



УДК 537.323

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА
 n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$, ЛЕГИРОВАННОГО Hg_2Cl_2 ,
НА ЕГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА***

А.А. Гребенников, А.И. Бочаров, В.А. Макагонов

Воронежский государственный технический университет
д. 14, Московский просп., Воронеж, 394026, Россия
тел.: +7 (473) 246-66-47; e-mail: anton18885@yandex.ru

doi: 10.15518/isjaee.2020.01-06.93-105

Заключение совета рецензентов: 03.12.19 Заключение совета экспертов: 09.12.19 Принято к публикации: 16.12.19

Теллурид висмута и соединения на его основе являются главными материалами для производства термоэлементов p - и n -типа, работающих в области низких температур. Изделия на основе теллурида висмута и его соединений серийно выпускаются промышленностью. Для того чтобы улучшить термоэлектрические характеристики материалов и повысить КПД изделий, необходимо вносить изменения в отлаженный технологический процесс, что может быть связано с существенными трудностями. В связи с этим актуальной является задача повышения термоэлектрической добротности теллурида висмута при минимальных изменениях технологического процесса его получения. Один из вариантов решения этой задачи заключается в оптимизации параметров процесса горячего прессования. В работе исследовано влияние параметров процесса горячего прессования (давления прессования и времени выдержки под давлением) на термоэлектрические свойства твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ n -типа проводимости, легированного каломелью Hg_2Cl_2 . Образцы были получены по технологии порошковой металлургии, включающей синтез материала с последующим горячим прессованием. Установлено, что увеличение времени выдержки образца под давлением в процессе горячего прессования приводит к существенному изменению электрических свойств вследствие увеличения концентрации носителей заряда и их подвижности: коэффициент термо-ЭДС уменьшается в среднем на 3,5 %, электропроводность возрастает более чем на 12 %. Теплопроводность при этом практически не меняется, так как рост электронной составляющей теплопроводности, связанный с ростом концентрации носителей заряда, компенсируется уменьшением фоновой составляющей. В результате термоэлектрическая добротность возрастает на 3,7 %. Увеличение времени выдержки с одновременным повышением давления прессования увеличивает только подвижность носителей заряда, их концентрация не меняется, поэтому коэффициент термо-ЭДС остается без изменений, электропроводность возрастает на 3,0 %. Теплопроводность снижается на 5,3 % вследствие слабого изменения электронной составляющей (в сравнении с предыдущим режимом получения) при существенном уменьшении фоновой составляющей. В результате термоэлектрическая добротность возрастает на 10,0 %. Таким образом, условия получения теллуридов висмута n -типа значительно влияют на их термоэлектрические свойства, подбор оптимального режима горячего прессования позволяет повысить термоэлектрическую добротность, не меняя основные этапы технологического цикла.

Ключевые слова: термоэлектричество; теллурид висмута; электропроводность; теплопроводность; термо-ЭДС; термоэлектрическая добротность.

*Гребенников А.А., Бочаров А.И., Макагонов В.А. Влияние условий получения твердого раствора n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$, легированного Hg_2Cl_2 , на его термоэлектрические свойства // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2020;01-06:93-105.



INFLUENCE OF PRODUCTION CONDITIONS ON THERMOELECTRIC PROPERTIES OF n-Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6} DOPED WITH Hg₂Cl₂

A.A. Grebennikov, A.I. Bocharov, V.A. Makagonov

Voronezh State Technical University
14 Moskovsky Ave., Voronezh, 394026, Russia
tel.: +7 (473) 246 66 47, e-mail: anton18885@yandex.ru

doi: 10.15518/isjaee.2020.01-06.93-105

Referred 3 December 2019 Received in revised form 9 December 2019 Accepted 16 December 2019

Bismuth telluride and compounds based on it are the basic materials for the production of thermocouples p- and n-type operating at low temperatures. Products based on these are commercially mass-produced. In order to improve the thermoelectric characteristics of materials and increase the efficiency of products, it is necessary to make changes to a well-established technological process, which can be associated with significant difficulties. Therefore, relevant is the task of improving the thermoelectric figure of merit of bismuth telluride with minimal changes in the technological process of obtaining it. One option to solve it is to optimize the process parameters of hot pressing. The paper studies the influence of the parameters of the hot-pressing process (pressing pressure and holding time under pressure) on the thermoelectric properties of n-type Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6} solid solution doped with Hg₂Cl₂ calomel. We have obtained the samples using powder metallurgy technology, including synthesis of the material, followed by hot pressing. An increase in the exposure time of a sample under pressure during hot pressing is found to lead to a significant change in electrical properties due to an increase in the concentration of charge carriers and their mobility: the coefficient of thermo-emf decreases on average by 3.5%, electrical conductivity increases by more than 12%. In this case, the thermal conductivity practically does not change, since the increase in the electronic component of thermal conductivity associated with an increase in the concentration of charge carriers is compensated by a decrease in the phonon component. As a result, thermoelectric figure of merit increases by 3.7%. Increasing the dwell time with a simultaneous increase in the compacting pressure increases only charge carrier mobility, their concentration does not change. Therefore, the thermo-emf coefficient remains unchanged, the electrical conductivity increases by 3.0%. Thermal conductivity decreases by 5.3%, due to a slight change in the electronic component (in comparison with the previous production mode) with a significant decrease in the phonon component. As a result, thermoelectric figure of merit increases by 10.0%. Thus, the conditions for the production of n-type bismuth tellurides significantly affect their thermoelectric properties, the selection of the optimal hot-pressing mode allows us increasing the thermoelectric figure of merit without changing the main stages of the technological cycle.

Keywords: thermoelectricity; bismuth telluride; electrical conductivity; thermal conductivity; thermo-EMF; thermoelectric figure of merit.



Антон Александрович
Гребенников
Anton Grebennikov

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией базового научно-образовательного центра «Физика и техника термоэлектрических явлений» Воронежского государственного технического университета.

Образование: Воронежский государственный технический университет (2007 г.).

Область научных интересов: магнитные и электрические свойства гранулированных композиций; термоэлектрические свойства полупроводников

Публикации: 26.

SPIN: 9203-4590

H-index: 3

ORCID: 0000-0002-9783-0718

Information about the author:

Ph.D. in Physics and Mathematics, Head of the Laboratory of the Scientific-Educational Center "Physics and Technology of Thermoelectrical Phenomena" of the Voronezh State Technical University.

Education: Voronezh State Technical University, 2007.

Research interests: magnetic and electrical properties of granular composites; thermoelectric properties of semiconductors.

Publications: 26.



Алексей Игоревич
Бочаров
Aleksey Bocharov

Сведения об авторе: ведущий инженер базового научно-образовательного центра «Физика и техника термоэлектрических явлений» Воронежского государственного технического университета.

Образование: Воронежский государственный университет (2010 г.).

Область научных интересов: электрические, упругие и пьезоэлектрические свойства сегнетоэлектриков; термоэлектрические свойства полупроводников.

Публикации: 10.

SPIN: 5676-1205

ORCID: 0000-0003-4812-9586

Information about the author:

Leading Engineer at the Scientific-Educational Center "Physics and Technology of Thermoelectrical Phenomena" of the Voronezh State Technical University.

Education: Voronezh State University, 2010.

Research interests: electrical, elastic and piezoelectric properties of ferroelectrics; thermoelectric properties of semiconductors.

Publications: 10.



Владимир Анатольевич
Макагонов
Vladimir Makagonov

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, младший научный сотрудник кафедры физики твердого тела Воронежского государственного технического университета.

Образование: Воронежский государственный технический университет (2010 г.).

Область научных интересов: многослойные структуры; магнитные и электрические свойства; композиты.

Публикации: 45.

SPIN: 3823-2576

H-index: 4

ORCID: 0000-0002-4024-4064

Information about the author:

Ph.D. in Physics and Mathematics, Junior Researcher at the Department of Solid State Physics of the Voronezh State Technical University.

Education: Voronezh State Technical University, 2010

Research interests: multilayer structures; magnetic and electrical properties; composites.

Publications: 45.



1. Введение

В настоящее время актуальной задачей энергетики является использование генерирующих установок: безопасных, не наносящих вреда экологии, использующих альтернативные источники энергии. Общество заинтересовано в получении экологически чистых, удобных в обращении электрогенераторов, способных максимально использовать бросовое бесполезно выделяемое тепло от сжигания любого вида топлива, геотермальных источников, а также тепловую энергию многих технологических и химических процессов, обеспечивая прямое преобразование тепловой энергии в электрическую за счет эффекта Зеебека.

Термоэлектрические генераторы электрической энергии имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами: простота конструкции, отсутствие движущихся частей обеспечивает бесшумность работы и высокую надежность, что наиболее актуально для автономного энергообеспечения удаленных и труднодоступных объектов, включая объекты технологической связи и телеметрии, промышленные системы сбора и подготовки газа к транспорту и системы катодной защиты магистральных газопроводов и нефтепроводов [1–3].

Характеристики термоэлектрических генераторов в существенной степени зависят от параметров термоэлектрических материалов, из которых изготовлены

термоэлектрические батареи и модули. В настоящее время для изготовления ветвей термоэлектрических генераторных батарей широко используются теллурид висмута и твердые растворы на его основе. Это связано с высокими значениями термоэлектрической добротности данных материалов в интервале температур $\sim 200\div 350$ °C, обусловленной высокой концентрацией носителей заряда (как правило $\sim 10^{19}$ см³) и достаточно высокими значениями термоэлектродвижущей силы [4–6]. Несмотря на активные поиски более дешевых и экологически безопасных в производстве термоэлектрических материалов, теллурид висмута и твердые растворы на его основе в настоящее время не имеют альтернативы [7] при производстве термоэлектрических генераторов, поэтому поиск технологий, позволяющих улучшить их термоэлектрические свойства является крайне актуальной и практически значимой задачей.

В работе исследовано влияние режимов горячего прессования на термоэлектрические свойства теллурида висмута. Показано, что изменение давления прессования или времени выдержки под давлением влияет на электропроводность и теплопроводность материала, что приводит к изменению термоэлектрической добротности. Впервые показано влияние продолжительности процесса горячего прессования термоэлектрического материала n -типа на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Bi}_2\text{Se}_x$ на концентрацию и подвижность носителей.



Список обозначений	
<u>Буквы латинского алфавита</u>	
e	Элементарный заряд
F	Интеграл Ферми
h	Постоянная Планка
k	Постоянная Больцмана
m^*	Эффективная масса электрона
n	Концентрация носителей заряда
p	Давление при горячем прессовании, т/см ²
r	Коэффициент, зависящий от механизма рассеяния электронов
T	Температура, °С
t	Время выдержки под давлением при горячем прессовании, мин
<u>Буквы греческого алфавита</u>	
α	Коэффициент термо-ЭДС
λ	Теплопроводность
μ	Химический потенциал носителей заряда, отсчитываемый для электронов вверх от дна зоны проводимости, эВ
σ	Электропроводность
u	Подвижность носителей заряда
<u>Индексы нижние</u>	
e	Электронная составляющая теплопроводности
p	Фононная составляющая теплопроводности
r	Коэффициент, зависящий от механизма рассеяния электронов
<u>Аббревиатуры</u>	
MS	Спиннингование расплава
SPS	Искровое плазменное спекание
ZT	Термоэлектрическая добротность
ЭДС	Электродвижущая сила

2. Теоретический анализ

В последние годы активно исследуются возможности повышения термоэлектрической добротности термоэлектриков путем получения низкоразмерных структур [8, 9], таких как тонкие пленки [10, 11], сверхрешетки [10, 12], нитевидные кристаллы [13], наноразмерные структуры [14, 15], квантовые ямы [16, 17], квантовые проволоки [18, 19, 20] и др., способствующих снижению теплопроводности решетки или увеличению плотности электронных состояний [21]. Однако получение таких материалов сопряжено со значительными технологическими трудностями, кроме того, практически отсутствуют исследования их механических свойств. В этой связи низкоразмерные структуры пока еще представляют исследовательский интерес, и говорить о возможностях их внедрения в серийное производство преждевременно.

Идея повышения термоэлектрической добротности путем использования наноматериалов на основе графита не оправдалась. Так, в работах [22, 23] показано, что введение углеродных нанотрубок, а также аморфного углерода в матрицу теллурида висмута приводит к значительному снижению электропроводности, термо-ЭДС и термоэлектрической добротности. В [24] отмечается рост термо-ЭДС и снижение теплопроводности теллурида висмута при введении фуллерена C₆₀, при этом электропроводность и термоэлектрическая добротность уменьшаются.

На сегодняшний день наиболее перспективными и востребованными методами для получения термо-

электрических материалов на основе теллурида висмута и его твердых растворов являются методы порошковой металлургии, среди которых особое внимание отводится методам спиннингования расплава (MS) для получения порошков синтезированных материалов и искрового плазменного спекания (SPS) для консолидации полученных порошков. Добротность (ZT) образцов теллурида висмута, получаемых этими методами, превышает 1,0 [25–28]. В то же время их внедрение в производство часто сопряжено с рядом трудностей, наиболее значимые из которых – изменения существующего на производстве технологического оборудования. Помимо этого, нерешенной следует признать проблему структурной стабильности материалов, полученных по данной технологии, при повышенной температуре.

Более простым в сравнении с методами MS и SPS является горячее прессование предварительно синтезированного порошка термоэлектрического материала. Как правило, именно такая реализация технологии порошковой металлургии используется в производстве. Однако результаты, получаемые разными авторами, могут существенно отличаться в зависимости от условий синтеза исходных порошков термоэлектрического материала и его спекания (см., например, [29–33]). Следовательно, выяснение оптимальных параметров технологического цикла, позволяющих получить термоэлектрические материалы с наибольшей добротностью по технологии порошковой металлургии, является актуальной задачей.



Таким образом, с точки зрения серийного производства теллурида висмута для изготовления термоэлектрических генераторных батарей не имеется убедительных доводов в пользу изменения существующей технологии порошковой металлургии. В связи с этим наиболее актуальна задача повышения термоэлектрической добротности материала без внесения существенных изменений в отработанный технологический процесс. Один из способов решения этой задачи состоит в выявлении оптимальных условий, позволяющих получить наибольшую термоэлектрическую добротность для материала заданного состава.

3. Методика

Объектами исследования являлись образцы твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$, легированных 0,2 масс.% Hg_2Cl_2 . Образцы были получены по технологии порошковой металлургии, включающей: 1) синтез, измельчение полученного слитка, отсев фракции с размером $50\div 100$ мкм; 2) горячее прессование. Параметры процесса горячего прессования, использованные для получения материалов, приведены в табл. 1, где T – температура прессования; p – давление прессования; t – время выдержки под давлением.

Таблица 1

Режимы горячего прессования образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$

Table 1

Hot pressing modes of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ samples

№ образца	Режим горячего прессования		
	T , °C	p , т/см ²	t , мин
1	400	5	5
2	400	5	20
3	400	5,5	10

Электропроводность и коэффициент термо-ЭДС образцов исследовались на установке Netzsch SBA 458, теплопроводность – на установке Netzsch LFA 467 в интервале температур $30\div 300$ °C.

4. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма, полученная от среза, нормального оси

прессования, образца 1. На дифрактограмме присутствуют только отражения, соответствующие ромбоэдрической решетке ($R\bar{3}m$) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Наблюдаемая относительно высокая интенсивность отражений (006) и (0 0 15) свидетельствует о наличии преимущественной текстуры $\langle 001 \rangle$ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Для образцов 2 и 3 дифрактограммы имеют аналогичный вид.

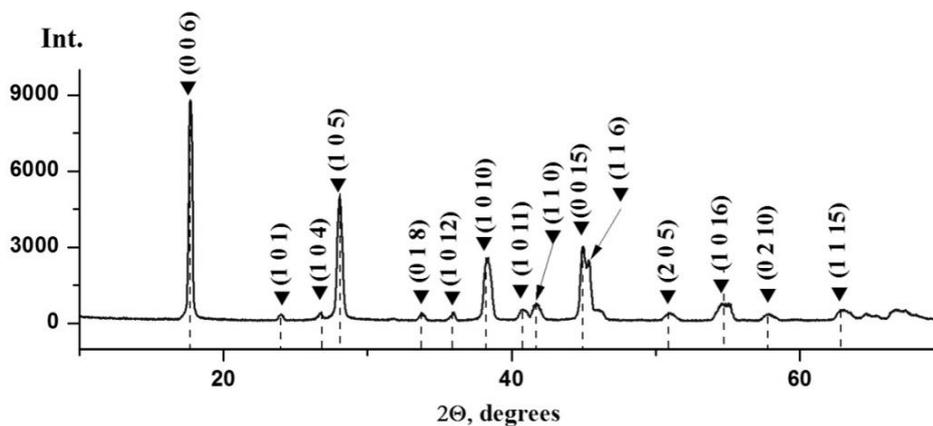


Рис. 1 – Дифрактограмма образца №1
Fig. 1 – X-ray diffractogram of the sample #1

Данные растровой электронной микроскопии поперечных и продольных оси прессования сколов образцов 1, 2 и 3 (рис. 2) также указывают на упорядочение структуры в объеме материала в результате изостатического прессования: кристаллиты в результате скольжения по плоскостям спайности (001) занимают положение, при котором ось $\langle 001 \rangle$

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ преимущественно совпадает с направлением перемещения пуансона. Наибольший размер пластинчатых зерен, наблюдаемый для образца 2 (рис. 2с), полученного горячим прессованием в течение 20 мин, указывает на решающую роль продолжительности горячего прессования на степень упорядочения материала.

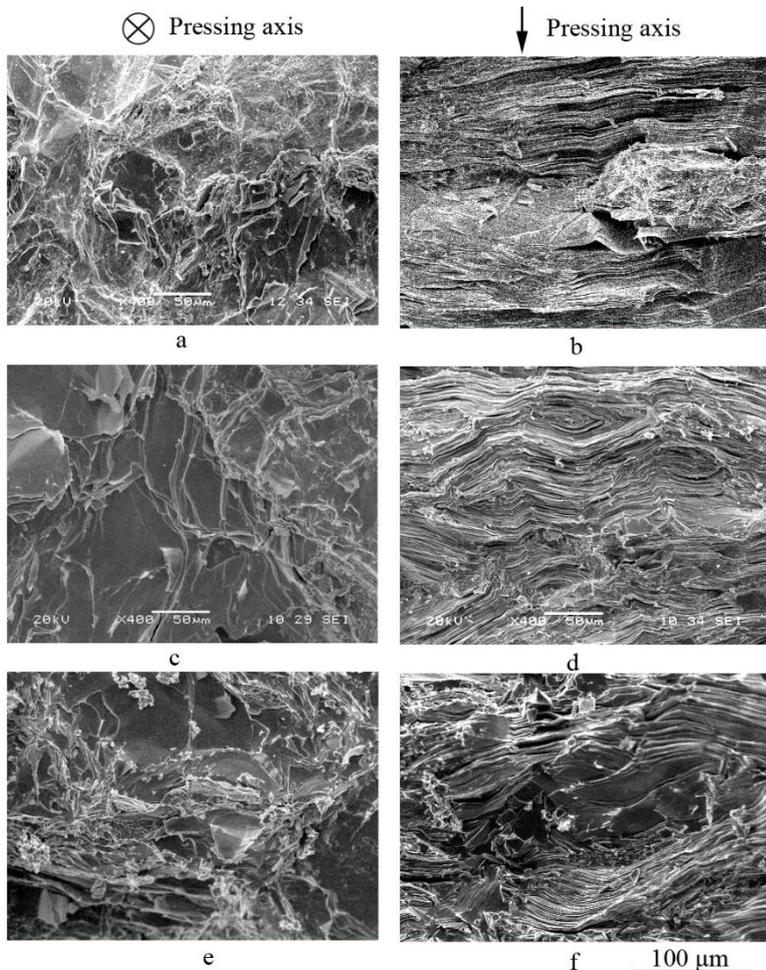


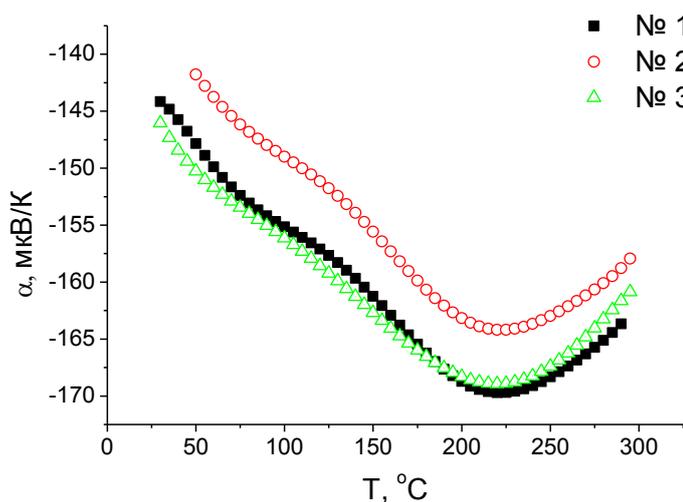
Рис. 2 – РЭМ-изображения поверхности поперечного (а, с, е) и продольного (b, d, f) оси прессования сколов образцов № 1 (а, b), № 2 (с, d), 3 (е, f)
Fig. 2 – SEM images of the surface of the transverse (a, c, e) and longitudinal (b, d, f) axis of pressing the chips of samples No. 1 (a, b), 2 (c, d), 3 (e, f)



На рис. 3 приведены температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС (α) образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$,

внешний вид которых характерен для вырожденных полупроводников [34].

Рис. 3 – Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$
Fig. 3 – Temperature dependences of the thermo-emf coefficient of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ samples



На рис. 3 видно, что во всех образцах преобладает электронный тип проводимости, соответственно, они являются термоэлектрическими материалами *n*-типа. Отклонение зависимостей $\alpha(T)$ от линейной при температурах около 80 °С предположительно

связано с влиянием собственной проводимости, которая при 200 °С становится доминирующей.

Для образцов 1 и 3 численные значения коэффициента термо-ЭДС практически совпадают во всем температурном интервале. Значения α образца 2 в среднем на 3,5 % меньше (по абсолютной величине), чем 1

и 3, что может быть связано с большей концентрацией свободных носителей заряда.

Оценить концентрацию носителей заряда можно с помощью выражения [35]:

$$n = \frac{4\pi(2m^*kT)^{3/2}}{h^3} F_{1/2}\left(\frac{\mu}{kT}\right), \quad (1)$$

где m^* – эффективная масса электрона; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; T – температура; μ – химический потенциал носителей заряда, отсчитываемый для электронов вверх от дна зоны проводимости; $F_{1/2}(x)$ – интеграл Ферми при $r = 1/2$. В общем случае интеграл Ферми определяется выражением:

$$F_r(x) = \int_0^{\infty} \frac{x^r dx}{e^{x - \frac{\mu}{kT}} + 1}, \quad (2)$$

где r – коэффициент, зависящий от механизма рассеяния электронов.

Определить значение химического потенциала можно по результатам измерений коэффициента термо-ЭДС, воспользовавшись формулой [36, 37]:

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left[\frac{2r+5}{2r+3} \cdot \frac{F_{r+1,5}\left(\frac{\mu}{kT}\right)}{F_{r+0,5}\left(\frac{\mu}{kT}\right)} - \frac{\mu}{kT} \right], \quad (3)$$

где e – элементарный заряд.

Формула (3) применима для полупроводников при произвольной степени вырождения. При оценке химического потенциала предполагалось, что рассеяние носителей заряда происходит преимущественно на акустических фонах, так как этот механизм рассеяния является преобладающим в твердых растворах Bi_2Te_3 [4]. В этом случае $r = -0,5$. Как и ожидалось, химический потенциал и концентрация носителей заряда образца 2 существенно выше, чем 1 и 3. Полученные значения приведены в табл. 2.

Проведенные расчеты подтверждаются результатами измерения температурных зависимостей электропроводности (рис. 4). Значения концентрации носителей заряда в образцах 1 и 3 близки, поэтому среднеинтегральные значения σ отличаются на 3%. В образце 2 значение n существенно больше, соответственно, различие σ по сравнению с образцом 1 составляет более 12%.

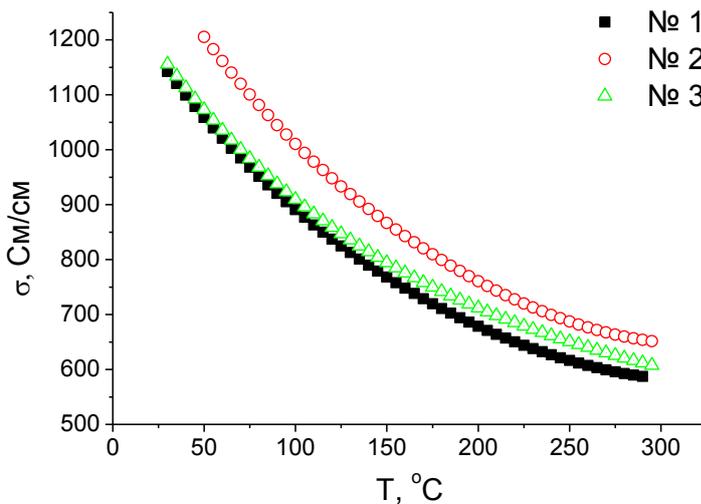


Рис. 4 – Температурные зависимости удельной электропроводности образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$
 Fig. 4 – Temperature dependences of the electrical conductivity of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ samples

Общим для исследованных образцов является характер зависимостей $\sigma(T)$ – проводимость экспоненциально убывает с ростом температуры. Такая зависимость наблюдается в полупроводниках при наличии сильного легирования [4]. В этом случае вырождение полупроводника происходит при криогенных температурах, и материал начинает проявлять свойства, близкие к металлу.

Анализ температурной зависимости электропроводности в сильно легированных полупроводниках при наличии вырождения позволяет определить преобладающий механизм рассеяния носителей заряда. В вырожденных полупроводниках изменение вели-

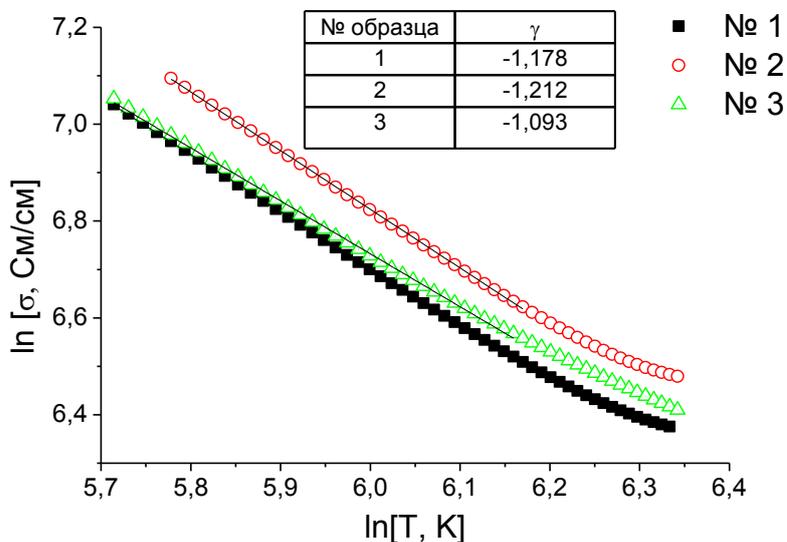
чины проводимости с температурой происходит так же, как и в металле [38] – пропорционально степенной зависимости от температуры T^γ , где показатель степени γ характеризует физическую природу процессов рассеяния носителей заряда.

На рис. 5 приведены зависимости $\ln\sigma \sim f(\ln T)$, из которых следует, что в широком диапазоне температур, от комнатной до 195 °C, имеются линейные участки. Оценки параметра γ приведены в таблице на вставке рис. 5. Результаты оценок γ близки к значению 1,5, характерному для процессов рассеяния носителей заряда на акустических фонах. Меньшие значения γ вероятно объясняются дополни-

тельным вкладом рассеяния на границах кристаллитов. При температурах более 195 °С наблюдается отклонение зависимости от линейной, что соответствует появлению в образце собственной проводимости.

Полученные результаты согласуются с данными, представленными в [4], и подтверждают правомерность использования коэффициента $r = -0,5$ в формуле (1).

Рис. 5 – Температурные зависимости удельной электропроводности образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$, приведенные в логарифмических координатах
Fig. 5 – Temperature dependences of electrical conductivity of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ samples in logarithmic coordinates



Результаты измерения электропроводности образцов позволяют оценить влияние условий получения на подвижность носителей заряда с помощью следующего выражения [35]:

$$\sigma = neu, \tag{4}$$

где u – подвижность носителей заряда.

Результаты расчета представлены в табл. 2.

Таблица 2
Влияние условий получения на химический потенциал, концентрацию и подвижность носителей заряда образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ (приведены среднеинтегральные значения)

Table 2
Influence of production conditions on the chemical potential, concentration, and mobility of charge carriers of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ samples (average integral values are given)

№ образца	Химический потенциал, μ (эВ)	Относительное изменение концентрации носителей заряда, Dn (%)	Относительное изменение подвижности носителей заряда, Du (%)
1	0,029	–	–
2	0,033	8,9	3,0
3	0,029	0,8	2,2

Совокупность результатов исследования электрических свойств образцов позволяет сделать выводы: увеличение времени выдержки под давлением в процессе горячего прессования приводит к повышению уровня химического потенциала, росту концентрации свободных носителей заряда и увеличению их подвижности. В результате наблюдается существенное снижение коэффициента термо-ЭДС и рост электропроводности (см. рис. 3 и 4, образцы 1 и 2). Увеличение времени выдержки с од-

новременным увеличением давления прессования не приводит к изменению уровня химического потенциала, поэтому отличие электрических свойств связано только с изменением подвижности (см. рис. 3 и 4, образцы 1 и 3).

Температурные зависимости теплопроводности практически совпадают для образцов 1 и 2 (рис. 6). Кривая $\lambda(T)$ образца 3 проходит ниже, различие среднеинтегрального значения λ с 1 составляет около 5,5 %.



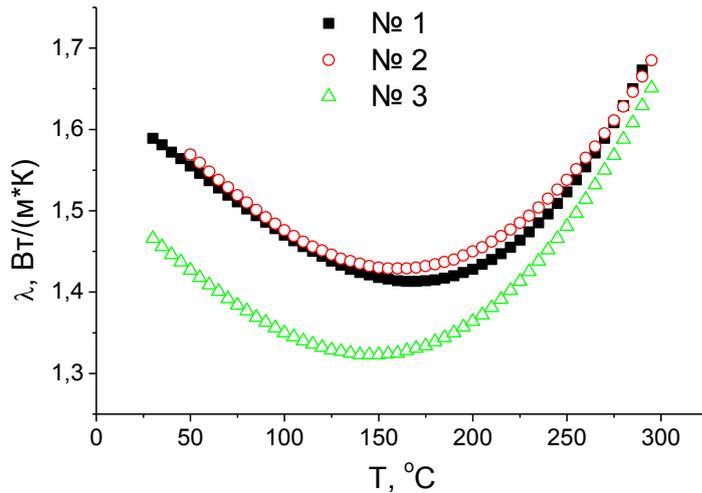


Рис. 6 – Температурные зависимости теплопроводности образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$
 Fig. 6 – Temperature dependences of the thermal conductivity of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ samples

Как известно, теплопроводность (λ) складывается из электронной (λ_e) и фоновой (λ_p) составляющих [39, 40]. Определить величину электронной составляющей теплопроводности λ_e можно по закону Видемана – Франца, который для вырожденных полупроводников имеет вид:

$$\lambda_e = 2,44 \cdot 10^{-8} T \sigma. \quad (4)$$

Тогда величина фоновой составляющей теплопроводности

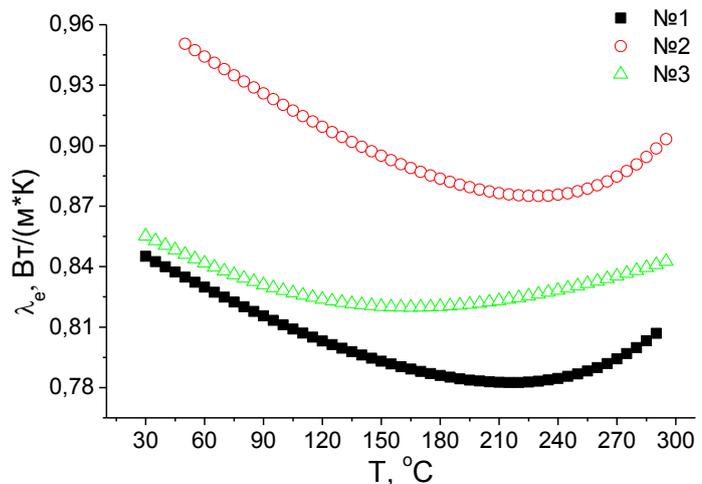
$$\lambda_p = \lambda - \lambda_e. \quad (5)$$

Полученные результаты приведены на рис. 7 и 8.

Как следует из рис. 7 и 8, изменение режима горячего прессования приводит к увеличению (в сравнении с образцом 1) электронной и уменьшению фоновой составляющей. Рост электронной составляющей обусловлен увеличением подвижности (образец 3) и концентрации (образец 2) носителей заряда. Зависи-

мости $\lambda_p(T)$ образцов 2 и 3 отличаются незначительно, тогда как в сравнении с образцом 1 их среднеинтегральные значения λ_p меньше на 12 % и 16 % соответственно. Технология прессования образцов 1 и 2 отличается только временем выдержки под давлением, образцов 1 и 3 – временем выдержки и давлением прессования (см. табл. 1). Отсюда следует, что уменьшение фоновой составляющей достигается прежде всего за счет увеличения времени выдержки материала под давлением, влияние давления прессования невелико. Поскольку зеренная структура при увеличении времени прессования совершенствуется, субструктурные изменения не являются причиной снижения фоновой составляющей теплопроводности. Причиной снижения может являться сегрегация примесей (в первую очередь, теллура) на границах зерен. Этот процесс может также являться причиной повышения концентрации основных носителей в образце 2. Высокая подвижность теллура в процессе интенсивного нагрева материала оптическим излучением показана ранее в [41].

Рис. 7 – Температурные зависимости электронной составляющей теплопроводности образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$
 Fig. 7 – Temperature dependences of the electronic component of thermal conductivity of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ samples



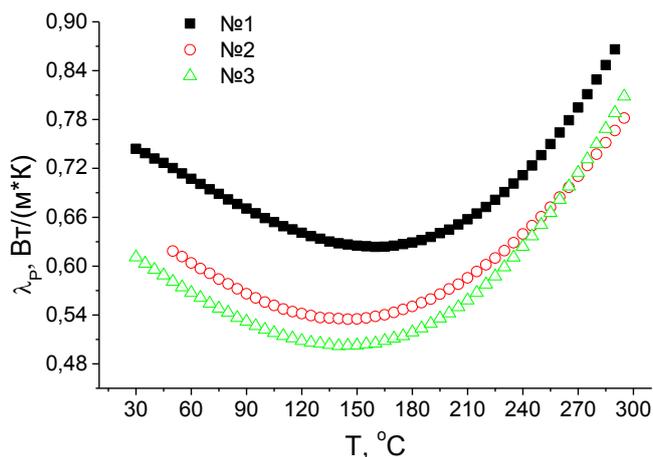


Рис. 8 – Температурные зависимости фоновой составляющей теплопроводности образцов $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$
 Fig. 8 – Temperature dependences of the phonon component of the thermal conductivity of $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ samples

Различие электрических и тепловых свойств исследованных образцов обусловили различие в термоэлектрической добротности (ZT) (рис. 9). Величина ZT определяется выражением [39, 40]:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \quad (6)$$

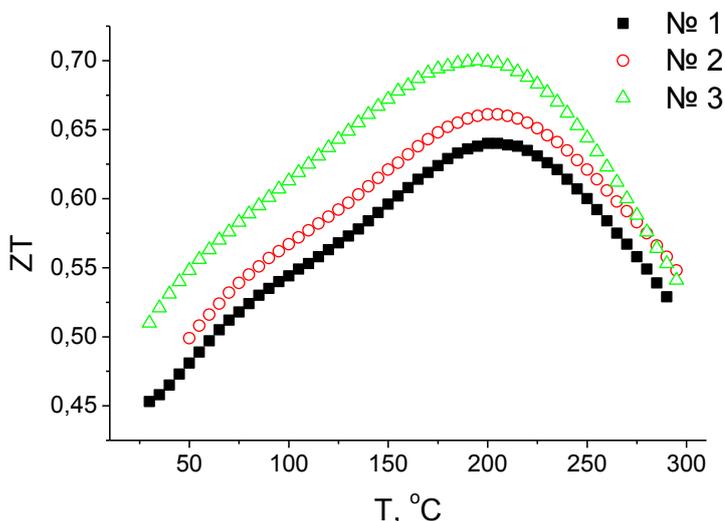


Рис. 9 – Температурные зависимости термоэлектрической добротности образцов $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$
 Fig. 9. Temperature dependences of thermoelectric figure of merit of $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ samples

Увеличение времени выдержки образца под давлением в процессе горячего прессования (t) приводит к росту ZT в среднем на 3,7 % (рис. 9, образцы 1, 2), так как рост электропроводности (σ) частично компенсируется снижением коэффициента термо-ЭДС (α). Увеличение t с одновременным повышением

давления прессования (p) приводит к снижению теплопроводности (λ) при практически неизменных α и σ . В результате ZT возрастает в среднем на 10,0 % (рис. 9, образцы 1, 3). Влияние условий получения на термоэлектрические свойства образцов приведены в табл. 3.

Таблица 3
 Влияние условий получения на термоэлектрические свойства образцов $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$
 (приведены относительные изменения среднеинтегральных значений)

Table 3
 Influence of receiving conditions on the thermoelectric properties of $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ samples (relative changes in the average integral values are given)

№ образца	$D\alpha$ (%)	$D\sigma$ (%)	$D\lambda$ (%)	DZT (%)
1	–	–	–	–
2	–3,5	12,2	1,1	3,7
3	0,2	3,0	–5,3	10,0

Таким образом, условия получения теллуридов висмута n -типа существенно влияют на их термоэлек-

трические свойства. Подбор оптимальных значений t и p позволяет повысить ZT , не меняя основные этапы

технологического цикла. Полученные результаты расширяют представления о влиянии процессов субструктурной перестройки в термоэлектрических материалах на основные свойства носителей заряда и указывают на возможность повышения тепло- и электрофизических параметров термоэлектрических материалов путем оптимизации режимов компактирования на стадии горячего прессования.

По предложенной технологии были получены материалы для ветвей термоэлектрических генераторных батарей с целью проверки влияния свойств материалов на эксплуатационные характеристики изделий. Для проведения испытаний на АО «РИФ» (г. Воронеж) были изготовлены две термоэлектрические генераторные батареи на основе материала с повышенной добротностью (образец 3) и стандартного заводского материала (образец 1). В результате испытаний установлено, что батарея, ветви которой изготовлены из материала с повышенной добротностью (образец 3), выдает мощность 27 Вт при температурах на холодной стороне 70 °С, на горячей 300 °С. Батарея с ветвями из стандартного материала (образец 1) выдает мощность 25 Вт при аналогичном температурном режиме.

5. Заключение

Увеличение времени выдержки под давлением в процессе горячего прессования теллурида висмута n -типа приводит к повышению уровня химического потенциала, увеличению концентрации свободных носителей заряда и их подвижности. В результате коэффициент термо-ЭДС материала уменьшается, электропроводность возрастает. Увеличение времени выдержки с одновременным повышением давления прессования приводит к росту подвижности носителей заряда без изменения уровня химического потенциала, коэффициент термо-ЭДС и электропроводность при этом существенно не меняются.

Увеличение времени выдержки под давлением в процессе горячего прессования не влияет на теплопроводность теллурида висмута n -типа. Увеличение времени выдержки с одновременным повышением давления прессования приводит к уменьшению теплопроводности.

Подбор оптимальных режимов прессования позволяет повысить ZT , не меняя при этом состав материалов и основные этапы технологического цикла получения материалов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках постановления Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. №218 (Договор № 03.G25.31.0246).

Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Education of the Russian Federation (Decree of the government of the Russian Federation: Agreement #03.G25.31.0246).

Список литературы

- [1] РИФ – Термоэлектрические генераторы [Электронный ресурс] – Режим доступа: www.rifcorp.ru/products/termoelektricheskie-generatory – (Дата обращения: 07.11.2019.).
- [2] Криотерм – Термоэлектрический генератор ГТЭГ [Электронный ресурс] – Режим доступа: kryothermtec.com/ru/thermoelectric-generator-gteg.html – (Дата обращения: 07.11.2019.).
- [3] Термоинтэх – Генератор Термоэлектрический для нефтегазовой отрасли [Электронный ресурс] – Режим доступа: thermointech.ru/products/generator-termoelektricheskiy-gte – (Дата обращения: 07.11.2019.).
- [4] Гольцман, Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
- [5] Eibl, O. Thermoelectric Bi_2Te_3 nanomaterials / O. Eibl [et al.]. – Wiley – VCH, Weinheim, 2015. – 317 p.
- [6] Maciá-Barber, E. Thermoelectric Materials: Advances and Applications / E. Maciá-Barber. – CRC Press, Florida, 2015. – 364 p.
- [7] Rowe, D.M. Thermoelectrics / D.M. Rowe. – CRC Press, 1995. – 701 p.
- [8] Riffat, S. Thermoelectrics: a Review of Present and Potential Applications / S. Riffat, X. Ma // Applied Thermal Engineering. – 2003. – Vol. 23. – P. 913–935.
- [9] Heremans, J.P. Low-Dimensional Thermoelectricity / J.P. Heremans // Acta Physica Polonica A. – 2005. – Vol. 108. – No. 4. – P. 609–634.
- [10] Ezzahri, Y. Comparison of Thin Film Microrefrigerators Based on Si/SiGe Superlattice and Bulk SiGe / Y. Ezzahri [et al.] // J. Microelectronics. – 2008. – Vol. 39. – P. 981–991.
- [11] Venkatasubramanian, R. Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-temperature Figures of Merit / R. Venkatasubramanian [et al.] // Nature. – 2001. – Vol. 431. – P. 597–602.
- [12] Venkatasubramanian, R. MOCVD of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and Their Superlattice Structures for Thin-film Thermoelectric Applications / R. Venkatasubramanian [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 1997. – Vol. 170. – P. 721–817.
- [13] Funahashi, R. Thermoelectric properties of Pb- and Ca-doped $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4)_x\text{CoO}_2$ whiskers / R. Funahashi, I. Matsubara // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. – No. 3. – P. 362–365.
- [14] Булат, Л.П. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов / Л.П. Булат, Д.А. Пшенай-Северин // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – Вып. 3. – С. 452–458.
- [15] Lin, H. Nanoscale clusters in the high performance thermoelectric $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ / H. Lin [et al.] // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. – No. 174113. – P. 1–7.
- [16] Harman, T. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices / T. Harman [et al.] // Science. – 2002. – Vol. 297. – P. 2229–2232.



[17] Tavkheldize, A. Large enhancement of the thermoelectric figure of merit in a ridged quantum well / A. Tavkheldize // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20. – No. 405401. – P. 6.

[18] Boukai, A. Silicon Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials / A. Boukai [et al.] // *Nature Letters*. – 2008. – Vol. 451. – P. 168–171.

[19] Hochbaum, A. Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires / A. Hochbaum [et al.] // *Nature Letters*. – 2008. – Vol. 451. – P. 163–167.

[20] Keyani, J. Assembly and Measurement of a Hybrid Nanowire-bulk Thermoelectric Device / J. Keyani, A.M. Stacy // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – P. 233106.

[21] Шевельков, А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов / А.В. Шевельков // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77. – № 1. – С. 3–21.

[22] Trawinski, B. Structure and thermoelectric properties of bismuth telluride-Carbon composites / B. Trawinski, [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2018. – Vol. 99. – P. 10–17.

[23] Bark, H. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the thermoelectric properties of a bismuth telluride matrix / H. Bark [et al.] // *Current Applied Physics*. – 2013. – Vol. 13. – P. S111–S114.

[24] Кульбачинский, В.А. Термоэлектрические свойства наноконструкций теллурида висмута с фуллеренами / В.А. Кульбачинский [et al.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2011. – Т. 45. – Вып. 9. – С. 1241–1245.

[25] Иванова, Л.Д. Термоэлектрические свойства твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ различного гранулометрического состава / Л.Д. Иванова [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2017. – Т. 51. – Вып. 8. – С. 1044–1047.

[26] Дробкин, И.А. Термоэлектрические свойства материала на основе $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, полученного методом искрового плазменного спекания / И.А. Дробкин [и др.] // *Материалы электронной техники*. – 2012. – № 3. – С. 18–21.

[27] Bhame, S.D. Enhanced thermoelectric performance in spark plasma textured bulk n-type $\text{BiTe}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ and p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ / S.D. Bhame [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 102. – P. 211901.

[28] Xie, W. High performance Bi_2Te_3 nanocomposites prepared by single-element-melt-spinning spark-plasma sintering / W. Xie [et al.] // *J Mater Sci*. – 2013. – Vol. 48. – P. 2745–2760.

[29] Hu, L.P. Improving thermoelectric properties of n-type bismuth-telluride-based alloys by deformation-induced lattice defects and texture enhancement / L.P. Hu [et al.] // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60. – P. 4431–4437.

[30] Zhai, R. Enhancing Thermoelectric Performance of n-type Hot Deformed Bismuth-Telluride-Based Solid Solutions by Non-stoichiometry Mediated Intrinsic Point Defects / R. Zhai [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2017. – Vol. 9. – P. 28577–28585.

[31] Kim, D.H. Influence of powder morphology on thermoelectric anisotropy of spark-plasma-sintered Bi-

Te-based thermoelectric materials / D.H. Kim [et al.] // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59. – P. 405–411.

[32] Han, M.K. Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 : CuI and the Effect of Its Doping with Pb Atoms / M.K. Han [et al.] // *Materials*. – 2017. – Vol. 10. – P. 1235.

[33] Ge, Z.H. Enhanced thermoelectric properties of bismuth telluride bulk achieved by telluride-spilling during the spark plasma sintering process / Z.H. Ge [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 143. – P. 90–93.

[34] Стилбанс, Л.С. Физика полупроводников / Л.С. Стилбанс. – М.: Советское радио, 1967. – 452 с.

[35] Иоффе, А.Ф. Физика полупроводников / А.Ф. Иоффе. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 494 с.

[36] Ансельм, А.И. Введение в теорию полупроводников / А.И. Ансельм. – М.: Наука, 1978. – 616 с.

[37] Hao, F. High efficiency Bi_2Te_3 -based materials and devices for thermoelectric power generation between 100 and 300 °C / F. Hao [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – Vol. 9. – P. 3120–3127.

[38] Sheng, S.L. Semiconductor physical electronics / S.L. Sheng. – Springer, 2006. – 697 p.

[39] Tritt, T.M. Thermoelectric Phenomena, Materials and Applications / T.M. Tritt // *Annu.Rev.Mater.Res.* – 2011. – Vol. 41. – P. 433–448.

[40] Snyder, G. Complex thermoelectric materials / G. Snyder // *Nature Materials*. – 2008. – Vol. 7 – P. 105–114.

[41] Белоногов Е.К. Влияние фотонной обработки на структуру и субструктуру термоэлектрического материала $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ / Е.К. Белоногов [и др.] // *Перспективные материалы*. – 2019. – № 12. – С. 31–38.

References

[1] RIF – Thermoelectric generators [E-resource] – Available on: www.rifcorp.ru/products/termoelektricheskie-generatory (11.7.2019.) (in Russ).

[2] KrioTherm – Thermoelectric generator GTEG [E-resource] – Available on: kryothermtec.com/ru/thermoelectric-generator-gteg.html (11.7.2019.) (in Russ).

[3] Thermointech – Thermoelectric generator for the oil and gas industry [E-resource] – Available on: thermointech.ru/products/generator-termoelektricheskiy-gte (11.7.2019.) (in Russ).

[4] Goltsman B.M., Kudinov B.A., Smirnov I.A. Thermoelectric Semiconductor Materials Based on Bi_2Te_3 (Poluprovodnikovyye termoelektricheskiye materialy na osnove Bi_2Te_3). Moscow: Nauka Publ., 1972; 320 p. (in Russ.).

[5] Eibl O., Nielsch K., Peranio N., Volklein F. Thermoelectric Bi_2Te_3 nanomaterials, Wiley–VCH, 2015; 317 p.

[6] Maciá-Barber E. Thermoelectric Materials: Advances and Applications. CRC Press, 2015; 364 p.

[7] Rowe D.M. Thermoelectrics. CRC Press, 1995; 701 p.

[8] Riffat S., Ma X. Thermoelectrics: a Review of Present and Potential Applications. *Applied Thermal Engineering*, 2003;23:913–935.



- [9] Heremans J.P. Low-Dimensional Thermoelectricity. *Acta Physica Polonica A*, 2005;108(4):609–634.
- [10] Ezzahri Y., Zeng G., Fukutani K., Bian Z., Shakouri A.A. Comparison of Thin Film Microrefrigerators Based on Si/SiGe Superlattice and Bulk SiGe. *J. Microelectronics*, 2008;39(7):981–991.
- [11] Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., Quinn B.O. Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-temperature Figures of Merit. *Nature*, 2001;431:597–602.
- [12] Venkatasubramanian R., Colpitts T., Watko E., Lamvik M., El-Masry N. MOCVD of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and Their Superlattice Structures for Thin-film Thermoelectric Applications. *Journal of Crystal Growth*, 1997;170:721–817.
- [13] Funahashi R., Matsubara I. Thermoelectric properties of Pb- and Ca-doped $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4)_x\text{CoO}_2$ whiskers. *Appl. Phys. Lett.*, 2001;79(3):362–365.
- [14] Bulat L.P., Pshenai-Severin D.A. Effect of tunneling on the thermoelectric efficiency of bulk nanostructured materials. *Physics of the Solid State*, 2010;52(3):485–492.
- [15] Lin H. et al. Nanoscale clusters in the high performance thermoelectric $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$. *Phys. Rev. B.*, 2005;72(174113):1–7.
- [16] Harman T., Taylor P., Walsh M., LaForge B. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices. *Science*, 2002;297:2229–2232.
- [17] Tavkhelidze A. Large enhancement of the thermoelectric figure of merit in a ridged quantum well. *Nanotechnology*, 2009;20(405401):6.
- [18] Boukai A. et al. Silicon Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials. *Nature Letters*, 2008;451:168–171.
- [19] Hochbaum A. et al. Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires. *Nature Letters*, 2008;451:163–167.
- [20] Keyani J., Stacy A.M. Assembly and Measurement of a Hybrid Nanowire-bulk Thermoelectric Device. *Appl. Phys. Lett.*, 2006;89:233106.
- [21] Shevelkov A.V. Chemical aspects of the design of thermoelectric materials. *Russ Chem Rev*, 2008;77(1):1–19.
- [22] Trawinski B. et al. Structure and thermoelectric properties of bismuth telluride-Carbon composites. *Materials Research Bulletin*, 2018;99:10–17.
- [23] Bark H., Kim J.S., Kim H., Yim J.H., Lee H. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the thermoelectric properties of a bismuth telluride matrix. *Current Applied Physics*, 2013;13:S111–S114.
- [24] Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Blank V.D., Buga S.G., Popov M.Yu. Thermoelectric properties of bismuth telluride nanocomposites with fullerene. *Semiconductors*, 2011;45:1194.
- [25] Ivanova L.D. et al. Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ Solid Solutions of Different Particle-Size Composition. *Semiconductors*, 2017;51(8):1002.
- [26] Drabkin I.A. et al. Thermoelectric properties of a material based on $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$ obtained by spark plasma sintering (Termoelektricheskiye svoystva materiala na osnove $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, poluchennogo metodom iskrovogo plazmennogo spekaniya). *Electronic Materials*, 2012;(3):18–21 (in Russ.).
- [27] Bham S.D., Pravarthana D., Prellier W., Noudem J.G. Enhanced thermoelectric performance in spark plasma textured bulk n-type $\text{BiTe}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ and p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. *Appl. Phys. Lett.*, 2013;102(21):211901.
- [28] Xie W. et al. High performance Bi_2Te_3 nanocomposites prepared by single-element-melt-spinning spark-plasma sintering. *J Mater Sci*, 2013;48(7):2745–2760.
- [29] Hu L.P. et al. Improving thermoelectric properties of n-type bismuth-telluride-based alloys by deformation-induced lattice defects and texture enhancement. *Acta Materialia*, 2012;60(11):4431–4437.
- [30] Zhai R. et al. Enhancing Thermoelectric Performance of n-type Hot Deformed Bismuth-Telluride-Based Solid Solutions by Non-stoichiometry Mediated Intrinsic Point Defects. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017;9(34):28577–28585.
- [31] Kim D.H., Kim Ch., Heo S.H., Kim H. Influence of powder morphology on thermoelectric anisotropy of spark-plasma-sintered Bi-Te-based thermoelectric materials. *Acta Materialia*, 2011;59(1):405–411.
- [32] Han M.K., Jin Y., Lee D.H., Kim S.J. Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 : CuI and the Effect of Its Doping with Pb Atoms. *Materials*, 2017;10(11):1235.
- [33] Ge Z.H., Ji Y.H., Chong X., Feng J., He J. Enhanced thermoelectric properties of bismuth telluride bulk achieved by telluride-spilling during the spark plasma sintering process. *Scripta Materialia*, 2018;143:90–93.
- [34] Stilbans L.S. Semiconductor Physics (Fizika poluprovodnikov), Moscow: Sovetskoye radio Publ., 1967; 452 p. (in Russ).
- [35] Ioffe A.F. Physics of semiconductors. New York, Academic Press, 1960; 436 p.
- [36] Anselm A.I. Introduction to semiconductor theory (Vvedeniye v teoriyu poluprovodnikov). Moscow: Nauka Publ., 1978; 616 p. (in Russ).
- [37] Hao F. et al. High efficiency Bi_2Te_3 -based materials and devices for thermoelectric power generation between 100 and 300 °C. *Energy Environ. Sci.*, 2016;9(10):3120–3127.
- [18] Sheng S.L. Semiconductor physical electronics. Springer, 2006; 697 p.
- [39] Tritt T.M. Thermoelectric Phenomena, Materials and Applications. *Annu.Rev.Mater.Res.*, 2011;41:433–448.
- [40] Snyder G. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008;7:105–114.
- [41] Belonogov E.K. Effect of photon treatment on structure and substructure of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ thermoelectric material (Vliyaniye fotonnoy obrabotki na strukturu i substrukturu termoelektricheskogo materiala $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$). *Perspektivnyye materialy*, 2019;(12):31–38 (in Russ).

Транслитерация по BSI

