УДК 621.362.2

Михайловський В.Я., Вихор Л.М., Максимук М.В., Мочернюк Р.М.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

ПРОЕКТУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ КАСКАДНИХ МОДУЛІВ ІЗ СЕКЦІЙНИМИ ВІТКАМИ НА ОСНОВІ *Bi*₂*Te*₃*-PbTe-TAGS*

Наведено результати комп'ютерного проектування генераторних каскадних модулів на основі Bi₂Te₃-PbTe-TAGS з секційними вітками для підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії. З використанням трьохвимірної моделі знайдено оптимальні параметри матеріалів секцій віток для кожного з каскадів та міжкаскадну температуру, за якої ККД каскадного модуля досягає максимального значення. Подано порівняльні енергетичні характеристики таких модулів у діапазоні робочих температур 30 – 500 °C. Проектування здійснено з урахуванням температурних залежностей параметрів матеріалів, теплових і електричних втрат на контактах секцій і комутаціях каскадів.

Ключові слова: комп'ютерне проектування, трьохвимірна модель, каскадні генераторні модулі, секційні вітки, ефективність, термоелемент.

The results of computer design of generator staged modules based on Bi_2Te_3 -PbTe-TAGS with segmented legs for improved efficiency of thermoelectric power conversion are presented. A threedimensional model was used to find the optimal parameters of leg segment materials for each stage and the inter-stage temperature whereby the efficiency of staged module achieves maximum value. Comparative energy characteristics of such modules in the operating temperature range 30 - 500 °C are given. Design was performed with regard to the temperature dependences of material parameters, the thermal and electrical losses on segment contacts and stage connections.

Key words: computer design, three-dimensional model, staged generator modules, segmented legs, efficiency, thermoelement.

Вступ

На сьогодні традиційні методи підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії в основному зводяться до створення матеріалів з високими значеннями добротності ZT [1, 2]. Однак, незважаючи на численні дослідження, реального покращення добротності за останні 40 років отримати так і не вдалося [3, 4]. Для кристалічних термоелектричних матеріалів, що нині застосовуються в промисловості (матеріали на основі *Bi-Te, Pb-Te, Ag-Sb-Ge-Si*), значення *ZT* на рівні 1.0-1.6 були досягнуті ще в середині минулого століття [5]. А впровадження наноструктурних матеріалів, які хоч і володіють вищими значеннями *ZT* порівняно з кристалічними, є наразі економічно невигідним через високу вартість технологій їх виготовлення [6]. У зв'язку з цим актуальними стають принципово нові підходи для підвищення ефективності термоелектричного перетворення, що не пов'язані зі зростанням параметра добротності матеріалів, а спрямовані на розробку схем для раціонального використання підведеного тепла [7-9]. Результатом практичного застосування таких схем стало створення каскадних термоелектричних модулів на основі Bi_2Te_3 -*PbTe-TAGS*, де кожний з каскадів оптимізований на свій рівень робочих температур, що дало можливість підвищити ККД термоелектричного перетворення ~1.5 рази [10-12]. У свою чергу для дальшого збільшення ефективності каскадних структур жоден з варіантів теплових схем поки не використовується.

З іншого боку, ККД термоелектричних перетворювачів можна підвищити, виготовляючи вітки термоелементів не з однорідних матеріалів, а у вигляді секцій. При цьому для кожної секції можна підібрати свій матеріал у відповідному інтервалі температур таким чином, щоб забезпечити максимальну добротність вітки в цілому [13, 14].

Тому мета нашої роботи – оцінка можливості підвищення ефективності каскадних термоелектричних модулів з матеріалів на основі *Bi*₂*Te*₃-*PbTe*-*TAGS* шляхом використання в термоелементах кожного каскаду секційних віток.

Фізична модель каскадного модуля з секційними вітками та її опис

Фізичну модель каскадного модуля з секційними вітками наведено на рис. 1а. Кожний каскад складається з термоелементів, виконаних у вигляді секцій з різних термоелектричних матеріалів та з'єднаних між собою електрично – послідовно і термічно – паралельно. Для комп'ютерного проектування використовувалась модель елементарної структурної одиниці такого модуля – блок з двох термоелементів, які складаються з *N*-кількості секцій. Кожен термоелемент оптимізований на рівень робочих температур «гарячого» та «холодного» каскаду відповідно (рис. 1б).



Рис. 1. Фізична модель двокаскадного модуля (а) та його елементарної структурної одиниці (б): 1, 2 – секційні п- і р-вітки холодного каскаду; 3 – керамічна пластина; 4 – комутаційні пластини; 5 – теплопровідна пластина;

6 – електроізоляція; 7, 8 – секційні n- і р-вітки гарячого каскаду.

У моделі враховано контактний опір між вітками, секціями віток та комутаційними пластинами. Температури на тепловиділяючих і теплопоглинальних поверхнях T_h і T_c термоелемента фіксовані, бічна поверхня адіабатично ізольована. Параметри термоелектричних матеріалів є функцією температури та концентрації легуючих домішок. Об'єм між вітками заповнений повітрям з теплопровідністю κ_{air} . Для знаходження максимального ККД необхідно знайти оптимальний розподіл густини струму в каскадах та оптимальну міжкаскадну температуру.

Розв'язок поставленої задачі реалізується чисельним методом послідовних наближень з використанням програмного середовища «Comsol Myltiphisycs» [15]. Вибором геометричних розмірів термоелементів досягається електрична узгодженість каскадів та узгодженість між каскадами по тепловому потоку.

Математичний опис моделі

Для опису потоків тепла та електрики в такому термоелементі використовувалися закони збереження енергії

$$div\vec{W} = 0 \tag{1}$$

та електричного заряду

$$div\bar{j} = 0, \qquad (2)$$

де

$$\vec{W} = \vec{q} + U\vec{j} \tag{3}$$

$$\vec{q} = \kappa \nabla T + \alpha T \vec{j} \tag{4}$$

$$\vec{j} = -\sigma \nabla U - \sigma \alpha \nabla T, \qquad (5)$$

де \vec{W} – густина потоку енергії, \vec{j} – густина електричного струму, U – електричний потенціал, T – температура, α , σ , κ – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності та теплопровідності матеріалів.

Враховуючи (3) - (5), отримаємо:

$$\vec{W} = -(\kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha U \sigma) \nabla T - (\alpha \sigma T + U \sigma) \nabla U .$$
(6)

Тоді закони збереження (1), (2) набувають вигляду

$$-\nabla \left[(\kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha U \sigma) \nabla T \right] - \nabla \left[(\alpha \sigma T + U \sigma) \nabla U \right] = 0,$$
(7)

$$-\nabla(\sigma\alpha\nabla T) - \nabla(\sigma\nabla U) = 0.$$
(8)

Цими нелінійними диференціальними рівняннями другого порядку у частинних похідних (7) і (8) визначаються розподіли температури *T* та потенціалу *U* в матеріалах віток, контактних, комутаційних та ізоляційних шарах термоелемента.

Граничні умови для розв'язку рівнянь (7) і (8) вибиралися таким чином. Фіксувалися температури теплопоглинальної та тепловиділяючої поверхонь термоелемента $T_h=200$ °C та $T_c=30$

[°]С. Задавалося нульове значення потенціалу на комутаційній пластині вітки n-типу провідності. На іншій комутаційній пластині вітки p-типу провідності задавалося значення U, яке становить половину термоЕРС, що генерується термоелементом. У свою чергу значення генерованої термоЕРС визначалося системою рівнянь (7) і (8) за відсутності протікання струму через термоелемент.

На границях віток і контактного шару, контактного шару та комутаційних пластин, ізоляційних і комутаційних пластин враховувалися умови рівності температур та теплових потоків.

Загальне рівняння програми «Comsol Myltiphisycs» має такий вигляд:

$$\nabla \left(-C\nabla M + \alpha M + \gamma \right) + \delta M + \beta \nabla M = f , \qquad (9)$$

де

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{bmatrix}, \quad \alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{bmatrix}, \quad \gamma = \begin{bmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} \end{bmatrix}, \quad \delta = \begin{bmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} \\ \delta_{21} & \delta_{22} \end{bmatrix},$$
$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} \\ \beta_{21} & \beta_{22} \end{bmatrix}, \quad f = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix}, \quad M = \begin{bmatrix} T \\ U \end{bmatrix}.$$
(10)

Із аналізу виразів (7) – (10) випливає, що рівняння (9) можна спростити до такого вигляду:

$$\nabla \left(-C\nabla M \right) = 0. \tag{11}$$

Диференціальне рівняння для компонент матриці М має вигляд

$$\nabla \left(-C_{11} \nabla T \right) + \nabla \left(-C_{12} \nabla U \right) = 0$$

$$\nabla \left(-C_{21} \nabla T \right) + \nabla \left(-C_{22} \nabla U \right) = 0$$

$$\left. \right\} .$$

$$(12)$$

Порівнюючи закони збереження у вигляді (7), (8) з рівняннями (12), отримаємо коефіцієнти для комп'ютерної моделі:

$$C = \begin{pmatrix} \kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha U \sigma & \alpha \sigma T + U \sigma \\ \sigma \alpha & \sigma \end{pmatrix}.$$
 (13)

Результати досліджень

Із застосуванням наведеного методу розраховано енергетичні характеристики двокаскадних модулів з дво- та трисекційними вітками. Як вхідні дані використовували експериментально виміряні в [16-18] температурні залежності термоелектричних параметрів α , σ , κ матеріалів на основі *n*- і *p*-*Bi*₂*Te*₃ для холодного та *n*-*PbTe* і *p*-*TAGS* – для гарячого каскаду відповідно.

Температурні залежності, наведені на рис. 2, 3, апроксимувалися двовимірними поліномами (рис. 4, 5) у вигляді $\alpha^{n,p} = \alpha^{n,p}(x_0^{n,p}, T), \sigma^{n,p} = \sigma^{n,p}(x_0^{n,p}, T), \kappa^{n,p} = \kappa^{n,p}(x_0^{n,p}, T), коефіцієнти яких вводилися в комп'ютерну програму.$



Рис. 2. Температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів холодного каскаду з різними значеннями електропровідності σ_0^n , σ_0^p за $T=300 \ K$ [16]: a) n- $(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легований йодом $(1 - \sigma_0^n = 970 \ Om^{-1}cm^{-1}; 2 - \sigma_0^n = 1250 \ Om^{-1}cm^{-1}; 3 - \sigma_0^n = 1400 \ Om^{-1}cm^{-1}; 4 - \sigma_0^n = 1550 \ Om^{-1}cm^{-1}; 5 - \sigma_0^n = 1650 \ Om^{-1}cm^{-1}; 6)$ p- $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легований свинцем $(1 - \sigma_0^p = 880 \ Om^{-1}cm^{-1}; 2 - \sigma_0^p = 1100 \ Om^{-1}cm^{-1}; 3 - \sigma_0^p = 1380 \ Om^{-1}cm^{-1}; 4 - \sigma_0^p = 1660 \ Om^{-1}cm^{-1}; 5 - \sigma_0^p = 2000 \ Om^{-1}cm^{-1}).$





a) $PbTe < x \mod \% PbI_2 > (1 - x = 0.01; 2 - x = 0.03; 3 - x = 0.055; 4 - x = 0.1)$ [17]; δ) $(GeTe)_{80}(Ag_ySb_{2-y}Te_{3-y})_{20}$ (1 - y = 0.8; 2 - y = 1.0; 3 - y = 1.2; 4 - y = 1.4) [18].

У результаті моделювання отримано розподіли температури і електричного потенціалу в двокаскадному модулі з двосекційними та трьосекційними вітками (рис. 6, 7).

Оптимальні параметри матеріалів секцій для каскадного модуля наведено в табл. 1. Оптимізація здійснювалась шляхом визначення таких концентрацій домішок у матеріалах кожної секції, за яких ККД каскадного модуля в температурному інтервалі 30–250 °C і 250–500 °C досягає максимального значення. Величини контактних опорів у розрахунках прийняті рівними 5·10⁻⁶ Ом-см на спаях термоелементів і 1·10⁻⁵ Ом-см – на границях між секціями віток.

<u>Таблиця 1</u>

Модуль	Каскад	Вітка	Секція	Матеріал	Концентрація
Каскадний з двосекц. вітками	холодний	<i>п-</i> тип	перша	$(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легований	$\sigma_0 = 1250 \text{ Om}^{-1} \text{cm}^{-1}$
			друга	йодом	$\sigma_0 = 1400 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
		р-тип	перша	$(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легований	$\sigma_0 = 1100 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
			друга	свинцем	$\sigma_0 = 2000 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	гарячий	<i>п-</i> тип	перша	PhTe+r мол % PhL	x = 0.055
			друга	1010 + X MOM. 70 1012	x = 0.1
		<i>р-</i> тип	перша		x = 0.58
			друга	$(Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te)_{1.x}(Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te)_x$	x = 0.6
Каскадний з трисекц. вітками	холодний	<i>п-</i> тип	перша	(<i>Bi</i> ₂ <i>Te</i> ₃) _{0.90} (<i>Sb</i> ₂ <i>Te</i> ₃) _{0.05} (<i>Sb</i> ₂ <i>Se</i> ₃) _{0.05} , легований	$\sigma_0 = 1380 \text{ Om}^{-1} \text{cm}^{-1}$
			друга	йодом	$\sigma_0 = 1660 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
			третя		$\sigma_0 = 2000 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
		<i>р</i> -тип	перша	(Bi.Te.),(Sh.Te.),(Sh.Se.), Пегораний	$\sigma_0 = 1250 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
			друга	(В121 е 3/0.25(5021 е 3/0.72(5025 е 3/0.03, лот овании	$\sigma_0 = 1400 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
			третя	CBHILLEM	$\sigma_0 = 1550 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	гарячий	п-тип	перша		x = 0.6
			друга	<i>PbTe+x</i> мол.% <i>PbI</i> ₂	x = 0.6
			третя		x = 0.6
		р-тип	перша		x = 0.055
			друга	$(Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te)_{1-x}(Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te)_x$	x = 0.055
			третя	1	x = 0.1

Оптимальні матеріали секцій каскадного модуля







Рис. 5. Температурно-концентраційні залежності термоелектричних параметрів матеріалів гарячого каскаду:







Рис. 7. Розподіл температур (а) та потенціалу (б) в каскадному модулі з трьосекційними вітками.

На рис. 8 *а*, б наведено залежність ефективності каскадного модуля з дво- та трисекційними вітками від міжкаскадної температури.



Рис. 8. Залежність ККД холодного η_1 і гарячого η_2 каскадів, а також загальний ККД η_{total} двокаскадного модуля 3: а) двосекційними вітками; б) трисекційними вітками від міжкаскадної температури $T_m(T_h=500^\circ\text{C}, T_c=30^\circ\text{C}).$

Як видно з наведених даних, максимальний ККД каскадного модуля з двосекційних віток становить 14% за міжкаскадної температури на рівні 180 °C. За цієї міжкаскадної температури й температурах гарячої сторони 500°C, холодної – 30°C розподіл ефективності по каскадах такий: холодний каскад – 5.2%, гарячий каскад – 8.8% (рис. 8 *a*). У випадку трисекційних віток (рис. 8 *б*) максимальна ефективність каскадного модуля зростає до 14.7 %, що зв'язано в основному зі збільшенням η гарячого каскаду ($\eta_2 = 9.4\%$). Використання третьої секції в холодному каскаді на підвищення загального ККД η_{total} модуля суттєво не впливає ($\eta_1 = 5.3\%$).

На рис. 9 представлено порівняльні залежності ефективності двокаскадного модуля на основі матеріалів *Bi*₂*Te*₃-*PbTe*-*TAGS* з однорідними, дво-та трисекційними вітками від міжкаскадної температури.

З аналізу рис. 9 слідує, що максимальне підвищення ККД двокаскадного модуля з Bi_2Te_3 -*PbTe-TAGS* в діапазоні робочих температур 30-500 °C спостерігається при переході від односекційних віток до двосекційних і становить ~ 20%. Введення третьої секції дає можливість збільшити ефективність термоелектричного перетворення ще на 5%.



Рис. 9. Залежність ефективності двокаскадного модуля з 1 — однорідними вітками; 2 — двосекційними вітками; 3 — трисекційними вітками від міжкаскадної температури T_m.

З метою дослідження впливу кількості секцій на загальну ефективність модуля аналогічні розрахунки здійснювались для двокаскадного модуля з чотирьохсекційними вітками (рис. 10).

Розрахунки показують, що застосування чотирьох секцій у вітках кожного з каскадів є недоцільним, оскільки ККД такого модуля складатиме ~14.75%. Вклад четвертої секції в підвищенні максимального ККД не перевищує 0.5% в порівнянні з модулем, де використано трисекційні вітки. Така поведінка ККД обумовлена насамперед додатковим контактним опором у місцях з'єднання секцій, що в свою чергу призводить до збільшенням кількості тепла Джоуля.

На основі результатів комп'ютерного проектування розраховано електричні параметри елементарної структурної одиниці двокаскадного модуля у випадку дво-та трисекційних віток (табл. 2).

<u>Таблиця 2</u>

Електричні параметри елементарної структурної одиниці двокаскадного модуля з дво- та трисекційними вітками. Поперечний переріз віток 1.8×4.3 мм.

1 1 1								
Кількість секцій	U, \mathbf{B}	I, A	P, BT	Висота віток каскадів, h мм				
2 секції	0.09	2.76	0.25	$h_1 = 3, h_2 = 7$				
3 секції	0.09	3.1	0.28	h ₁ =3, h ₂ =7.5				



Рис. 10. Залежність максимальної ефективності двокаскадного модуля з матеріалів на основі Bi₂Te₃-PbTe-TAGS від кількості секцій у вітках термоелементів.

Використовуючи дані, наведені в табл. 2, можна спроектувати термоелектричний генераторний модуль з необхідними електричними характеристиками. Наприклад, для створення двокаскадного модуля з двосекційними вітками електричною потужністю 5 Вт, за умови послідовного з'єднання термоелементів, необхідно 20 «блоків». При цьому вихідна електрична напруга такого модуля становитиме 1.8 В.

Висновки

- 1. Показано метод підвищення ефективності термоелектричних генераторних двокаскадних модулів з матеріалів на основі *Bi*₂*Te*₃-*PbTe*-*TAGS* шляхом використання в термоелементах кожного каскаду секційних віток.
- 2. Комп'ютерними методами здійснено проектування та визначено ефективність таких модулів з двосекційними та трисекційними вітками у діапазоні робочих температур 30–500°С. Показано, що максимальна ефективність каскадних модулів з дво- та трисекційними вітками досягається за міжкаскадної температури на рівні 180 °С і становить 14% та 14.7% відповідно.
- 3. Використання в каскадах модуля термоелементів з двосекційними та трисекційними вітками дає можливість підвищити ефективність термоелектричного перетворення енергії на 20-25% в порівнянні з традиційним каскадним модулем на основі *Bi*₂*Te*₃-*PbTe*-*TAGS*. Дальше нарощування кількості секцій віток у каскадах є малоефективним внаслідок збільшення виділення тепла в місцях контактних опорів.

Література

- 1. Иоффе А. Ф. Термоелектричество в полупроводниках / А. Ф. Иоффе // Журнал технической физики. 1953. Т. 23 №8. С. 1452 1459.
- 2. Иоффе А. Ф. О повышении эффективности полупроводниковых термопар / А. Ф. Иоффе, С. В. Айрапетянц, А. В. Иоффе [та ін.] // ДАН СССР. 1956. Т. 106 №6. С. 981 983.
- 3. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе *Bi*₂*Te*₃ / Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов. М.: Наука, 1972. 320 с.
- 4. Yim W. M. Compound tellurid and their alloys for peltier colling / W. M. Yim, F. D. Rosi // Solid-State Electronics. 1972. V. 15, № 10. P. 1121 1134.
- 5. Anatychuk L. I. Thermoelectricity: Functionally Graded Thermoelectric Materials / L. I. Anatychuk, L. N. Vikhor. Chernivtsi, 2012. Vol. IV 172 p.

- 6. Наноструктурирование как способ повышения эффективности / Л.П. Булат, Л.В. Бочков, И.А. Нефедова [и. др.] // Научно-технический вест ник информационных технологий, механики и оптики. 2014. №4(92). С. 48-56.
- 7. Анатичук Л.І. Секційні термоелектричні генератори на органічному паливі / Л.І. Анатичук, О.Я. Лусте, В.Я. Михайловський // Термоелектрика. 2005. №4. С. 20-25.
- 8. Михайловский В.Я. Физические модели термогенераторов на органическом топливе. Основные пути повышения их эффективности и расширения практического применения / В.Я. Михайловський // Термоэлектричество. 2005. №2. С. 7-42.
- 9. Анатичук Л.І. Двохсекційний термоелектричний генератор на газовому паливі / Л.І. Анатичук, В.Я. Михайловський // Термоелектрика. 2008. №1. С. 76-86.
- 10. Анатычук Л.И. Компьютерное проектирование каскадных модулей для генераторов / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор // Термоэлектричество. 2002. №4. С. 19 27.
- 11. Михайловський В.Я., Білинський-Слотило В.Р. Термоелектричні каскадні модулі з матеріалів на основі *Bi*₂*Te*₃-*PbTe*-*TAGS* // Термоелектрика. 2012. №4. С. 67-74.
- Вихор Л.М. Оптимізація магеріалів та оцінка характеристик генераторних модулів для рекуператорів тепла / Л.М. Вихор, В.Я. Михайловський, Р.М. Мочернюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – №1. – Т15. – С.206-213.
- 13. Анатичук Л.І. Проектування й технологія генераторних модулів із секційних термоелементів на основі *Bi-Te* / Л.І. Анатичук, Л.М. Вихор, І.С. Термена // Термоелектрика. 2010. №1. С. 58-69.
- 14. Струтинська Л.Т. Проектування секційних модулів на основі *PbTe/TAGS* для термоелектричних генераторів. / Л.Т. Струтинська, В.Р. Білинський-Слотило, В.Я. Михайловський // Фізика і хімія твердого тіла. 2012 №4. Т13 –С.1032-1036.
- 15. <u>http://www.comsol.com</u>
- L.N. Vikhor, L.I. Anatychuk, Generator Modules of Segmented Thermoelements, Energy Conversion and Management 50, 2366 (2009).
- 17. Шперун В.М. Термоэлектричество теллурида свинца и его аналогов / В.М. Шперун, Д.М. Фреик, Р.И. Запухляк Ивано-Франковск: Плай. 2000. 250 с.
- 18. A. Yusufu, K. Kurosaki, T. Sugahara et al. Thermoelectric properties and microstructures of *AgSbTe*₂-added *p*-type *Pb*_{0.16}*Ge*_{0.84}*Te*, Phys. Status Solidi A 209 (1), 167 (2012).

Надійшла до редакції 11.04.2015