

КОМПАНІЯ КОМАЦУ ТА ЇЇ ДІЯЛЬНІСТЬ

Х. Т. Кайбе, И. Аояма, С. Сано

(Науково-дослідний відділ промислового встаткування, Комацу Лтд., Канагава, Японія)

- У рамках проекту NEDO «Розробка вдосконалених систем термоелектричного перетворення» компанія Комацу займалася дослідженнями й розробками *Bi-Te*, силіцидів і каскадних модулів на їхній основі впродовж 5 років аж до березня 2007 року. На шляху до досягнення ККД перетворення 15% за температури гарячої сторони $T_{\text{гар}}=580\text{ }^{\circ}\text{C}$ і температури холодної сторони $T_{\text{хол}}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ отриманий проміжний результат 12%. Після цього основними завданнями були проектування модулів і підбір матеріалів для підвищення їхньої довговічності. Модуль на основі *Bi-Te*, що добре зарекомендував себе як охолоджувач Пельтьє, був адаптований для генерування. Він мав ККД перетворення вище 7.8% за $T_{\text{гар}}=280\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $T_{\text{хол}}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ і добру відтворюваність цього результату. За проектом NEDO компанія Комацу розпочала дослідження силіцидних матеріалів, а також виготовлення модулів. Характеристики силіцидних модулів, що використовують *Mg-Si* *n*-типу й *Mn-Si* *p*-типу, постійно поліпшуються завдяки не тільки зростанню значень *Z* матеріалів, але й удосконаленій технології виготовлення модулів. Так, за $T_{\text{гар}}=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $T_{\text{хол}}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ зберігається ККД вище 8%. З окремих модулів створили каскадний варіант і досягнуті характеристики майже відповідали очікуванню. Фактично було досягнуто ККД 12.1% за $T_{\text{гар}}=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $T_{\text{хол}}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$. На основі цих досягнень 27 січня 2009 року компанія Комацу оголосила про промислове виробництво й продаж термоелектричних генераторних модулів із застосуванням сплавів *Bi-Te* дочірньою компанією Комацу - *KELK* Лтд.

1. Вступ

Партнерами компанії Комацу у проекті NEDO були кілька промислових і одна некомерційна організація – Японська асоціація технічних досягнень [1]. 16 лютого 2005 року в Японії було прийнято кіотський протокол, згідно з яким Японія має знизити виділення газів, що викликають глобальне потепління, на 9% порівняно з 1990 роком. Очікується, що досягненню цієї мети може сприяти й застосування термоелектричного генерування. Проект, яким керував професор Т. Кадзікава з Технологічного інституту Шонан, був сконцентрований на розробці термоелектричних генераторів середньотемпературного діапазону (до $580\text{ }^{\circ}\text{C}$) і спрямований на досягнення ККД перетворення понад 12% до березня 2005, та оцінку технічної можливості одержати ККД 15% до березня 2007.

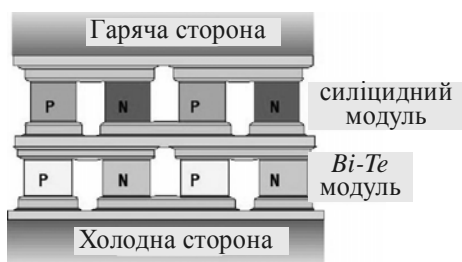


Рис. 1. Принцип модуля каскадного типу, що складається із силіцидних і *Bi-Te* модулів.

Для досягнення цієї мети розроблялися каскадні модулі, які використовують *Bi-Te* і силіцидні напівпровідники, як показано на рис. 1. Дослідження матеріалів, проектування модулів і методу визначення характеристик проводилися в науково-дослідному відділі компанії Комацу. Наш підхід полягав у застосуванні каскадних модулів замість сегментного модуля й у поліпшенні характеристик у більш широкому температурному діапазоні. Фактично, цей підхід спрацьовує дуже добре. З погляду зручності в обробці й технічних

переваг, порівняно із сегментним модулем, каскадний модуль, що складається з двох типів модулів, має високі характеристики: ККД понад 12 %, густина вихідної потужності більша 1 Вт/см^2 .

Сплави на основі *Bi-Te* та силіцидні напівпровідники, як, наприклад, *Mn-Si* *p*-типу та *Mg-Si* *n*-типу, відповідно використовували для модулів нижнього та верхнього каскаду. Для забезпечення екологічної чистоти було обрано силіцидні матеріали. Для виготовлення матеріалів *Bi-Te* і модулів наша дочірня компанія *KELK* Лтд [2] володіє технологією промислових модулів Пельтьє і виробів на їх основі, що добре зарекомендувала себе. На цій

основі в науково-дослідному відділі Комацу займаються зміною й удосконаленням матеріалу, а також виготовленням генераторних модулів. У наступних розділах буде описано нашу поточну діяльність, пов'язану з термоелектричним генеруванням, тобто властивості напівпровідників, виготовлення матеріалу й модулів, а також метод визначення характеристик.

2. Силіцидні напівпровідники й термоелектричний генераторний модуль на їхній основі

2.1. Напівпровідник $Mn-Si$ (ВСМ) як матеріал для вітки p -типу

Із кількох силіцидів марганцю, наприклад, $MnSi$ і Mn_5Si_3 , як матеріали для p -вітки силіцидного модуля використовуються силіциди із найбільшим вмістом кремнію – Mn_4Si_7 , $Mn_{11}Si_{19}$, $Mn_{15}Si_{26}$ або $MnSi_{1.74}$. Надалі вони будуть називатися ВСМ (вищими силіцидами марганцю) [3–4]. ВСМ мають унікальну кристалічну структуру. Вздовж їх вісі- c тетрагональні підкомірки утворюють стопи залежно від числа атомів марганцю. Наприклад, у випадку Mn_4Si_7 , стопи утворюють 4 підкомірки, як показано на рис. 2.

Зонна структура свідчить про його напівпровідникові властивості за ширини забороненої зони близько 0.7 еВ. Плоскі зонні схеми вказують на більшу масу і низьку рухливість носіїв. Рис. 2 дає нам уявлення про анізотропні властивості, такі як питомий опір і теплопровідність. Однак сусідні підкомірки – майже ідентичні, що призводить до слабкої анізотропії. Це дозволяє зробити висновок, що підкомірка – важливе джерело термоелектричних характеристик.

Інша важлива особливість цієї сполуки – багатофазна структура. На рис. 3 показано типове мікроскопічне зображення. У процесі вирощування відбувається регулярне виділення моносиліциду саме на c -площині ВСМ. Моносиліцид має металеву природу і, ймовірно, має функції, що знижують опір усього зразка [6].

2.2. Одержання p -вітки для модулів [6]

Зважену кількість $MnSi_{1.74}$ розплавляли в індукційній печі з відповідною кількістю легуючих матеріалів, таких як Mo , Al і Ge . Потім злиток подрібнювали й завантажували у кварцову трубку, після чого поміщали в модифіковану піч Бріджмена. Типовий режим вирощування: температура 1423 К, швидкість вирощування 30 мм/год і температурний градієнт на границі розділу твердої і рідкої фаз близько 3 К/мм. Із застосуванням рентгенівського аналізу полюсних фігур, вирощений злиток розрізали на пластини по вісі кристалу, звичайно c -вісі, як показано на рис. 2. Після цього кожному елементу надавали відповідних габаритів для генераторного модуля, наприклад, $4.5 \times 4.5 \times 6.8$ мм³.

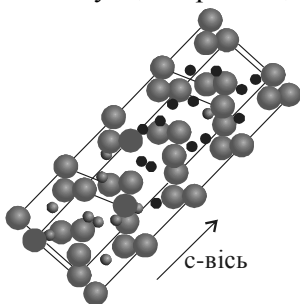


Рис. 2. Кристалічна структура Mn_4Si_7 .

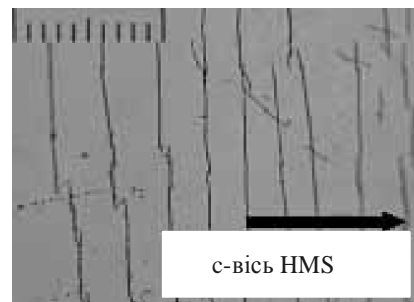


Рис. 3. Типове мікроскопічне зображення ВСМ.

2.3. Напівпровідники $Mg-Si$ як матеріал для вітки n -типу

Mg_2X ($X=Si, Ge$ і Sn) має антифлюоритну структуру (просторова група $Fm\bar{3}m$). Помічено, що в кількох сполуках з антифлюоритною структурою число валентних електронів точно відповідає числу станів у зонах Бріллюена. Отже, ці сполуки повинні мати високий питомий опір. Ці три сполуки магну виявилися напівпровідниками з непрямою забороненою зоною,

електронні властивості яких можуть регулюватися шляхом легування, наприклад *Sb*. Ширина забороненої зони Mg_2Si , Mg_2Ge і Mg_2Sn , отримана шляхом вимірювання питомого опору, становить, відповідно, 0,78, 0,69 і 0,36 eV [7]. Зонну структуру можна отримати із застосуванням програми *WIEN2K*, що добре відображає її напівпровідниковий характер. Дослідження з перших принципів були проведені відповідно до теорії функції густини. Для дослідження твердого розчину надкомірка, що містить 8 примітивних комірок, була отримана з оригінальних кристалів змінного складу. Розрахунки показали, що ці три сполуки – напівпровідники з невеликою шириною забороненої зони. У зоні провідності домінують електрони *Si/Ge* для Mg_2Si і Mg_2Ge і електрони *Mg* (*2s*) для Mg_2Sn . Відповідно, повинен бути перехід, де домінують електрони *Si* або *Mg* для проміжного твердого розчину *n*-типу. У твердих розчинах відбувається розщеплення зони провідності. Чисті сполуки мають аналогічну структуру в зоні провідності з непрямою забороненою зоною і двома розщепленими зонами, в одній з яких домінують електрони *Si/Ge/Sn*, а в іншій – електрони *Mg*. Можна довести, що в провідності беруть участь електрони з атомних орбіталей *Si/Ge* для Mg_2Si і Mg_2Ge з одного боку та орбіталей *Sn* для Mg_2Sn – з іншого.

2.4. Одержання віток *n*-типу для модулів

Тверді розчини $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ *n*-типу відомі як ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературного діапазону [8–10]. Зважена кількість $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ розплавлялася в індукційній печі з необхідною кількістю добавки *Sb*. Після цього отриманий злиток подрібнювали до розмірів часток менших за 38 мкм. Спечений компакт отримували методом іскрового плазмового спікання. З отриманого злитка вирізували елементи *n*-типу, розміри яких ідентичні віткам *p*-типу [6].

2.5. Силіцидний модуль, що складається із ВСМ *p*-типу і *MgSi* *n*-типу

Метод термічного напилення використовувався для одержання металевих електродів типу *Al* і *Cu*. На кожному кінці модуля встановлювалася керамічна пластина. Як правило, модуль має розмір 23.5×23.5 мм², довжиною кілька міліметрів і складається з 8 пар *p-n* переходів, як показано на рис. 4.

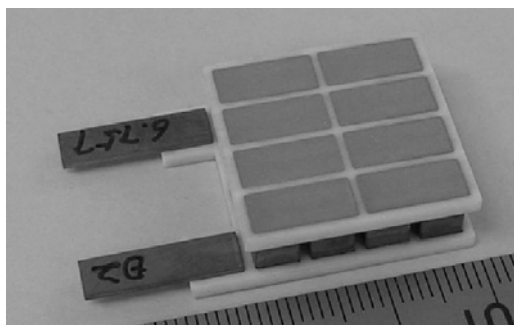


Рис. 4. Силіцидний модуль.

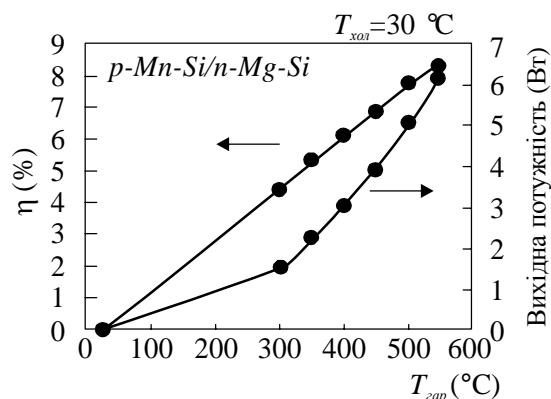


Рис. 5. ККД η і вихідна потужність як функції температури гарячого боку $T_{гор}$ для силіцидного модуля.

На рис. 5 показаний ККД η і вихідна потужність як функції температури гарячого боку. Фактично отримано понад 8% за $T_{гор}=550$ °C і $T_{хол}=30$ °C, тоді як 9% може забезпечуватись за рахунок характеристик матеріалу. Можна сказати, що теплове напилення – перспективний метод одержання покращених металевих електродів, виходячи з низьких значень електричного й термічного контактних опорів.

3. Напівпровідники Bi_2Te_3 і термоелектричний генераторний модуль на їхній основі

3.1. Дослідження сполук, близьких до Bi_2Te_3

Телурид вісмуту і близькі до нього сплави, такі як Bi_2Se_3 і Sb_2Te_3 , являють собою класичні термоелектричні матеріали з високим коефіцієнтом Зеебека. Вони мають ромбоєдричну структуру кристалу ($R\bar{3}m$) і чітку площину спайності вздовж c -площини, що призводить до значної анізотропії різних властивостей переносу, таких як питомий опір і теплопровідність [11]. Однак, як відзначили С. К. Мішра з колегами, серйозні дослідження електронної структури цих сполук на основі теоретичних розрахунків почалися лише нещодавно [12].

Перші спроби дати теоретичне визначення електронної зонної структури Bi_2Te_3 спиралися на метод емпіричного псевдопотенціалу [13]. Єдині розрахунки функції густини станів для Bi_2Te_3 , про які повідомляється в літературі, були проведені Тома й ін. на основі методу приєднаних плоских хвиль [14]. Було зроблено висновок, що спін-орбітальний зв'язок має істотне значення для анізотропії транспортних властивостей Bi_2Te_3 і Sb_2Te_3 [15–16].

3.2. Виготовлення модуля і визначення його характеристик

Як матеріали для віток застосовувалися сплави на основі p - Sb_2Te_3 і квазібінарні сплави Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 n -типу, леговані галогеновою добавкою. Обидва сплави одержували спеціально розробленим методом спікання. Спечені маси покривали шаром Ni товщиною в кілька мікрометрів, а потім розрізали на кубічні блоки товщиною в кілька міліметрів. Для з'єднання покритих Ni електродів із міді застосовувався стандартний метод пайки і, як правило, 8 пар p - n елементів були орієнтовані, як показано на рис. 6. Верхні й нижні поверхні модуля були ретельно відшліфовані й за допомогою стандартного припою приєднані виводи.

На рис. 7 наведено коефіцієнт перетворення η як функція $T_{гар}$. Крім того, на графік нанесена вихідна потужність. ККД вищий 7.8% було досягнуто за $T_{гар} = 280$ °С і $T_{хол} = 30$ °С. Очікуваний ККД трохи перевищує 8% у відповідному температурному діапазоні, а це означає, що технологія виготовлення модуля досить розвинута, щоб продемонструвати його потенційні можливості.

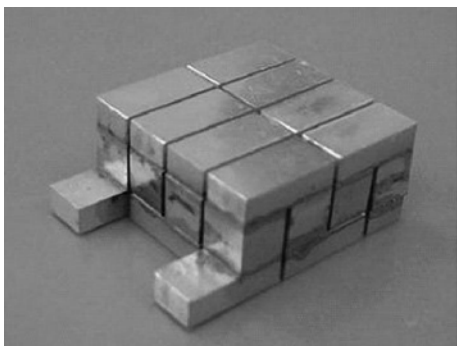


Рис. 6. Модуль Bi - Te .

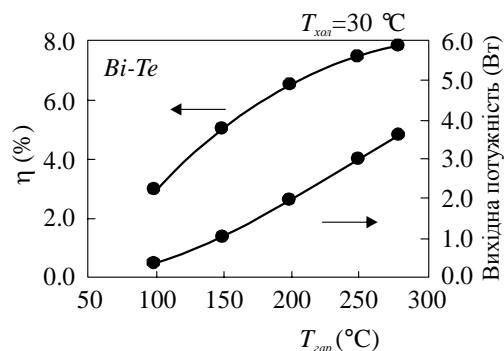


Рис. 7. ККД η і вихідна потужність як функції температури гарячої сторони $T_{гар}$ для модуля Bi - Te .

4. Виготовлення модуля каскадного типу і його характеристики

У випадку сегментного модуля завжди необхідні контакти й сполуки, і це погіршує характеристики в результаті втрат тепла й контактного опору. Як і в сегментному модулі, у каскадному модулі очікувалося погіршення робочих характеристик через перепад температури у міжкаскадній області, як показано на рис. 1. Крім того, термічне напруження також може викликати деформацію модуля, що призводить до ослаблення теплового контакту в місці спаю верхніх і нижніх модулів. Таким чином, з'ясувалося, що каскадування не сприяє поліпшенню

характеристик. Проте, ретельна обробка поверхонь кожного модуля і точний контроль плоскопаралельності дали змогу сконструювати каскадні модулі, близькі до ідеального.

Каскадний модуль був сконструйований шляхом укладання силіцидного модуля на модуль *Bi-Te* і розміщення між ними пластини *AlN* для електричної ізоляції, як показано на рис. 8. Вихідну потужність кожного модуля вимірювали окремо, а опір навантаження змінювався незалежно для кожного модуля. Тепловий потік розраховувався на основі спаду температури на еталонному блоці, виготовленому з *Cu* або *Ni*. ККД η каскадного модуля визначали за допомогою рівняння

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

На рис. 9 показаний η і вихідна потужність $P = (P_h + P_c)$ як функції температури гарячого боку $T_{\text{гар}}$. 12.1% η можна було одержати за $T_{\text{гар}} = 550^\circ\text{C}$ і $T_{\text{хол}} = 30^\circ\text{C}$. При цьому непогано виконувалося проміжне завдання $\eta = 12\%$ за $T_{\text{гар}} = 580^\circ\text{C}$ і $T_{\text{хол}} = 30^\circ\text{C}$, а також максимальна загальна вихідна потужність становила 5.02 Вт, за теплового потоку $(Q_c + P_h + P_c)$, що дорівнює 41.5 Вт.

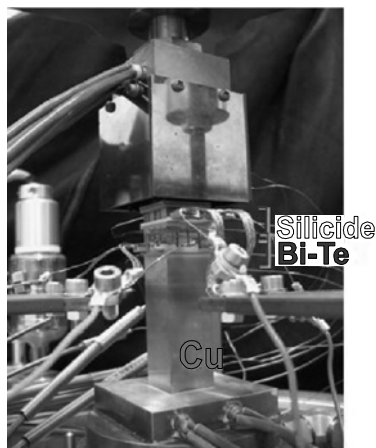


Рис. 8. Модуль каскадного типу.

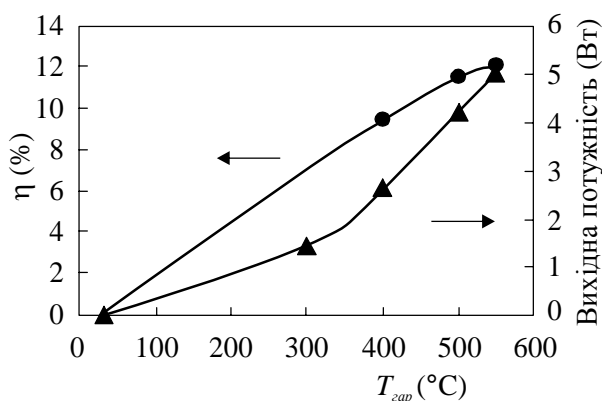


Рис. 9. η і вихідна потужність $P = (P_h + P_c)$ як функції температури гарячого боку $T_{\text{гар}}$ для каскадного модуля.

5. Вимірювання ККД і вихідної потужності каскадних модулів

Складність визначення характеристик каскадного модуля полягає у взаємозалежності теплових режимів окремих модулів з урахуванням того, що потік тепла через модуль залежить від струму навантаження. Оскільки температура гарячого й холодного боків зберігається постійною, проміжна температура між модулями змінюється залежно від струмів навантаження. Тому зміна струму одного модуля призведе до зміни вихідної потужності й ККД інших модулів. Можна розрахувати проміжну температуру й оцінити оптимальні струми навантаження для обох модулів, що й робиться для визначення конструкції модуля. Щоб перевірити цей метод проектування й уникнути будь-яких неточностей, які можуть бути внесені за рахунок вибору розрахованих струмів навантаження, було обрано модель

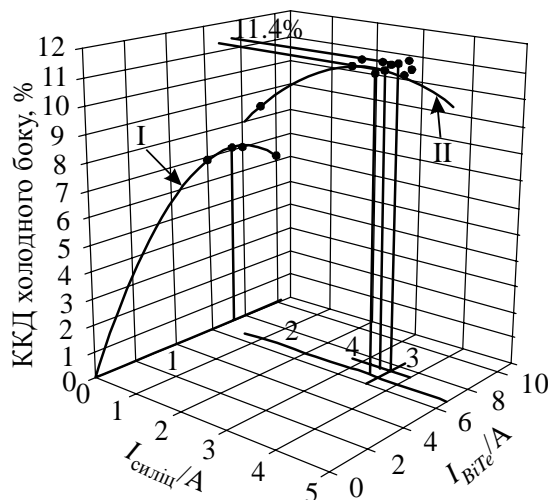


Рис. 10. Процес визначення характеристик каскадного модуля.

вільного підходу до вимірювання. Вона реалізується шляхом зміни струму окремо для кожного модуля. Цей процес повторюється до одержання спільного ККД.

На рис. 10 показано, як працює цей алгоритм. Вимірювання починається за нульового струму для обох модулів.

На першому етапі струм холодного модуля змінюється уздовж лінії I, а струм гарячого модуля залишається нульовим. За вимірюваннями спільного ККД підбирається поліном третього порядку (крива I) і визначається його максимум. Потім струм навантаження, для якого ККД максимальний, подається на модуль із *ViTe*. На другому етапі струм для силіцидного модуля змінюється уздовж кривої II, і новий максимум на залежності струму модуля розраховується шляхом підбирання поліному. Максимальний струм подається на верхній модуль, і етапи 3 і 4 повторюються. Цей процес триває до «насичення» ККД.

6. Перевірка вимірювання теплового потоку [17]

Для перевірки процедури вимірювання на предмет систематичних помилок був виготовлений еталонний зразок з *CrNi* сталі німоник 75 (вторинний еталон теплопровідності PR.41.08 Національної фізичної лабораторії (НФЛ)) із таким же поперечним перерізом (23.5×23.5 мм), як у генераторів. Виробником було вказано склад 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%. З метою термічної обробки матеріал нагрівали до 1080°C і витримували протягом двох годин в атмосфері сухого чистого водню із точкою роси нижче -50°C , а потім повільно охолоджували в атмосфері водню в реторті з водяним охолодженням. Оскільки теплопровідність цієї сталі добре відома, тепловий потік можна легко розрахувати за температурним перепадом у блоці. Для перевірки замість модуля використали цей еталонний зразок, і тепловий потік виміряли одночасно з вимірювальним нагрівачем і еталонним зразком.

Для перевірки достовірності вимірювання теплового потоку важливо забезпечити аналогічні умови вимірювання, особливо відносно теплового опору зразка (тобто генераторного модуля) і еталонного зразка. За $12.8 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ за 50°C і $17.3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ за 300°C теплопровідність німоник 75 до 15 разів вища, ніж у звичайного термоелектричного напівпровідника. Однак, при ідентичних теплових умовах і геометрії відношення теплового потоку генератора й сталевого зразка складе близько 10. Це обумовлено додатковим тепловим потоком внаслідок ефекту Пельтьє, створеним струмом навантаження. Тому було обрано типову висоту еталонного зразка 40 мм, що відповідає тепловому опору 5 КВт^{-1} . Еталонний блок було дзеркально відполіровано для зменшення радіаційного теплового навантаження. На рис. 11 показаний пристрій експериментальної установки. За температурним перепадом між двома термopарами уздовж теплового потоку в блоці НФЛ можна з високою точністю визначити величину теплового потоку. На основі цього значення було досліджено його вірогідність.

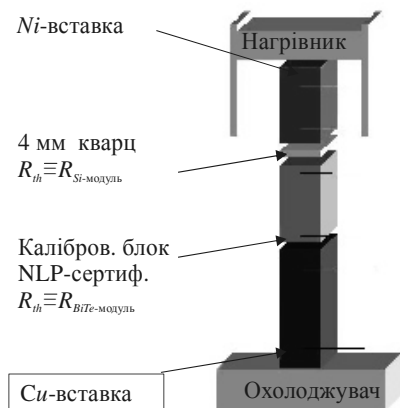


Рис. 11. Пристрій експериментальної установки для вимірювання теплового потоку.

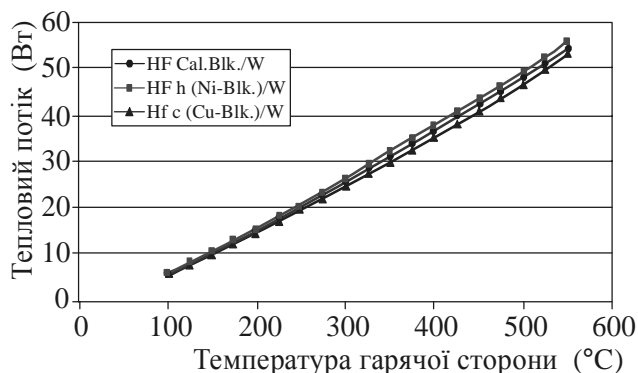


Рис. 12. Порівняння теплових потоків, отриманих від кожного блоку на рис. 11.

Температурний перепад всередині блоку вимірювали за допомогою двох екранованих термопар, установлених у два отвори до центру блоку діаметром 0.5 мм і на відстані 30 мм. Важко дати кількісне визначення всіх температурних похибок, наприклад, недостатній тепловий контакт або теплопровідності у термопарах. Однак основні похибки вносяться неточностями розташування термопар і теплопровідністю матеріалу, тоді як втратами на випромінювання можна знехтувати аж до 300 °С (< 100 мВт). Положення точки вимірювання температури по діаметру термопар 0.5 мм або 2.4% спільної відстані – припустиме. Поряд із неточністю калібрування термопар, імовірна похибка вимірювання температури становить 4 %.

Атестація каліброваного зразка гарантує $\pm 3\%$ у вимірюваннях теплопровідності. В цілому, вимірювання теплового потоку із застосуванням еталонного зразка надійне у межах $\pm 5\%$. На рис. 12 показана величина теплового потоку, отриманого від кожного блоку. Вони добре узгоджуються один з одним у межах 3%, а це значить, що оцінка теплового потоку за допомогою еталонного блоку також високонадійна. Ретельний радіаційний захист, регулювання тиску навантаження на модуль і дистанційне вимірювання електричної вихідної потужності забезпечили надійну й точну систему вимірювань.

7. Довговічність і стійкість генераторних модулів

Ушкодження і деградація генераторних модулів обумовлені двома основними факторами. Перший фактор – хімічні явища в результаті довгострокової неперервної роботи в умовах високої температури й несприятливого газового середовища. Дифузія металів, наприклад *Cu* і *Ni*, відбувається по гарячій стороні на границі розділу між електродним матеріалом і матеріалом віток. Вона, безсумнівно, погіршує механічну міцність і призводить до ослаблення контактів між вітками. Випаровування, а також окислення матеріалів віток призводять до серйозного зниження вихідної потужності. Уникнути цього допоможуть такі технології, як покриття й екранування. Під час роботи в космосі вихідна потужність зменшується як лінійна функція квадратного кореня часу [18]. Щоб спрогнозувати довговічність модулів, украй необхідні дані про деградацію в різних середовищах.

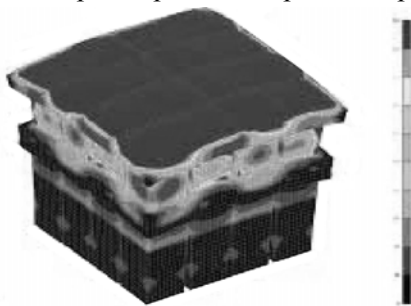


Рис. 13. Термічна напруга каскадного модуля під час роботи за $T_{\text{гар}}=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $T_{\text{хол}}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

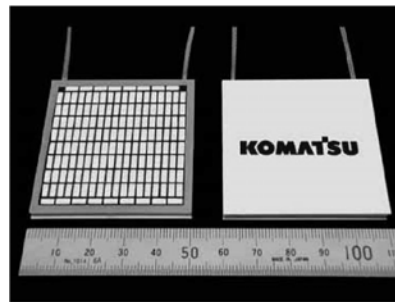


Рис. 14. Термоелектричний генераторний модуль для комерціалізації в KELK

Другий фактор викликаний термічною напругою. Він унікальний для наземних застосувань, таких як система спільного виробництва тепла й електрики в автомобілях. Термоцикловання викликає багаторазову термічну напругу, і в результаті втома матеріалу стає серйозною проблемою. На рис. 13 показаний розподіл термічної напруги й збільшена деформація каскадного модуля. Каскадний модуль складається з модуля *Bi-Te* з *Cu* електродами й силіцидного модуля з *Al* електродами. Термічна напруга була отримана в ході аналізу методом кінцевих елементів в умовах $T_{\text{гар}}=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $T_{\text{хол}}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Очевидно, що напруга розтягу локалізується на границях електродів гарячої поверхні силіцидного модуля, що може бути основним джерелом пошкодження внаслідок втоми матеріалів конструкції. Зняття напруг – ключова технологічна проблема для застосування термоелектричного генерування. Нещодавно компанія Комацу оголосила про запуск промислового виробництва і продажу термоелектричних генераторних модулів через KELK Лтд. Зовнішній

вигляд модуля показаний на рис. 14. Більш докладна інформація доступна на сайті

<http://www.komatsu.com/CompanyInfo/press/2009012714011528411.html>.

8. Висновок

У рамках національного проекту за підтримки NEDO було виготовлено каскадний модуль із ККД, вищим 12 % за $T_{zap}=550$ °С і $T_{хол}=30$ °С. Як матеріали віток для модуля гарячого боку були використані *p-Mn-Si* і *n-Mg-Si*. Для модуля холодного боку були використані сплави на основі *Bi-Te*. Перевірено вірогідність отриманого значення ККД, висока надійність підтверджена шляхом визначення потоку тепла. Наступним найважливішим питанням буде дослідження терміну служби і довговічності цих модулів. Зняття термічної напруги, покриття та екранування будуть ключовими технологіями для реалізації термоелектричного генерування. Важливим фактором є і зниження вартості. Як перший етап, компанія Комацу оголосила про запуск промислового виробництва й продажу модулів *Bi-Te* через KELK Лтд.

9. Подяка

Автори хотіли б висловити подяку професорові Кадзікава, керівникові національного проекту «Розробка вдосконалених систем термоелектричного перетворення», а також Організації розвитку нових енергій і промислових технологій (NEDO) за допомогу в цьому дослідженні.

Література

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.xcrysden.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, Heidelberg, 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.

Надійшла до редакції 10.02.09.