
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

$n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x \langle \text{In} \rangle$ ($x = 0.15$ и 0.3)

Свечникова Т.Е., Коржуев М.А.

*(Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН, Лаборатория
полупроводниковых материалов,
Ленинский просп., 49, Москва,
119991, Россия)*



Свечникова Т.Е.



Коржуев М.А.

-
- Методом Чохральского с подпиткой из жидкой фазы получены монокристаллы твердых растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x \langle \text{In} \rangle$ ($x = 0.15$ и 0.3) легированные $y = 0.1 - 2.0$ мол.% In_2Te_3 и небольшими добавками $\langle \text{SbI}_3 \rangle$ (до 0.17 ат.% I), с концентрацией носителей тока, оптимальной для интервала температур $T = 300 - 400$ К ($n = 1.5 - 2 \cdot 10^{19}$ см⁻³). При увеличении y от нуля до 0.1–0.2 мол.% In_2Te_3 наблюдали рост термоэлектрической эффективности Z сплавов от 0.0029–0.003 до 0.0031–0.0032 1/К и сдвиг положения Z_{\max} на $\Delta T = 10 - 30$ К в сторону высоких температур ($(ZT)_{\max} = 0.87 \rightarrow -1.2$ для $y = 0.2$ мол.% In_2Te_3 при $T = 400$ К). При дальнейшем увеличении y от 0.2 до 2 мол.% In_2Te_3 величина Z_{\max} сплавов резко уменьшалась до 0.002 1/К, а положение Z_{\max} сдвигалась в сторону низких температур. Наблюдавшийся эффект объясняется в работе изменением подвижности электронов μ_n в сплавах при введении индия с учетом уменьшения количества легирующей добавки $\langle \text{SbI}_3 \rangle$, вводимой в твердый раствор в процессе оптимизации концентрации электронов в образцах.

Введение

Полупроводниковые сплавы на основе халькогенидов висмута и сурьмы (ХВС) n - и p -типа проводимости обладают высокой термоэлектрической эффективностью

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa, \quad (1)$$

достигающей своего максимального значения $Z_{\max} \sim 0.0028 - 0.003$ 1/К при температуре, близкой к комнатной (здесь α , σ и κ – термоЭДС, удельные электропроводность и теплопроводность соответственно). ХВС широко используются в различных термоэлектрических преобразователях энергии (ТЭП) – генераторах (ТЭН), охладителях (ТЭО) и нагревателях (ТЭН), работающих вблизи комнатной температуры [1]. В последнее время интерес к ХВС дополнительно усилился в связи с разработкой технологий утилизации тепла низкопотенциальных источников энергии, рабочая температура которых на 100–200 К превышает комнатную [2]. Использование ХВС в соответствующих приборах требует повышения их эффективности и сдвига положения Z_{\max} в сторону высоких температур [3, 4].

Для невырожденного случая и одного сорта носителей тока величина Z_{\max} термоэлектрических материалов дается выражением

$$Z_{\max} \sim N m^{*3/2} (\mu / \kappa_L) T^{3/2} e^{r+1/2}, \quad (2)$$

где N – число электронных (дырочных) эллипсоидов в пространстве квазимпульса, $\mu = e \langle \tau \rangle / m_c$ – подвижность электронов (дырок), m^* и m_c – эффективные массы плотности состояний и проводимости, $\langle \tau \rangle$ – среднее время релаксации носителей тока, κ_L – теплопроводность кристаллической решетки, T – абсолютная температура, r – параметр рассеяния, e – элементарный

заряд [1, 4]. Положение Z_{\max} на шкале температур определяется началом перехода сплавов к собственной проводимости и может быть определено из соотношения

$$(E_g + E_F) \sim Ak_B T_{\max}, \quad (3)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, E_F – энергия Ферми электронов (дырок), отсчитанная от края зоны, k_B – постоянная Больцмана, T_{\max} – температура, соответствующая положению Z_{\max} , A – коэффициент, зависящий от зонной структуры полупроводника и соотношения парциальных проводимостей электронов и дырок $B = \sigma_n / \sigma_p$ в образцах ($A = 6 - 8$ для ХВС) [4]. Из соотношений (2) и (3) следует, что при прочих равных условиях величина Z_{\max} сплавов возрастает с ростом отношения μ/k_L , а величина T_{\max} увеличивается с ростом E_g и E_F . К росту T_{\max} приводит также увеличение (для образцов n -типа), или уменьшение (для образцов p -типа) параметра B , определяющего начало собственной проводимости в образцах.

Соотношения (2) и (3) широко используются при оптимизации термоэлектрических характеристик ХВС путем образования твердых растворов на их основе [5 – 7]. Основными механизмами роста Z твердых растворов является увеличение отношения μ/k_L и величины T_{\max} [1]. Согласно соотношению (3), при $A = \text{const}$ имеются два способа повысить T_{\max} образцов (рис. 1). Это увеличение ширины запрещенной зоны E_g ($E_F = \text{const}$) ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$) и(или) увеличение энергии Ферми образцов E_F ($E_g = \text{const}$) ($3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$, рис. 1). Последний способ широко применяется на практике [1], несмотря на значительное понижение Z_{\max} с ростом E_F , связанное с увеличением фермиевского вырождения носителей тока в образцах ($3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$, рис. 1) [1].

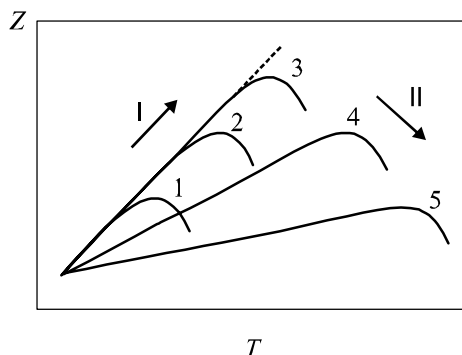


Рис. 1. Характер изменения кривых $Z = f(T)$ термоэлектрических материалов при сдвиге T_{\max} в сторону высоких температур при увеличении E_g ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$) ($E_F = \text{const}$) (I) и E_F ($3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$) ($E_g = \text{const}$) (II). $E_g^1 < E_g^2 < E_g^3$; $E_F^3 < E_F^4 < E_F^5$.

При образовании твердых растворов в системе $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$ с ростом $x = 0 \rightarrow 1$ ширина запрещенной зоны сплавов увеличивается от $E_g = 0.16$ эВ для Bi_2Te_3 до $E_g = 0.175$ эВ для Bi_2Se_3 [8]. При этом подвижности носителей тока μ и теплопроводность решетки k_L уменьшаются (последняя несколько быстрее [1]). В результате для сплавов оптимальных составов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.15$ и 0.3) наблюдали максимум отношения μ_n/k_L , сопровождающийся ростом $Z_{\max} = 0.0026 \rightarrow 0.0028 - 0.003$ 1/К и $T_{\max} = 230 \rightarrow 300$ К [1, 6, 7]. Приведенные значения $Z_{\max} = 0.0028 - 0.003$ 1/К соответствуют сплавам, дополнительно легированным небольшим количеством донорной добавки $\langle \text{SbI}_3 \rangle$ (до ~ 0.17 ат. % I), необходимой для повышения концентрации электронов в материале до оптимальной [1].

Цель настоящей работы – исследование возможности дальнейшего повышения Z_{\max} и T_{\max} сплавов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x\langle \text{SbI}_3 \rangle$ ($x = 0.15$ и 0.3) путем дополнительного легирования твердого раствора индием. Для этого в сплавы $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x) \langle \text{SbI}_3 \rangle$ ($x = 0.15$ и 0.3) дополнительно

вводили от 0 до 2 мол.% соединения In_2Te_3 ($E_g = 1.07$ эВ). Ранее было установлено, что Bi_2Te_3 образует с соединением In_2Te_3 , ограниченные твердые растворы $(Bi_2Te_3)_{1-y}(In_2Te_3)_y$ (до $y = 25$ мол.%) [1, 8]. Согласно нашему предположению, введение этого соединения в легированный галогенидами тройной твердый раствор $(Bi_2Te_{3-x}Se_x)_{1-y}(In_2Te_3)_y <SbI_3>$ также должно было привести к снижению теплопроводности кристаллической решетки κ_L материала, увеличению E_g , T_{max} и Z_{max} (схема 1, при $E_F = \text{const}$) (рис. 1). Результаты работы показали, что предположение о возможности расширения рабочего интервала в сторону высоких температур выполняется в сплавах $(Bi_2Te_{3-x}Se_x)_{1-y}(In_2Te_3)_y <SbI_3>$ лишь частично, в области малых концентраций индия (до $y \leq 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3). Для этих сплавов наблюдали рост термоэлектрической эффективности Z от $0.0029 - 0.003$ до $0.0031 - 0.0032$ 1/K и сдвиг положения Z_{max} на $\Delta T = 10 - 30$ К в сторону высоких температур. При увеличении содержания индия в твердом растворе $y > 0.2$ мол.% In_2Te_3 величина Z_{max} сплавов резко уменьшалась до 0.002 1/K, а положение Z_{max} сдвигалась в сторону низких температур.

1. Эксперимент

Методом Чохральского были выращены монокристаллы твердого раствора $(Bi_2Te_{3-x}Se_x)_{1-y}(In_2Te_3)_y <SbI_3>$ ($x = 0.15$ и 0.3), легированного $<SbI_3>$ и In_2Te_3 ($y = 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 2.0$ мол.%) (табл. 1). Соединения SbI_3 и In_2Te_3 были предварительно синтезированы в вакуированных кварцевых ампулах. Индий вводили в шихту в количествах от $y = 0.1$ до 2 мол.% In_2Te_3 . Добавка $<SbI_3>$ вводилась в таком количестве ($a_I = 0 - 0.17$ ат.% I), чтобы обеспечить концентрацию носителей тока, оптимальную для температур $T = 300$ К ($x = 0.15$, $n \sim 1.5 \cdot 10^{19}$ см⁻³) и $T = 300 - 400$ К ($x = 0.3$, $n \sim 2 \cdot 10^{19}$ см⁻³) [1, 7]. Индий создает донорные уровни в ХВС [1], поэтому с увеличением его содержания в твердом растворе уменьшали количество галогенида с целью сохранить оптимальную термоЭДС $\alpha_{300\text{K}} \sim 210$ мкВ/К для сплавов с $x = 0.15$ и $\alpha_{300\text{K}} \sim 190$ мкВ/К для сплавов с $x = 0.3$.

Измерения термоэлектрических характеристик проводили компенсационным методом на прямоугольных образцах размерами $8 \times 8 \times 16$ мм³, вырезанных в направлении, перпендикулярном тригональной оси кристаллов. В интервале температур $T = 100 - 400$ К измеряли коэффициент термоЭДС α , удельную электропроводность σ и коэффициент теплопроводности κ образцов. Чувствительность измерений составляла $\Delta T \sim 0.01$ К; $\Delta \alpha \sim 2$ мкВ/К, $\Delta \sigma \sim 10$ См/см, $\Delta \kappa \sim 0.003$ Вт/(см·К), точность измерений абсолютных значений указанных характеристик была не хуже – $\Delta T \sim 0.5$ К; $\Delta \alpha$, $\Delta \sigma \sim 3\%$; $\Delta \kappa \sim 5\%$. На основе результатов измерений α , σ и κ по формуле (1) рассчитывали величину термоэлектрической эффективности Z материалов. Чувствительность определения величины Z с помощью использованной методики составляла $\sim 5\%$ (± 0.00007 1/K), точность полученных абсолютных значений Z была около $\sim 14\%$ (± 0.0002 1/K).

Ширину запрещенной зоны E_g твердых растворов оценивали по правилу Вегарда, исходя из табличных данных для бинарных соединений [8], энергию Ферми E_F образцов определяли методом термоЭДС по величине $\alpha_{300\text{K}}$, измеренной экспериментально (табл. 1) [1].

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

2.1 Зонные параметры сплавов

Зонные параметры сплавов $n\text{-}(Bi_2Te_{3-x}Se_x)_{1-y}(In_2Te_3)_y <SbI_3>$ ($x = 0.15$ и 0.3) до и после их легирования индием приведены в табл. 1. Общий характер изменения зонной структуры сплавов при легировании показан на рис. 2. Из табл. 1 видно, что все исследованные сплавы

имели термоЭДС $\alpha_{300\text{K}} \sim 210$ мкВ/К для $x = 0.15$ и $\alpha_{300\text{K}} \sim 190$ мкВ/К для $x = 0.3$, оптимальную для температур $T = 300$ и $300 - 400$ К соответственно [1]. Энергии Ферми полученных сплавов имели приблизительно одинаковые значения в пределах каждой серии составов – $E_F \sim 0.01$ эВ для $x = 0.15$ и $E_F \sim 0.001$ эВ для $x = 0.3$. Значения E_F всех сплавов находились в запрещенной зоне вблизи края зоны проводимости и не изменялись при увеличении степени легирования (рис. 2) [1]. С другой стороны, при увеличении степени легирования $y = 0 \rightarrow 2$ мол.% In_2Te_3 ширина запрещенной зоны E_g сплавов с $x = 0.15$ и 0.3 возрастала на 11 – 12 % ($a \rightarrow б$, рис. 2). Таким образом, условие $E_F - \text{const}$, необходимое для исследования влияния начала перехода к собственной проводимости на термоэлектрическую эффективность Z сплавов при легирования ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$, рис. 1), выполнялось в работе с достаточной точностью.

Таблица 1

Составы и зонные параметры исследованных сплавов $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$

| № | Состав, y , мол.% | ТермоЭДС, $\alpha_{300\text{K}}$, мкВ/К | | Ширина запрещенной зоны, E_g , эВ | | Энергия Ферми, E_F , эВ ^{*)} | |
|---|---------------------|--|-----------|-------------------------------------|-----------|---|-----------|
| | | $x = 0.15$ | $x = 0.3$ | $x = 0.15$ | $x = 0.3$ | $x = 0.15$ | $x = 0.3$ |
| 1 | 0 | 214 | 190 | 0.161 | 0.162 | -0.011 | -0.003 |
| 2 | 0.1 | 214 | 185 | 0.162 | 0.163 | -0.011 | -0.002 |
| 3 | 0.2 | 210 | 178 | 0.163 | 0.164 | -0.010 | -0.001 |
| 4 | 0.5 | 214 | 190 | 0.166 | 0.167 | -0.011 | -0.003 |
| 5 | 1.0 | 193 | 180 | 0.170 | 0.172 | -0.004 | -0.001 |
| 6 | 2.0 | 192 | 180 | 0.179 | 0.182 | -0.004 | -0.001 |

^{*)} Отсчет энергии E_F от края зоны проводимости

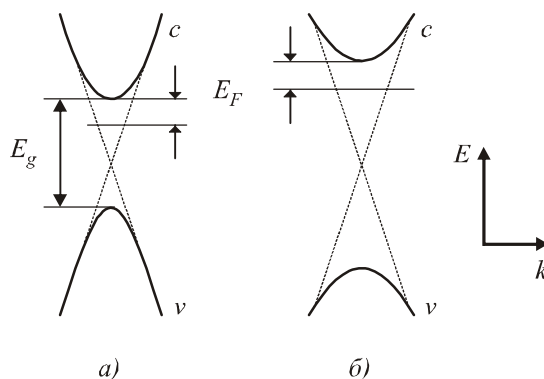


Рис. 2. Характер изменения зонной структуры исследованных сплавов $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$ при их легировании индием ($a \rightarrow б$). Зоны: c – проводимости, v – валентная, E_g – запрещенная. E_F – энергия Ферми.

2.2. Термоэлектрические характеристики сплавов

На основе отдельных измерений α , σ и k по формуле (1) были рассчитаны зависимости термоэлектрической эффективности Z от температуры для кристаллов $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$ ($x = 0.15$ и 0.3). На рис. 3 показаны зависимости $Z = f(T)$ образцов $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$ с $x = 0.15$ (a) и $x = 0.3$ ($б$) без In_2Te_3 и с содержанием $y = 0.1; 0.2$ и 0.5 мол.% In_2Te_3 в шихте. Согласно рис. 3, образцы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ (a) и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ($б$), содержащие 0.1 и 0.2 мол.% In_2Te_3 в шихте (0.04 и 0.08 ат.% индия соответственно), обладают более высокой термоэлектрической эффективностью

Z в интервале температур $T = 300 - 400$ К, чем нелегированные индием сплавы-прототипы (кривые 2). Максимальные значения $Z_{\max} = 0.0032$ и 0.0031 K^{-1} наблюдали для сплавов с малыми добавками индия $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15})_{0.999}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.001}\langle\text{SbI}_3\rangle$ и $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002}\langle\text{SbI}_3\rangle$ соответственно. Указанные значения Z_{\max} достигались при температуре $T_{\max} \sim 300$ и 330 К, смещенной на 10 и 30 К в сторону высоких температур по сравнению со сплавами-прототипами ($y = 0$) (кривые 1, рис. 3). Результаты сравнения термоэлектрических свойств лучшего легированного индием образца $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002}\langle\text{SbI}_3\rangle$ ($y = 0.2$) и исходного сплава-прототипа в интервале температур $T = 220 - 373$ К представлены в табл. 2.

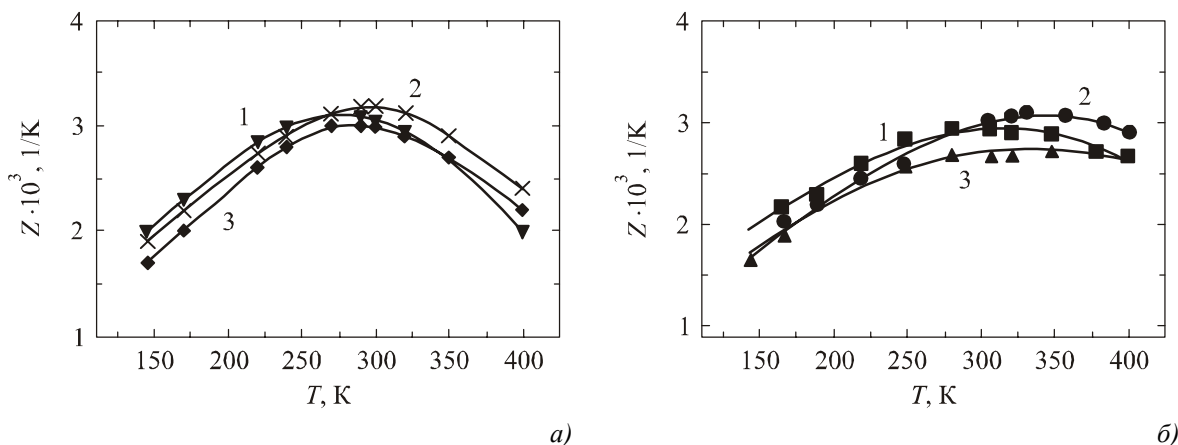


Рис. 3. Температурные зависимости термоэлектрической добротности Z сплавов $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y\langle\text{SbI}_3\rangle$. x : а – 0.15; б – 0.3; y : 1 – 0; 2 (а) – 0.001; 2 (б) – 0.002; 3 – 0.005.

Таблица 2

Термоэлектрические свойства монокристаллов
в интервале температур 220 – 370 К

| № | Состав твердого раствора | T , К | α , мкВ/К | σ , См/см | $\kappa \cdot 10^3$, Вт/(см·К) | $Z \cdot 10^3$, 1/К |
|---|---|---------|------------------|------------------|---------------------------------|----------------------|
| 1 | $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\langle\text{SbI}_3\rangle$ | 223 | -156 | 1760 | 18.2 | 2.4 |
| | | 273 | -183 | 1380 | 16.6 | 2.8 |
| | | 323 | -204 | 1050 | 15.2 | 2.9 |
| | | 373 | -219 | 910 | 15.4 | 2.8 |
| 2 | $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002}\langle\text{SbI}_3\rangle$ | 223 | -156 | 2211 | 20.9 | 2.5 |
| | | 273 | -179 | 1700 | 20.0 | 2.7 |
| | | 323 | -203 | 1330 | 17.6 | 3.1 |
| | | 373 | -207 | 1270 | 18.3 | 3.0 |

Однако рост Z_{\max} наблюдался только при малом уровне легирования сплавов $y \leq 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 (рис. 3). При увеличении содержания индия в твердом растворе $y > 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 величины Z_{\max} сплавов резко уменьшались (кривые 3, рис. 3). На концентрационных зависимостях термоэлектрических свойств образцов с ростом $y = 0.2 \rightarrow 2$ мол.%

In_2Te_3 наблюдали уменьшение $Z = (3.1 - 3.2) \rightarrow 2.0 \text{ K}^{-1}$ (кривые 9, 10, рис. 4), при этом величина $T_{\max} = (310 - 330) \rightarrow 275 \text{ K}$ смещалась в сторону низких температур (кривые 3, 4, рис. 5).

2.3. Концентрационные зависимости термоэлектрических свойств

На рис. 4 показаны концентрационные зависимости удельной электропроводности σ (1, 2), термоЭДС α (3, 4), теплопроводности κ (5, 6), а также расчетные значения решеточной составляющей теплопроводности κ_L (7, 8) и термоэлектрической эффективности Z (9, 10) от состава исследованных сплавов $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y\langle\text{SbI}_3\rangle$ ($x = 0.15$ и 0.3) (табл. 1) при комнатной температуре.

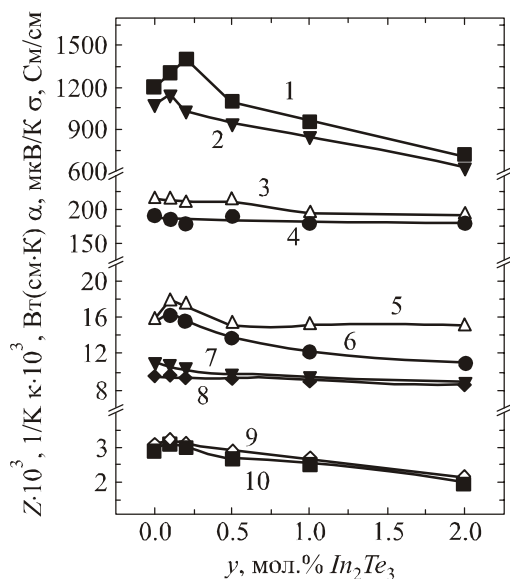


Рис. 4. Зависимости удельной электропроводности σ (1, 2), термоЭДС α (3, 4), коэффициента теплопроводности κ (5, 6), ее решеточной составляющей κ_L (7, 8) и термоэлектрической эффективности Z_{\max} (9, 10) от содержания индия y в сплавах $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$ различного состава. x , мол.% Bi_2Se_3 : 2, 3, 6, 7, 9 – 0.15; 1, 4, 5, 8, 10 – 0.3 ($T = 300 \text{ K}$).

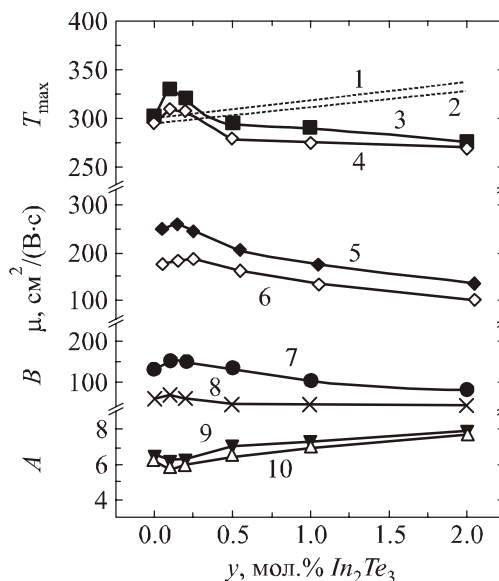


Рис. 5. Зависимости температуры максимума термоэлектрической эффективности T_{\max} (1 – 4), подвижности электронов μ_n (5, 6), отношения проводимостей $B = \sigma_n/\sigma_p$ ($T = 300 \text{ K}$) (7, 8) и параметра A (формула (3)) (9, 10) от содержания индия y в сплавах $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$. x , мол.% Bi_2Se_3 : 2, 4, 5, 8, 9 – 0.15; 1, 3, 6, 7, 10 – 0.3. 1, 2 – расчет по формуле (3) при A ($y = 0$) ~ 6.3 и 6.5.

Величину κ_L (7, 8, рис. 4) рассчитывали с помощью закона Видемана-Франца $\kappa_e = L\sigma T$ (здесь L – число Лоренца, σ – удельная электропроводность) с учетом начала перехода сплавов к собственной проводимости ($\kappa = \kappa_L + \kappa_e + \kappa_b$, здесь κ_L , κ_e и κ_b – коэффициенты решеточной, электронной и биполярной теплопроводности соответственно). Число Лоренца L вычисляли в приближении параболических зон и упругого механизма рассеяния носителей тока, величину κ_b оценивали по формуле Давыдова и Шмушкевича [1].

На рис. 5 показаны зависимости температуры максимума эффективности T_{\max} (1 – 4) подвижности электронов μ_e при комнатной температуре (5 – 6), отношения парциальных проводимостей электронов и дырок $B = \sigma_n/\sigma_p$ (7, 8) и параметра A (9, 10), входящего в выражение (3), от содержания индия в образцах. Величину T_{\max} (3, 4, рис. 5) определяли экспериментально из температурных зависимостей $Z = f(T)$, затем по формуле (3), с учетом значений E_g и E_F сплавов (табл. 1), рассчитывали параметр A (9, 10). Величину подвижности

электронов (кривые 5, 6, рис. 5) оценивали по формуле $\mu_n = \sigma/(en)$ с учетом экспериментальных значений σ (кривые 1, 2, рис. 4) для концентраций электронов $n \sim 1.5$ и $2.10^{19} \text{ см}^{-3}$, полагавшихся одинаковыми для образцов $x = 0.15$ и 0.3 с различными $y = 0 - 2$ мол.% In_2Te_3 . Отношение парциальных проводимостей электронов и дырок $B = \sigma_n/\sigma_p$ (7, 8, рис. 5) определяли методом термоЭДС по отклонениям зависимостей $\alpha = f(T)$ от теоретических, соответствующих области примесной проводимости образцов. Значения α в области собственной проводимости рассчитывали по формуле двузонной модели $\alpha = (\alpha_n + B\alpha_p)/(1 + B)$ (здесь α_n и α_p – парциальные термоЭДС электронов и дырок) [1]. При расчетах использовали приближение параболических зон и зонные параметры сплавов, приведенные в табл. 1.

Из рис. 4 – 5 видно, что концентрационные зависимости термоэлектрических свойств исследованных сплавов $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y <\text{SbI}_3>$ ($x = 0.15$ и 0.3) от содержания индия при комнатной температуре имеют особенности при $y = 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 . На кривых σ , κ , $Z = f(y)$ на фоне общего уменьшения свойств с ростом y , связанного со снижением подвижности электронов μ_e при легировании сплавов In_2Te_3 [1, 6], наблюдали также локальные максимумы при $y = 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 (кривые 1, 2, 5, 6, 9, 10, рис. 4). На концентрационной зависимости параметра A при тех же составах наблюдался локальный минимум (9, 10, рис. 5). Сравнение экспериментальной и расчетной зависимостей $T_{\max} = f(y)$ (кривые 1 и 2, 3 и 4, рис. 5) показывает, что локальный рост T_{\max} и минимум A при $y = 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 не связан непосредственно с увеличением E_g твердых растворов (табл. 1).

Особенности на кривых (рис. 4 – 5) мы связываем с локальным ростом подвижности электронов μ_e при $y = 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 (кривая 5, 6, рис. 5), увеличивающим параметр $B = \sigma_n/\sigma_p$ (кривые 7 и 8, рис. 6). Рост B , в свою очередь, уменьшает величину параметра A и сдвигает T_{\max} в область высоких температур (кривые 9, 10 и 3, 4, рис. 6). На кривых κ_L соответствующая аномалия менее заметна, что указывает на более слабое изменение фононного рассеяния в кристаллах при введении $y = 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 (кривые 7, 8, рис. 4). В результате при $y = 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 отношение μ_n/κ_L увеличивалось, что соответственно приводило к локальному увеличению Z_{\max} образцов (кривые 9, 10, рис. 4). Полученные результаты (рис. 3 – 5) можно объяснить, исходя из известных механизмов вхождения легирующих добавок в твердые растворы на основе ХВС [1, 7].

2.3. Механизмы легирования твердого раствора

Исходной кристаллической структурой твердых растворов $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y <\text{SbI}_3>$ ($x = 0.15$ и 0.3) является кристаллическая структура Bi_2Te_3 (пространственная группа симметрии $R \bar{3}m$), представляющая собой набор сложных слоев – квинтетов ($-\text{Te}^{(1)} - \text{Bi} - \text{Te}^{(2)} - \text{Bi} - \text{Te}^{(1)} -$), чередующихся в направлении, перпендикулярном тригональной оси кристалла [1]. Характеристики ионов, входящих в твердый раствор $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y <\text{SbI}_3>$, их наиболее вероятные позиции в кристаллической решетке и соответствующая электрическая активность в твердом растворе приведены в табл. 3 [1, 7 – 9]. Индий занимает в решетке твердого раствора $((\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y <\text{SbI}_3>$ места висмута или находится в междоузлиях, где проявляет донорное действие (табл. 3) [1].

Эти нарушения в подрешетке катионов уменьшают подвижность носителей тока μ_e и снижают решеточную теплопроводность κ_L за счет дополнительного рассеяния электронов и фононов на примесях и катионных вакансиях, число которых возрастает с увеличением содержания In_2Te_3 [1, 7, 10]. В результате при $y > 0.2$ мол.% In_2Te_3 величины σ , κ_L и μ_n понижаются с ростом y , что приводит к общему уменьшению Z (рис. 5 – 6). С другой стороны,

локальный рост Z при $y \sim 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 (кривые 9, 10, рис. 5) связан с особенностями на кривых σ , κ_L и μ_n (рис. 4 – 5) при малых y , которые можно объяснить изменением соотношения концентрации легирующих добавок (In , I и Sb) в образцах, поскольку при синтезе сплавов при добавлении In_2Te_3 мы одновременно уменьшали концентрацию $\langle \text{SbI}_3 \rangle$ в шихте. Добавка $\langle \text{SbI}_3 \rangle$ диссоциирует в твердом растворе, при этом ионы Sb^{+3} занимают преимущественно места Bi^{+3} , а ионы I^{-1} – преимущественно места $\text{Te}^{(2)}$, где являются донорами (табл. 3) [1]. Ионы I^{-1} рассеивает электроны и фононы в ХВС более сильно, чем In^{+3} и Sb^{+3} , что связано с различными размерами, массами и зарядовым состоянием ионов (табл. 3) [1]. Поэтому в области $y > 0$ с ростом количества индия и при уменьшении количества йода подвижность электронов в образцах μ_n может увеличиться. Возможный механизм роста подвижности электронов μ_n при сложном легировании образцов представлен на рис. 6.

Таблица 3

Характеристики ионов, входящих в твердый раствор
 $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x \langle \text{SbI}_3 \rangle$ [1, 7 – 9]

| Ион | Bi^{+3} | Sb^{+3} | In^{+3} | Te^{-2} | Se^{-2} | I^{-1} |
|--|---|------------------------------|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Ионный радиус r , Å | 1.20 | 0.90 | 0.92 | 2.11 | 1.93 | 2.20 |
| Атомная масса m , g | 208.98 | 121.75 | 114.82 | 127.60 | 77.96 | 126.90 |
| Позиции в решетке и электрическая активность | $[\text{Bi}]_{\text{Bi}}(0)$ $[\text{Bi}]_{\text{Te}}(3e/5)$ | $[\text{Sb}]_{\text{Bi}}(0)$ | $[\text{In}]_{\text{Bi}}(0)$ $[\text{In}]_{\text{Bi}}(1e)$ | $[\text{Te}]_{\text{Te}}(0)$ | $[\text{Se}]_{\text{Te}}(0)$ | $[\text{I}]_{\text{Te}}(1e)$ |

Согласно [1], при раздельном введении в ХВС малых добавок In , I и Sb снижение подвижности электронов составляет $d\mu_e/da = -83; -500$ и -8 $\text{cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ на $a = 1$ ат.% введенной примеси (зависимости 1 – 3, рис. 6). Полагая, что каждый введенный в твердый раствор ион In^{3+} и I^{-1} дает 1 электрон в зону проводимости [1], получаем, что при $y = 0 \rightarrow 0.2$ мол.% In_2Te_3 ($\Delta a_{\text{In}} = 0.08$ ат.% In) концентрация йода и сурьмы в шихте было уменьшена на $\Delta a_{\text{I}} = -0.8$ ат.% I и $\Delta a_{\text{Sb}} \sim -0.026$ ат.% Sb соответственно. Отсюда в приближении независимого рассеяния электронов различными примесями получаем оценки величины локального роста подвижности электронов $\Delta\mu_n \sim 15$ и 30 $\text{cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ для сплавов с $y = 0.1$ и 0.2 мол.% In_2Te_3 , что находится в согласии с экспериментом (кривые 5, 6, рис. 5). При этом все особенности термоэлектрических характеристик сплавов при $y = 0.1$ и 0.2 мол.% In_2Te_3 (рис. 4 – 5), могут быть объяснены процессом замещения одной донорной добавки (I) другой (In), меньше снижающей подвижность электронов μ_n в твердом растворе (рис. 7). Таким образом, наблюдавшийся локальный рост Z_{max} и T_{max} при $y = 0.1$ и 0.2 мол.% In_2Te_3 связан со сдвигом начала собственной проводимости образцов в сторону высоких температур, вызванным локальным ростом μ_n и B , и уменьшением параметра A при введении индия и одновременным снижением концентрации галогенида в твердом растворе. (кривые 5 – 10, рис. 5) [11].

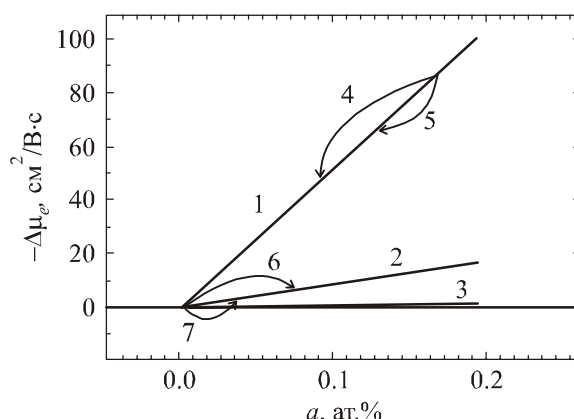


Рис 6. Изменение подвижности электронов $\Delta\mu_e$ (1 – 3) сплавов $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x \langle \text{SbI}_3 \rangle$ при введении легированной добавки a : 1, 4, 5 – I; 2, 6, 7 – In; 3 – Sb [11]. 5 и 7; 4 и 6 – сложное легирование образцов In с одновременным уменьшением количества введенного I.
5 и 7 – $x = 0.15$, $y = 0.1$ мол.% In_2Te_3 ; 4 и 6 – $x = 0.3$, $y = 0.2$ мол.% In_2Te_3 .

2.4. Области примесной и собственной и проводимости

На рис. 7 приведены температурные зависимости безразмерной добротности ZT в области примесной ($T < 300 - 400$ К) и собственной проводимости ($T > 300 - 400$ К) лучших из легированных индием сплавов $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15})_{0.999}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.001} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ и $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ (кривые 3 и 1) в сравнении со сплавами-прототипами ($y = 0$) ($x = 0.15$ и 0.3) (кривые 4 и 2). Экстраполяция кривых 3 и 1 (рис. 7) в сторону высоких температур (пунктир) была выполнена методом Гаусса. Из рис. 7 видно, что для сплава $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ величина ZT достигает 1.2 при $T = 400$ К (кривая 1)*. Это на ~20% больше, чем $ZT \sim 0.9$ сплава-прототипа (кривая 2, рис. 7) и на ~10% больше, чем значения $ZT \sim 1.10 - 1.12$, оцененные для лучших объемных наноструктурированных поликристаллических образцов $p\text{-Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, теплопроводность которых $\kappa \sim 0.009$ Вт/(см·К) приближалась к теплопроводности «фононных стекол» ($\kappa \sim 0.005$ Вт/(см·К)) [12].

Кроме того, возможно дальнейшее увеличение Z и ZT полученных сплавов за счет вклада эффекта Томсона [4]. При работе в значительных перепадах температур ΔT в ветвях термоэлементов действуют объемные градиенты термоЭДС Томсона $\nabla\alpha_\tau$, изменяющие Z приборов [4, 13, 14]. Схема возникновения эффекта Томсона $\nabla\alpha_\tau$ в ТЭГ и ТЭН в области примесной (а) и собственной (б) проводимости ветвей показана на рис. 8. Из рис. 8 следует, что в ТЭГ и ТЭН эффект Томсона увеличивает Z в области собственной проводимости ветвей (б) ($\nabla\alpha_{tn} \uparrow \nabla\alpha_{tp} \uparrow \nabla\alpha$) и уменьшает Z в области примесной проводимости ветвей (а) ($\nabla\alpha_{tn} \uparrow \nabla\alpha_{tp} \downarrow \nabla\alpha$). Действие эффекта Томсона связано с усилением и ослаблением контактной термоЭДС $\nabla\alpha$ со стороны объемной ($\nabla\alpha_{tn}$ и $\nabla\alpha_{tp}$) соответственно. В ТЭО действие эффекта Томсона на Z приборов изменяется на обратное [4].

На рис. 9 приведены температурные зависимости термоЭДС α (1–4) и перепада термоЭДС $\Delta\alpha$, возникающего при разности температур на образце $\Delta T = 100$ К (5, 6), для сплавов $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15})_{0.999}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.001} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ и $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002} \langle \text{SbI}_3 \rangle$, а также образцов-прототипов ($y = 0$). На рис. 10 приведены поправки к эффективности Z^*/Z ТЭПс ветвями из сплавов типа $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, возникающие в результате эффекта Томсона. Величину поправок

* Из условия $Z \approx Z_{\max}$ при $T = T_{\max} \pm 50$ К следует соотношение $T_{\max}(ZT) \approx T_{\max} + 100$ К.

рассчитывали по формуле $Z^*/Z \approx (1 + \Delta\alpha/2\alpha)$ (здесь $\Delta\alpha = \Delta\alpha_n = \Delta\alpha_p$ и α – перепады термоЭДС на ветвях и на стыке термопары) [13]. Из рис. 10 видно, что при работе сплавов $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15})_{0.999}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.001}\langle\text{SbI}_3\rangle$ и $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002}\langle\text{SbI}_3\rangle$ в качестве ветвей ТЭГ и ТЭН величина Z приборов дополнительно возрастет на $\sim 5 - 10\%$ при температуре $T = 550$ К за счет вклада эффекта Томсона ($\Delta T = 100$ К). При увеличении ΔT в пределах области собственной проводимости ($T > 300 - 400$ К) величина Z^*/Z будет дополнительно увеличиться [4, 13, 14].

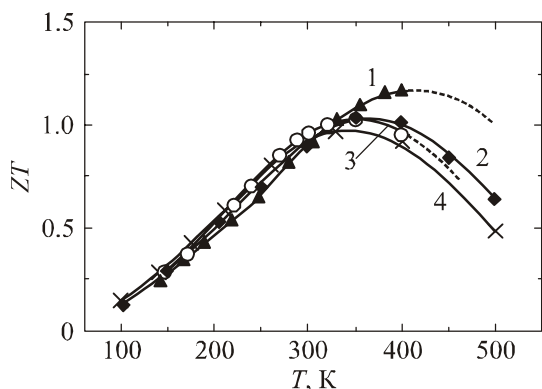


Рис. 7. Температурные зависимости безразмерной добротности ZT сплавов $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$, x , мол.% Bi_2Se_3 : 3, 4 – 0.15; 1, 2 – 0.3. y , мол.% In_2Te_3 : 2, 4 – 0; 3 – 0.1; 1 – 0.2.

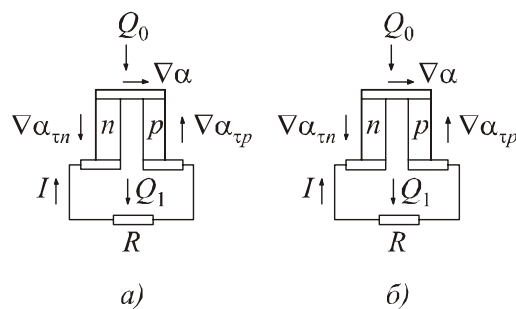


Рис. 8. Схема возникновения эффекта Томсона $\nabla\alpha$ в ТЭГ и ТЭН в области примесной (а) и собственной (б) проводимости ветвей. а – $\nabla\alpha_{tn} \uparrow \nabla\alpha_{tp} \downarrow \nabla\alpha$; б – $\nabla\alpha_{tn} \uparrow \nabla\alpha_{tp} \uparrow \nabla\alpha$. R – сопротивление нагрузки [4].

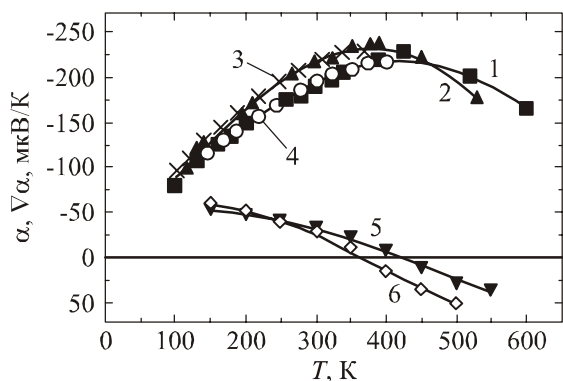


Рис. 9. Температурные зависимости термоЭДС α (1 – 4) и перепада термоЭДС $\Delta\alpha$ при разности температур на образце $\Delta T = 100$ К (5, 6) для сплавов $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$ различного состава x , мол.% Bi_2Se_3 : 2, 4, 6 – 0.15; 1, 3, 5 – 0.3. y , мол.% In_2Te_3 : 1, 2, 5, 6 – 0; 4 – 0.1; 3 – 0.2.

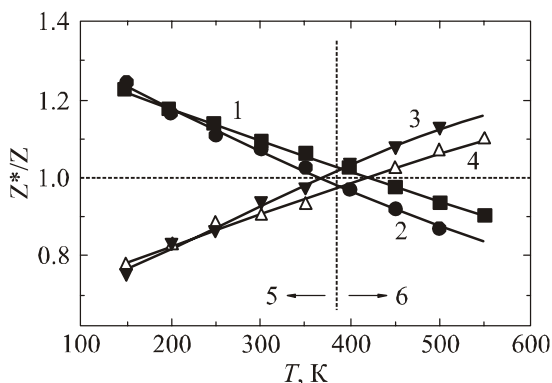


Рис. 10. Поправки к добротности Z^*/Z термоэлектрических преобразователей энергии (ТЭП) с ветвями из сплавов типа $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ за счет вклада эффекта Томсона ($\Delta T = 100$ К). x , мол.% Bi_2Se_3 : 2, 3, – 0.15; 1, 4 – 0.3. Проводимость ветвей: 5 – примесная; 6 – собственная. 1, 2 – ТЭО; 3, 4 – ТЭГ.

3. Заключение и выводы

В настоящей работе методом Чохральского с подпиткой из жидкой фазы были получены монокристаллы твердых растворов $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y\langle\text{SbI}_3\rangle$ ($x = 0.15$ и 0.3), легированные соединением In_2Te_3 ($y = 0 - 2$ мол.%). Изучены процессы сложного легирования твердых растворов малыми добавками In_2Te_3 и $\langle\text{SbI}_3\rangle$, обладающими донорным действием. Легирующие добавки вводили в твердый раствор в количестве, обеспечивающем

концентрацию электронов, оптимальную для температур $T = 300$ и $300 - 400$ К. Для поддержания оптимальной концентрации электронов в образцах при увеличении содержания In_2Te_3 количество $\langle \text{SbI}_3 \rangle$ в шихте уменьшалось. Установлено, что с ростом $y > 0.2$ мол.% In_2Te_3 наблюдается уменьшение электропроводности σ и теплопроводности кристаллической решетки κ_L , связанное с изменением зонной структуры и ростом примесного рассеяния электронов и фононов в образцах [1]. При $y \sim 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 на кривых зависимостей термоэлектрических характеристик образцов от содержания индия наблюдали особенности, связанные в работе с изменением соотношения концентраций легирующих добавок, $\langle \text{SbI}_3 \rangle$ и In_2Te_3 , в твердом растворе. В области $y \leq 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 наблюдали локальный рост подвижности электронов μ_e и небольшое уменьшение κ_L . В результате для сплавов с $x = 0.15$ и 0.3 и $y = 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 величина термоэлектрической эффективности Z возрастала от $0.0029 - 0.003$ до $0.0031 - 0.0032$ 1/К, а положение Z_{\max} сдвигалось на $\Delta T = 10 - 30$ К в сторону высоких температур. Из-за совместного действия двух указанных факторов безразмерная добротность лучшего из исследованных сплавов $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ возрастала на $\sim 30\%$ и достигала значений $(ZT)_{\max} = 0.87 \rightarrow 1.2$ при $T = 400$ К, представляющих практический интерес.

Таким образом, в настоящей работе показана возможность роста Z_{\max} и $(ZT)_{\max}$ сплавов ХВС при смещении начала собственной проводимости образцов в сторону высоких температур (стрелка I, рис. 1) [11]. Однако рост Z_{\max} и $(ZT)_{\max}$, наблюдавшийся в работе при условии $E_F - \text{const}$ (рис. 3 и 7), не был непосредственно связан с ростом ширины запрещенной зоны твердого раствора E_g , а определялся локальным увеличением подвижности электронов μ_e (кривые 5, 6, рис. 5). При дальнейшем увеличении y от 0.2 до 2 мол.% In_2Te_3 , несмотря на рост E_g (табл. 1), из-за снижения подвижности электронов μ_e величина Z_{\max} сплавов резко уменьшалась до 0.002 1/К, а положение Z_{\max} сдвигалась в сторону низких температур (кривые 3, 4, рис. 5).

При легировании узкозонных материалов на основе ХВС ($E_g = 0.1 - 0.2$ эВ) снижения подвижности электронов $\mu_e = e\langle \tau \rangle / m_c$ может определяться двумя основными факторами: 1) уменьшением среднего времени релаксации электронов $\langle \tau \rangle$ при увеличении рассеяния на примесях; 2) увеличением эффективной массы проводимости $m_c = \hbar^2 d^2 E / dk^2$ электронов при увеличении E_g ($a \rightarrow b$, рис. 2) [1]. Особенностью ХВС является различное положение электронных и дырочных экстремумов в пространстве квазиимпульса [1], так что при увеличении E_g в области $y > 0.2$ мол.% In_2Te вклад электронных носителей тока в электропроводность кристаллов уменьшался в большей степени, чем вклад дырок (7, 8, рис. 5). В результате совместного действия всех указанных факторов начало перехода образцов к собственной проводимости смещалось в сторону низких температур, так что реализовать задуманную схему легирования ХВС (стрелка I, рис. 1) при использовании в качестве легирующей добавки индия нам удалось лишь частично.

Благодарность. Благодарим П.П. Константинова (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за измерения температурных зависимостей термоэлектрических свойств сплавов.

Литература

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов В.А. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
2. Вайнинг К.Б. Ограниченные возможности термоэлектричества в условиях климатического кризиса / К.Б. Вайнинг // Термоэлектричество – 2008. – № 4. – С. 7 – 20.
3. Анатычук Л.И., Семенюк В.А. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических

- материалов и приборов / Анатычук Л.И., Семенюк В.А. – Черновцы: Прут. 1992. – 264 с.
4. Korzhuev M.A. Symmetry Analysis of Thermoelectric Energy Converters with Inhomogeneous Legs // *J. Electronic Materials* – 2010. – V. 39. – № 9. – P. 1381 – 1385.
 5. Свечникова Т.Е. Легирование сульфидом висмута монокристаллов твердых растворов на основе Bi_2Te_3 / Т.Е. Свечникова, Н.М. Максимова, П.П. Константинов // *Неорганические материалы* – 1998. – Т. 34. – № 3. – С. 302 – 305.
 6. Свечникова Т.Е. Электрофизические свойства твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$, легированных Cu , Cd , In , Ge , Sn , Se / Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов, Г.Т. Алексеева // *Неорганические материалы* – 2000. – Т. 36. – № 6. – С. 677 – 681.
 7. Kutasov V.A., Lukyanova L.N., Vedernikov M.B. Shiftind the maximum Figure of Merit of $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ Thermoelectrics to Lower Temperatures. In: *Thermoelectric Handbook. Macro to Nano*. Ed. D.M. Rowe. London – N.Y.: Tailor & Francis, 2006. – P. 37-1 – 37-15.
 8. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под ред. А.В. Новоселовой. – М.: Наука, 1979. – 340 с.
 9. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию / Г.Б. Бокий – М.: МГУ. 1954. – 491 с.
 10. Scherrer H., Scherrer S. Thermoelectric Properties of Bismuth Antimony Telluride Solid Solutions. In: *Thermoelectric Handbook. Macro to Nano*. Ed. D.M. Rowe. London – N.Y.: Tailor & Francis, 2006. – P. 27-1 – 27-16.
 11. Коржуев М.А. Сопутствующие эффекты в высокоэффективных термоэлектрических материалах / М.А. Коржуев // *Высокочистые вещества* – 1996. – № 2. – С. 74 – 89.
 12. Механизмы увеличения термоэлектрической эффективности в объемных наноструктурных поликристаллах / Л.П. Булат, Д.А. Пшенай-Северин, И.А. Драбкин [и др.] // *Термоэлектричество* – 2011. – № 1. – С. 14 – 19.
 13. Коржуев М.А. Об эффективности работы неоднородного термоэлемента в режиме компенсации тепла Джоуля распределенным эффектом Пельтье / М.А. Коржуев, Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина // В сб.: *Термоэлектрики и их применения*. – СПб: ПИЯФ РАН, 2002, – С. 333 – 338.
 14. Korzhuev M.A., Katin I.V. On the Placement of Thermoelectric Generators in Automobiles // *J. Electronic Materials* – 2010. – V. 39. – № 9. – P. 1390 – 1394.

Поступила в редакцию 01.07.2011.