

КОМПАНИЯ КОМАЦУ И ЕЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Хиромаса Т. Кайбе, Икуто Аояма, Сейджироу Сано
(Научно-исследовательский отдел промышленного оборудования, Комацу Лтд.,
Канагава, Япония)

- В рамках проекта NEDO «Разработка усовершенствованных систем термоэлектрического преобразования» компания Комацу занималась исследованиями и разработками *Bi-Te*, силицидов и каскадных модулей на их основе на протяжении 5 лет вплоть до марта 2007 года. На пути к достижению КПД преобразования 15% при температуре горячей стороны $T_{гор} = 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ и температуре холодной стороны $T_{хол} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ получен промежуточный результат 12%. После этого основными задачами были проектирование модулей и подбор материалов для повышения их долговечности. Модуль на основе *Bi-Te*, хорошо зарекомендовавший себя в качестве охладителя Пельтье, был адаптирован для целей генерирования. Он имел КПД преобразования выше 7.8% при $T_{гор} = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{хол} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ с высокой воспроизводимостью этого результата. По проекту NEDO компания Комацу приступила к исследованиям силицидных материалов, а также изготовлению модулей. Характеристики силицидных модулей, использующих *Mg-Si* *n*-типа и *Mn-Si* *p*-типа, постоянно улучшаются благодаря не только росту значений *Z* материалов, но и усовершенствованной технологии изготовления модулей. Так, при $T_{гор} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{хол} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ сохраняется КПД выше 8%. Из отдельных модулей создавали каскадный вариант и достигнутые характеристики почти соответствовали ожидаемым. Фактически было достигнуто КПД 12.1% при $T_{гор} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{хол} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$. На основе этих достижений 27 января 2009 года компания Комацу объявила о промышленном производстве и продаже термоэлектрических генераторных модулей с применением сплавов *Bi-Te* дочерней компанией Комацу – *KELK Лтд*.

1. Введение

Партнерами компании Комацу по проекту NEDO были несколько промышленных и одна некоммерческая организация – Японская ассоциация технических достижений [1]. 16 февраля 2005 года в Японии был принят киотский протокол, по которому Япония должна снизить выделение газов, вызывающих глобальное потепление, на 9% по сравнению с 1990 годом. Ожидается, что достижению этой цели может способствовать и применение термоэлектрического генерирования. Проект, которым руководил профессор Т. Кадзикава из Технологического института Шонан, был сконцентрирован на разработке термоэлектрических генераторов среднетемпературного диапазона (до 580 °C) и нацелен на достижение КПД преобразования выше 12% до марта 2005, и оценку технической возможности получить КПД 15% к марту 2007.

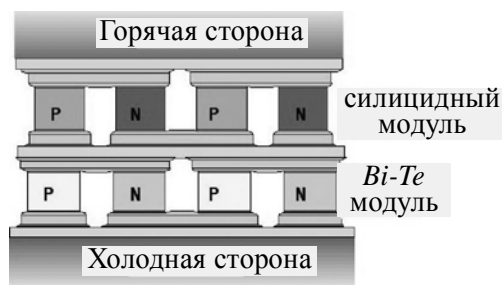


Рис. 1. Принцип модуля каскадного типа, состоящего из силицидных и *Bi-Te* модулей.

Для достижения этой цели разрабатывались каскадные модули, использующие *Bi-Te* и силицидные полупроводники, как показано на рис. 1. Исследования материалов,

проектирования модулей и метода определения характеристик проводились в научно-исследовательском отделе компании Комацу. Наш подход заключался в применении каскадных модулей вместо сегментированного модуля и в улучшении характеристик в более широком температурном диапазоне. Фактически этот подход срабатывает очень хорошо. С точки зрения удобства в обработке и технических преимуществ по сравнению с сегментированным модулем каскадный модуль, состоящий из двух типов модулей, демонстрирует улучшенные характеристики: КПД выше 12% и выходную плотность мощности выше 1 Вт/см².

Сплавы на основе *Bi-Te* и силицидные полупроводники, например, *Mn-Si* *p*-типа и *Mg-Si* *n*-типа, применяются соответственно для модулей нижней и верхней ступеней. В силу экологической чистоты были выбраны силицидные материалы. Для изготовления материалов *Bi-Te* и модулей наша дочерняя компания KELK Лтд. [2] владеет хорошо зарекомендовавшей себя технологией промышленных модулей Пельтье и изделий на их основе. На базе этих разработок в научно-исследовательском отделе Комацу занимаются изменением и усовершенствованием проектирования материала, а также изготовлением генераторных модулей. В последующих разделах будет описана наша текущая деятельность, связанная с термоэлектрическим генерированием, т.е. свойства полупроводников, изготовление материала и модулей, а также метод определения характеристик.

2. Силицидные полупроводники и термоэлектрический генераторный модуль на их основе

2.1. Полупроводник *Mn-Si* (BCM) как материал для ветви *p*-типа

Из нескольких силицидов марганца, например, *MnSi* и *Mn₅Si₃*, в качестве материалов для *p*-ветви силицидного модуля используются силициды с наибольшим содержанием кремния – *Mn₄Si₇*, *Mn₁₁Si₁₉*, *Mn₁₅Si₂₆* или *MnSi_{1.74}*. В дальнейшем они будут именоваться BCM (высшими силицидами марганца) [3–4]. Высший силицид марганца имеет уникальную кристаллическую структуру. Вдоль его *c*-оси тетрагональные подъячейки образуют стопу в зависимости от числа атомов марганца. Например, в случае *Mn₄Si₇*, стопу образуют 4 подъячейки, как показано на рис. 2.

Зонная структура свидетельствует о его полупроводниковых свойствах при ширине запрещенной зоны около 0.7 эВ. Плоские зонные схемы указывают на большую массу и низкую подвижность носителей. Рис. 2 дает нам представление об анизотропных свойствах, таких как удельное сопротивление и теплопроводность. Однако соседние подъячейки являются почти идентичными, что приводит к слабой анизотропии. Это позволяет сделать вывод, что подъячейка является важным источником термоэлектрических характеристик.

Другой важной особенностью этого соединения является многофазная структура. На рис. 3 показано типичное микроскопическое изображение. В процессе выращивания происходит регулярное выделение моносилицида именно на *c*-плоскости BCM. Моносилицид имеет металлическую природу и, вероятно, обладает функциями, снижающими сопротивление всего образца [6].

2.2. Получение *p*-ветви для модулей [6]

Взвешенное количество *MnSi_{1.74}* расплавлялось в индукционной печи с соответствующим количеством легирующих материалов, таких как *Mo*, *Al* и *Ge*. Затем слиток измельчался и загружался в кварцевую трубку, после чего помещался в модифицированную печь Бриджмена. Типичный режим выращивания: температура 1423 К, скорость выращивания 30 мм/ч и температурный градиент на границе раздела твердой и жидкой фаз около 3 К/мм. С применением рентгеновского анализа полюсных фигур выращенный слиток разрезали на пластины по оси кристалла, обычно *c*-оси, как показано на рис. 2. После этого каждому

элементу придавали соответствующие габариты для генераторного модуля, например, $4.5 \times 4.5 \times 6.8 \text{ мм}^3$.

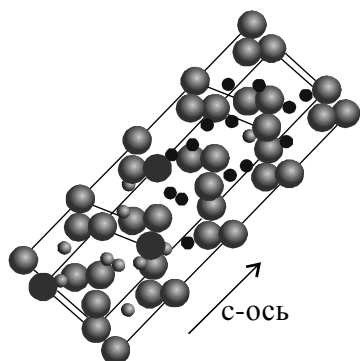


Рис. 2. Кристаллическая структура Mn_4Si_7 .

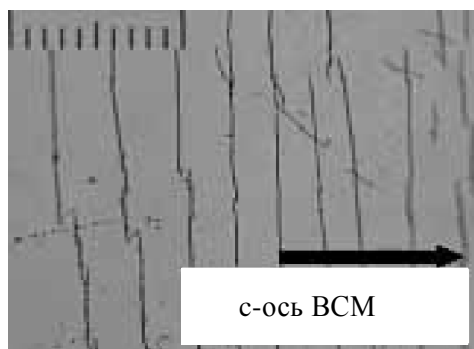


Рис. 3. Типичное микроскопическое изображение ВСМ.

2.3. Полупроводники Mg-Si в качестве материала для ветви n-типа

Mg_2X ($\text{X}=\text{Si}$, Ge и Sn) имеет антифлюоритную структуру (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Отмечено, что в нескольких соединениях с антифлюоритной структурой число валентных электронов точно соответствует числу состояний в зонах Бриллюэна. Следовательно, эти соединения должны иметь высокое удельное сопротивление. Эти три соединения магния оказались полупроводниками с непрямой запрещенной зоной, электронные свойства которых могут регулироваться путем легирования, например, Sb . Ширина запрещенной зоны Mg_2Si , Mg_2Ge и Mg_2Sn , полученная путем измерения удельного сопротивления, составляет соответственно 0.78, 0.69 и 0.36 эВ [7]. Зонную структуру можно получить с применением программы *WIEN2K*, которая подтверждает ее полупроводниковый характер. Исследования из первых принципов были проведены согласно теории функции плотности. Для исследования твердого раствора сверхячейка, содержащая 8 примитивных ячеек, была получена из оригинальных кристаллов переменного состава. Расчеты показали, что эти три соединения являются полупроводниками с небольшой шириной запрещенной зоны. В зоне проводимости доминируют электроны SiGe для Mg_2Si и Mg_2Ge и электроны Mg ($2s$) для Mg_2Sn . Соответственно должен быть переход, где доминируют электроны Si или Mg для промежуточного твердого раствора n-типа. В твердых растворах происходит расщепление зоны проводимости. Чистые соединения имеют аналогичную структуру в зоне проводимости с непрямой запрещенной зоной и двумя расщепленными зонами, в одной из которых доминируют электроны Si/Ge/Sn , а в другой – электроны Mg . Можно доказать, что в проводимости участвуют электроны с атомных орбиталей Si/Ge для Mg_2Si и Mg_2Ge с одной стороны и орбиталей Sn для Mg_2Sn с другой стороны.

2.4. Получение ветвей n-типа для модулей

Твердые растворы $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ n-типа известны как эффективный термоэлектрический материал для среднетемпературного диапазона [8–10]. Взвешенное количество $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ расплавляли в индукционной печи с необходимым количеством добавки Sb . После этого полученный слиток измельчали до размеров частиц менее 38 мкм. Спеченный компакт получали методом искрового плазменного спекания. Из полученного слитка вырезали элементы n-типа, размеры которых идентичны ветви p-типа [6].

2.5. Силицидный модуль, состоящий из ВСМ *p*-типа и *MgSi* *n*-типа

Метод термического напыления использовался для получения металлических электродов типа *Al* и *Si*. На каждом конце модуля устанавливалась маскирующая керамическая пластина. Как правило, модуль имеет размер 23.5×23.5 мм² длиной несколько миллиметров и состоит из 8 пар *p-n* переходов, как показано на рис. 4.

На рис. 5 показан КПД η и выходная мощность как функции температуры горячей стороны. Фактически получено более 8% при $T_{гор} = 550$ °С и $T_{хол} = 30$ °С, тогда как 9% должно быть получено за счет характеристик материала. Можно сказать, что термическое напыление является перспективным методом получения улучшенных металлических электродов, исходя из низких значений электрического и термического контактных сопротивлений.

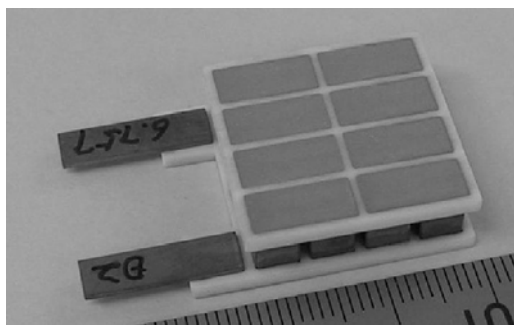


Рис. 4. Силицидный модуль.

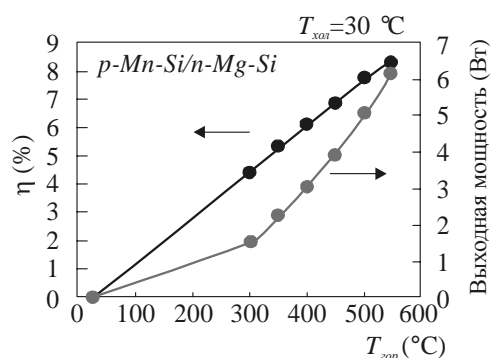


Рис. 5. КПД η и выходная мощность как функции температуры горячей стороны $T_{гор}$ для силицидного модуля.

3. Полупроводники Bi_2Te_3 и термоэлектрический генераторный модуль на их основе

3.1. Исследования соединений, близких к Bi_2Te_3

Теллурид висмута и близкие к нему сплавы, такие как Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 , представляют собой классические термоэлектрические материалы с высоким коэффициентом Зеебека. Они обладают ромбоэдрической структурой кристалла (R3m) и четкой плоскостью спайности вдоль *c*-плоскости, что приводит к значительной анизотропии различных свойств переноса, таких как удельное сопротивление и теплопроводность [11]. Однако, как отметили С. К. Мишра с коллегами, серьезные исследования электронной структуры этих соединений на основе теоретических расчетов начались сравнительно недавно [12].

Первые попытки дать теоретическое определение электронной зонной структуры Bi_2Te_3 опирались на метод эмпирического псевдопотенциала [13]. Единственные расчеты функции плотности состояний для Bi_2Te_3 , о которых сообщается в литературе, были проведены Тома и др. на основе метода присоединенных плоских волн [14]. Был сделан вывод о том, что спин-орбитальная связь имеет существенное значение для анизотропии транспортных свойств Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 [15–16].

3.2. Изготовление модуля и определение его характеристик

В качестве материалов для ветвей применялся сплав на основе $p-Sb_2Te_3$ и квазибинарный сплав $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ *n*-типа, легированный галогеновой добавкой. Оба сплава получали специально разработанным методом спекания. Спеченую массу покрывали слоем *Ni* толщиной в несколько микрометров, а затем разрезали на кубические блоки толщиной в несколько миллиметров. Для соединения покрытых *Ni* электродов из меди применялся стандартный метод

пайки и, как правило, 8 пар *p-n* элементов были ориентированы, как показано на рис. 6. Верхние и нижние поверхности модуля были тщательно отшлифованы и с помощью стандартного припоя присоединены выводы.

На рис. 7 приведен коэффициент преобразования η как функция $T_{гор}$. Кроме того, на график нанесена выходная мощность. КПД выше 7.8% был достигнут при $T_{хол} = 280$ °С и $T_{гор} = 30$ °С. Ожидаемый КПД несколько превышает 8% в соответствующем температурном диапазоне, а это значит, что технология изготовления модуля достаточно развита, чтобы продемонстрировать потенциальные возможности модуля.

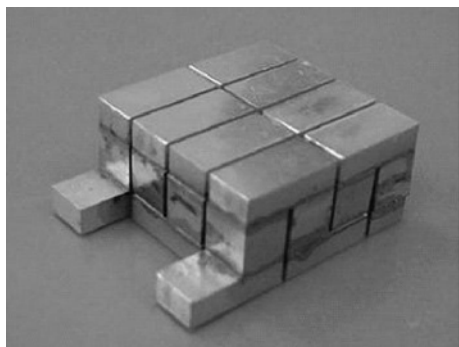


Рис. 6. Модуль Bi-Te.

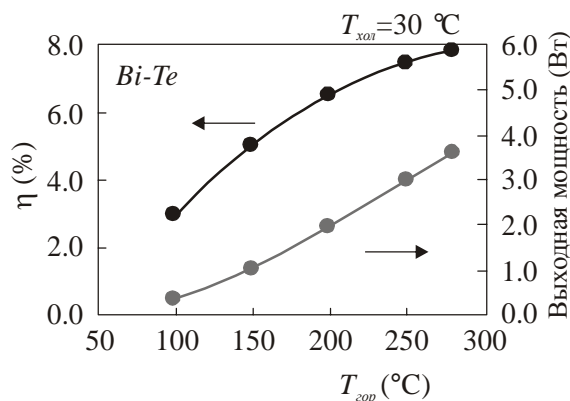


Рис. 7. КПД η и выходная мощность как функции температуры горячей стороны $T_{гор}$ для модуля Bi-Te.

4. Изготовление модуля каскадного типа и его характеристики

В случае сегментированного модуля всегда необходимы контакты и соединения, и это ухудшает характеристики в результате потерь тепла и контактного сопротивления. Как и в сегментированном модуле, в каскадном модуле ожидалось ухудшение рабочих характеристик из-за перепада температур в межкаскадной области, как показано на рис. 1. Кроме того, термическое напряжение также может вызвать деформацию модуля, которая приводит к ослаблению теплового контакта в месте спая верхних и нижних модулей. Таким образом, выяснилось, что каскадирование не способствует улучшению характеристик. Тем не менее, тщательная обработка поверхностей каждого модуля и точный контроль плоскопараллельности позволили сконструировать каскадные модули, близкие к идеальным.

Каскадный модуль был сконструирован путем укладки силицидного модуля на модуль Bi-Te и размещения между ними пластины AlN для электрической изоляции, как показано на рис. 8. Выходную мощность каждого модуля измеряли отдельно, а сопротивление нагрузки измерялось независимо для каждого модуля. Тепловой поток рассчитывался на основе падения температуры на эталонном блоке, изготовленном из Cu или Ni. КПД η каскадного модуля определяли при помощи уравнения

$$\eta = \frac{(P_h + P_c)}{(Q_c + P_h + P_c)}. \quad (1)$$

На рис. 9 показаны η и выходная мощность $P = (P_h + P_c)$ как функции температуры горячей стороны $T_{гор}$. 12.1% η можно было получить при $T_{гор} = 550$ °С и $T_{хол} = 30$ °С. При этом неплохо выполнялась промежуточная задача $\eta = 12\%$ при $T_{гор} = 580$ °С и $T_{хол} = 30$ °С, а также максимальная общая выходная мощность составляла 5.02 Вт, при тепловом потоке $(Q_c + P_h + P_c)$ равном 41.5 Вт.

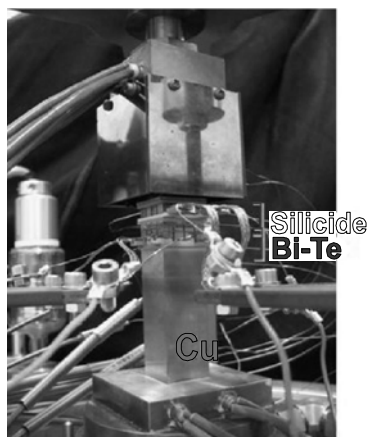


Рис. 8. Модуль каскадного типа.

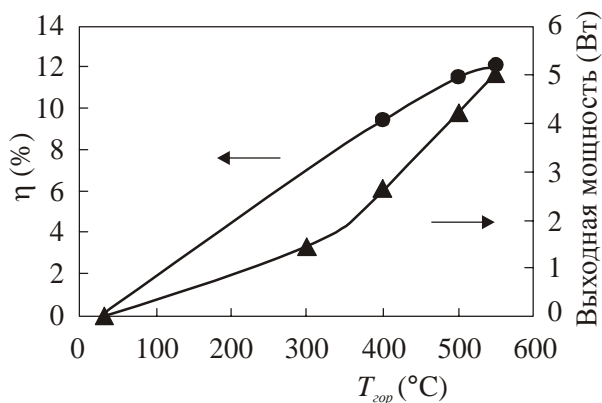


Рис. 9. η и выходная мощность $P = (P_h + P_c)$ как функция температуры горячей стороны $T_{гор}$ для каскадного модуля.

5. Измерение КПД и выходной мощности каскадных модулей

Сложность определения характеристик каскадного модуля заключается во взаимозависимости тепловых режимов отдельных модулей с учетом того, что поток тепла через модуль зависит от тока нагрузки. Поскольку температура горячей и холодной сторон сохраняется постоянной, промежуточная температура между модулями изменяется в зависимости от токов нагрузки. Поэтому изменение тока одного модуля приведет к изменению выходной мощности и КПД других модулей. Можно рассчитать промежуточную температуру и оценить оптимальные токи нагрузки для обоих модулей, что и делается для определения конструкции модуля. Чтобы проверить этот метод проектирования и избежать любых неточностей, которые могут быть внесены за счет выбора рассчитанных токов нагрузки, была выбрана модель свободного подхода к измерению. Она реализуется путем изменения тока отдельно для каждого модуля. Этот процесс повторяется до получения общего КПД.

На рис. 10 показано, как работает этот алгоритм. Измерение начинается при нулевом токе для обоих модулей.

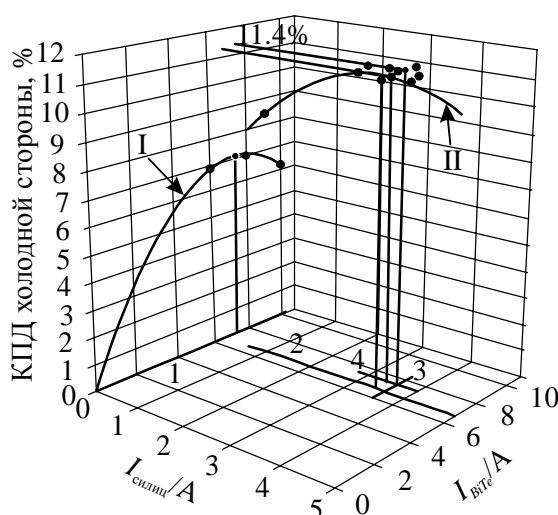


Рис. 10. Процесс определения характеристик каскадного модуля.

На этапе 1 ток холодного модуля изменяется вдоль линии I, а ток горячего модуля остается нулевым. По измерениям общего КПД подбирается полином третьего порядка (кривая I) и определяется его максимум. Затем ток нагрузки, для которого КПД является

максимальным, подается на модуль из *ViTe*. На втором этапе ток для силицидного модуля изменяется вдоль кривой II, и новый максимум на зависимости тока модуля рассчитывается путем подбора полинома. Максимальный ток подается на верхний модуль, и этапы 3 и 4 повторяются. Этот процесс продолжается до «насыщения» КПД.

6. Проверка измерения теплового потока [17]

Для проверки процедуры измерения на предмет систематических ошибок был изготовлен эталонный образец из *CrNi* стали нимоник 75 (вторичный эталон теплопроводности PR.41.08 Национальной физической лаборатории (НФЛ)) с таким же поперечным сечением (23.5×23.5 мм), как у генераторов. Изготовителем был указан состав бруска; *Cr* 19.7%; *Ni* 74.4%; *Fe* 4.2%; *Mn* 0.46%; *Si* 0.46%; *Ti* 0.41%; *Al* 0.17%; *Cu* 0.01%; *C* 0.10%; *P* 0.006%; *S* 0.002%. С целью термической обработки материал нагревался при 1080 °С в течение одного часа в сухом чистом водороде с точкой росы ниже -50 °С, а затем медленно охлаждался в атмосфере водорода в реторте с водяным охлаждением. Поскольку теплопроводность этой стали хорошо известна, тепловой поток можно легко рассчитать по температурному перепаду в блоке. Для проверки вместо модуля использовали этот эталонный образец, и тепловой поток измеряли одновременно с измерительным нагревателем и эталонным образцом.

Для проверки достоверности измерения теплового потока важно обеспечить аналогичные условия измерения, особенно в отношении теплового сопротивления образца (т.е. генераторного модуля) и эталонного образца. При $12.8 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 50 °С и $17.3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 300 °С теплопроводность нимоник 75 до 15 раз выше, чем у обычного термоэлектрического полупроводника. Однако при идентичных тепловых условиях и геометрии отношение теплового потока генератора и стального образца составит всего около 10. Это обусловлено дополнительным тепловым потоком вследствие эффекта Пельтье, созданным током нагрузки. Поэтому была выбрана типичная высота эталонного образца 40 мм, что соответствует тепловому сопротивлению 5 КВт^{-1} . Эталонный блок был зеркально отполирован для уменьшения радиационной тепловой нагрузки. На рис. 11 показано устройство экспериментальной установки. По температурному перепаду между двумя термопарами вдоль теплового потока в блоке НФЛ можно с высокой точностью определить величину теплового потока. На основе этого значения была исследована его достоверность.

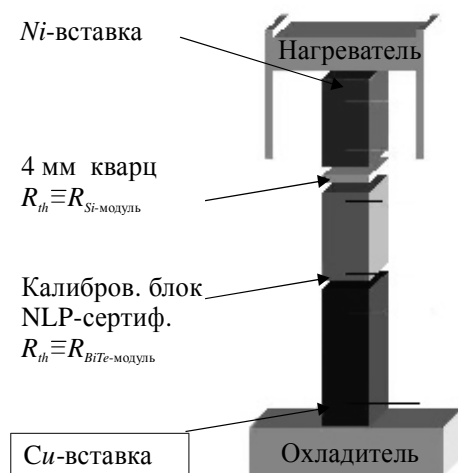


Рис. 11. Устройство экспериментальной установки для измерения теплового потока.

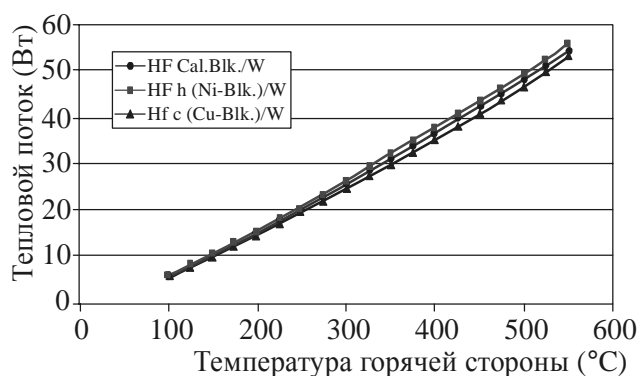


Рис. 12. Сравнение тепловых потоков, полученных от каждого блока на рис. 11.

Температурный перепад внутри блока измеряли при помощи двух экранированных термопар, установленных в два отверстия к центру блока диаметром 0.5 мм и на расстоянии 30 мм. Трудно дать количественное определение всех температурных погрешностей, например, вследствие недостаточного теплового контакта или теплопроводности в термопарах. Однако основные погрешности вносятся неточностями расположения термопар и теплопроводности материала, тогда как потери на излучение являются пренебрежимо малыми вплоть до 300 °С (< 100 мВт). Положение точки измерения температуры по диаметру термопары 0.5 мм или 2.4% общего расстояния является допустимым. Наряду с неточностью калибровки термопар, вероятная погрешность измерения температуры составляет 4 %. Аттестация калибровочного образца гарантирует $\pm 3\%$ в измерениях теплопроводности. В целом измерение теплового потока с применением эталонного образца оказывается надежным в пределах $\pm 5\%$. На рис. 12 показана величина теплового потока, полученного от каждого блока. Они находятся в хорошем согласии друг с другом в пределах 3%, а это значит, что оценка теплового потока с помощью эталонного блока также является высоконадежной. Тщательная радиационная защита, регулирование давления нагрузки на модуль и дистанционное измерение электрической выходной мощности обеспечили надежную и точную систему измерений.

7. Долговечность и стойкость генераторных модулей

Повреждение и деградация генераторных модулей обусловлены двумя основными факторами. Первый фактор – это химические явления в результате долгосрочной непрерывной работы в условиях высокой температуры и неблагоприятной газовой среды. Диффузия металлов, таких как *Cu* и *Ni*, происходит по горячей стороне на границе раздела между электродным материалом и материалом ветвей. Она, несомненно, ухудшает механическую прочность и приводит к ослаблению контактов между ветвями. Испарение и улетучивание, а также окисление материалов ветвей приводят к серьезному снижению выходной мощности. Избежать этого помогут такие технологии, как покрытие и экранирование. При работе в космосе выходная мощность уменьшается как линейная функция квадратного корня времени [18]. Чтобы спрогнозировать долговечность модулей, крайне необходимы данные о деградации в различных средах.

Второй фактор вызван термическим напряжением. Он уникален для наземных применений, таких как система совместного производства тепла и электричества в автомобилях. Термоциклирование вызывает многократное термическое напряжение, и в результате усталость материала становится серьезной проблемой. На рис. 13 показано распределение термического напряжения и увеличенная деформация каскадного модуля.

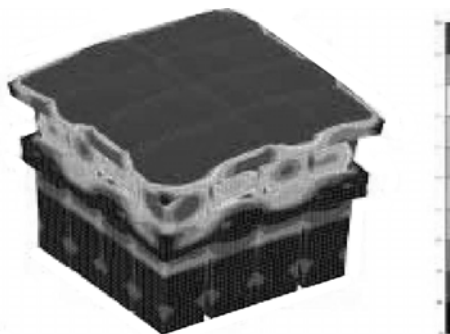


Рис. 13. Термическое напряжение каскадного модуля во время работы при $T_{гор}=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{хол}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Каскадный модуль состоит из модуля *Bi-Te* с *Si* электродами и силицидного модуля с *Al* электродами. Термическое напряжение было получено в ходе анализа методом конечных элементов в условиях $T_{гор} = 550$ °С и $T_{хол} = 30$ °С. Очевидно, что растягивающее напряжение локализуется на границах электродов горячей поверхности силицидного модуля, что может служить основным источником усталостного повреждения. Снятие напряжений является ключевой технологической проблемой для применения термоэлектрического генерирования.

Совсем недавно компания Комацу объявила о запуске промышленного производства и продажи термоэлектрических генераторных модулей через KELK Лтд. Внешний вид модуля показан на рис. 14. Более подробная информация приведена на сайте <http://www.komatsu.com/CompanyInfo/press/2009012714011528411.html>.

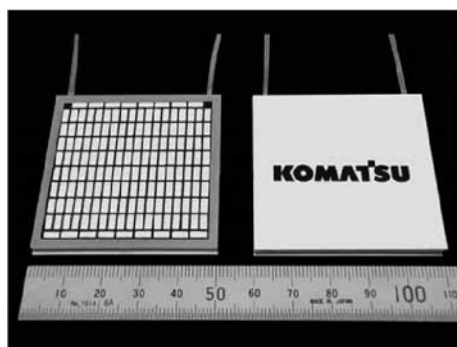


Рис. 14. Термоэлектрический генераторный модуль для коммерциализации в KELK.

8. Выводы

В рамках национального проекта при поддержке NEDO был изготовлен каскадный модуль с КПД выше 12 % при $T_{гор} = 550$ °С и $T_{хол} = 30$ °С. В качестве материалов ветвей для модуля горячей стороны были использованы *p-Mn-Si* и *n-Mg-Si*. Для модуля холодной стороны были использованы сплавы на основе *Bi-Te*. Проверена достоверность полученного значения КПД, высокая надежность подтверждена путем определения потока тепла. Следующим важнейшим вопросом будет исследование срока службы и долговечности этих модулей. Снятие термического напряжения, покрытие и экранирование будут ключевыми технологиями для реализации термоэлектрического генерирования. Важным фактором является и снижение стоимости. В качестве первого этапа компания Комацу объявила о запуске промышленного производства и продажи модулей *Bi-Te* через KELK Лтд.

Благодарность

Авторы хотели бы выразить благодарность профессору Кадзикава, руководителю национального проекта «Разработка усовершенствованных систем термоэлектрического преобразования», а также Организации развития новых энергий и промышленных технологий (NEDO) за помощь в данном исследовании.

Литература

1. <http://www.nedo.go.jp/activities/portal/p02022.html>.
2. <http://www.kelk.co.jp/english/index.html>.
3. Knott H.W., Muller M.H., Heaton L. // Acta Cryst. – 23. – 1967. – P.549.
4. Schwomma O., Preisinger A., Nowtony H., Wittmann A. // Monatsh. Chem. – 95. – 1964. – P.1527.

5. Kokalj A., J. Mol. Graphics Modelling. – 1999. – Vol. 17. – P.176-179. Code available from <http://www.xcrystden.org/>.
6. Aoyama I., Kaibe H., Rauscher L., Kanda T., Mukojima M., Sano S., Tsuji T. // Jpn. J. Appl. Phys. – 44. – 2005. – P.4275.
7. Landolt-Boernstein. New Series, vol. 111/17: Semiconductors subvolume Springer-Verlag // Berlin, Hedelberg, New York, Tokyo, 1984. – P. 164-171.
8. Fedorov M.I., Gurieva E.A., Eremin I.S., Konstantinov P.P., Samunin A. Yu., Zaitsev V.K., Sano S., Rauscher L. Kinetic properties of solid.
9. Nicolaou M. C. Preparation, doping, physical properties and applications of the semiconductor solid solutions $Mg_2Si_xGe_ySn_{1-x-y}$ // Proc. 5th ICT. – P. 161-165.
10. Zaitsev V. K., Fedorov M.I. Optimising the parameters and energy capabilities of thermoelectric materials based on silicon compounds // Semiconductors. – Vol.29. – № 5. – 1995. – P.490-497.
11. Ohsugi I.J., Kojima T., Sakata M., Yamanashi M., Nishida LA. Evaluation of anisotropic thermoelectricity of sintered Bi_2Te_3 on the basis of the orientation distribution of crystallites // J. Appl.,Phys. – Vol.76. – № 4. – 1994. – P.2235-2239.
12. Mishra S.K., Satpathy S., Jepsen O. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide // J. Phys.: Condens. Matter. – Vol. 9. – 1997. – P.461-470.
13. Toge R. Energy band calculation for Bi_2Te_3 : Pseudopotential approach; Dissertation Uni. Utah, June 1970.
14. Thomas G. A., Rapkine D. H., Van Dover R. B., Mattheiss L. F., Sunder W. A., Schneemeyer L. F. Large electronic-density increase on cooling a layered metal: Doped Bi_2Te_3 // Phys. Rev. B. – Vol.46. – No.3. – 1992. – P. 1553-1556.
15. Thonhauser T., Scheidemantel T.J., Sofo J.O., Badding J.V., Mahan G. D. Thermoelectric properties of Sb_2Te_3 under pressure and uniaxial stress // Phys. Rev. B. – Vol.68. – 2003. – P. 085201-1-8.
16. Scheidemantel Ambrosch-Draxl, Thonhauser C., Badding T., Sofo J. O. Transport coefficients from first-principles calculation // Phys. Rev. B. – Vol.68. – 2003. – P. 125210-1-6.
17. Rauscher L., Fujimoto S., Kaibe H. T., Sano S. Efficiency determination and general characterization of thermoelectric generators using an absolute measurement of the heat flow // Meas. Sci. Technol. – Vol.16. – 2005. – P.1054-1060.
18. Rowe D.M. ed., CRC Handbook of Thermoelectrics. – CRC Press, Ch.37, 1995.

Поступила в редакцию 10.02.09.