

PACS numbers: 61.72.Hh, 62.20.Qr, 62.40.+i, 72.15.Jf, 72.20.Pa, 73.50.Lw, 81.40.Np

Залежність термоелектричних характеристик від параметрів структури металів

С. В. Лоскутов, В. Г. Міщенко, В. Л. Грешта, С. В. Сейдаметов,
А. О. Харченко

*Національний університет «Запорізька політехніка»,
вул. Жуковського, 64,
69063 Запоріжжя, Україна*

Наведено результати дослідження взаємозв'язку між йонною й електронною підсистемами металів. Використано метод міряння термо-ЕРС на зразках, виготовлених зі стопів титану та криць. Показано, що в результаті різних способів фінішних оброблень змінюються термоелектричні характеристики металів. Виявлені закономірності можуть бути використані для оптимізації процесів оброблення деталей, вибору матеріалу деталі для ефективної роботи в заданих умовах навантаження. Результати досліджень уможливають припустити, що основний вплив на величину термо-ЕРС створює напружений стан структури металевого зразка.

Ключові слова: рентгенівська аналіза, термо-ЕРС, залишкові напруження, втома.

The results of studies of the relationship between the ionic and electronic subsystems of metals are presented. The technique of thermo-EMF measurement on samples made of titanium alloy and steels is used. As shown, as a result of various methods of finishing treatments, the thermoelectric characteristics of metals change. The detected patterns can be used to optimize the processes of parts' treatment and to select the part material for efficient operation under given load conditions. The results of the study suggest that the

Corresponding author: Stepan Vasyl'ovych Loskutov
E-mail: svl@zr.edu.ua

*National University 'Zaporizhzhia Polytechnic'
64 Zhukovskogo Str., UA-69063 Zaporizhzhia, Ukraine*

Citation: S. V. Loskutov, V. H. Mishchenko, V. L. Hreshta, S. V. Seidametov, and A. O. Kharchenko, Dependence of Thermoelectric Characteristics on the Structural Parameters of Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 12: 1149–1161 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.12.1149](https://doi.org/10.15407/mfint.46.12.1149)

main influence on the thermo-EMF is determined by the value of the stress-strain state of the structure of the metal sample.

Key words: x-ray analysis, thermo-EMF, residual stresses, fatigue.

(Отримано 23 лютого 2024 р.; остаточн. варіант — 6 травня 2024 р.)

1. ВСТУП

Фізичні властивості металів визначаються їхнім електронним енергетичним спектром. Зміни електронної структури металів через наявність домішок або дефектів кристалічної структури до теперішнього часу слабо вивчено [1–4]. Одним із параметрів електронної структури є термоелектрорушійна сила (термо-ЕРС). Тому дослідження взаємозв'язку термо-ЕРС з параметрами напружено-деформованого стану поверхневого шару металів є актуальними.

Зеебеків ефект у металах має дві складові: одна з них пов'язана з дифузією електронів, а інша зумовлена їхнім фононним захопленням. Дифузія електронів викликається тим, що під час нагрівання металевого провідника з одного кінця на ньому утворюється надлишок електронів з високою кінетичною енергією, а на іншому — нестача. Електрони з високою енергією дифундують у бік холодного кінця до тих пір, поки подальша дифузія не перешкоджатиме відштовхуванню з боку надлишкового негативного заряду накопичених тут електронів. Цим накопиченням заряду і визначається компонента термо-ЕРС, яка пов'язана з дифузією електронів.

Компонента, яка пов'язана з фононною складовою, виникає завдяки нагріванню одного кінця провідника та зумовлює підвищення енергії теплових коливань атомів. Коливання поширюються в бік холоднішого кінця, і в цьому русі атоми передають електронам частину своєї підвищеної енергії в напрямку поширення фононів — коливань кристалічної ґратниці. Відповідним накопиченням заряду визначається друга компонента термо-ЕРС.

Обидва процеси (дифузія електронів і фононне захоплення їх) зазвичай приводять до накопичення електронів на холодному кінці провідника. В цьому випадку питома термо-ЕРС за визначенням вважається негативною. Але в деяких випадках через складний розподіл електронів з різною енергією в даному металі та через складні закономірності розсіяння електронів у зіткненнях з іншими електронами й атомами електрони накопичуються на нагрітому кінці, і питома термо-ЕРС виявляється позитивною.

Добротність термоелектричного матеріалу визначається виразом [5]

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\lambda}, \quad (1)$$

де S — коефіцієнт термо-ЕРС, σ — електропровідність, λ — коефіцієнт теплопровідності. Добротність Z є стандартною мірою термоелектричної ефективності матеріалу. Z безпосередньо пов'язана із ефективністю перетворення енергії — вищі значення Z приводять до більш ефективного перетворення енергії.

Зручною для практичного використання є безрозмірна добротність ZT , де T — середня температура ($T = (T_1 + T_2)/2$). Для спрощеної теоретичного моделю ZT можна записати у вигляді [5]

$$ZT = \frac{\left(\left(s + \frac{5}{2} \right) - \xi \right)^2}{\left(s + \frac{5}{2} \right) + (\beta \exp(\xi))^{-1}}, \quad (2)$$

де β визначається згідно з виразом

$$\beta = 5,74 \cdot 10^{-6} T^{3/2} \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \frac{\mu}{\lambda_L}, \quad (3)$$

де ξ — енергія Фермі в одиницях $k_B T$ ($E_F/(k_B T)$); s — параметер розсіяння; m^* — ефективна маса електрона; m_0 — маса вільного електрона; μ — рухливість носіїв заряду; λ_L — ґратницева складова теплопровідності; k_B — Больцманнова стала.

Таким чином, визначивши показник добротності металу, можна стверджувати: підвищеному показнику добротності відповідає структура металу зі збільшеним коефіцієнтом термоелектричної потужності ($S^2\sigma$) та низькою теплопровідністю.

Для зменшення теплопровідності поширеним підходом є введення додаткових розупорядкувань кристалічної структури. З іншого боку, таке розупорядкування приводить до ускладнень у перенесенні заряду, що приводить до зменшення електропровідності. Щоб мінімізувати розсіяння носіїв, формують тверді розчини шляхом заміщення атомів на ізоелектронні елементи. Через різні розміри та маси атоми заміщення ефективно розсіюють короткохвильові фонони, тим самим понижуючи теплопровідність твердих тіл.

Структурні складові термо-ЕРС досліджувалися в низці робіт. Автори роботи [6] використовували гаряче прокатування як метод поліпшення термоелектричних і механічних властивостей стопу Cu–Ni–Zn. Збільшення Зеєбекового коефіцієнта пояснювали розсіянням носіїв низької енергії на межах зерен. В роботі [7] показано, що нерівномірний розподіл атомів контактної пари телурид Бісмуту–нікель змінює величину термо-ЕРС від 155 до 235 мкВ/К, а безрозмірну термоелектричну ефективність — від 0,55 до 1,7. Автори роботи [8] пропонують міряння термоелектричного струму як но-

вий метод визначення зносу під час формування листового металу. Пояснення методу обґрунтовано залежністю Зеебекового коефіцієнта від структури металів.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження виконувалися на стопах ВТЗ-1, ВТ8, ЕК79-ID, ЕП479, ЕП688 і криці СП-28.

Оброблення поверхні зразків проводили шляхом поверхневої пластичної деформації дрібними крицевими кульками, які рухалися в ультразвуковому полі. Зразок поміщали до робочого об'єму циліндричної камери та зміцнювали в стаціонарному режимі упродовж обраного часу: 5, 10 і 15 хвилин.

Нітридні покриття наносили методом конденсації з плазми в умовах йонного бомбардування поверхні на устаткуванні типу «Булат». У результаті створювалися покриття з орієнтованими в площині (111) кристалами TiN. Змінювався період осадження йонів. Для першої групи товщина покриття складала 2–3 мкм, для другої — 5–6 мкм, для третьої — 7–8 мкм.

Для перевірки на багатоциклову втому зразків використовували п'єзоелектричний вібростенд. Визначали частоту, динамічне навантаження й кількість циклів до руйнування зразків. Для структурної аналізу використовували рентгенівський дифрактометр ДРОН-3М. Мірювання проводили за допомогою кобальтової трубки (лінія K_{β}) з пришвидшувальною напругою у 30 кВ за струму у 30 мА.

Внутрішні пружні макроскопічні напруження є важливою характеристикою металевого деталю. Утворення залишкових напружень зумовлено пластичною деформацією приповерхневого шару. Для визначення залишкових макроскопічних напружень використовували рентгенівський метод « $2\theta - \sin^2\psi$ ». Для розрахунку величини макроскопічних напружень за рентгенівськими даними використовували наступну формулу:

$$\sigma_x = -\frac{E}{2(1+\nu)} \operatorname{ctg}\theta \frac{\partial(2\theta)}{\partial\psi}, \quad (4)$$

де E — модуль Юнга, ν — Пуассонів коефіцієнт, θ — кут Вульфа-Брегґа, ψ — кут між нормаллю до поверхні зразка та напрямком падного рентгенівського променя.

Для обчислення значення похідної, яку включено у розрахункову формулу, було побудовано залежність положення подвійного Бреґґового кута 2θ , визначеного експериментальним шляхом, від $\sin^2\psi$. Похідну побудовано на основі лінійної регресії експериментальної залежності. Знак похідної визначає характер напружень: якщо пряма в цих координатах утворює гострий кут з віссю абсцис,

тоді напруження є напруженнями розтягування; якщо кут тупий, тоді права частина формули — зі знаком плюс, а напруження є напруженнями стискання.

Мікротвердість зразків міряли за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3М. У якості індентора для міряння мікротвердості використовувалась алмазна пірамідка з квадратною основою й кутом при підставі у 136° . Величина навантаження на індентор становила 1 Н. Температура під час проведення випробувань становила 300 К. Кожну точку залежностей було одержано за результатами усереднення й статистичного оброблення щонайменше 30 мірянь мікротвердості в одній серії.

На рисунку 1 представлено схему мірянь термо-ЕРС. Віддаль між точками контакту електрод складала 8 мм. Діаметер контактної площі — 1 мм. Можна стверджувати, що застосована методика уможливило досліджувати структурні характеристики приповерхневого шару металевих зразків. Устаткування для міряння термо-ЕРС складається з двох мідних електрод 1. Температура гарячої електроди становила 140°C , а температура холодної — 40°C . Електроди на короткий час (2 секунди) притискали до робочої поверхні зразка й міряли різницю потенціалів між ними. На кожному зразку виконували від 5 до 10 мірянь і розраховували середнє значення ЕРС. Похибка мірянь становила 3% на вихідних зразках і 5% на зміцнених за довірчої ймовірності у 0,9.

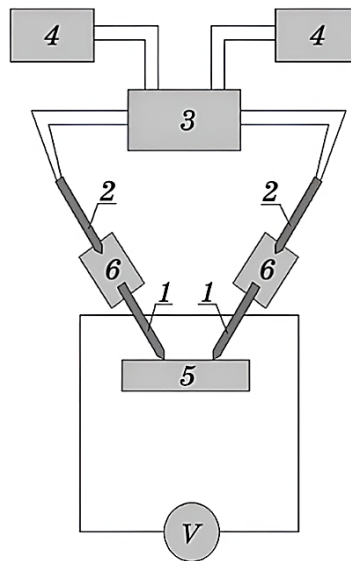


Рис. 1. Схема мірянь термо-ЕРС.

Fig. 1. Scheme of the thermo-EMF measurements.

Джерела живлення 4 використовуються для обігріву печей 6. Блок автоматики 3 вмикає та вимикає печі за сигналами електроконтактних термометрів 2. Термо-ЕРС вимірюється вольтметром V на електродах 1, що торкаються зразка 5.

Всі зразки пройшли випробування на втому, і для кожної серії зразків було визначено втомну міцність.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Результати міряння термо-ЕРС на зразках зі стопу титану VT3-1 після поверхневих зміцнювальних оброблень крицевими кульками в ультразвуковому полі представлено на рис. 2.

В роботі застосовували ультразвукове зміцнювальне оброблення (УЗО), завдяки якому відбувалася пластична деформація поверхнього шару зразків. В результаті виникали значні залишкові напруження стискання, які з віддаленням від поверхні перетворювалися в напруження розтягування.

На цьому етапі роботи можна оцінити величину макронапружень шляхом міряння термоелектрорушійної сили. Перш за все, необхідно було встановити, чи є кореляція між двома методами: рентгівівським і термо-ЕРС. У зв'язку з цим на одних і тих самих зразках міряли величину залишкових макронапружень рентгівівським методом і значення термо-ЕРС. Показано, що чим більший модуль

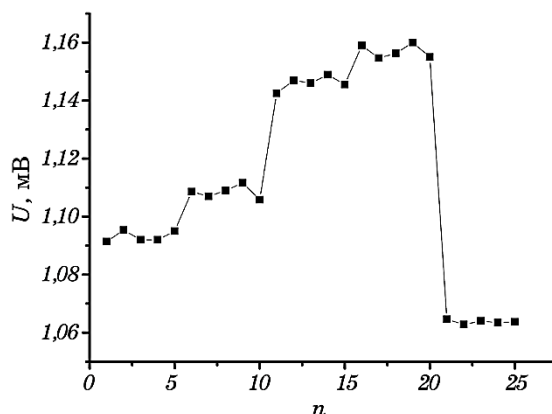


Рис. 2. Усереднені значення термо-ЕРС зразків зі стопу титану VT3-1: $n = 1-5$ — початковий стан; $n = 6-10$ — УЗО 5 хвилин; $n = 11-15$ — УЗО 10 хвилин; $n = 16-20$ — УЗО 15 хвилин; $n = 21-25$ — відпал.

Fig. 2. Average values of thermo-EMF of VT3-1 titanium-alloy samples: $n = 1-5$ —initial state; $n = 6-10$ —UST, 5 minutes; $n = 11-15$ —UST, 10 minutes; $n = 16-20$ —UST, 15 minutes; $n = 16-20$ —annealing.

стискувальних напружень, тим вищий показник термо-ЕРС, з виходом на плато за максимальних напружень.

Відповідно до експериментальних результатів (рис. 2), спостерігали збільшення величини термо-ЕРС від $n = 6$ до $n = 20$. Характерними є значення термо-ЕРС для початкового стану зразків і після відпалу, а в результаті відпалу спостерігали більш рівномірний розподіл значення термо-ЕРС по поверхні зразків.

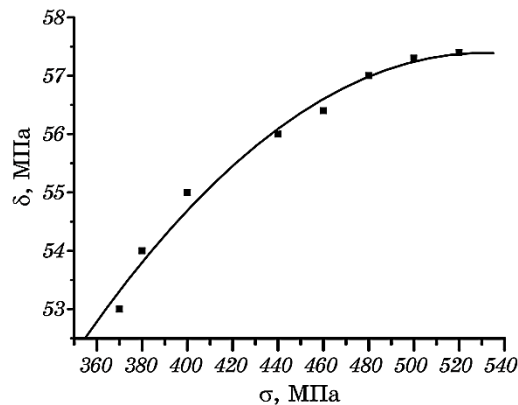


Рис. 3. Залежність межі витривалості від модуля залишкових стискувальних макронапружень зразків зі ступу титану ВТЗ-1.

Fig. 3. Dependence of the endurance limit on the modulus of residual compressive macrostresses of BT3-1 titanium-alloy samples.

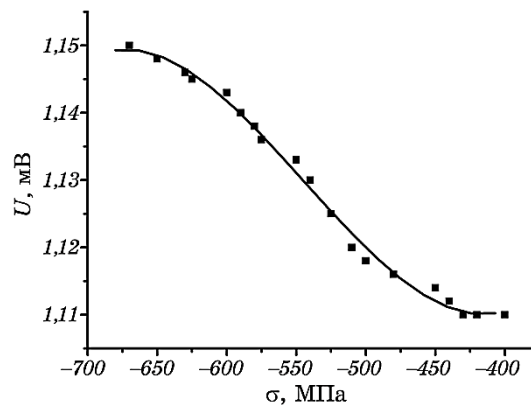


Рис. 4. Залежність термо-ЕРС від залишкових стискувальних макронапружень зразків зі ступу титану ВТЗ-1.

Fig. 4. Dependence of thermo-EMF on residual compressive macrostresses of BT3-1 titanium alloy samples.

На рисунках 3 й 4 представлено експериментальні результати. Зростання залишкових стискувальних напружень приводить до збільшення втомної міцності (рис. 3), і, відповідно, спостерігається збільшення термо-ЕРС цих зразків (рис. 4). Якісно пояснити одержаний результат залежності термо-ЕРС від макронапружень можна збільшенням роботи по перенесенню електронів між холодною та гарячою електродами через приповерхневий шар металу з різною дефектною структурою.

Результати рентгенодифрактометричних досліджень зразків і деталей зі стопів титану показали, що збільшенню часу УЗО відповідає збільшення величини залишкових стискувальних напружень у поверхневому шарі. Рентгенівську методику також використовували для дослідження параметрів тонкої структури (розмірів блоків мозаїки та мікродеформацій).

Монотонний характер зміни термо-ЕРС зі збільшенням часу УЗО уможлиблює припустити, що основний вплив на величину термо-ЕРС створює напружений стан структури металевого зразка. Тоді для титанового стопу ВТ3-1 можна ввести структурний коефіцієнт термо-ЕРС (рис. 5) у вигляді

$$K_{t-e} = -4,8 \cdot 10^{-4} \text{ мВ/МПа.}$$

Аналогічний результат впливу змін у структурі на розподіл термо-ЕРС по поверхні зразків було одержано для стопу ВТ8 і стопів ЕК79-ІД, ЕП479 і ЕП688.

На зразках із криці СП-28 досліджували вплив режимів терміч-

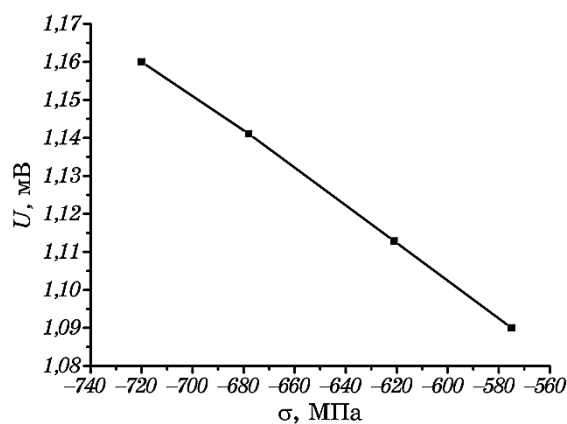


Рис. 5. Залежність термо-ЕРС від макронапружень у поверхневому шарі зразків зі стопу титану ВТ3-1.

Fig. 5. Dependence of thermo-EMF on macrostresses in the surface layer of ВТ3-1 titanium-alloy samples.

ного оброблення на опір надшвидкісній контактній деформації та руйнуванню. Початкова швидкість руху індентора відносно зразка складала 700–800 м/с. Міряння термо-ЕРС на цих зразках показали, що зменшенню коефіцієнта термо-ЕРС від 0,0147 мВ/град до 0,0133 мВ/град (рис. 6, криві 1 і 2) відповідає збільшення ступеня контактної деформації. Залежності термо-ЕРС від режимів термічного оброблення уможливають використовувати їх як критерій оцінки опору надшвидкісній деформації та руйнуванню.

Як було досліджено на зразках зі стопів титану, більшим значенням термо-ЕРС відповідає більша енергія залишкової пружної деформації. Тому в умовах надшвидкісної деформації металів основною метою зміцнення є створення структури з залишковою деформацією стиснення, яка зменшує й вбирає кінетичну енергію індентора. Для зменшення ступеня надшвидкісної деформації необхідно за дуже малий час зменшити кінетичну енергію індентора. Такий процес є можливим, якщо проходить в умовах пружного навантаження або розвантаження. Найбільш привабливим для цього є створення у поверхневому шарі деталей стискувальних напружень першого роду.

Було виконано дослідження впливу електроімпульсного оброблення (ЕІО) на зміну напружено-деформованого стану титанових стопів, що визначається величиною й знаком залишкових макропружень. Для зразків з поверхневим зміцненням ЕІО приводило до пониження залишкових макропружень на 300–500 МПа. Можна

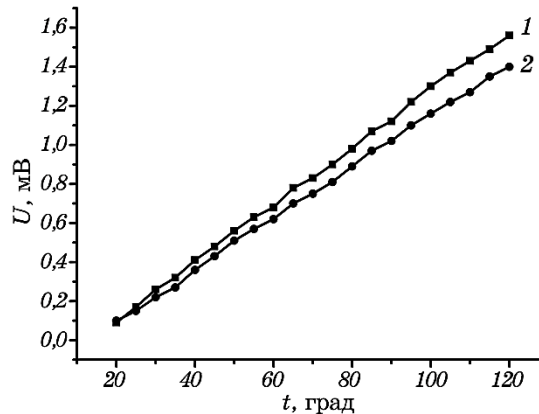


Рис. 6. Залежність термо-ЕРС криці СП-28 від температури гарячої електроди: 1 — деформування на глибину до 5–10% від довжини індентора; 2 — руйнування на глибину довжини індентора.

Fig. 6. Dependence of thermo-EMF of steel СП-28 on the temperature of the hot electrode: 1—deformation to a depth of up to 5–10% of the length of the indenter; 2—destruction to the depth of the length of the indenter.

вважати такий вплив як аналог перебігу надшвидкісної деформації.

Збільшення запасу пружної енергії, викликане залишковими стискувальними напруженнями (макронапруженнями першого роду), може бути використано в умовах контактного деформування для швидкого пониження кінетичної енергії індентора.

Структурні напруження у поверхневих шарах крицевих деталей виникають в результаті того, що перетворення аустеніту в мартенсит, яке пов'язане зі збільшенням об'єму, в різних місцях деталю відбувається не одночасно. Температура мартенситного перетворення спочатку досягається у поверхневих шарах, в яких з'являються тимчасові стискувальні напруження, а у внутрішніх шарах — напруження розтягування. Потім у внутрішніх шарах відбувається перебіг мартенситного перетворення та змінюється знак напружень на поверхні й у об'ємі.

Іноді під час гартування складаються термічні й структурні напруження. Керуючи процесом механіко-термічного оброблення деталей, можна одержати потрібні характеристики приповерхневого шару деталей.

Проведено дослідження впливу імпульсів електричного струму амплітудою близько 170 MA/m^2 та тривалістю у 150 мкс на релаксацію залишкових напружень зразків зі стопу титану ВТЗ-1 з нітридними покриттями. На підставі рентгеноструктурних досліджень виявлено, що формування нітридного покриття приводить до збільшення макроскопічних залишкових напружень (табл. 1).

Електроімпульсне оброблення цих зразків сприяло зменшенню величини макронапружень. Подібне оброблення постійним струмом (нагрівання) не викликає помітного пониження залишкових напружень. Можна оцінити густину відповідної енергії пружної деформації в цьому процесі для зразків титанових стопів:

$$\omega = \frac{E\varepsilon^2}{2}, \quad (5)$$

де E — модуль Юнга, ε — відносна деформація кристалічної ґратниці. Якщо $E = 11,2 \cdot 10^{10} \text{ Па}$, $\sigma_r = 600 \cdot 10^6 \text{ Па}$, де

$$\sigma_r = E\varepsilon, \quad \omega_E = \frac{\sigma_r^2}{2E}. \quad (6)$$

В результаті електроімпульсного впливу в поверхневому шарі виділяється теплова енергія

$$Q = I^2 R t. \quad (7)$$

Густина теплової енергії

ТАБЛИЦЯ 1. Залишкові макронапруження та мікротвердість зразків зі стопу титану VT3-1 із плівкою TiN.**TABLE 1.** Residual macrostresses and microhardness of samples from titanium alloy VT3-1 with TiN film.

№ зразків	Залишкові макронапруження, МПа	Мікротвердість, МПа	Примітки
1,1–1,10	–440...–720	6425	Товщина плівки — 2–3 мкм
2,1–2,10	–920...–1540	7704	товщина плівки — 5–6 мкм
3,1–3,10	–3100...–3160	13107	товщина плівки — 7–8 мкм
—	–800...–1090	3846	після витравлювання плівки TiN
—	–100...–140	3600	вихідні зразки

$$\omega_q = \frac{I^2 \rho t}{S^2}. \quad (8)$$

Оцінимо електричний опір аналізованого елемента зразка:

$$R = \rho \frac{l}{S}. \quad (9)$$

Для титану $\rho = 55 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $l = 5 \cdot 10^{-3}$ м, $S = 6 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \cdot 10^{-6}$ м², $I = 10^5$ А, $t = 150 \cdot 10^{-6}$ с. Оцінки показують, що теплова енергія, яка виділяється, є еквівалентною енергії деформації, що відповідає залишковим макронапруженням, які формуються в результаті ЕЮ. Таким чином, механізм ЕЮ проявляється в локалізованому виділенні теплової енергії електричного струму.

Електроімпульсне оброблення (імпульсний нагрів і швидке охолодження) зміщує температуру настання структурних змін в область більш високих температур. Суть ефекту ЕЮ полягає в тому, що енергія, яка тоді виділяється, концентрується в найбільш спотворених областях кристалічної ґратниці і є додатковою енергією для активації процесів впорядкування в розташуванні атомів.

Після ЕЮ характерні структурні особливості двох процесів: високошвидкісної пластичної деформації зсуву і рекристалізації. Ці процеси перебігають паралельно, і в момент імпульсного нагріву розвивається динамічна рекристалізація. Зменшення розмірів α -фазних субзерен і збільшення кута їхнього дезорієнтування приводить до збільшення опору пластичній деформації. В матеріалі зразка встигають відбутися процеси мікропластичної деформації, не-

зважаючи на коротку тривалість електроімпульсного ефекту. Можна припустити, що електроімпульсна дія викликає автоколивання атомів. Та атоми, які розташовані в одній кристалографічній площині, поведуться як єдина система. І автоколивні процеси в титановому стопі можуть визивати мікропластичну деформацію, що викликає коливання температурного поля матеріялу й зумовлює динамічну рекристалізацію. Для мікропластичної деформації під впливом ЕІО необхідно забезпечити підвищену концентрацію дефектів і залишкових макронапружень шляхом попереднього деформаційного оброблення.

4. ВИСНОВКИ

Запропонована експериментальна методика неруйнівного контролю напружено-деформованого стану металевих деталей на основі міряння термо-ЕРС.

Виявлено вплив залишкових напружень після поверхнево-пластичного деформування зразків зі стопу титану на величину термо-ЕРС. Зростання залишкових стискувальних напружень приводить до збільшення втомної міцності і, відповідно, спостерігається збільшення термо-ЕРС цих зразків.

На зразках із криці СП-28 досліджували процеси надшвидкісної контактної деформації. Міряння термо-ЕРС на цих зразках показали, що зменшенню коефіцієнта термо-ЕРС відповідає збільшення ступеня контактного деформування.

Закономірності впливу електроімпульсного оброблення металів можна використовувати для моделювання процесів надшвидкісного деформування.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. P. E. Nielsen and P. L. Taylor, *Phys. Rev. B*, **10**: 4061 (1974).
2. P. Demmel, P. Tröber, T. Kopp, R. Golle, W. Volk, and H. Hoffmann, *Mater. Sci. Forum*, **755**: 1 (2013).
3. О. В. Ніцович, *Термоелектрика*, **4**: 42 (2019).
4. П. В. Горський, *Термоелектрика*, **3**: 5 (2017).
5. Д. М. Фреїк, Л. І. Никируй, М. О. Галушак, Г. Д. Матеїк, *Фізика і хімія твердого тіла*, **13**: 574 (2012).
6. J. Chen, B. Zhu, L. Zhong, and X. Xu, *J. Electron. Mater.*, **51**: 7113 (2022).
7. P. V. Gorskyi and N. V. Mytskaniuk, *J. Thermoelectr.*, **2**: 36 (2019).
8. Y. Wu, Ch. Chen, Ch. Wang, and P. Groche, *ESAFORM 2021* (April 14, 2021).
9. Б. А. Серпецкий, С. В. Лоскутов, В. В. Левитин, В. К. Манько, *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, **3**: 28 (1998).

REFERENCES

1. P. E. Nielsen and P. L. Taylor, *Phys. Rev. B*, **10**: 4061 (1974).
2. P. Demmel, P. Tröber, T. Kopp, R. Golle, W. Volk, and H. Hoffmann, *Mater. Sci. Forum*, **755**: 1 (2013).
3. O. V. Nitsovych, *Termoelektryka*, **4**: 42 (2019) (in Ukrainian).
4. P. V. Gors'kyi, *Termoelektryka*, **3**: 5 (2017) (in Ukrainian).
5. D. M. Freyik, L. I. Nykyruy, M. O. Halushchak, and G. D. Mateyik, *Physics and Chemistry of Solid State*, **13**: 574 (2012) (in Ukrainian).
6. J. Chen, B. Zhu, L. Zhong, and X. Xu, *J. Electron. Mater.*, **51**: 7113 (2022).
7. P. V. Gorskyi and N. V. Mytskaniuk, *J. Thermoelectr.*, **2**: 36 (2019).
8. Y. Wu, Ch. Chen, Ch. Wang, and P. Groche, *ESAFORM 2021*, April 14 2021.
9. B. A. Serpetskyy, S. V. Loskutov, V. V. Levytyn, and V. K. Man'ko, *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov*, **3**: 28 (1998) (in Russian).