

УДК 537.9:537.322

ЭЛЕКТРОННЫЕ ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЗАМЕЩЕНИЯМИ**А.И. Романенко^{1,2}, Г.Е. Яковлева¹, В.Е. Фёдоров^{1,3}, А.Ю. Леднева¹, В.А. Кузнецов¹,
А.В. Сотников¹, А.Р. Цыганкова^{1,3}, Б.М. Кучумов¹**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: air@niic.nsc.ru

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 17 января 2017 г.

Исследованы температурные зависимости электропроводности в интервале 4,2—300 К и термоэдс при комнатной температуре объемных образцов из поликристаллов дихалькогенидов вольфрама с замещениями вольфрама на ниобий и серы на селен — $W_{1-x}Nb_x(S_{1-y}Se_y)_2$. Обнаружена двумеризация электронных транспортных свойств при содержании ниобия $x \geq 0,1$ в $W_{1-x}Nb_xS_2$ и $x \geq 0,05$ в $W_{1-x}Nb_xSe_2$. В образцах с дополнительным частичным замещением серы на селен электронный транспорт остается трехмерным. Термоэдс при комнатной температуре (при равных значениях электропроводности) в образцах с квазидвумерным транспортом в несколько раз выше, чем в образцах с трехмерным транспортом; расчет фактора мощности при комнатной температуре показывает его увеличение в 9 раз.

DOI: 10.15372/JSC20170506

Ключевые слова: слоистые халькогениды переходных металлов, электропроводность, термоэдс.**ВВЕДЕНИЕ**

Согласно экспериментальным данным [1, 2] и предварительным теоретическим расчетам [3] представитель слоистых дихалькогенидов переходных металлов WS_2 является прекрасным кандидатом для эффективных термоэлектрических преобразователей энергии. Перспективным считается и другой представитель слоистых дихалькогенидов переходных металлов, WSe_2 [1, 4].

Дисульфид и диселенид вольфрама (WS_2 и WSe_2), кристаллизующиеся в структурном типе $2H-MoS_2$, состоят из плотноупакованных двумерных слоев, представленных связанными тригональными призмами, в вершинах которых находятся атомы S или Se, а в центре каждой второй призмы — атомы металла [1]. Внутри каждого слоя атомы связаны прочными ковалентными связями, а между собой слои связаны силами Ван-дер-Ваальса. Согласно литературным данным [1, 2], твердые растворы, образующиеся в системе WSe_2-NbSe_2 , остаются полупроводниками, если концентрация $NbSe_2$ менее 1 мол.%. Замещение атомов W атомами Nb в таких количествах приводит к появлению акцепторного примесного уровня с энергетической щелью 0,09 эВ. Дальнейшее замещение приводит к образованию зоны проводимости дырочного типа, причем, начиная с 2 % замещенных атомов W, около 70 % замещающих атомов Nb участвуют

в образовании дырок. Аналогичная ситуация наблюдается при замещении атомов W атомами Nb в WS_2 [1, 2]. Подобное поведение электропроводности мы наблюдали ранее в твердых растворах, образующихся в системе MoS_2-NbS_2 [5]. Однако все эти представители класса слоистых халькогенидов переходных металлов не лишены главной проблемы термоэлектрических материалов — увеличение электропроводности σ , необходимое для повышения термоэлектрической добротности ZT термоэлектрика, всегда сопровождается понижением термоэдс S и увеличением электронной части теплопроводности k_{el} . А это, в свою очередь, приводит к понижению термоэлектрической добротности в соответствии с уравнением $ZT = S^2\sigma T/k$ [6—8] и фактора мощности $\Phi M = \sigma S^2$, где T — температура в Кельвинах. Поэтому необходима оптимизация параметров термоэлектриков на основе слоистых дихалькогенидов переходных металлов.

Снижение размерности электронного транспорта добавляет, как минимум, один дополнительный параметр, влияющий на взаимосвязь электропроводности и термоэдс в термоэлектрике. В системах с вырождением статистики Ферми, к которым относятся и металлы, термоэдс для параболической 3D зоны $S = (\pi^2 k_B/2e) \cdot (k_B T/E_F)$ обратно пропорциональна энергии Ферми E_F , и это приводит к ее возрастанию по сравнению с трехмерным случаем [9—13], поскольку E_F уменьшается при переходе от трехмерных систем к более низкой размерности при сохранении концентрации носителей тока [13]. В связи с этим становится актуальным проследить изменение фактора мощности (ΦM) по мере понижения эффективной размерности движения носителей тока в системах с пониженной размерностью электронного транспорта.

Согласно теоретическим [14] и экспериментальным исследованиям [15], в том числе и нашим предварительным данным [16], изменением уровня допирования носителей тока замещениями металлов и халькогена можно изменять основные параметры термоэлектрика, прежде всего электропроводность и плотность состояний носителей тока. Выражение для добротности Z получается делением ΦM на теплопроводность $k = k_{ph} + k_{el}$, где k_{ph} — фононная и k_{el} — электронная компоненты теплопроводности. В тех случаях когда $k_{ph} \gg k_{el}$ можно считать k практически не зависящей от уровня допирования, изменяющего концентрацию носителей тока и, соответственно, не зависящей от σ и S . Наши предварительные исследования теплопроводности поликристаллических образцов слоистых дихалькогенидов переходных металлов WSe_2 и WS_2 с замещениями вольфрама на ниобий показали, что теплопроводность при комнатной температуре составляет величину ~ 1 Вт/м·К и не зависит от содержания ниобия [16]. В этом случае становится актуальным анализ ΦM [17] в зависимости от уровня допирования, что мы и проделали в данной работе.

Наши исследования механизмов электропроводности и свойств электропроводящих халькогенидных и углеродных наночастиц с характерными размерами несколько нанометров в различных диэлектрических матрицах продемонстрировали не только изменение электропроводности, но и изменение механизмов электронного транспорта [18—21]. В сильно неупорядоченных системах наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка [22]:

$$\sigma(T) = \sigma_1 \exp[(T_0/T)^{1/n}], \quad (1)$$

где σ_1 — постоянная; $n = 1 + d$, где d — размерность движения носителей тока; $T_0 = C_T \cdot a^{-d}/(k_B \times N(E_F))$, $a \sim 30$ Å — характерный масштаб спада волновой функции электрона проводимости; k_B — постоянная Больцмана; $N(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми; $C_T = 24/\pi$ для трехмерного случая ($d = 3$). Зависимость (1) при $d = 3$ типична для трехмерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Более того, даже в системах со слабым локальным беспорядком при низких температурах наблюдаются квантовые поправки к электропроводности. Эти поправки связаны с квантовой природой носителей тока, приводящей при низких температурах к интерференции пересекающихся траекторий при диффузном движении носителей тока из-за наличия локального беспорядка [23]. Причем конкретный вид температурной зависимости этих поправок не зависит от типа беспорядка и имеет универсальный вид, определяющийся размерностью движения носителей тока. Так, в случае квазидвумерного движения носителей тока наблюдается логарифмическая зависимость электропроводности от температуры:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + A \cdot \ln(T), \quad (2)$$

где σ_0 и A — константы. Такая зависимость типична для проводящих систем с локальным беспорядком, т.е. для эффектов слабой локализации [23] и эффектов взаимодействия [24] при двумерном движении носителей тока.

Из приведенных выше рассуждений следует, что появление логарифмической зависимости (2) электропроводности от температуры означает двумеризацию электронного транспорта в исследуемых соединениях. В результате проведенных в данной работе исследований показано, что при допировании исходных соединений WS_2 и WSe_2 ниобием происходит двумеризация их электронных транспортных свойств. Влияние этой двумеризации на термоэлектрический ФМ рассматривается в данной работе.

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОБЪЕМНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ $W_{1-x}Nb_x(S_{1-y}Se_y)_2$

Поликристаллы $W_{1-x}Nb_x(S_{1-y}Se_y)_2$. Серия образцов с общей формулой $W_{1-x}Nb_x(S_{1-y}Se_y)_2$ ($x = 0, 0,05, 0,10$ и $0,15$; $y = 0, 0,1, 1$) была синтезирована методом высокотемпературного ампульного синтеза. Порошки металлов перед проведением реакции были отожжены в токе водорода при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Стехиометрические количества металлических порошков и халькогенов были тщательно перетерты и помещены в кварцевые ампулы. Ампулы вакуумировали, запаивали и выдерживали при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 сут. Для достижения гомогенности полученные вещества снова перетирала, помещали в ампулы, вакуумировали и выдерживали при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 сут. Синтез образцов с одновременным замещением W на Nb и S на Se осуществляли по методике, аналогичной для $W_{1-x}Nb_xS_2$, из стехиометрических количеств простых веществ.

Согласно данным РФА, полученные образцы являются монофазными и соответствуют $2H-WS_2$. Порошковые дифрактограммы регистрировали на автоматическом дифрактометре Shimadzu XRD 7000S, значение 2θ в интервале $10-80^\circ$, шаг $0,03^\circ$, время накопления 1 с. Термический анализ показал устойчивость получившихся образцов до $400\text{ }^\circ\text{C}$. Для EDS анализа на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения с энергодисперсионным анализатором химического состава JEOL JSM 6700F вещества (по 1,5 г) были запрессованы в таблетки диаметром 8 мм, высотой 4 мм. Съемку проводили при увеличении в 100, 600, 1000 и 1500 раз. Усредненные результаты приведены в таблице. Анализ методом атомно-эмиссионной спек-

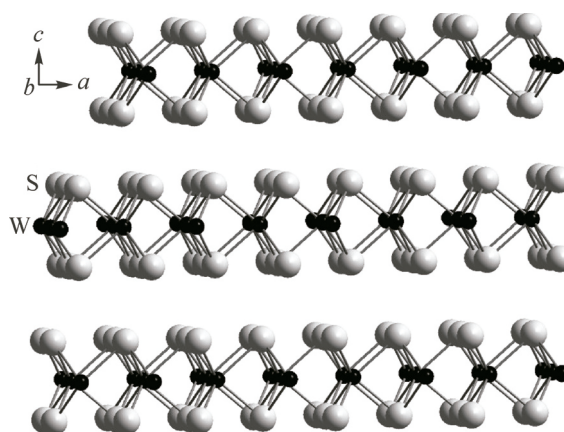
Результаты химического анализа и уточнения параметра a для серии синтезированных образцов $W_{1-x}Nb_x(S_{1-y}Se_y)_2$ ($x = 0, 0,05, 0,10$ и $0,15$; $y = 0, 0,1, 1$)

Теоретический состав	Измерено EDS W/Nb	Измерено АСПМ W/Nb	Уточненный параметр a , Å
$W_{0,95}Nb_{0,05}S_2$	$W_{0,96}Nb_{0,07}$	$W_{0,94\pm 0,10}Nb_{0,047\pm 0,003}$	3,16997
$W_{0,90}Nb_{0,10}S_2$	$W_{0,92}Nb_{0,09}$	$W_{0,90\pm 0,06}Nb_{0,094\pm 0,006}$	3,17246
$W_{0,85}Nb_{0,15}S_2$	$W_{0,89}Nb_{0,14}$	$W_{0,78\pm 0,01}Nb_{0,139\pm 0,002}$	3,17808
$W_{0,95}Nb_{0,05}Se_2$	$W_{0,94}Nb_{0,04}$	$W_{0,985\pm 0,006}Nb_{0,047\pm 0,001}$	3,28266
$W_{0,90}Nb_{0,10}Se_2$	$W_{0,91}Nb_{0,09}$	$W_{0,99\pm 0,23}Nb_{0,10\pm 0,02}$	3,28498
$W_{0,85}Nb_{0,15}Se_2$	$W_{0,81}Nb_{0,14}$	$W_{0,871\pm 0,001}Nb_{0,147\pm 0,002}$	3,29578
$W_{0,95}Nb_{0,05}S_{1,8}Se_{0,2}$	$W_{0,92}Nb_{0,06}S_{1,75}Se_{0,14}$	$W_{0,97\pm 0,04}Nb_{0,05}S_{1,7\pm 0,2}Se_{0,19\pm 0,1}^*$	**
WS_2 ($P6_3/mmc$) [24]			3,153
WSe_2 [24]			3,282
NbS_2 ($P6_3/mmc$) [25]			3,310

* Пересчет производили на атомы Nb.

** Параметры ячейки уточнить затруднено из-за уширенности рефлексов.

Рис. 1. Фрагмент структуры слоистого WS_2 (черные кружки — W, серые — S)



тронетрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) проводили на спектрометре iCAP 6500. Спектры комбинационного рассеяния были записаны на Spex Triplemate в интервале от 100 до 1400 см^{-1} .

Характеризация поликристаллов $W_{1-x}Nb_x \times (S_{1-y}Se_y)_2$. На рис. 1 представлена кристаллическая структура WS_2 . Слои WS_2 расположены параллельно плоскости ab и упаковываются друг над другом вдоль оси c . Таким образом, параметр c коррелирует с межплоскостным расстоянием, параметр a — с расстоянием между атомами металла и халькогена.

Исследование методом порошковой дифракции свидетельствует о монофазности полученных образцов и соответствии их $2H-WS_2$ структуре (пр. гр. $P6_3/mmc$, № 194). Небольшое смещение положения рефлексов в дифрактограммах $W_{1-x}Nb_x(S_{1-y}Se_y)_2$ ($x = 0, 0,05, 0,10, 0,15$; $y = 0, 1$) по сравнению с WS_2 и WSe_2 свидетельствует о произошедшем замещении части атомов вольфрама на ниобий (рис. 2, a и b). На рис. 2, b (4) представлена порошковая дифрактограмма образца с двойным замещением состава $W_{0,95}Nb_{0,05}S_{1,8}Se_{0,2}$. Полученное вещество является монофазным и соответствует $2H-WS_2$. Смещение рефлексов вызвано замещением не только атомов вольфрама на ниобий, но и серы на селен. Это смещение более выражено, чем в серии образцов $W_{1-x}Nb_xS_2$.

Из данных порошковой дифракции был уточнен параметр кристаллической ячейки a (см. таблицу). Видно, что при увеличении количества допированного ниобия происходит увеличение значения a . Это можно объяснить увеличением расстояния металл—халькоген при переходе от вольфрама к ниобию, например, расстояние $W-S$ в сульфиде вольфрама составляет $2,405\text{ \AA}$, а расстояние $Nb-S$ $2,421\text{ \AA}$. Одновременно с увеличением расстояния металл—халькоген происходит и увеличение параметра a при переходе от WS_2 к NbS_2 .

Данные о химическом составе были получены двумя методами: EDS и ИСП—АЭС. Полученные данные приведены в таблице и коррелируют друг с другом и с загружаемыми в ампулу количествами исходных веществ.

Все полученные соединения были охарактеризованы методом КР спектроскопии (рис. 3). В спектрах КР $W_{1-x}Nb_xS_2$ наблюдаются интенсивные полосы при 415 и 350 см^{-1} , которые можно

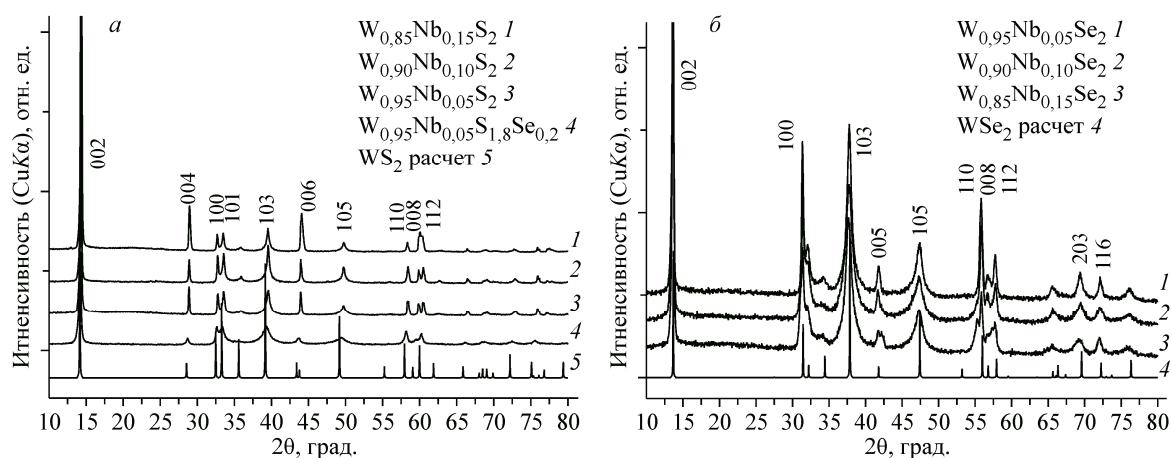


Рис. 2. Дифрактограммы порошковых образцов $W_{1-x}Nb_x(S_{1-y}Se_y)_2$ ($x = 0, 0,05, 0,10$ и $0,15$; $y = 0, 0,1, 1$) в сравнении с рассчитанными WS_2 (a) и WSe_2 (b)

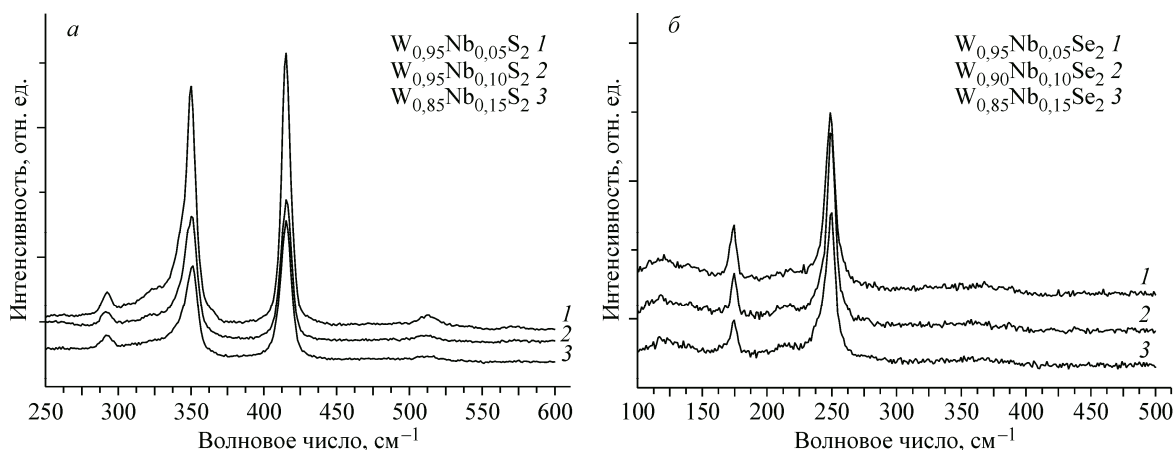


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния образцов $W_{1-x}Nb_xS_2$ (а) и $W_{1-x}Nb_xSe_2$ (б)

отнести к колебательным модам A_{1g} и E_{2g}^1 по аналогии с MoS_2 [27]. В спектрах $W_{1-x}Nb_xSe_2$ модам A_{1g} и E_{2g}^1 соответствуют интенсивные полосы при 249 и 174 cm^{-1} . В спектрах КР полученных дихалькогенидов также наблюдаются слабовыраженные полосы при 291 и 513 cm^{-1} для сульфидов и широкий слабовыраженный пик в области 125 cm^{-1} для селенидов.

Таким образом, на основании методов РФА, ИСП-АЭС, EDS и КР спектроскопии можно сделать однозначный вывод о качестве и составе полученных образцов.

Методика измерения электронных транспортных свойств. Температурную зависимость электропроводности $\sigma(T)$ образцов измеряли четырехконтактным методом в интервале температур 4,2—300 К. Образцы размером 2×2×8 мм вырезали из таблеток, спрессованных при давлении 10^4 бар поликристаллов соединения $W_{1-x}Nb_x(S_{1-y}Se_y)_2$. Прессование проводили либо при комнатной температуре (холодное прессование), либо при температуре 300 °С (горячее прессование). Электрические контакты к образцам изготавливали нанесением графитовой пасты. Термоэдс измеряли при комнатной температуре (293 К) при двух градиентах температуры для исключения погрешностей.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ $\sigma(T)$ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ $W_{1-x}Nb_x(S_{1-y}Se_y)_2$

На рис. 4 приведена температурная зависимость удельной электропроводности $\sigma(T)$ поликристаллов $W_{1-x}Nb_xS_2$ и $W_{1-x}Nb_xSe_2$ для трех образцов, содержащих ниобий ($x = 0,05, 0,1$ и $0,15$), и исходных соединений WS_2 и WSe_2 .

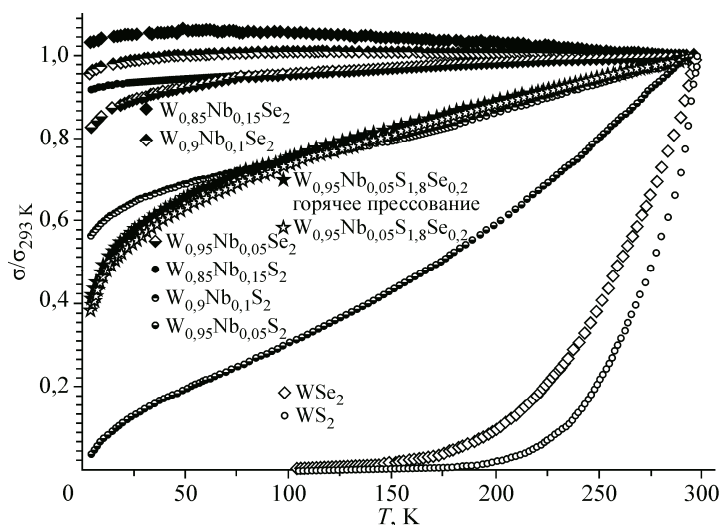
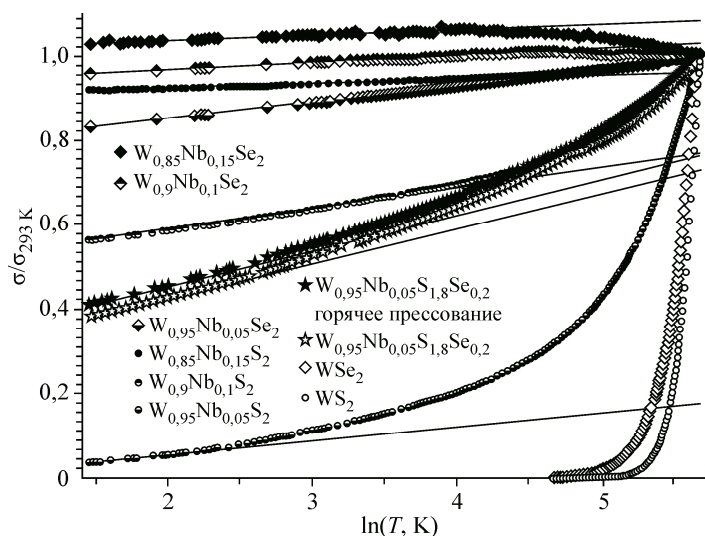


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ образцов составов $W_{1-x}Nb_x(S_{1-y}Se_y)_2$ ($x = 0, 0,05, 0,10$ и $0,15$; $y = 0, 0,1, 1$). Звездочкой обозначен образец, полученный горячим прессованием

Рис. 5. Зависимости электропроводности $\sigma(T)$ образцов составов $W_{1-x}Nb_x(S_{1-y}Se_y)_2$ ($x = 0, 0,05, 0,10$ и $0,15$; $y = 0, 0,1, 1$) от логарифма температуры. Звездочкой обозначен образец, полученный горячим прессованием. Прямыми линиями показана аппроксимация экспериментальных данных зависимостью (2)



На рис. 5 эти данные представлены в координатах квантовых поправок к электропроводности двумерных систем.

На рис. 6 приведены данные $\sigma(T)$ для исходных образцов WS_2 и WSe_2 в координатах прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (закон Мота). Как можно видеть из данных рис. 6, в исходных образцах WS_2 и WSe_2 ниже 280 К наблюдается зависимость (1), характерная для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка при трехмерном характере движения носителей тока. Оценка плотности состояний на уровне Ферми по углу наклона кривых с помощью уравнения $N(E_F) = (24/\pi) \cdot a^{-d}/(k_B \cdot T_0)$ (см. рис. 6) дает величину $N(E_F) \sim 5 \cdot 10^{15}$ для WS_2 и $N(E_F) \sim 5 \cdot 10^{16}$ для WSe_2 при температуре $T > 140$ К и $N(E_F) \sim 1 \cdot 10^{16}$ при $T < 140$ К.

В образцах с максимальным содержанием ниобия (15 %) при температуре ниже 75 К в образце $W_{0,85}Nb_{0,15}S_2$ и ниже 100 К в образце $W_{0,85}Nb_{0,15}Se_2$ наблюдается логарифмическая зависимость электропроводности от температуры, характерная для квантовых поправок к электропроводности при двумерном характере движения носителей тока (зависимость 2). По мере уменьшения содержания ниобия в образцах состава $W_{1-x}Nb_x(S_{1-y}Se_y)_2$ зависимость (2) наблюдается при более низких температурах.

Наблюдаемая двумеризация движения носителей тока при добавлении ниобия в слоистые дихалькогениды переходных металлов связана с тем, что замещение W (d^2) электрон-дефицитным Nb (d^1) в $W_{1-x}Nb_xS_2$ приводит к образованию дырочных носителей тока в квазидвумерной зоне проводимости, образованной слоями W. Этот вывод согласуется с данными измерения термоэдс в этих соединениях, которая положительна, что указывает на дырочный характер электропроводности.

Прыжковая проводимость в исходных дихалькогенидах вольфрама трехмерна из-за трехмерности активационного движения носителей тока [1].

ЗАВИСИМОСТЬ ФАКТОРА МОЩНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ $W_{1-x}Nb_x(S_{1-y}Se_y)_2$ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ Nb

На рис. 7 приведены экспериментальные результаты определения ФМ = σS^2 из данных электропроводности σ и термоэдс S , измеренных при комнатной температуре в образцах с трехмерным характером движения носителей тока (1) и с двумеризованным электронным транспортом (2).

Как видно из данных рис. 7, двумеризация электронного транспорта ведет к увеличению ФМ в несколько раз. Так, например, для $W_{0,95}Nb_{0,05}S_{1,8}Se_{0,2}$ (трехмерный характер электронного транспорта) и $W_{0,9}Nb_{0,1}S_2$ (двумерный электронный транспорт) удельная электропроводность при комнатной температуре примерно одинакова (33 и 30 См/см соответственно), а вот термоэдс в $W_{0,95}Nb_{0,05}S_{1,8}Se_{0,2}$ в 9 раз меньше, чем в $W_{0,9}Nb_{0,1}S_2$ (33 и 300 мкВ/К соответственно).

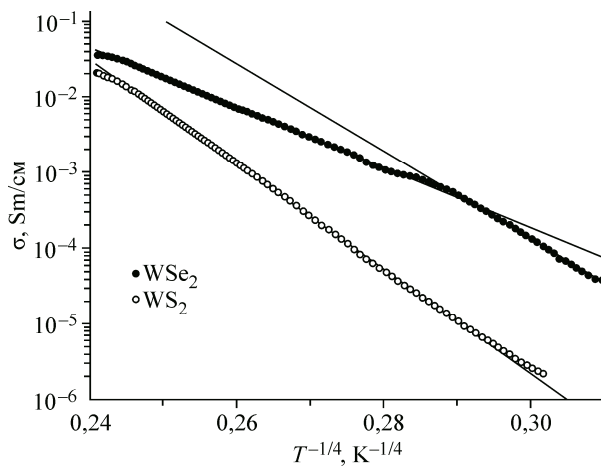


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ образцов состава WS_2 (\circ), WSe_2 (\bullet).

Прямые линии показана аппроксимация экспериментальных данных зависимостью (1)

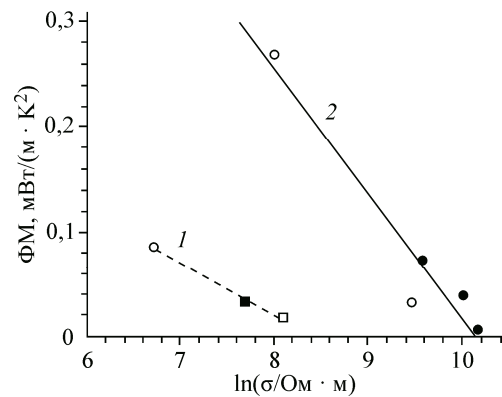


Рис. 7. Фактор мощности в зависимости от логарифма электропроводности образцов: $W_{1-x}Nb_xS_2$ (\circ), $W_{1-x}Nb_xSe_2$ (\bullet), $W_{0.95}Nb_{0.05}S_{1.8}Se_{0.2}$ (\blacksquare — горячее прессование), $W_{0.95}Nb_{0.05}S_{1.8}Se_{0.2}$ (\square — холодное прессование).

Линией (2) показана линейная аппроксимация экспериментальных данных образцов с квазидвумерным электронным транспортом, (1) — с трехмерным

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$ объемных образцов из нанокристаллов дихалькогенидов вольфрама $W_{1-x}Nb_x(S_{1-y}Se_y)_2$. Установлено, что $\sigma(T)$ при низких температурах и содержании ниобия $x \geq 0,1$ в $W_{1-x}Nb_xS_2$ и $x \geq 0,05$ в $W_{1-x}Nb_xSe_2$ лучше всего описывается в рамках модели квазидвумерных квантовых поправок к электропроводности. Термоэдс при комнатной температуре (при равных значениях электропроводности) в образцах с квазидвумерным транспортом в несколько раз выше, чем в образцах с трехмерным транспортом. Расчет ФМ при комнатной температуре показал, что увеличение ФМ достигает 9 раз.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект 14-13-00674).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калихман В.Л., Уманский Я.С. // Успехи физ. наук. – 1972. – **108**. – С. 503 – 528.
2. Калихман В.Л., Правовойрова Л.Л. // Изв. АН СССР (Неорг. матер.). – 1971. – **7**. – С. 2162 – 2180.
3. Gandi A.N., Schwingenschlöggl U. // Chem. Mater. – 2014. – **26**. – P. 6628 – 6637.
4. Huang Wen, Da Haixia, Liang Gengchiao. // J. Appl. Phys. – 2013. – **113**. – P. 104304-1 – 104304-7.
5. Fedorov V.E., Naumov N.G., Lavrov A.N., Tarasenko M.S., Artemkina S.B., Romanenko A.I., Medvedev M.V. In: The 36th Internat. ICN Convention – MIPRO / Opatija, Croatia, 2013. – P. 11 – 14.
6. Шевельков А.В. // Успехи химии. – 2008. – **77**. – С. 3 – 21.
7. Дмитриев А.В., Звягин И.П. // Успехи физ. наук. – 2010. – **180**. – С. 821 – 838.
8. Fedorov V.E. // In: Proceeding of IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference / Ed. Jeju. – Korea, 2011. – P. 65 – 68.
9. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sun X., Zhang Z., Cronin S.B., Koga T. // Phys. Solid State. – 1999. – **41**, N 5. – P. 679 – 682.
10. Heremans J.P. // Acta Phys. Polonica. – 2005. – **A108**. – P. 609 – 634.
11. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. – 1993. – **B47**, N 19. – P. 12727 – 12731.
12. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. – 1993. – **B47**, N 24. – P. 16631 – 16634.
13. Parker D., Chen X., Singh D.J. // Phys. Rev. Lett. – 2013. – **110**, N 24. – P. 146601-1 – 146601-5.
14. Huai-Hong G., Teng Y., Peng T., Zhi-Dong Z. // Chin. Phys. – 2014. – **B23**. – P. 017201-1 – 017201-7.
15. Agarwal M.K., Vashi M.N., Jani A.R. // J. Crystal Growth. – 1985. – **71**. – P. 415 – 420.
16. Yakovleva G.E., Romanenko A.I., Berdinsky A.S., Ledneva A.Y., Kuznetsov V.A., Han M.K., Kim S.J., Fedorov V.E. // In: The 39th Internat. ICN Convention – MIPRO 2016 / Ed. – Opatija, Croatia, 2016. – P. 11 – 15.
17. Zhu Q., Hopper E.M., Ingram B.J., Mason T.O. // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – **94**. – P. 187 – 193.

18. Романенко А.И., Федоров В.Е., Артемкина С.Б., Аникеева О.Б., Полтарак П.А. // ФТТ. – 2015. – **57**. – С. 1802 – 1806.
19. Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Buryakov T.I., Tkachev E.N., Zhdanov K.R., Kuznetsov V.L., Mazov I.N., Usoltseva A.N., Ischenko A.V. // Diamond Related Materials. – 2010. – **19**. – P. 964 – 967.
20. Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Rudina N.A., Romanenko A.I., Buryakov T.I., Anikeeva O.B., Macutkevich J., Seliuta D., Valusis G., Banys J. // Nanosci. Nanotechnol. Lett. – 2011. – **3**. – P. 18 – 23.
21. Macutkevich J., Adomavicius R., Krotkus A., Banys J., Kuznetsov V., Moseenkov S., Romanenko A., Shenderova O. // J. Appl. Phys. – 2012. – **111**. – P. 103701-1 – 103701-6.
22. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. 2-е издание, Том 1. – М.: Наука, 1982.
23. Горьков Л.П., Ларкин А.И., Хмельницкий Д.Е. // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – **30**. – С. 248.
24. Altshuler B.L., Aronov A.G. In Electron-Electron Interactions in Disordered Systems, Modern Problems in Condensed Matter Science. Vol. 10 / Ed. A.L. Efros and M. Pollak. – North-Holland, Amsterdam, 1985.
25. Schutte W.J., De Boer J.L., Jellinek F. // J. Solid State Chem. – 1987. – **70**. – P. 207 – 209.
26. Jellinek F., Brauer G., Muller H. // Nature. – 1960. – **185**. – P. 376 – 377.
27. Li H., Zhang Q., Yap C.C.R., Tay B.K., Edwin T.H.T., Olivier A., Baillargeat D. // Advanc. Funct. Mater. – 2012. – **22**. – P. 1385 – 1390.