Михайловский В.Я., Вихор Л.Н., Максимук Н.В., Мочернюк Р.Н.

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КАСКАДНЫХ МОДУЛЕЙ С СЕКЦИОННЫМИ ВЕТВЯМИ НА ОСНОВЕ *Bi*₂*Te*₃*-PbTe-*TAGS

Представлены результаты компьютерного проектирования генераторных каскадных модулей на основе Bi₂Te₃-PbTe-TAGS с секционными ветвями для повышения эффективности термоэлектрического преобразования энергии. С использованием трехмерной модели найдены оптимальные материалы секций ветвей для каждого из каскадов и межкаскадная температура, при которой КПД каскадного модуля достигает максимального значения. Представлены сравнительные энергетические характеристики таких модулей в диапазоне рабочих температур 30 – 500 °C. Проектирование проведено с учетом температурных зависимостей параметров материалов, тепловых и электрических потерь на контактах секций и коммутациях каскадов.

Ключевые слова: компьютерное проектирование, трехмерная модель, каскадные генераторные модули, секционные ветви, эффективность, термоэлемент.

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.

Введение

На сегодня традиционные методы повышения эффективности термоэлектрического превращения энергии в основном сводятся к созданию материалов с высокими значениями добротности ZT [1, 2]. Однако, несмотря на многочисленные исследования, реального улучшения добротности за последние 40 лет получить так и не удалось [3, 4]. Для кристаллических термоэлектрических материалов, в настоящее время применяемых в промышленности (материалы на основе *Bi-Te*, *Pb-Te*, *Ag-Sb-Ge-Si*), значения *ZT* на уровне 1.0 - 1.6 были достигнуты еще в средине прошлого столетия [5]. А внедрение наноструктурных материалов, *ZT* которых хоть и выше по сравнению с кристаллическими, является сейчас экономически невыгодным из-за высокой стоимости технологий их изготовления [6]. В связи с этим актуальными становятся принципиально новые подходы для повышения эффективности термоэлектрического преобразования, которые не связаны с ростом параметра добротности материалов, а направленны на разработку схем для рационального использования подведенного тепла [7–9].

Результатом практического применения таких схем стало создание каскадных термоэлектрических модулей на основе *Bi*₂*Te*₃*-PbTe-TAGS*, где каждый из каскадов оптимизирован на свой уровень рабочих температур, что позволило повысить КПД термоэлектрического преобразования ~1.5 раза [10–12]. В свою очередь, для дальнейшего увеличения эффективности каскадных структур ни один из вариантов тепловых схем пока не используется.

С другой стороны КПД термоэлектрических преобразователей можно повысить, изготовляя ветви термоэлементов не из однородных материалов, а в виде секций. При этом для каждой секции можно подобрать свой материал в соответствующем интервале температур таким образом, чтобы обеспечить максимальную добротность ветви в целом [13, 14].

Поэтому целью нашей работы была оценка возможности повышения эффективности каскадных термоэлектрических модулей из материалов на основе *Bi*₂*Te*₃-*PbTe*-*TAGS* путем использования в термоэлементах каждого каскада секционных ветвей.

Физическая модель каскадного модуля с секционными ветвями и ее описание

Физическая модель каскадного модуля с секционными ветвями показана на рис. 1, a. Каждый каскад состоит из термоэлементов, выполненных в виде секций из разных термоэлектрических материалов и соединенных между собой электрически – последовательно и термически – параллельно. Для компьютерного проектирования использовалась модель элементарной структурной единицы такого модуля – блок из двух термоэлементов, которые составляются из *N*-количества секций. Каждый термоэлемент оптимизирован на уровень рабочих температур «горячего» и «холодного» каскада соответственно (рис. 1, δ).



Рис. 1. Физическая модель двухкаскадного модуля (*a*) и его элементарной структурной единицы (б): 1, 2 – секционные n- и p- ветви холодного каскада; 3 – керамическая пластина;

4 – коммутационные пластины; 5 – теплопроводящая пластина;

6 – электроизоляция; 7, 8 – секционные п- и р- ветви горячего каскада.

В модели учтено контактное сопротивление между ветвями, секциями ветвей и коммутационными пластинами. Температуры на тепловыделяющих и теплопоглощающих поверхностях T_h и T_c термоэлемента фиксированы, боковая поверхность адиабатически изолирована. Параметры термоэлектрических материалов являются функцией температуры и концентрации легирующих примесей. Объем между ветвями заполнен воздухом с теплопроводностью к_{air}. Для нахождения максимального КПД необходимо найти оптимальное распределение плотности тока в каскадах и оптимальную межкаскадную температуру.

Решение поставленной задачи реализуется численным методом последовательных приближений с использованием програмной среды «Comsol Myltiphisycs» [15]. Выбором геометрических размеров термоэлементов достигается электрическая согласованность каскадов и согласованность между каскадами по тепловому потоку.

Проектирование термоэлектрических каскадных модулей с секиионными ветвями...

Математическое описание модели

Для описания потоков тепла и электричества в таком термоэлементе использовались законы сохранения энергии

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

и электрического заряда

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

где

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

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

$$\vec{j} = -\sigma \nabla U - \sigma \alpha \nabla T \tag{5}$$

Здесь \vec{W} – плотность потока энергии, \vec{i} – плотность электрического тока, U – электрический потенциал, T – температура, α , σ , κ – коэффициенты термоЭДС, электропроводности и теплопроводности материалов.

Учитывая (3) – (5), получим:

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

Тогда законы сохранения (1), (2) приобретают вид:

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

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

Этими нелинейными дифференциальными уравнениями второго порядка в частных производных (7) и (8) определяются распределения температуры T и потенциала U в материалах ветвей, контактных, коммутационных и изоляционных слоях термоэлемента.

Граничные условия для решения уравнений (7) и (8) выбирались следующим образом. Фиксировались температуры теплопоглощающей и тепловыделяющей поверхностей термоэлемента $T_h = 200 \,^{\circ}\text{C}$ и $T_c = 30 \,^{\circ}\text{C}$. Задавалось нулевое значение потенциала на коммутационной пластине ветви *п*-типа проводимости. На другой коммутационной пластине ветви р-типа проводимости задавалось значение U, которое представляет половину термоЭДС, генерируемой термоэлементом. В свою очередь значение генерируемой термоЭДС определялось системой уравнений (7) и (8) при отсутствии протекания тока через термоэлемент.

На границах ветвей и контактного слоя, контактного слоя и коммутационных пластин, изоляционных и коммутационных пластин учитывались условия равенства температур и тепловых потоков.

Общее уравнение программы «Comsol Myltiphisycs»:

(9)

где

равнение программы «Comsol Myltiphisycs»:

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

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

Из анализа выражений (7)-(10) следует, что уравнение (9) можно упростить к следующему виду:

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

Дифференциальное уравнение для компонент матрицы *М* имеет вид:

$$\left. \begin{array}{c} \nabla \left(-C_{11} \nabla T \right) + \nabla \left(-C_{12} \nabla U \right) = 0 \\ \nabla \left(-C_{21} \nabla T \right) + \nabla \left(-C_{22} \nabla U \right) = 0 \end{array} \right\}.$$

$$(12)$$

Сравнивая законы сохранения в виде (7), (8) с уравнениями (12) получим коэффициенты для компьютерной модели:

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

Результаты исследований

Используя описанный метод рассчитаны энергетические характеристики двухкаскадных модулей с двух- и трехсекционными ветвями.





$$б)$$
 p- (Bi_2Te_3) $_{0.25}$ (Sb_2Te_3) $_{0.72}$ (Sb_2Se_3) $_{0.03}$, легированный свинцом ($1-\sigma_0^p=880~Om^{-1}cm^{-1};$

 $2 - \sigma_0^p = 1100 \ Om^{-1}cm^{-1}; \ 3 - \sigma_0^p = 1380 \ Om^{-1}cm^{-1}; \ 4 - \sigma_0^p = 1660 \ Om^{-1}cm^{-1}; \ 5 - \sigma_0^p = 2000 \ Om^{-1}cm^{-1}).$

В качестве входных данных использовали экспериментально измеренные в [16-18] температурные зависимости термоэлектрических параметров α , σ , κ материалов на основе *n*- и *p*-*Bi*₂*Te*₃ для холодного и *n*-*PbTe* и *p*-*TAGS* – для горячего каскада соответственно.

Температурные зависимости, показанные на рис. 2, 3, аппроксимировались двумерными полиномами (рис 4, 5) в виде $\alpha^{n,p} = \alpha^{n,p}(x_0^{n,p}, T), \quad \sigma^{n,p} = \sigma^{n,p}(x_0^{n,p}, T), \quad \kappa^{n,p} = \kappa^{n,p}(x_0^{n,p}, T),$ коэффициенты которых вводились в компьютерную программу.







Рис. 4. Температурно-концентрационные зависимости термоэлектрических параметров материалов для холодного каскада а), в), д) n-(Bi₂Te₃)_{0.90}(Sb₂Te₃)_{0.05}(Sb₂Se₃)_{0.05}, легированный иодом. б), г), е) p-(Bi₂Te₃)_{0.25}(Sb₂Te₃)_{0.72}(Sb₂Se₃)_{0.03}, легированный свинцом.





Рис. 5. Температурно-концентрационные зависимости термоэлектрических параметров материалов горячего каскада:
а), в), д) n-PbTe < x мл.% PbI₂ > ; б), г), е) p-(Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te_{11-x}(Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te)_x.

В результате моделирования получены распределения температуры и электрического потенциала в двухкаскадном модуле с двухсекционными и трехсекционными ветвями (рис. 6, 7).



Рис. 6. Распределение температур (а) и потенциала (б) в каскадном модуле с двухсекционными ветвями.





Оптимальные параметры материалов секций для каскадного модуля приведены в таблице 1. Оптимизация проводилась путем определения таких концентраций примесей в материалах каждой секции, при которых КПД каскадного модуля в температурном интервале 30 - 250 °C i 250 - 500 °C достигает максимальных значений. Величины контактных сопротивлений в расчетах приняты равными $5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см на спаях термоэлементов и $1 \cdot 10^{-5}$ Ом·см – на границах между секциями ветвей.

<u>Таблица 1</u>

| Модуль | Каскад | Ветвь | Секция | Материал | Концентрация |
|-------------------------------------|----------|---------------|--------|--|--|
| Каскадный с двухсекц. ветвями | холодный | <i>п-</i> тип | первая | $(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05},$ | $\sigma_0 = 1250$ $Om^{-1}cm^{-1}$ |
| | | | вторая | легированный иодом | $\sigma_0 = 1400$ $Om^{-1}cm^{-1}$ |
| | | <i>р-</i> тип | первая | $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03},$ | $\sigma_0 = 1100$ $Om^{-1}cm^{-1}$ |
| | | | вторая | легированный свинцом | $\sigma_0 = 2000$ $Om^{-1}cm^{-1}$ |
| | горячий | <i>п-</i> тип | первая | DhTalray W DhI | <i>x</i> = 0.055 |
| | | | вторая | $PDIe+x$ MJI.% PDI_2 | <i>x</i> = 0.1 |
| | | р-тип | первая | | <i>x</i> = 0.58 |
| | | | вторая | $(Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te)_{1-x}(Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te)_x$ | <i>x</i> = 0.6 |
| Каскадный с трехсекц. ветвями | холодный | <i>п-</i> тип | первая | | $\sigma_0 = 1380$ Om ⁻¹ cm ⁻¹ |
| | | | вторая | (<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} , легированный иодом | $\sigma_0 = 1660$ $Om^{-1}cm^{-1}$ |
| | | | третья | | $\sigma_0 = 2000$ $Om^{-1} cm^{-1}$ |
| | | <i>р-</i> тип | первая | | $\sigma_0 = 1250$ $Om^{-1} cm^{-1}$ |
| | | | вторая | (<i>Bi</i> ₂ <i>Te</i> ₃) _{0.25} (<i>Sb</i> ₂ <i>Te</i> ₃) _{0.72} (<i>Sb</i> ₂ <i>Se</i> ₃) _{0.03} , легированный свинцом | $\sigma_0 = 1400$ $Om^{-1} cm^{-1}$ |
| | | | третья | | $\sigma_0 = 1550$ $Om^{-1}cm^{-1}$ |
| | горячий | <i>п-</i> тип | первая | | <i>x</i> = 0.6 |
| | | | вторая | <i>PbTe+x</i> мл.% <i>PbI</i> ₂ | <i>x</i> = 0.6 |
| | | | третья | | <i>x</i> = 0.6 |
| | | <i>р-</i> тип | первая | | <i>x</i> = 0.055 |
| | | | вторая | $(Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te)_{1-x}(Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te)_x$ | x = 0.055 |
| | | | третья | | <i>x</i> = 0.1 |

Оптимальные материалы секций каскадного модуля

На рис. 8 *а*, *б* показана зависимость эффективности каскадного модуля с двух- и трехсекционными ветвями от межкаскадной температуры.



а также общий КПД η_{total} двухкаскадного модуля с: а) двухсекционными ветвями; б) трехсекционными ветвями от межкаскадной температуры T_m(T_h = 500 °C, T_c = 30 °C).

Как видно из продемонстрированных данных, максимальный КПД каскадного модуля из двухсекционных ветвей составляет 14% при межкаскадной температуре на уровне 180 °C. При этой межкаскадной температуре и температурах горячей стороны 500°C, холодной – 30 °C распределение эффективности по каскадам следующее: холодный каскад – 5.2%, горячий каскад – 8.8% (рис. 8, *a*). В случае трехсекционных ветвей (рис. 8, *б*) максимальная эффективность каскадного модуля возрастает до 14.7 %, что связано в основном с увеличением η горячего каскада ($\eta_2 = 9.4\%$). Использование третьей секции в холодном каскаде на повышение общего КПД η_{total} модуля существенно не влияет ($\eta_1 = 5.3\%$).

На рис. 9 представлены сравнительные зависимости эффективности двухкаскадного модуля на основе материалов Bi_2Te_3 -*PbTe-TAGS* с однородными, двух- и трехсекционными ветвями от межкаскадной температуры.



Рис. 9. Зависимость эффективности двухкаскадного модуля с 1 – однородными ветвями; 2 – двухсекционными ветвями; 3 – трехсекционными ветвями от межкаскадной температуры T_m.

Из анализа рис. 9 следует, что максимальное повышение КПД двухкаскадного модуля из Bi_2Te_3 -*PbTe-TAGS* в диапазоне рабочих температур 30 – 500 °C наблюдается при переходе от односекционных ветвей к двухсекционным и составляет ~ 20%. Введение третьей секции позволяет увеличить эффективность термоэлектрического преобразования еще на 5%.

С целью исследования влияния количества секций на общую эффективность модуля аналогичные расчеты проводились для двухкаскадного модуля с четырехсекционными ветвями (рис. 10).



Рис. 10. Зависимость максимальной эффективности двухкаскадного модуля из материалов на основе Bi₂Te₃-PbTe-TAGS от количества секций в ветвях термоэлементов.

Расчеты показывают, что применение четырех секций в ветвях каждого из каскадов нецелесообразно, поскольку КПД такого модуля будет составлять ~14.75%. Вклад четвертой секции в повышение максимального КПД не превышает 0.5% по сравнению с модулем, где использованы трехсекционные ветви. Такое поведение КПД обусловленно прежде всего дополнительным контактным сопротивлением в местах соединения секций, которое в свою очередь приводит к увеличению количества тепла Джоуля.

На основе результатов компьютерного проектирования рассчитаны электрические параметры элементарной структурной единицы двухкаскадного модуля в случае двух- и трехсекционных ветвей (табл. 2).

<u>Таблица 2</u>

| Электрические параметры элементарной структурной единицы |
|--|
| двухкаскадного модуля с двух- и трехсекционными ветвями. |
| Поперечное сечение ветвей 1.8×4.3 мм. |

| Количество секций | <i>U</i> , B | <i>I</i> , A | <i>Р</i> , Вт | Высота ветвей каскадов, мм |
|-------------------|--------------|--------------|---------------|--------------------------------|
| 2 секции | 0.09 | 2.76 | 0.25 | $h_1 = 3$ мм $h_2 = 7$ мм |
| 3 секции | 0.09 | 3.1 | 0.28 | $h_1 = 3$ мм $h_2 = 7.5$ мм |

Используя данные, приведенные в таблице 2, можно спроектировать термоэлектрический генераторный модуль с необходимыми электрическими характеристиками. Например, для создания двухкаскадного модуля с двухсекционными ветвями электрической мощностью 5 Вт, при условии последовательного соединения термоэлементов, необходимо 20 «блоков». При этом исходное электрическое напряжение такого модуля будет составлять 1.8 В.

Выводы

- 1. Представлен метод повышения эффективности термоэлектрических генераторных двухкаскадных модулей из материалов на основе *Bi*₂*Te*₃-*PbTe*-*TAGS* путем использования в термоэлементах каждого каскада секционных ветвей.
- 2. Компьютерными методами осуществлено проектирование и определена эффективность таких модулей с двухсекционными и трехсекционными ветвями в диапазоне рабочих температур 30 500 °C. Показано, что максимальная эффективность каскадных модулей с двух- и трехсекционными ветвями достигается при межкаскадной температуре на уровне 180 °C і составляет 14% и 14.7% соответственно.
- 3.Использование в каскадах модуля термоэлементов с двухсекционными и трехсекционными ветвями позволяет повысить эффективность термоэлектрического преобразования энергии на 20 – 25% по сравнению с традиционным каскадным модулем на основе Bi₂Te₃-PbTe-TAGS. Дальнейшее наращивание количества секций ветвей в каскадах малоэффективно, вследствие увеличения выделения тепла в местах контактных сопротивлений.

Литература

- 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.Булат Л.П., Бочков Л.В., Нефедова И.А., Ахыска Р. Наноструктурирование как способ повышения эффективности // Научно-технический вест ник информационных технологий, механики и оптики. 2014. №4(92). С. 48-56.
- 7. Анатичук Л.І., Лусте О.Я., Михайловський В.Я. Секційні термоелектричні генератори на органічному паливі // 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 // Термоэлектричество. – 2005. – №2. – С. 7-42.
- 9. Анатичук Л.І., Михайловський В.Я. Двохсекційний термоелектричний генератор на газовому паливі // 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.
- 12. Вихор Л.М. Оптимізація матеріалів 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., Вихор Л.М., Лудчак І.Ю., Термена І.С. Проектування й технологія генераторних модулів із секційних термоелементів на основі *Bi-Te* // Термоелектрика. 2010. №1. С. 58-69.
- 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. Т. 13. С. 1032-1036.
- 15. http://www.comsol.com
- 16. 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 / Шперун В.М., Фреик Д.М., Запухляк Р.И. Ивано-Франковск: Плай. 2000. 250 с.
- 18. 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).

Поступила в редакцию 11.04.2015.