UNITECH '10 GABROVO

INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
19 – 20 November 2010, GABROVO

# ТЕРМОЕЛЕКТРИЧЕН СЕНЗОР ЗА ИЗМЕРВАНЕ НА МАЛКИ ТЕМПЕРАТУРНИ ГРАДИЕНТИ

# THERMOELECTRIC SENSOR FOR MEASUREMENT OF SMALL TEMPERATURE GRADIENTS

**В. Василев**
*ХТМУ-София, катедра „МЦМиПТ“, бул. Кл. Охридски 8, 1756 София,*
*e-mail: venciv@uctm.edu*

**В. Въчков, В. Велинов**
*ЮЗУ „Н. Рилски“,катедра „КСТ“, ул. Иван Михайлов 66, 2700 Благоевград*

**Abstract**

*Thermoelectric sensor based on solid solutions $(Ag_2Te)_{1-x}(CdTe)_x$;(0,00≤x≤0,08) for determination of small temperature differences and gradients was developed. The solid solution with composition $Ag_{1,84}Cd_{0,08}Te$ showed the best thermoelectrical properties (α=113,6 μV/K; σ=2198 S/cm; λ=2,70.10$^{-2}$ W/(cm.K); z= 1,051.10$^{-3}$ K$^{-1}$ - at T=300 K). The sensor works in the temperature range of 250-400 K, which is divided in two sub-ranges: 250–300 K and 300-400 K, due to the presence of maximum in the α(T) dependence at T=300 K..*

*It is established that the possibilities of $Ag_2Te$ do not end with the $Ag_{2-2x}Cd_xTe$ solid solutions, which supposes widening of the investigations spectrum towards both finding of new solid solutions and improving the properties of $Ag_{1,84}Cd_{0,08}Te$.*

**Keywords:** silver telluride, solid solutions, thermoelectric properties, thermoelectric sensors.

## ВЪВЕДЕНИЕ

Последните две десетилетия се характеризират с изключително висок темп на разработване и внедряване на нови материали, които да удолетворяват изискванията на съвременните технологии.

Термоелектричните явления предлагат възможности за директно преобразуване на топлинната енергия в електрична, както и приложение в различни термоелектрични прибори и устройства: термогенератори, термоелектрични охлаждащи устройства и преобразуватели и други.

Термоелектричните материали трябва да отговарят на редица изисквания, като най-важното от тях е достигане на високи стойности на коефициента на термоелектрична ефективност, от който в повечето случаи зависи възможността за приложение на термоелектричния материал.

Термоелектричната ефективност на материалите се оценява с критерия на Йофе: $z=\alpha^2\sigma/\lambda$ (z - коефициент на термоелектрична ефективност; α-коефициент на термо-е.д.н.; σ - специфична електропроводност; λ – коефициент на топлопроводност). Материалите са подходящи за практическо приложение, ако $z \geq 0{,}3.10^{-3}$ K$^{-1}$ [1]).

При използването на метали и метални сплави за изработване двата клона на термоелементите не могат да се достигнат високи стойности на z и КПД на преобразуването, тъй като α на тези материали е незначителен, а промяната на σ и λ, поради константната стойност на числото на Лоренц, не е достатъчна за съществена промяна на z. Използването на полупроводникови материали решават до голяма степен тези проблеми, гарантирайки получаването на значително по-високи стойности z.

Повишаването на z на термоелектричните материали е сложна задача, тък като промяната на едни термоелектрични параметри в положителна посока води до влошаването

на други. Напр., намаляването на концентрацията на носителите на заряд води до нарастване на α, но паралелно с това намалява и σ, или при нарастване на σ – чувствително намалява λ, и т.н.

Методите за повишаване на коефициента на термоелектрична ефективност на полупроводниковите материали могат да се обобщят в няколко групи чрез: избор на оптимална концентрация на носителите на заряд – електрони (n) или електрони (p); избор на оптимален температурен интервал; изменение на отношението между подвижността на носителите на заряд (μ) и λ и др.

Оптималната стойност на коефициента на термо-е.д.н. е 2.(к/е) ≅172 μV/K. За оптимизация на термоелектричните материали най-често се използва увеличаването на μ/λ или σ/λ чрез въвеждане на неутрални примеси. При такова легиране концентрацията на носителите на заряд остава постоянна, разсейването на фононите може да нарастне повече, отколкото разсейването на електроните. Коефициентът на топлопроводност най-често се намалява чрез въвеждане на изовалентни атоми на заместване в едната или в двете подрешетки на полупроводника. В този случай се образуват изоморфни твърди разтвори (частично или напълно заместени), като в зависимост от характера на заместване и валентността на участващите атоми, се постига лимитиращо влияние или върху λ, или върху σ [2].

$Ag_2Te$ спада към самокомпенсиращите се съединения [3], има тясна забранена зона (ΔE≤0,3 eV) и се използва за изработване на редица прибори [4-7].

Настъпването на собствена проводимост в $Ag_2Te$ се маскира от проводимостта по "дефектната" зона и от нейното сливане с проводимата зона, поради което експериментално определената стойност варира в широки граници 0,025-0,5 eV, като най-надежна се приема стойността 0,18 eV [3,8].

Електропроводността на $Ag_{2-x}Te$ при $T_{ст}$ варира в границите 250-1100 S/cm [9-11], а λ намалява от $2.10^{-2}$ при 300 K до $1,75.10^{-2}$ при 475 K, след което отново нараства до $7,8.10^{-2}$ W/(cm.K) при 673 K [12]. Коефициентът на термо-е.д.н. на $Ag_{2-x}Te$ променя знака си както при повишаване на температурата, така и при отклонение от стехиометричния състав [13]. При отклонение от стехиометрия състав намалява α [14]. Надстехиометричните Ag-атоми са причина за отрицателни стойности на α, а недостигът им – за положителни.

В литературата съществуват оскъдни данни относно свойствата и областите на приложение на твърди разтвори на основата на $Ag_2Te$.

$Ag_2Te$ се характеризира със структурна неподреденост, сложна енергетична структура и висока концентрация на носителите на заряд, т.е. удовлетворява изискванията за един високоефективен термоелектричен материали [2,15]. Твърдите разтвори на основата на $Ag_{2-x}B^{VI}$ предлагат възможности за повишаване на z [15]. В литературата се съобщават данни за z на легиран $Ag_2Te$ в границите $(0,3\text{-}1,0).10^{-3}$ $K^{-1}$ [1].

В системата $(Ag_2Te)_{1-x}(CdTe)_x$ [16] съществуват ограничени твърди разтвори при 0≤x≤8 mol % CdTe.

Целта на настоящото съобщение е да се изследват термоелектричните свойства на твърдите разтвори $Ag_{2-2x}Cd_xTe$ и се определи лимитиращия фактор върху хода на z. На базата на твърдия разтвор с максимана стойност на z да се изработи сензор за измерване на малки температурни градиенти.

## ИЗЛОЖЕНИЕ

Изходните компоненти $Ag_2Te$ и CdTe, и твърдите разтвори $(Ag_2Te)_{1-x}(CdTe)_x$, които по-нататък ще бъдат записвани във вида $Ag_{2-2x}Cd_xTe$, са получени чрез пряк едно-температурен синтез [17].

За измерване на α(T), σ(T) и λ(T) на образците със състав $Ag_2Te$, $Ag_{1,92}Cd_{0,04}Te$ и $Ag_{1,84}Cd_xTe$ е използвана апаратура за комплексни изследвания на материали в интервала 100÷ 500 K [18].

Измерванията са проведени в температурния интервал 250-400 K при остатъчно налягане в криостата $1,33.10^2$ Pa. Използвани са: пряк метод за измерване на α, двусондов метод - за σ и абсолютен стационарен - за λ. Апаратурата позволява измерване на α с точност ±1 %, на σ - с ±3 % и на λ - с ±5 %.

Образците са запоени към челните повърхнини на специален държател с In-Sn припой (52 % In + 48 % Sn; $T_{топ}$ = 390 K).

Термоелектричните характеристики на $Ag_2Te$ и на твърдите разтвори на негова основа са обобщени в табл.1. Получените стойности са в добро съответствие със съобщените в литературата [37].

Резултатите от табл.1 показват, че твърдият разтвор $Ag_{1,92}Cd_{0,04}Te$ има добри термоелектрични свойства и е подходящ за

***Таблица 1.***

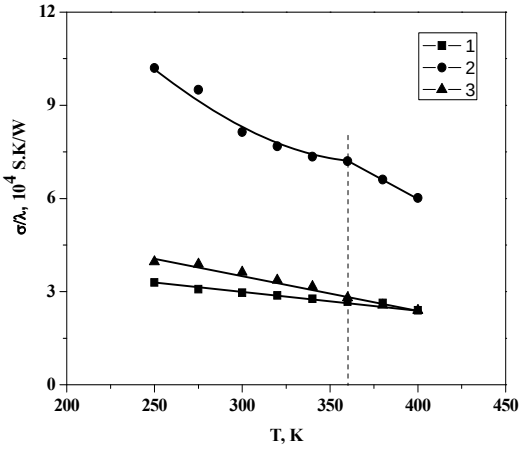
Основни характеристики на използваните термоелектрични материали за изработване на тънкослойния сензор

| | $Ag_2Te$ | | | | $Ag_{1,92}Cd_{0,04}Te$ | | | | $Ag_{1,84}Cd_{0,08}Te$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| T, K | α, $10^{-6}$ μV/K | σ, S/cm | λ, $10^{-2}$ W/(cm.K) | z,$10^{-3}$ $K^{-1}$ | α, $10^{-6}$ μV/K | σ, S/cm | λ, $10^{-2}$ W/(cm.K) | z,$10^{-3}$ $K^{-1}$ | α, $10^{-6}$ μV/K | σ, S/cm | λ, $10^{-2}$ W/(cm.K) | z,$10^{-3}$ $K^{-1}$ |
| 250 | 100,2 | 760 | 2,30 | 0,332 | 92,7 | 942 | 2,38 | 0,340 | 70,0 | 2570 | 2,52 | 0,500 |
| 275 | 106,6 | 726 | 2,36 | 0,350 | 102,8 | 960 | 2,47 | 0,411 | 87,0 | 2472 | 2,60 | 0,720 |
| 300 | 108,8 | 719 | 2,42 | 0,352 | 110,5 | 925 | 2,55 | 0,443 | 113,6 | 2198 | 2,70 | 1,051 |
| 320 | 98,8 | 719 | 2,50 | 0,281 | 100,2 | 890 | 2,64 | 0,338 | 106,0 | 2150 | 2,80 | 0,863 |
| 340 | 88,3 | 719 | 2,60 | 0,216 | 90,6 | 860 | 2,71 | 0,260 | 99,0 | 2085 | 2,84 | 0,720 |
| 360 | 78,8 | 719 | 2,68 | 0,167 | 81,2 | 778 | 2,78 | 0,185 | 92,0 | 2074 | 2,88 | 0,609 |
| 380 | 72,7 | 719 | 2,72 | 0,140 | 75,8 | 725 | 2,83 | 0,148 | 84,5 | 1924 | 2,91 | 0,472 |
| 400 | 70,2 | 658 | 2,74 | 0,118 | 73,8 | 678 | 2,84 | 0,130 | 78,0 | 1776 | 2,95 | 0,366 |

практическо приложение, особено в интервала 250-380 К. В тази област изключително малко материали работят ефективно, тъй като коефициентът им на термоелектрична ефективност е незначително по-голям от $0{,}3.10^{-3}$ $K^{-1}$.

Всички изследвани образци имат N-тип на проводимост. Зависимостите α(T), σ(T), λ(T), σ/λ(T) и z(T) и се характеризират с качествено разнообразие в зависимост от съдържанието на CdTe. Например, зависимостта α(T) има „аномално“ поведение в температурния интервал 250-300 К (докато при 250 К коефициентът на термо-е.д.н. намалява при увеличаване съдържанието на CdTe, докато при 300 К е точно обратно: α нараства при увеличаване съдържанието на CdTe). Или, докато зависимостите λ(T) са почти дистанционно отместени в посока на нарастване на стойностите на λ при увеличаване съдържанието на CdTe, то при семейството криви σ(T) не се наблюдава такава пропорционалност. Освен това, в зависимост от концентрацията на CdTe и температурната област, върху хода на σ лимитиращо е влиянието или на концентрацията на електроните (n) или на тяхната подвижност (μ). Съществуват и температурни области, в които влиянието на хода на зависимостите n(T) и μ(T) върху хода на зависимостта σ(T) е еднакво, но с противоположен знак, т.е. σ не зависи от температурата – например зависимостта на $Ag_2Te$ в температурния интервал 300-380 К.

Изследванията на термоелектричните свойства на различни твърди разтвори на основата на $Ag_2Te$ или на легиран $Ag_2Te$ с различни примеси са в начален стадий, но дори и това изследване показва, че коефициентът термоелектричната ефективност на твърдите разтвори може да нарастне значително в сравнение с базовото съединение, в случая на $Ag_2Te$, за сметка на нарастване на σ/λ. В повечето от случаите концентрацията на носителите на заряд в твърдите разтвори не зависи или зависи слабо от втория компонент, в случая – от концентрацията на CdTe. Това е потвърдено и за тези твърди разтвори [19]. При твърдите разтвори много по-вероятно е разсейването на фононите да нарастне значително по-силно, отколкото разсейването на електроните, в резултат на което ще нарастне и σ/λ – фиг. 1.

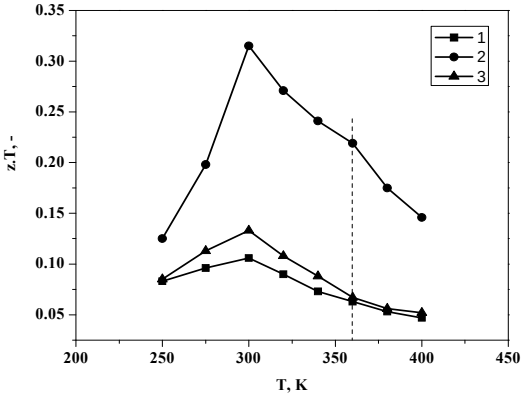



***Фиг. 1.*** *Зависимост на σ/λ от температурата (1- $Ag_2Te$; 2 - $Ag_{1,92}Cd_{0,04}Te$; 3 - $Ag_{1,84}Cd_{0,08}Te$*

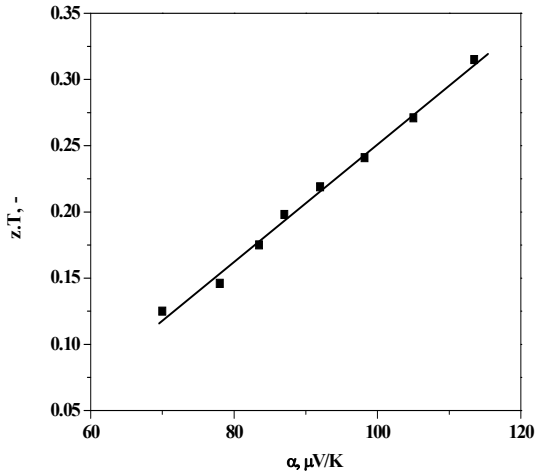
Внасянето на CdTe води до значително нарастване на σ/λ, което рефлектира в по-

ложителна посока върху стойността на z (табл. 1), респективно и върху фактора z.T – фиг. 2.

Оптималните стойности на фактора z.T са в границите 0,6–0,9, което съответства на стойности на α =(180-220).$10^{-6}$ μV/K [1]. Както се вижда от представената на фиг. 3 графика на зависимостта z.T(α), стойностите




***Фиг. 2.*** *Зависимост на z.T от температурата 1- $Ag_2Te$; 2 - $Ag_{1,92}Cd_{0,04}Te$; 3 - $Ag_{1,84}Cd_{0,08}Te$*

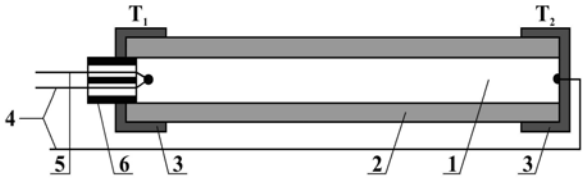



***Фиг 3.*** *Зависимост на z.T от коефициента на термо-е.д.н. (1- $Ag_2Te$; 2 - $Ag_{1,92}Cd_{0,04}Te$; 3 - $Ag_{1,84}Cd_{0,08}Te$*

на фактора z.T за твърдия разтвор с най-добри термоелектрични свойства от системата $Ag_2Te$-CdTe ($Ag_{1,16}Cd_{0,08}Te$), са по-ниски от 0,6, т.е. изходния $Ag_2Te$ има скрити запаси по отношение на фактора z.T, което дава оптимизъм за търсене на нови твърди разтвори на основата на $Ag_2Te$ или за подобряване свойствата на тези ($Ag_{1,84}Cd_{0,08}Te$) по посока на структура, чистота на изходните елементи, допълнително нагряване, субситуиране в подрешет-ката на селена и др.

От друга страна ходът на зависимостта z(T) повтаря този на зависимостта α(T), което до голяма степен обяснява линейния ход на зависимостта zT(α), но не напълно (z.T=5,32.$10^{-3}$.α–0,272). Необходимо е да анализира зависимостта z.T = ($\alpha^2\sigma/\lambda$).T = f(α), като се отчетат всички фактори, влияещи директно на α, σ и λ и индиректно на фактора z.T, но това излиза от обсега на това съобщение и би било обект на наши следващи изследвания.

Една от възможностите за приложение на този полупроводников материал е използването му като термоелектричен сензор за измерване на малки температурни разлики (ΔT) и градиенти (gradT). Принципната схема на прибора е показана на фиг. 4.




***Фиг. 4.*** *Прибор за измерване на малки ΔT и gradT: 1- твърд разтвор $Ag_{1,84}Cd_{0,08}Te$; 2-керамичен кожух; 3-Cu-пети; 4-медни изводи; 5-константанов проводник; 6 – керамичен проходен изолатор.*

Като сензорен материал е използван твърдия разтвор със състав $Ag_{1,84}Cd_{0,08}Te$, чийто коефициент на термо-е.д.н. е нелинеен в тепературния интервал 250-300 К и линеен - в интервала 300-400 К.

Зависимостта α(T) се описва с у-нията:

α = 24,25.$10^{-6}$.$T^{2,690523}$

интервал 250-280 К (1)

α = - 0,363636.T + 223,14

интервал 300-400 К (2)

Ако полупроводниковият термоелектричен сензор се намира в топлинно поле с gradT, то с помощта на Cu-изводи може да се измери потенциалната разлика $\Delta U^{\alpha}$ в двата му края, която се описва с у-нието:

$$\Delta U^{\alpha} = U_2^{\alpha} - U_1^{\alpha} = \alpha_2.T_2 - \alpha_1.T_1, \quad (3)$$

където: $U_2^{\alpha}$, $U_1^{\alpha}$ -термо-е.д.н., съответно при $T_2$ и $T_1$.

С помощта на мед/константановата термодвойка се определя $T_1$ в левия край на

прибора (при x=0), а с помощта на у-ния (1) или (2) се изчислява $\alpha_1$ на термоелектричния материал в същия край на сензора.

С помощта на Cu-изводи се измерва термо-е.д.н. в двата края на сензора ($\Delta U$) и с помощта на у-ние (3) се изчислява температурата $T_2$ в "горещи край" на сензора.

Температурният градиент в работното пространство се определя от израза:

$$gradT = \Delta T/\Delta L = (T_2 - T_1)/\Delta L, \quad (4)$$

където $\Delta L$ е разстоянието между спойките на Cu/Const термодвойка в левия край на сензора и на Cu-пета – в десния.

**Температурен интервал 250-300 К.**

Коефициентите на термо-е.д.н. в двата края на сензора, в съответствие с у-ние (1) се записват като:

$$\alpha_1 = 24{,}25.10^{-6}.T_1^{2{,}690523}$$

$$\alpha_2 = 24{,}25.10^{-6}.T_2^{2{,}690523}$$

Потенциалната разлика в краищата на сензора, в съответствие с у-ние (3) е:

$$\Delta U^{\alpha} = 24{,}25.10^{-6}.(T_2^{2{,}690523}.T_2 - T_1^{2{,}690523}.T_1) =$$

$$= 24{,}25.10^{-6}.(T_2^{3{,}690523} - T_1^{3{,}690523}). \quad (5)$$

**Пример 1.:** Работен интервал: 250-300 K; $\Delta U^{\alpha} = 250$ μV; $T_1 = 270$ K; $\Delta L = 5$ cm.

Уравнение (5) записваме във вида:

$$T_2^{3{,}690523} = T_1^{3{,}690523} + \Delta U^{\alpha}/24{,}25.10^{-6}$$ и решаваме спрямо $T_2$.

Получаваме: $T_2 = 270{,}80$ K; $\Delta T = 0{,}80$ K; $gradT = 0{,}16$ K/cm.

**Температурен интервал 300-400 К.**

По аналогичен начин се провеждат пресмятанията и за този температурен интервал:

$$\alpha_1 = -0{,}363636.T_1 + 223{,}14$$

$$\alpha_2 = -0{,}363636.T_2 + 223{,}14$$

$$\Delta U^{\alpha} = (-0{,}363636.T_2 + 223{,}14).T_2 - \alpha_1.T_1$$

или:

$$0{,}363636.T_2^2 - 223{,}14.T_2 + \Delta U^{\alpha} + \alpha_1.T_1 = 0 \quad (6)$$

Решението на това у-ние дава стойността на температурата $T_2$:

$$T_2 = \frac{223{,}14 + \sqrt{49791{,}46 - 1.454544.(\Delta U^{\alpha} + \alpha_1.T_1)}}{0{,}727272}, \quad (7)$$

**Пример 2.:** Работен интервал: 300-400 K; $T_1 = 340$ K; $\Delta U^{\alpha} = -17$ μV ($\Delta U^{\alpha}$ има отрицателна стойност, тъй като α намалява при повишаване на температурата); L = 5 cm.

$T_2 = 340{,}80$ K; $\Delta T = 0{,}8$ K; $gradT = 0{,}16$ K/cm.

Като недостатъци на този сензор следва да се посочат: а) наличието на фазов преход $\alpha \leftrightarrow \beta$, протичащ при 405-410 К, който води до влошаване на термоелектричните свойства на термоелектричния материал ($\beta$-$Ag_{1,84}Cd_{0,08}Te$ има метални свойства); б) и необходимостта от разделяне на работния интервал на 2 подинтервала, поради наличието на добре изразен max в зависимостта $\alpha(T)$ при T = 300 K. Но от друга страна, линейният ход на зависимостта $\alpha(T)$ в интервала 300-400 К се запазва и при $T > T_{\alpha \leftrightarrow \beta}$.

Характеристиките на този термоелектричен материал, както и разработената конструкция на сензор за определяне на малки температурни градиенти дават основание да се предполага, че може да се разработи аналогичен сензор и в тънкослоен вариант, както и да се вгради такава структура в качеството на измервателен елемент при изследване коефициента на термо-е.д.н. на тънки слоеве.

Изработването на термоелектричния тънкослоен сензор, показан на фиг. 4, включва следните основни етапи:

- **Почистване на керамичния кожух.** Включва следните операции: измиване в 20 % р-р на NaOH (30-40 °C, 20 min); измиване във $H_2O$-разтвор на ПАВ, обработка в бихромна смес (50-60 °C, 20 min); последователно промиване и кипене в дейонизирана вода; промиване с етанол и сушене в сушилен шкаф при 100 °C;

- **Изработване на полупроводниковото тяло от термоелектричен материал.** Керамичният кожух се напълва с прахообразен $Ag_{1,84}Cd_{0,08}Te$, поставя се в кварцова ампула с подходящ вътрешен диаметър и след вакуумиране и запояване на ампулата, полупроводниковият материал се стопява за запълване на обема със стопилката;

- **Монтаж.** Cu-константановата термодвойка с керамичния проходен изолатор и Cu-пети се монтират по подходящ начин към краищата на полупроводниковия стълб (Cu-пети се запояват с към керамичния кожух).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В резултат на проведените изследвания могат да се направят следните изводи:

- разработен е термоелектричен материал на основата на $Ag_2Te$, изследвани и анализирани са неговите основни характеристики и е проверена възможността за приложение като термоелектричен сензор за измерване на малки температурни разлики и градиенти;

- при изследване на твърдите разтвори със състав ($Ag_{2-2x}Cd_xTe$) е установено, че оптимални термоелектрични характерис-тики притежава твърдият разтвор $Ag_{1,84}Cd_{0,08}Te$ (при T=300 K: $\alpha$=113,6 μV/K; $\sigma$ = 2198 S/cm; $\lambda = 2{,}70.10^{-2}$ W/(cm.K); $z = 1{,}051.10^{-3}$ $K^{-1}$);

- от анализа на зависимостите z(T), $\sigma/\lambda$(T) и zT($\alpha$) е установено, че изходния $Ag_2Te$ има скрити запаси по отношение на фактора z.T, което дава оптимизъм за търсене на нови твърди разтвори на основата на $Ag_2Te$ или за подобряване свойствата на твърдите разтвори $Ag_{2-2x}Cd_xTe$ по посока на структура, чистота на изходните елементи, допълнително нагряване, субситуиране в подрешетката на селена и др.;

- разработеният термоелектричен сензор работи в широк температурен интервал (250-400 K), като поради наличието на максимум в зависимостта $\alpha$(T) при T = 300 K, работният интервал е разделен на два подинтервала: 250–300 K и 300-400 K.

## ЛИТЕРАТУРА


[1] Горбачев В.В., Путилин И.М., Алексеева М.И., в кн.: „Структура и свойства термоэлектрических материалов“, М., МИСиС, 24 (1973) 30.

[2] Анатычук Л.И., Термоэлемены и термоэлектрические устроиства, Спр., Изд. Наукова думка, Киев (1979).

[3] Горбачев В.В., Путилин И.М., Изв. АН СССР. Неорг. Матер. 11, № 9, (1975)1556.

[4] Охотин А.С., А.А. Ефремов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский, Термоылектрические генераторы, Атомиздат, М. (1976).

[5] Long D., Infrared Phys., **7** (1967) 121.

[6] Сафронов Ю.П., Р.И. Ельман, Инфракрасные разпознающие устройства, Воениздат, М. (1976).

[7] Cope R.G., N.J. Goldsmid, Brit. J. Appl. Phys. **16** (1965) 1501.

[8] Petrov P., V. Vassilev, Z. Boncheva-Mladenova, Phys. Stat. Sol., **99** (1987) 237.

[9] Астахов О.П., Голышев В.Д., Сгибнев И. В., Изв. АН СССР. Нерг. материалы, **9**, № 5, (1973) 841.

[10] Gorbachev V.V., Putilin I.M., Phys.Stat. Sol., **16**, № 2, (1973) 553.

[11] Dong N.V., Tung P.N., C.R. Acad. Sc. Paris, **262**, B (1966) 1347.

[12] Okhotin A.S., A.N. Krestovnikov, A.A. Aivazov, A.S. Puskarskii, Phys. Stat. Sol., **36**, 2 (1969) 443.

[13] Dong N.V., Tung P.N., Phys. Stat. Sol., **30**, № 3, (1968) 557.

[14] Miyatani S.X., Toyota X., Yanagihara T., Iida K.Y., J. Phys. Soc. Japan, **23,** № 1, (1967) 35.

[15] Горбачев В.В., Полупроводниковые соединения $A^I_2B^{VI}$, Изд. Металлургия, М. (1980).

[16] Boncheva-Mladenova Z., V.Vassilev, T. Milenov, S. Aleksandrova, Therm. Acta, 92 (1985) 591.

[17] Василев В., З. Бончева-Младенова, Химия и физикохимия на полупроводниците, С., Унив. изд. „Кл. Охридски“ (2009).

[18] Василев В., Л. Младжов, З. Бончева-Младенова, Устройство за термоелектрични из-питания, Авт. Свид. № 36752 (отпеч. 30.01.1985), МПК G 01 N 25/18.

[19] Василев В.С., Дисертационен труд „Нови кристални и стъклообразни полупроводници – получаване, свойства и приложение“, за присъждане на научната степен „дтн“, ХТМУ-София (2005) 141