GaAs под давлением (вставка на рис.2).

Сопоставим полученные результаты с данными структурных исследований [4, 11–15] и теоретических расчетов стабильности различных фаз высокого давления GaAs [2, 7–9, 17]. Исследования кристаллической структуры позволили сделать вывод о близкой аналогии в поведении GaAs и ZnTe под давлением и идентичности установленных у них модификаций (цинковой обманки, киновари, $Cstst$) [13]. В ZnTe исходная решетка цинковой обманки до перехода в металлическую структуру $Cstst$ трансформируется сначала при 9 ГПа в фазу со структурой киновари [31, 28], причем этот переход сопровождается ростом электросопротивления [31, 28]. Поэтому возрастание термоэдс в GaAs при $P > 15$ ГПа на некоторых циклах увеличения давления (рис.1) можно связать с образованием решетки киновари, расчет-

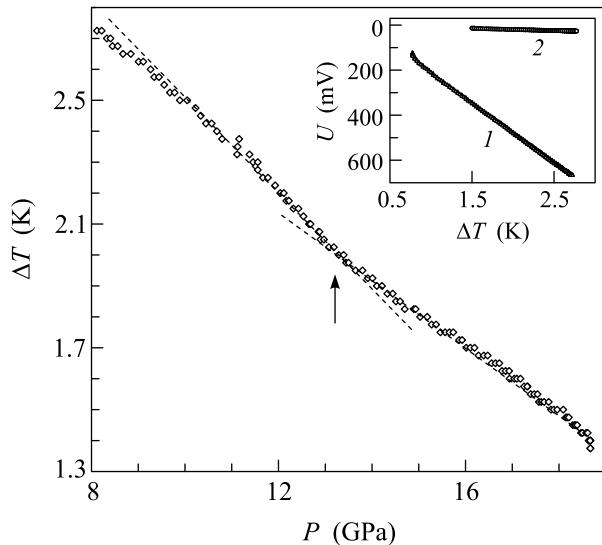


Рис.3. Зависимость разности температур монокристалла GaAs №1 от давления P при $T = 295$ К. Стрелка показывает перегиб, соответствующий переходу полупроводник – металл, установленному по термоэдс (рис.1а). На вставке показаны зависимости термоэлектрического сигнала с того же образца от приложенной разности температур: 1 – при $P \sim 6$ ГПа, 2 – при $P \sim 21.5$ ГПа

ная область стабильности которой начинается вблизи ~ 16 ГПа [7, 8]. Расчеты [7] показали, что фаза киновари GaAs – полупроводник с непрямой запрещенной щелью ~ 0.26 эВ (при 16 ГПа) между потолком валентной зоны в точке Γ и дном зоны проводимости в точке M зоны Бриллюэна. В работе [8] получено более высокое значение, ~ 0.34 эВ, для щели между зонами в точках Γ и K . Знак термоэдс в фазе киновари у GaAs и ZnTe – положителен, но величина у ZnTe ($S \approx +450\text{--}550$ [28]) выше, чем у GaAs ($S \approx +200\text{--}250$ (рис.1б)), так как величина щели больше [37]. Структуры киновари идентичны у GaAs и ZnTe [13], но существенно отличаются от решеток киновари в CdTe и халькогенидах ртути [13].

Значения термоэдс выше $P \sim 18\text{--}22$ ГПа определено относятся к фазе $Cstst$ [1–20]. В GaP металлическая фаза высокого давления с искаженной структурой типа $Cstst$ имеет близкие положительные значения $S \approx +2$ при $P \sim 30$ ГПа [23, 38]. Электронные зоны GaAs в фазе $Cstst$ сильно перекрываются ($\sim 2\text{--}3$ эВ) на уровне Ферми, обеспечивая металлическую проводимость [8]. Ранее аналогичный результат для орторомбической фазы GaAs был получен в [17], и показано экспериментально, что она действительно является металлом и сверхпроводником с критической температурой $T_c \approx 4.5\text{--}3$ К в диапазоне давлений до $P \sim 48$ ГПа [17]. Согласно другой

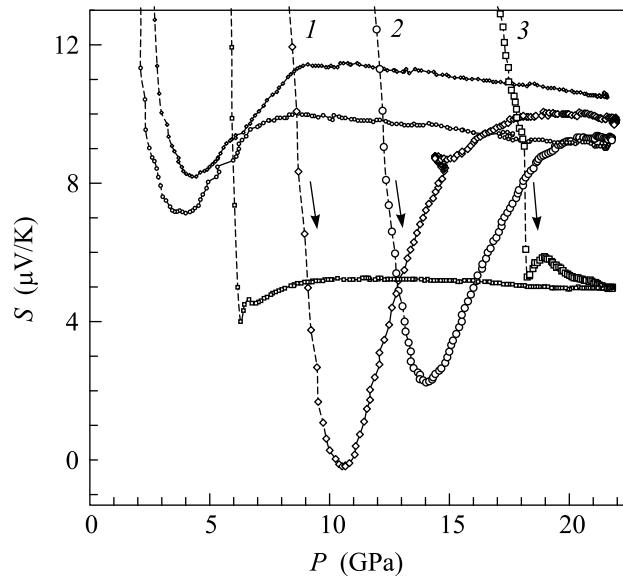


Рис.4. Зависимости термоэдс S от давления P для монокристаллов GaAs №1 (1, 2) и №4 (3) при $T = 295$ К при последующих циклах сжатия. Наблюдаемые пропалы свидетельствуют о прохождении фазы высокого давления с электронным типом проводимости как при увеличении (показано стрелками), так и при уменьшении давления. Нижний затемненный прямоугольник показывает диапазон давлений начала перехода в металл (из работ других авторов [4]), верхний – интервал давлений, в котором предсказывалась стабильность SC16 решетки [3, 5–8]

работе [10], фаза $Cstst$ – полуметалл с низкой плотностью состояний на уровне Ферми.

Пропал на зависимостях $S(P)$ после начала “металлизации” (рис.4) указывает на появление электронного вклада в проводимость на фоне дырочной проводимости в структуре цинковой обманки (выше ~ 4 ГПа) и металлической фазе $Cstst$ (рис.4). Вероятно, что в этом случае промежуточной решетки киновари не образовывалось, иначе было бы трудно выделить маленький электронный вклад на фоне доминирующей дырочной проводимости гетерофазной смеси (рис.1б). Иногда электронный вклад доминировал (в образцах n -типа), что приводило к падению термоэдс почти до нуля и даже к инверсии знака (рис.4). Можно предположить, что отрицательный вклад в термоэдс принадлежит промежуточной фазе, возможно, со структурой SC16, с предсказанной областью стабильности $\sim 11.5\text{--}13.5$ ГПа [3, 6, 8]. Электронная структура фазы SC16 соответствует полупроводнику с равной нулю прямой запрещенной щелью в точке Γ зоны Бриллюэна [8]. Интересно, что в известных бесщелевых полупроводниках – халькогенидах ртути HgSe, HgTe – термоэдс имеет неболь-

шие отрицательные значения $S \approx -50 \text{ мкВ/К}$ [39]. В ряде работ [2, 9] предсказаны переходы GaAs из решетки цинковой обманки в структуру NaCl или белого олова, но при более высоком давлении, $\sim 16 \text{ ГПа}$. Экспериментально при $P \sim 17 \text{ ГПа}$ в GaAs регистрировали исчезновения рамановских спектров [18], что является типичным для структуры каменной соли. В структуре белого олова, согласно расчетам, сильно уменьшается прямая щель в точке Γ и перекрываются зоны вблизи нее, тогда как в структуре NaCl прямая щель остается широкой ($\sim 3 \text{ эВ}$), а происходит непрямое перекрытие зон в точках Γ и X [2].

Нестабильность, вероятно, связанная с существованием и переходами между разными фазами (цинковой обманки, SC16, киновари, $Cmcm$), проявлялась в виде аномалий на зависимостях $S(P)$ в области фазового перехода П-М для образцов p - и n -типов (рис.1b). Разница энергий стабильных и метастабильных при высоком давлении решеток GaAs находится в переделах точности вычислений [6–10], поэтому значительную роль в реализации той или иной из решеток могут играть упругие напряжения (см., например, [30]).

Фазовый переход П-М связан с увеличением координационного числа от 4 (для тетраэдрической структуры цинковой обманки с sp^3 -конфигурацией) до 6 – в решетках каменной соли, белого олова, $Cmcm$ и др. При этом в формировании двух новых связей начинают участвовать d -орбитали [40]. В металлических фазах β -Sn, NaCl, SC16 и др. d -орбитали связываются с занятymi валентными s -, p -состояниями вблизи уровня Ферми [41, 2, 7, 8, 17]. Выражение для термоэдс металла, в котором носителями являются s - и d -электроны, имеет вид [42] $S \approx -(\pi^2/3)(k_0/e)(k_0T)[3/2E_F - (1/N_d(E))(dN_d(E)/dE)]|_{E=E_F}$, где E_F – энергия Ферми, k_0 – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, T – температура, E – энергия электронов, N_d – плотность состояний в d -зоне [42]. Вклад, связанный с рассеянием s -электронов носителями d -зоны (второй член в квадратной скобке), обычно существенно влияет на величину и знак термоэдс [42]. Для почти пустой d -зоны он приводит к положительному знаку термоэдс, который действительно наблюдается у всех металлических фаз высокого давления соединений A_NB_{8-N} со структурами $Cmcm$ и белого олова [23, 28, 29, 38]. Плотность электронных состояний и ее зависимость от энергии у разных решеток GaAs [2, 7, 8, 17], вероятно, ответственны за различие значений S у этих фаз (рис.4). Немонотонное поведение $S(P)$, обнаруженное у GaAs (рис.4), является общим свойством элементов IV и соединений III-V и II-VI

групп [22, 23, 28, 29, 38] в области металлической проводимости под давлением. Оно показывает сходство электронных структур металлических фаз, имеющих одинаковое или близкое кристаллическое строение [3, 4, 16].

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что фазовый переход типа “полупроводник – металл” в кристаллах GaAs n -типа начинается раньше, чем в кристаллах p -типа. Положительные значения термоэдс у октаэдрической структуры $Cmcm$ фазы высокого давления GaAs (и других соединений A_NB_{8-N} [23, 28, 29, 38]) обусловлены вкладом d -зон в формирование двух новых связей. Нестабильность и многовариантность изменения термоэдс и сопротивления в области П-М указывает на образование промежуточных фаз и возможные взаимные переходы между ними. С помощью метода термоэдс установлены фазовые переходы, предположительно, в структуры киновари и полуметаллическую фазу с электронным типом проводимости (возможно, SC16), которые ранее наблюдались в GaAs только при уменьшении давления [13] или при повышенных температурах $> 400 \text{ К}$ [14], соответственно.

При уменьшении давления последовательность модификаций GaAs совпадает с ZnTe [43, 44, 28]: орторомбическая фаза $Cmcm \rightarrow$ полуметаллическая фаза с электронным типом проводимости (возможно, SC16) [43, 44] \rightarrow киноварь \rightarrow цинковая обманка. Однако, анализируя аномалии на $S(P)$ (рис.1b, рис.4) при увеличении давления, можно ожидать (со-)существования и других путей перехода П-М, в которых присутствует только одна промежуточная фаза: киноварь (как предположено в [13]) или полуметалл с электронной проводимостью (SC16 решетка, как предположено в [5–8]).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 04-02-16178). Авторы выражают благодарность Г.А. Матвееву, Г.М. Минькову, В.Л. Константинову (ИФМ) и О. Рут (УрГУ) за предоставленные образцы.

1. S. Minomura and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Sol. **23**, 451 (1962).
2. S. Froyen and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **28**, 3258 (1983).
3. G. J. Ackland, Rep. Prog. Phys. **64**, 483 (2001).
4. A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, and R. J. Needs, Rev. Mod. Phys. **75**, 863 (2003).
5. J. Crain, R. O. Piltz, G. J. Ackland et al., Phys. Rev. B **50**, 8389 (1994).

6. A. Mujica, R. J. Needs, and A. Munoz, Phys. Rev. B **52**, 8881 (1995).
7. A. A. Kelsey, G. J. Ackland, and S. J. Clark, Phys. Rev. B **57**, R2029 (1998).
8. H. Arabi, A. Pourghazi, F. Ahmadian, and Z. Nourbakhsh, Physica B **373**, 16 (2006).
9. L. Y. Lu, X. R. Chen, B. R. Yu, and Q. Q. Gou, Chinese Phys. **15**, 802 (2006).
10. M. Durandurdu and D. A. Drabolt, Phys. Rev. B **66**, 045209 (2002).
11. S. T. Weir, Y. K. Vohra, C. A. Vanderborgh, and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **39**, 1280 (1989).
12. J. M. Besson, J. P. Itie, A. Polian et al., Phys. Rev. B **44**, 4214 (1991).
13. M. I. McMahon and R. J. Nelmes, Phys. Rev. Lett. **78**, 3697 (1997).
14. M. I. McMahon, R. J. Nelmes, D. R. Allan et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 5564 (1998).
15. M. I. McMahon and R. J. Nelmes, Phys. Rev. Lett. **95**, 215505 (2005).
16. R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright et al., J. Phys. Chem. Sol. **56**, 539 (1995).
17. S. B. Zhang, D. Erskine, M. L. Cohen, and P. Y. Yu, Sol. St. Commun. **71**, 369 (1989).
18. U. D. Venkateswaran, L. J. Cui, B. A. Weinstein, and F. A. Chambers, Phys. Rev. B **43**, 1875 (1991).
19. U. D. Venkateswaran, L. J. Cui, B. A. Weinstein, and F. A. Chambers, Phys. Rev. B **45**, 9237 (1992).
20. D. Varandani, N. Dilawar, B. R. Chakraborty et al., J. Mater. Sci. Lett. **20**, 5 (2001).
21. A. L. Ruoff and T. Li, Ann. Rev. Meter. Sci. **25**, 249 (1995).
22. И. М. Щидильковский, В. В. Щенников, Н. Г. Глузман, ФТП **16**, 958 (1983).
23. В. В. Щенников, ФТП **28**, 1230 (1986).
24. В. В. Щенников, С. В. Овсянников, А. Ю. Деревсков, ФТП **44**, 1762 (2002).
25. В. В. Щенников, С. В. Овсянников, ФТП **45**, 590 (2003).
26. S. V. Ovsyannikov, V. V. Shchennikov, Y. S. Ponosov et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **37**, 1151 (2004).
27. В. В. Щенников, С. В. Овсянников, Письма в ЖЭТФ **77**, 93 (2003).
28. С. В. Овсянников, В. В. Щенников, Письма в ЖЭТФ **80**, 41 (2004).
29. С. В. Овсянников, В. В. Щенников, А. Мисюк, Письма в ЖЭТФ **80**, 459 (2004).
30. С. В. Овсянников, В. В. Щенников, Б. Н. Гошицкий, Письма в ЖЭТФ **81**, 203 (2005).
31. A. Ohtani, M. Motabayashi, and A. Onodera, Phys. Lett. A **75**, 435 (1980).
32. G. A. Samara and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids **23**, 457 (1962).
33. J. P. Rino, A. Chatterjee, I. Ebbsjo et al., Phys. Rev. B **65**, 195206 (2002).
34. V. V. Shchennikov and A. V. Bazhenov, The Rev. High Pres. Sci. Tech. **6**, 657 (1998).
35. G. D. Pitt, Contemp. Phys. **18**, 137 (1977).
36. T. Suski, R. Piotrkowski, P. Wisniewski et al., Phys. Rev. B **40**, 4012 (1989).
37. K. Strossner, S. Ves, C. K. Kim, and M. Cardona, Solid State Comm. **61**, 275 (1987).
38. S. V. Ovsyannikov and V. V. Shchennikov, Physica B **344**, 190 (2004).
39. И. М. Щидильковский, В. В. Щенников, Н. Г. Глузман, ФТП **24**, 2658 (1982).
40. G. E. Kimball, J. Chem. Phys. **8**, 188 (1940).
41. R. Biswas and M. Kertesz, Phys. Rev. B **29**, 1791 (1984).
42. R. D. Barnard, *Thermoelectricity in metals and alloys*, Taylor and Francis, London, 1972.
43. J. Camacho, I. Loa, A. Cantarero, and K. Syassen, J. Phys.: Cond. Matt. **14**, 739 (2002).
44. R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi et al., J. All. Comp. **359**, 22 (2003).