



Коржуєв М.О.

Коржуєв М.О.

Інститут металургії й матеріалознавства ім. А.А. Байкова РАН,  
Ленінський просп., 49, Москва, 119991, Росія

## ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ НАНОСТРУКТУРИ. ЗА І ПРОТИ

Визначено межі росту параметрів добротності  $Z$  і потужності  $W$  термоелектричних матеріалів (ТЕМ) за нано - структурування. Показано, що параметри  $Z$  і  $W$  наноструктур (НС) змінюються за рахунок переходів  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$  у ТЕМ (тут  $a$  - міжатомна відстань,  $\lambda_{ph}$  і  $\lambda_e$  - середня довжина вільного пробігу фононів і електронів у зразках). Виявлено, що в інтервалі  $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2-3$  перехід  $\lambda_e \rightarrow a$  може бути використаний для одночасного збільшення  $Z$  і  $W$  ТЕМ. Встановлено, що НС ТЕМ з параметрами  $Z$  і  $W$ , збільшеними одночасно, можуть ефективно працювати в режимі максимальної потужності в силових термоелектричних перетворювачах енергії. Виявлено також деякі негативні характеристики НС ТЕМ. Це - неузгодженість параметрів  $Z$  і  $W$  ТЕМ щодо оптимальної концентрації носіїв струму, підвищення електричних і теплових опорів контактів, а також розвиток дифузійної нестійкості зразків за високих температур  $T > T_T \sim 0.5 T_m \sim 400-500$  К. (Тут  $T_T$  і  $T_m$  - температури Таммана й плавлення матеріалів).

**Ключові слова:** термоелектрика, добротність  $Z$  і потужність  $W$ , нано - структури (НС).

*Limits of increase in parameters figure of merit  $Z$  and power  $W$  of thermoelectric materials (TEM) are defined at their nano - structurization. It is shown that parameters  $Z$  and  $W$  nanostructures change at the expense of transitions  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  and  $\lambda_e \rightarrow a$  in TEM. (Here  $a$  is an interatomic distance,  $\lambda_{ph}$  and  $\lambda_e$  are the mean free path of phonons and electrons in samples). In addition, it is revealed that in interval  $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2-3$  transition  $\lambda_e \rightarrow a$  can be used for simultaneous increase  $Z$  and  $W$  TEM. Furthermore, it is established that nano - structures TEM with parameters  $Z$  and  $W$ , increased simultaneously, can effectively work in a mode of the maximum capacity in power thermoelectric converters of energy. On the other hand, some negative characteristics nano - structures revealed also. They are - a mismatch of parameters  $Z$  and  $W$  TEM on optimum carrier concentration, increase of electric and thermal contact resistance, and also development diffusive instability nano - structures at high temperatures  $T_T \sim 0.5 T_m \sim 400-500$  K. (Here  $T_T$  and  $T_m$  are the temperatures of Tammann and melting of materials).*

**Key words:** thermoelectricity, figure of merit  $Z$  and power  $W$ , nano - structures (NS).

### Вступ

Нині багато дослідників вивчають властивості нано - розмірних часток речовини ( $x \sim 10^{-9}$  м), а також утворених на їхній основі об'ємних гетерогенних наноструктур (НС) з малим періодом ідентичності  $x = 1 - 100$  нм [1]. Знайдено, що властивості таких НС можуть суттєво відрізнятися від властивостей однорідних кристалічних матеріалів, що пов'язується, звичайно, з дією поверхневих і (або) квантово - розмірних ефектів [2]. Так, для ряду НС термоелектричних

матеріалів (ТЕМ) спостерігали істотний ріст параметрів термоелектричної добротності  $Z = W / \kappa$  ( до 5 разів і більше) і потужності  $W = \alpha^2 \sigma$  ( до  $\sim 1.5-2$  разів) за кімнатної температури (табл.1). (Тут  $\alpha$  – коефіцієнт Зеебека,  $\sigma$  і  $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$  – питомі електропровідність і теплопровідність,  $\kappa_L$  і  $\kappa_e$  – граткова й електронна складові теплопровідності) [3- 4]. Як відомо, максимальні значення добротності ТЕМ досягаються за температур  $T_{max} = E_g / bk_0$ , які визначаються початком розвитку власної провідності в зразках.

$$Z_{max} \sim W_{max} \kappa_p^{-1} \sim N_{m_d}^{3/2} \mu T^{3/2} e^{\gamma} \kappa_p^{-1}; \quad (1)$$

(Тут  $N$  – число еквівалентних екстремумів у зоні провідності (валентної),  $m_d$  – ефективна маса густини станів в окремому екстремумі,  $\mu = \sigma / (en(p))$  – рухливість,  $e$  – елементарний заряд,  $n(p)$  – концентрація електронів (дірок) у зразках,  $T$  – абсолютна температура,  $r$  – параметр розсіювання,  $E_g$  – ширина забороненої зони,  $k_0$  – постійна Больцмана,  $b = 5-10$  – коефіцієнт, який змінюється залежно від співвідношення рухливостей електронів і дірок  $a = \mu_e / \mu_p$  у зразках) [3- 4]. Звичайно, вважають, що з переходом «кристал  $\rightarrow$  НС» зонна структура ТЕМ не змінюється ( $N, m_d \sim \text{const}$ ) [1]. При цьому ріст  $Z_{max}$  НС ТЕМ пояснюється зменшенням  $\kappa_L$  і ростом  $r$ , пов'язаними з додатковим розсіюванням фононів і електронів (дірок) на неоднорідностях з  $x = 1-100$  нм (табл.1) [1, 2]. Дослідження НС ТЕМ є новим, перспективним напрямком сучасного матеріалознавства. При цьому поряд з очевидними перевагами НС ТЕМ виявлені також і деякі їхні істотні недоліки. Так, ріст  $Z$  зразків, як правило, супроводжується зниженням  $\sigma$  і  $W$ , що утрудняє використання НС ТЕМ у силових термоелектричних перетворювачах (ТЕП) (генераторах (ТЕГ), охолоджувачах (ТЕО), нагрівачах (ТЕН)), що працюють у режимі максимальної потужності [1]. Крім того, для НС ТЕМ характерні також складність одержання й дорожнеча, токсичність і знижена відтворюваність характеристик [5]. Істотний недолік НС – їхня нестійкість (морфологічна, дифузійна, хімічна), що проявляється в процесі виготовлення, зберігання й експлуатації зразків [1,2]. Нарешті, з установкою НС у ТЕП виникають додаткові проблеми, пов'язані з оптимізацією матеріалів і комутацією віток [1-6]. Метою пропонованої роботи був всебічний аналіз переваг і недоліків НС ТЕМ, а також визначення найближчих перспектив їх використання в ТЕП.

## 1. Одержання й властивості НС ТЕМ

### 1.1. Утворення фази «фононне скло – електронний кристал»

Об'ємні НС ТЕМ одержували різними методами, які умовно можна підрозділити на «штучні» і «природні» (табл.1) [5- 14]. У першому випадку необхідні періоди ідентичності  $x$  у зразках задавали за допомогою додаткових технологічних операцій (здрібнювання з наступним спіканням, напилювання й епітаксіальне нарощування нано - шарів, введення «квантових точок», опромінення й ін.) (табл.1) [5, 7-9]. У другому випадку (більш дешевому й перспективному) нано - подібні структури ТЕМ виходили «спонтанно», у результаті «самоорганізації» однорідних, нерівноважних зразків, за різних фазових переходів (розпад пересичених твердих розчинів, надструктурні переходи, легування й самолегування неупорядкованих фаз і ін.) (табл.1) [6, 10- 14]. У всіх випадках найближчою метою дослідників було одержання на основі ТЕМ фази «фононне скло - електронний кристал» (ФСЕК) (табл.1) [2]. ФСЕК є частково розупорядкованою фазою ТЕМ, яка характеризується низькою теплопровідністю  $\kappa_L$ , властивою аморфним матеріалам, і високою електропровідністю  $\sigma$ , властивою кристалам [1, 2]. У результаті з переходом «кристал  $\rightarrow$  ФСЕК» може спостерігатися значний ріст параметра  $Z$  ТЕМ [1].

Таблиця 1

Зміна властивостей зразків і «природньому» нано-структурування ТЕМ різними методами

| Метод отримання НС      | «Штучний»                    |                        |                                      |  | «Природний»  |   |  |                             |
|-------------------------|------------------------------|------------------------|--------------------------------------|--|--|---|--|-----------------------------|
|                         | Введення квантових точок [7] | Напилення надраток [8] | Подрібнення в мліні і пресуванні [5] | Надшвидке охолодження і пресування [9] | Спінодальний розпад, наночастинки $PbS$ (3-5 нм) [10] <sup>8</sup> | Легування парелектричної фази ( $T_0 > 630-700$ К) [6] <sup>8</sup> | Перехід в суперіонну фазу ( $T > 413$ К) [11-13] | Кристалізація надраток [14] |
| Зразок                  | $PbTe/PbSeTe$                | $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$    | $Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$               | $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$               | $(PbTe)_{0.92}(PbS)_{0.08}$  | $GeTe < 5\% B_i$  | $Cu_{1.99}Se$                                    | $GeBi_4Te_7$                |
| X нм                    | 10                           | 16                     | 10/(100-300)                         | $10^4/10^3$ *                          | 10-20  | $\sim 1.2^d$  | $\sim 0.6^c$                                     | 2.4                         |
| T, К                    | 300                          | 300                    | 300                                  | 300                                    | 650  | 800→750   | 700  | 300                         |
| $\lambda_e / a$         | 9.2→8.6**                    | 8.8→6.4**              | 8.8→6.2**                            | 9.2→6.0**                              | 10→7.5**   | 3→2**   | 0.9**  | 14**                        |
| $\lambda_{ph} / a$      | 6.0→1.2**                    | 3.3→1.03**             | 1.5→1.7**                            | 2.5→1.7**                              | 4.0→1.8**  | 3→1.1**   | 1**  | ~1.4**                      |
| $\alpha$ , мкВ/К        | -300→330**                   | 250→261**              | 196→213                              | 230→250                                | -200→(-200)**  | 140→200   | 240  | -160                        |
| $\sigma$ , См/см        | 300→290**                    | 810→510                | 810→580                              | 850→550                                | 400→(300)**  | 2000→100  | 190  | 500                         |
| $\kappa$ , Вт/(м К)     | 2.5→0.6                      | 1.45→0.6               | 0.94→0.82                            | 1.36→0.9                               | 1.1→0.5**  | 4.5→~1.8  | 1.0  | 0.8                         |
| W', Вт/(см К)           | 28→32                        | 51→40                  | 318.8→26                             | 45→34                                  | 16→12  | 39→27   | 11   | 12.8**                      |
| Z 10 <sup>3</sup> , 1/К | ~1.1→6.7                     | ~3.5→6.7               | ~3.1→3.2                             | ~3.3→3.7                               | 1.4→2.3  | 0.9→1.7   | 1.1  | 1.6**                       |
| Фаза ФСЕК               | +                            | +                      | -                                    | -                                      | -  | +   | Скло   | -                           |

\* – до/ після пресування; \*\* – оцінка цієї роботи. <sup>a</sup> – порівняння з  $PbTe$ ; <sup>b</sup> – порівняння з  $GeTe$ ; <sup>c</sup> – середня відстань між атомами домішки; <sup>d</sup> – середня відстань між атомами міді розплавленими підтратками.

Можливість утворення фази ФСЕК у ТЕМ пов'язана з відмінністю середніх довжинах вільного пробігу фононів і електронів у кристалах:

$$\lambda_{ph} = 3 \kappa_{ph} / C V \quad (2)$$

$$l_e = v\tau = (2E_F / m_d)^{1/2} m_c m / e = \hbar (3\pi^2 n / N^2)^{1/3} \mu / e. \quad (3)$$

Тут  $C = C_{mol} d / M$  – теплоємність одиниці об'єму,  $C_{mol}$  – молярна теплоємність,  $d$  – густина,  $M$  – молекулярна маса,  $V$  – швидкість звуку,  $v$  і  $\tau = \tau_0 E^{r-1/2}$  – швидкість, і середній по енергії  $E$  час релаксації електронів або дірок,  $r$  – параметр розсіювання,  $\tau_0$  – незалежний від енергії множник,  $E_F$  – енергія Фермі,  $e$  – елементарний заряд,  $\mu$  – рухливість носіїв струму,  $N = m_d / m_c$  – число екстремумів у зоні,  $m_c$  і  $m_d$  – ефективні маси провідності й густини станів електронів (дірок) у зразках [15, 16]. Звичайно, для кристалічних напівпровідників маємо:  $a \ll \lambda_{ph} \ll \lambda_e$  (тут  $a \sim 0.3$  нм – міжатомна відстань) (3, рис.1) [16]. Однак кристалічні ТЕМ відбиралися серед напівпровідникових матеріалів за критерієм  $Z_{max}$  (1). Тому вони відрізняються низькими значеннями  $\kappa_p$  і більшими  $N$ , що згідно з (1) і (2) визначає низькі значення  $\lambda_{ph}$  і  $\lambda_e$  у зразках (рис.1) [15- 19]. Таким чином, ТЕМ виявляється ближче до переходів  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$ , чим звичайні напівпровідникові матеріали, що полегшує утворення фази ФСЕК у зразках [16]. Оскільки перехід  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  у ТЕМ, звичайно, завершується швидше, ніж перехід  $\lambda_e \rightarrow a$ , в інтервалі

$$a = l_{ph} < l_e \quad (4)$$

виявляється можливим утворення фази ФСЕК (5, 6, рис.1) [16].

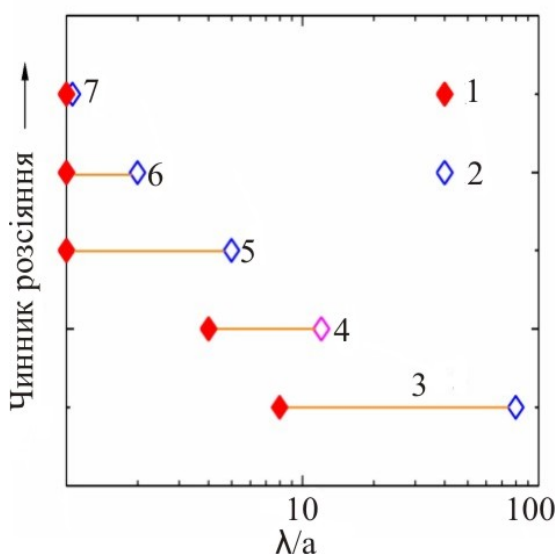


Рис. 1. Залежність довжини вільного пробігу фононів  $\lambda_{ph}/a$  (1) і електронів  $\lambda_e/a$  (2) від фактору розсіювання (3- 7). Зразки: 3 – тверді напівпровідники; 4- 7 – ТЕМ; 5- 6- фаза ФСЕК; 7 – аморфні тіла. Матеріали: 4- PbTe [1, 6]; 5- PbTe/ PbSeTe ( $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a$ ) [7]; 6 – TAGS ( $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2- 3$ ) [6, 10]; 7 –  $Cu_{1.99}Se$  ( $1 \sim \lambda_{ph}/a \sim \lambda_e/a$ ) [11- 13]. Температура, T, K: 5 – 300; 4 – 600; 6, 7 – 700.

## 1.2. А- діагностика НС ТЕМ

Для визначення приналежності зразків (табл.1) до фази ФСЕК (3) використаний метод  $\lambda$ -діагностики ТЕМ, заснований на оцінці величин  $\lambda_{ph}$  і  $\lambda_e$  за формулами (1) і (2) [16]. Під час

оцінок використовувалися дані оригінальних робіт, а також довідкові дані [20-21]. Для сплавів  $GeTe<Bi>$  і TAGS-90 параметри  $x$  розраховувалися в наближенні рівномірного розподілу по зразку легуючих добавок, а для сплавів  $Cu_{1.99}Se$  – рухливої міжвузлової міді ( $T > T_c = 700$  К) (табл.1). З табл.1 видно, що для зразків  $PbTe/PbSeTe$  [7] і  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  [8] фаза ФСЕК (3) утворюється вже за кімнатної температури, що підтверджується різким збільшенням  $Z$  в  $\sim 2-5$  разів. <sup>1</sup>Утворення фази ФСЕК (3) відзначено також у легуваних сплавах  $GeTe<Bi>$  і TAGS-90 [6] за температури  $T = 750-800$  К, що супроводжувалося збільшенням  $Z$  в  $\sim 2$  раза порівняно з  $GeTe$  (табл.1). Близькими до утворення фази ФСЕК були також зразки  $(PbTe)_{0.92}(PbS)_{0.08}$  [10] (ріст  $Z^{650K}$  в  $\sim 1.6$  раз у порівнянні з  $PbTe$ ) і  $GeBi_4Te_7$  [14] (ріст  $Z^{300K}$  в  $\sim 1.6$  раза у порівнянні з  $GeTe$ ) (табл.1). Однак, у зразках  $Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$  [5] і  $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$  [9] перехід  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  виявився незавершеним, фазу ФСЕК одержати не вдалося, у результаті величина  $Z$  зростає незначно (табл.1). Незавершеність переходу  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  у зразку  $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$  [9] (табл.1) пов'язана з недостатнім диспергуванням матеріалу ( $x \sim 103$  нм). У той же час зразок  $Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$  [5] (табл.1), отриманий з нано - часток необхідних розмірів ( $x \sim 10$  нм), у процесі гарячого пресування зазнавав рекристалізації зі збільшенням зерна (ефект «виштовхування» з нано - області) ( $x = 10 \rightarrow 300$  нм) [16]. Крім того, у всіх НС ТЕМ (табл.1) спостерігався також перехід  $\lambda_e \rightarrow a$ , пов'язаний зі збільшенням розсіювання електронів (дірок) за диспергування зразків. У суперіонному  $Cu_{1.99}Se$  обидва переходи  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$  повністю завершувалися ( $T = 700$  К), при цьому зразок ставав квазі - аморфним ( $\lambda_e \sim \lambda_{ph} \sim a$ ) (7, рис.1) [11-13]. Дані  $\lambda$ - діагностики НС ТЕМ (табл.1) дають можливість визначити основні механізми, відповідальні за зміну  $Z$  і  $W$ . З табл.1 видно, що утворення фази ФСЕК і ріст  $Z$  НС ТЕМ відбувається за рахунок зменшення  $\kappa_1 \sim \lambda_{ph}$  з переходом  $\lambda_{ph} \rightarrow a$ . При цьому супутній перехід  $\lambda_e \rightarrow a$  здебільшого знижує  $W$  ТЕМ через зменшення  $\sigma \sim \lambda_e$  (табл.1). Виняток становлять зразки  $PbTe/PbSeTe$  [7] і TAGS-90 [6] (табл.1), для яких спостерігався незначний ріст  $W$ , пов'язаний зі збільшенням  $\alpha$  зразків. У випадку НС [7] ріст  $\alpha$  пояснювався додатковим розсіюванням носіїв струму на «квантових точках» ( $x = 10-16$  нм) [1], а для зразка [6] - особливостями зонної структури ТЕМ у перехідній області  $1 < \lambda_e/a \sim 3$  [16].

### 1.3. Двоканальна зонна модель ТЕМ

Згідно з [15, 16], зонна структура ТЕМ у перехідній області  $1 < \lambda_e/a \sim 2-3$  суттєво змінюється. З переходом  $\lambda_e \rightarrow a$  в ТЕМ у доповнення до «зонного» каналу провідності ( $\lambda_e/a > 1$ ) (1, рис.2) у зоні провідності (валентній) утворюється дифузійний канал провідності (2), пов'язаний з появою групи носіїв струму з низькою рухливістю, що переміщуються по вузлах кристалічних ґраток ( $\lambda_e/a = 1$ ) [15]. З подальшим збільшенням розсіювання «зонні» носії струму зникають, а «дифузійні» захоплюють усю зону (стрілка, рис.2). Модель (рис.2) відповідає зразкам  $p$ -типу провідності й акустичному механізму розсіювання ( $r=0$ ). Зі збільшенням  $r > 1/2$  ситуація змінюється – «дифузійний» канал провідності (2, рис.2) утворюється поблизу краю зони, а потім поширюється по зоні в область більших енергій [16].

У двоканальній моделі (рис.2) кінетичні коефіцієнти зразків з постійною загальною концентрацією носіїв струму ( $p = p_1 + p_2 = \text{const}$ ) подаються виразами  $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ , і  $\alpha = \alpha_1 \cdot t_1 + \alpha_2 \cdot t_2$  (тут  $t_i = \sigma_i / \sigma$  - числа переносу,  $\alpha_i$  і  $\sigma_i$  – парціальні термоЕРС і питомі електропровідності,  $i = 1, 2$

<sup>1</sup> Згідно з [5], результати робіт [7,8] до теперішнього часу не вдалося відтворити ні в одній іншій лабораторії світу, прилади на основі отриманих НС також не створені.

– номери каналів з «зонною» ( $\lambda_e > a$ ) і «дифузійною» ( $\lambda_e = a$ ) провідністю відповідно) [16]. На рис.3 наведено результати розрахунків відносної зміни термоелектричної добротності  $Z$  (крива 1), потужності  $W$  (крива 2) й теплопровідності  $\kappa$  (крива 3) зразків ТЕМ в області існування фази ФСЕК. У розрахунках використовувались зонні параметри  $\mu_1/\mu_2 \sim \kappa_L/\kappa_e \sim 10$  і  $\kappa_L^{\text{крист}}/\kappa_L^{\text{ФСЕК}}=3$  (тут  $\mu_{1,2}$  – парціальні рухливості,  $\kappa_L$  і  $\kappa_e$  – граткова й електронна складові теплопровідності), а також параметри розсіювання  $r=0$  (акустичне розсіювання) і  $r=1/2$  (розсіювання на нейтральних центрах) для «зонного» (1) й «дифузійного» (2) каналів провідності відповідно (рис.2) [16].

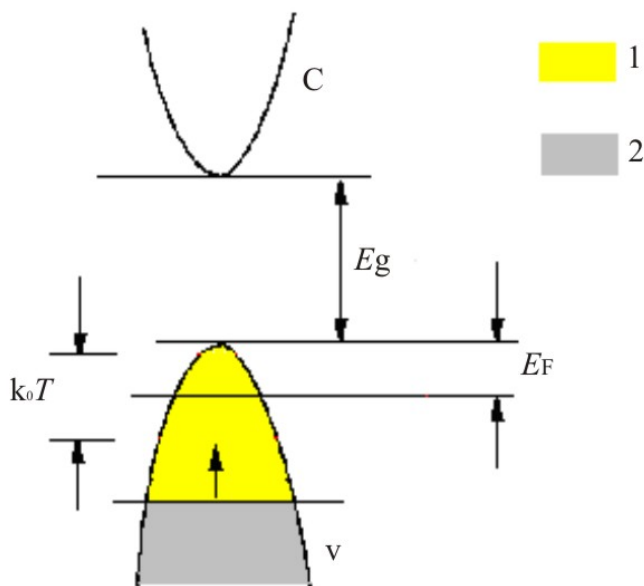


Рис. 2. - Двоканальна зонна модель ТЕМ. Зони:  $v$  – валентна;  $c$  – провідності. Канали: 1 – «зонний» ( $\lambda_e > a$ ), 2 – «дифузійний» ( $\lambda_e = a$ ). Стрілкою показано напрямок зсуву границі каналів по шкалі енергій з ростом розсіювання в зразках ( $p$ -тип провідності,  $r=0$ ) [15,16].

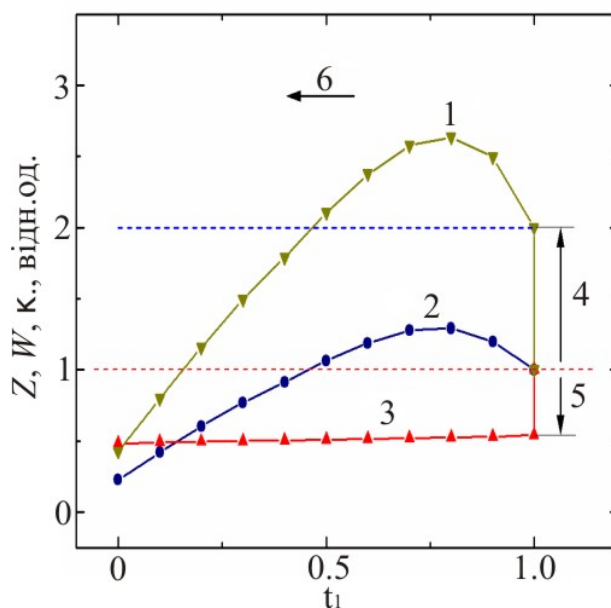


Рис. 3. Відносна зміна добротності  $Z$  (1), потужності  $W$  (2) й теплопровідності  $\kappa$  (3) з переходами  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  (4, 5) і  $\lambda_e \rightarrow a$  (6) в ТЕМ в залежності від числа переносу зонних носіїв струму  $t_1$  ( $T=const$ ).

З рис.3 випливає, що в інтервалі  $1 < \lambda_e/a < 2$ - 3 величини  $Z$  і  $W$  ТЕМ можуть зростати одночасно (криві 1 і 2). За  $t_1 \sim 0.8$  можливе максимальне підвищення  $Z$  в  $\sim 2.5$ - 3 рази й  $W$ - в 1.3- 1.4 рази (криві 1 і 2 рис.3) за рахунок спільної дії переходів  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$ . Можливість росту  $\alpha$  і  $W$  (3, рис.3) у моделі (рис.2) пов'язана із селекцією по енергії «зонних» і «дифузійних» носіїв струму, що брали участь у провідності [16]. Раніше модель (рис.2) використовувалася для пояснення аномального росту  $Z$  і  $W$  сплавів  $GeTe$  і  $Cu_{1.99}Se$  за високої температури [15]. Згідно з оцінками (рис.3), двоканальна провідність може бути відповідальна також за одночасний ріст  $Z$  і  $W$  за високої температури ( $T= 700$ - 800 К) у нано - подібних структурах типу  $p$ -TAGS ( $(AgSbTe_2)_{1-x}(GeTe)_x$ ) ( $\lambda_e/a \sim 2$ ) (табл.1) [6, 10], а також  $n$ ,  $p$ - LAST-  $m$  ( $AgPbmSbTe_{2+m}$ ,  $m= 18$ -22) ( $ZT= 1.6$ - 2.2) [10].

## 2. Порівняння НС ТЕМ і кристалічних ТЕМ

### 2.1. А- діагностика кристалічних ТЕМ

Результати А- діагностики кристалічних ТЕМ наведено на рис. 4 (а - е). На рис. 4а й 4б показано політерми  $\lambda_{ph} / a$  (а),  $\lambda_e / a$  (б) ( $T= T_{max}$ ) (криві 3 і 4) залежно від  $E_g$  кращих низько-, середньо- і високотемпературних ТЕМ [1,6,10,11-13, 21, 22]. На рис. 4в й 4г наведено відповідні політерми  $T_{max}$  (криві 5- 8), а також оптимальної концентрація носіїв струму  $n^{opt}(p^{opt})$  (крива 9) і енергія Фермі  $E_F$  ТЕМ (крива 11). З рис.4а й 4б видно, що з ростом  $E_g$  і  $T_{max}$  у кристалічних ТЕМ відбуваються переходи  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$ , що змінюють характеристики зразків. На рис.4в показано, як впливає перехід  $\lambda_e \rightarrow a$  на величину  $T_{max}$  ТЕМ (криві 7 і 8). Згідно з рис.4в, віддалені від переходу  $\lambda_e \rightarrow a$  ( $\lambda_e / a > 10$ ,  $E_g < 0.4$  еВ) ТЕМ поведуться як звичайні напівпровідники з високою рухливістю  $\mu$ , при цьому значення  $T_{max}$  перебувають в інтервалі  $5 < b < 10$  (5- 8, рис. 4в). Однак за  $E_g > 0.5$ - 0.7 еВ і  $\lambda_e / a < 2$ - 3 значення  $T_{max}$  виходять за межі інтервалу  $5 < b < 10$  (криві 7 і 8, рис. 4в). Ефект пояснюється появою в зразках «дифузійних» носіїв струму з низькою рухливістю ( $\lambda_e = a$ ), що збільшує відносний внесок неосновних носіїв струму в розвиток власної провідності в зразках ( $r= 0$ ) [15, 16]. При цьому маємо  $T_{max}(p) < T_{max}(n)$  (криві 7 і 8, рис. 4в), оскільки звичайно  $a = \mu_e / \mu_p > 1$  [11]. Перехід  $\lambda_e \rightarrow a$  впливає також на політерми  $n^{opt}(p)^{opt}$ ,  $E_F = f(E_g)$  ТЕМ (рис. 4г), де спостерігається зниження швидкості росту  $n^{opt}(p)^{opt}$  (крива 9) і навіть невелике зменшення  $E_F \sim 1/2 k_0 T_{max}$  (крива 11), зв'язане зі зниженням  $T_{max}$  в області  $\lambda_e \sim a$  (крива 10). На рис. 4д і 4е показано політерми добротності  $(ZT)_{max}$  (крива 12) і потужності  $W = f(E_g)$  кристалічних ТЕМ ( $T= T_{max}$ ). Крива 12 (рис. 4д) має протяжний максимум  $(ZT)_{max} \sim 1$  в інтервалі  $0.1$  еВ  $< E_g < 1.0$  еВ і спади в області малих і більших  $E_g$ . Згідно з рис. 4а й 4е, умова  $(ZT)_{max} \sim 1$  в інтервалі  $0.1$  еВ  $< E_g < 0.6$  еВ (крива 12, рис.4д) підтримується за рахунок дії, що компенсує, переходів  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$ , що призводять до одночасного зниження  $L$  і  $W$  зразків.

При цьому спад на кривій 12, рис.4д за  $E_g > 1.0$  еВ пов'язаний із завершенням переходу  $\lambda_e \rightarrow a$  ( $\lambda_e / a = 1$ ), а спад за  $E_g < 0.1$  еВ – з вимогами термодинаміки -  $\alpha$ ,  $W \rightarrow 0$ , за  $T \rightarrow 0$ , [1, 4, 6]. Отримані результати (рис.4) показують, що механізми підвищення  $Z$  і  $W$  у НС і в кристалічних ТЕМ за високої температури мають ту саму фізичну природу. При цьому відмінність характеристик НС ТЕМ і кристалічних ТЕМ за  $T= const$  пов'язана з різними стадіями переходів  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$  у зразках. Звідси випливає, що очікувані характеристики НС ТЕМ можуть бути оцінені, виходячи із властивостей кристалічних ТЕМ шляхом екстраполяції  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$ . Напрямки можливих змін характеристик ТЕМ з переходом «кристал  $\rightarrow$  ФСЕК» показано стрілками на рис. 4.

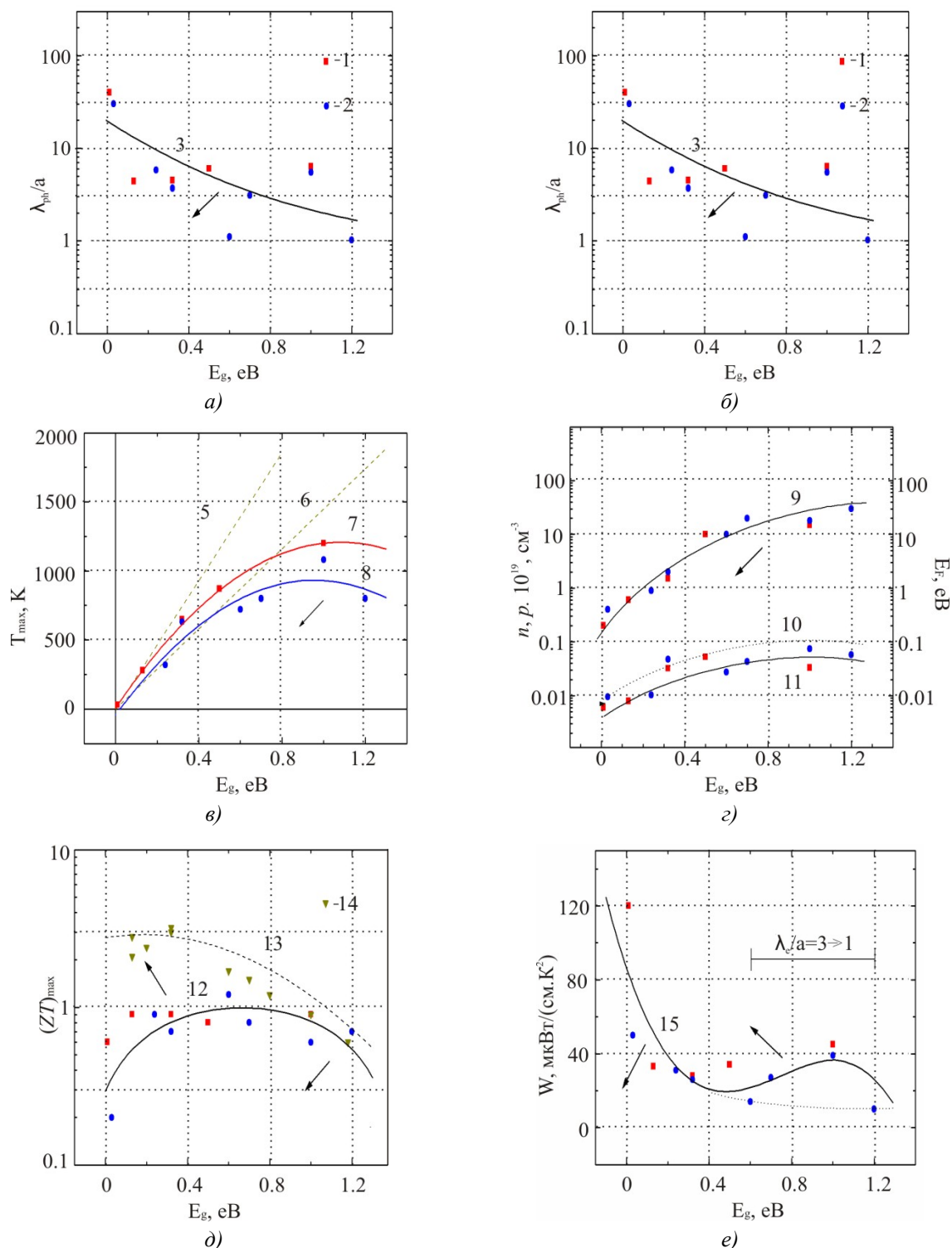


Рис. 4. Політерми  $\lambda_{ph}/a$  (а),  $\lambda_e/a$  (б),  $T_{max}$  (в),  $n^{onm}$  ( $p^{onm}$ ) и  $E_F$  (г)  $(ZT)_{max}$  (д) і  $W(T_{max})$  (е) в залежності від ширини забороненої зони  $E_g$  ТЕМ ( $T = T_{max}$ ).

Зразки: 1-12 – кристали [1, 6, 10, 11-13, 20-22]; 13-14 – НС [7, 8, 10, 22].

Матеріали (в порядку зростання  $E_g$ ): 1 – n-тип (BiSb, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe, CoSb<sub>3</sub>, SiGe);

2 – p-тип (BiSb<Sn>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe, TAGS, GeTe, SiGe, Cu<sub>1,99</sub>Se).

1, 2, 14- експеримент; 5, 6, 10, 13 – розрахунок. Розрахункові формули:

5, 6 -  $E_g = bk_0T$  ( $b$ : 5 – 5; 6 – 10); 10 -  $E = k_0T_{max}$ ; 13 -  $y = (ZT_{max}(крива\ 12)) * (\lambda_{ph}/a)$ .

Напрями можливих змін характеристик ТЕМ з утворенням НС показано стрілками.



## 2.2. Перехід «кристал → ФСЕК»

Згідно з рис. 4 за умови  $E_g = \text{const}$  перехід «кристал → ФСЕК» у ТЕМ призводить до зменшення  $\lambda_{ph}$  і  $\lambda_e$ ,  $T_{max}$ ,  $n^{opt}$  ( $p^{opt}$ ),  $E_F$ , а також  $W$  (за  $E_g < 0.4$  еВ). При цьому для будь-яких значень  $E_g$  величина  $ZT$  збільшується за рахунок зменшення  $\kappa_L$  НС (криві 12 → 13, рис.4д). Крива 13, рис.4д дає верхню межу збільшення  $ZT$  зразків з переходом у фазу ФСЕК. Крива 13, рис.4д була розрахована для НС за формулою (1), виходячи із кривої 12 для кристалів за умови  $\lambda_{ph}/a = 1$  (рис. 4д). З рис.4д видно, що найбільше збільшення  $ZT$  з переходом у фазу ФСЕК (до  $\sim 10$ ) можна чекати тільки за  $T_{max} < 600$  К і  $E_g < 0.4$  еВ (крива 12 → 13). За  $T_{max} > 600$  К і  $E_g > 0.4$  еВ можливості збільшення  $ZT$  НС у фазі ФСЕК суттєво знижуються (до  $\sim 1.5$ ) (рис. 4д).<sup>2</sup> Експериментальні дані  $(ZT)_{max}$  НС ТЕМ (14, рис. 4д) у цілому підтверджують отриманий висновок. Додатковим фактором росту  $(ZT)_{max}$  НС ТЕМ може бути також ріст параметра потужності  $W$  з переходом  $\lambda_e/a \rightarrow 1$ , пов'язаний зі зрушенням особливості  $W$  в інтервалі  $1 < \lambda_e/a < 3$  в область малих  $E_g$  (рис. 4е).

## 2.3. Одночасне збільшення $Z$ і $W$ ТЕМ

Основною проблемою використання НС ТЕМ у ТЕП є зниження в більшості випадків параметра потужності  $W$  НС порівняно із кристалічними матеріалами (табл.1) [1,2]. Як відомо, величина  $Z$  ТЕМ визначає максимальний перепад температур ТЕО й ТЕН -  $\Delta T_{max} = \frac{1}{2} Z T_{12} = \frac{1}{2} Z ((1+2T_0Z)^{1/2} - 1) / Z^2$  і ККД ТЕП -  $\eta = \eta_z (M_{0-1}) / (M_0 + T_c / Th)$  (режим максимального ККД), або  $\eta = \eta_c / (2+4/ZTh - \eta_c/2)$  (режим максимальної потужності) (тут  $\eta_c = (T_0 + T_1) / T_1$  – фактор Карно,  $M = R/r$  – відносне електричне навантаження ТЕГ;  $R$  – електричний опір навантаження;  $M_0 = (1 + Z \bar{T})^{1/2}$ ;  $\bar{T} = \frac{1}{2} (T_0 + T_1)$  – середня температура) [1]. З іншого боку,  $W$  ТЕМ визначає максимальну холодопродуктивність ТЕО й ТЕН –  $Q_{max} = \Delta T_{max} \kappa S / l \sim \frac{1}{2} W T_{12}$ , а також максимальну корисну потужність ТЕГ  $W_{max} = W \Delta T^{2/4} = WS/4l$  [1, 6]. Як приклад на рис.5 наведена відносна зміна перепаду температур  $\Delta T / \Delta T_0$  ТЕО з різними  $Z$  і  $W$  залежно від холодопродуктивності  $Q / Q_0$ . З рис.5 видно, що з використанням НС ТЕМ з підвищеними  $Z$  (криві 2- 4) у режимі нульового теплового навантаження ( $Q = 0$ ) завжди можна чекати росту  $\Delta T_{max}$  у порівнянні із кристалами (крива 1). Однак з переходом до режиму максимальної потужності з ростом  $Q$  на рис.5 з'являється область (5), де характеристики НС поступаються перед кристалами. Звідси випливає, що для повноцінного використання НС ТЕМ у ТЕП необхідне одночасне збільшення параметрів  $Z$  і  $W$  (1 → 3, 4, рис.5) [1, 10, 20]. Для одночасного росту  $Z$  і  $W$  ТЕМ найбільшу ефективність показала оптимізація зонних параметрів матеріалів ( $N$ ,  $E_F$  і ширини забороненої зони  $E_g$ ). Також можливе використання квантово – розмірних ефектів (надгратки, квантові ями, дроти й точки й ін.), створення в дозволеній зоні поблизу  $E_F$  «резонансних» станів, використання розсіювання на границях зерен, що забезпечує «фільтрацію» носіїв струму по енергіях (ріст  $r$  і  $\alpha$ ) [1, 4, 6, 8, 10]. Згідно з рис. 3 – 4 для одночасного збільшення  $Z$  і  $W$  НС ТЕМ можна використовувати також ефект «двохканальної» провідності, що діє в ТЕМ в інтервалі  $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2 - 3$ . За необхідністю подальше збільшення  $Z$  і  $W$  ТЕМ можливе за рахунок використання квантових ефектів у НС [1, 10, 20].

<sup>2</sup> Цей висновок стосується до усереднених значень  $Z$  ТЕМ. Наприклад, у сплавах  $SiGe$ , де  $\lambda_{ph}/a \sim 8$  (рис. 4а), існують значні додаткові резерви зростання  $Z$  [1].

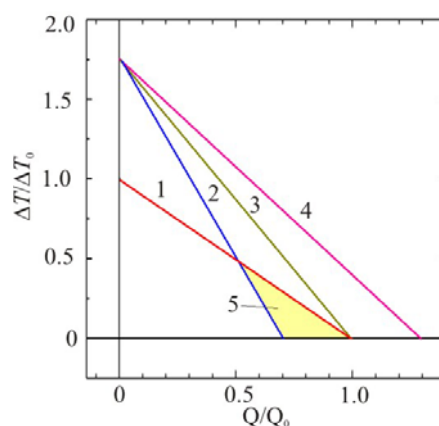


Рис. 5. Відносна зміна перепаду температур  $\Delta T / \Delta T_0$  (1- 4) в залежності від холодопродуктивності  $Q / Q_0$  ТЕО. Матеріали: 1 – кристали ( $\Delta T / \Delta T_0 = Q / Q_0 = 1$ ); 2- 4 - НС.  $Z_{НС} / Z_{КР} = 3$ ;  $W_{НС} / W_{КР}$ : 2 – 0.7; 3 – 1; 4 - 1.3. 5- область, де характеристики НС (2) поступаються кристалам (1).

### 3. Інші проблеми використання НС ТЕМ

#### 3.1. Нестійкість НС ТЕМ

Різні види нестійкості НС ТЕМ безпосередньо пов'язані з нестійкістю утворюючих їх нано – часток, які мають підвищену поверхневу енергію [1, 2, 23]. Тому в процесі компактування таких нано – часток з одержанням об'ємних матеріалів спостерігається рекристалізація зерен, що супроводжується ростом їх розмірів на кілька порядків («ефект виштовхування» з нано – області) (табл.1) [5]. У деяких випадках ефект «виштовхування» вдається побороти, наприклад, шляхом використання методу плазмового спікання часток, що супроводжується утворенням вторинної субструктури зерен [1, 10, 22]. Однак основним видом нестійкості НС ТЕМ є їхня дифузійна нестійкість, що проявляється за підвищення температури  $T > T_T \sim 0.4- 0.6 T_m \sim 400- 700$  К (Тут  $T_T$  і  $T_m$  – температури Таммана й плавлення матеріалів відповідно) [22]. На рис. 6 наведено температури плавлення  $T_m$  (1),  $T_{max}$  (2) і Таммана  $T_T = 0.6 T_m$  (3) кристалічних ТЕМ залежно від  $E_g$  зразків.

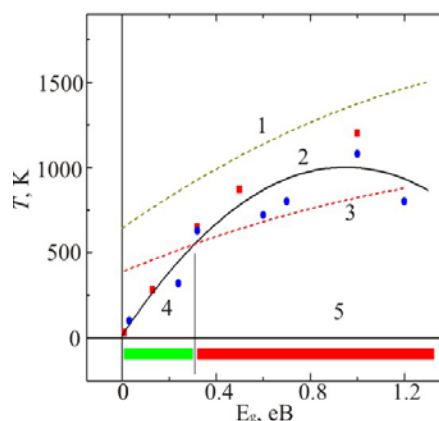


Рис. 6. Температури плавлення  $T_m$  (1),  $T_{max}$  (2) і Таммана  $T_T = 0.6 T_m$  (3) кристалічних ТЕМ в залежності від ширини забороненої зони  $E_g$ . 4 і 5 – інтервали стійкості і нестійкості НС за  $T = T_{max}$ . Зразки: див. підпис до рис.4.

З рис. 6 видно, що за  $T_{max} > 500- 600$  К і  $E_g > 0.3$  еВ НС ТЕМ виявляються нестійкими за температури  $T \sim T_{max}$  (інтервал 5). Стійкими за температури  $T_{max}$  залишаються тільки сплави з  $T_{max} < 500$  К і  $E_g < 0.3$  (інтервал 4), що суттєво обмежує перспективи використання НС в області високих температур. Цей висновок повною мірою стосується до «штучних» НС ТЕМ і меншою мірою – НС

ТЕМ, отриманих з розпадом пересичених твердих розчинів (табл.1). Ще менше цей висновок стосується природних надграток ТЕМ, отриманих кристалізацією з розплаву [1], а також сильно розупорядкованих нано - подібних структур типу  $Ge_{1-x}Te$ , TAGS, LAST і  $Cu_{2-x}Se$  (табл.1). З дифузійною нестійкістю НС ТЕМ безпосередньо зв'язана також їх хімічна нестійкість, обумовлена високою швидкістю дифузії реагентів по границях зерен. Для боротьби з хімічною нестійкістю НС ТЕМ успішно використовуються різні технічні методи [1, 22].

### 3.2. Зміна параметрів оптимізації матеріалів

Перехід «кристал  $\rightarrow$  НС» зменшує величини  $T_{max}$ ,  $n^{opt}$  ( $p^{opt}$ ), а в багатьох випадках і  $E_F$  зразків (рис. 4). Це викликає необхідність зміни правил оптимізації НС ТЕМ порівняно із кристалами. На рис.7 наведено діаграми Берхгольца, що якісно пояснюють відмінності в оптимальній концентрації носіїв струму в кристалах і НС [3]. З рис. 7 видно, що за умови  $\alpha(\text{крист}) \sim \alpha(\text{НС}) \sim \text{const}$  (табл.1) оптимальна концентрація носіїв струму  $n_{opt}$  НС буде зменшуватись, причому відома неузгодженість між  $n_{opt}$  для  $Z$  і  $W$  збільшиться ( $\Delta_1 > \Delta_2$ ).

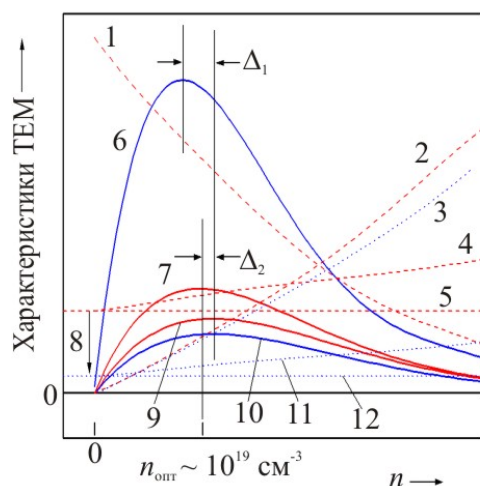


Рис. 7. Діаграми Берхгольца ТЕМ. 1, 2, 4, 5, 7, 9 – кристали; 1, 3, 6, 10, 11, 12 - НС ( $T=300\text{ K}$ ).

Характеристики: 1-  $\alpha \sim \alpha(\text{крист}) \sim \alpha(\text{НС}) \sim \text{const}$ ; 2, 3 -  $\sigma$ ; 4, 11 -  $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$ ; 5, 12 -  $\kappa_L$ ; 6, 7 -  $Z$ ; 9, 10 -  $W$ .

Розузгодження по  $n_{opt}$  між  $Z$  і  $W$ :  $\Delta_1$  - НС;  $\Delta_2$  - кристали. 8 - перехід  $\lambda_{ph} \rightarrow a$ .

Неузгодженість  $\Delta_1 > \Delta_2$  може призвести до необхідності розробки НС ТЕМ з різними параметрами стосовно режимів максимального ККД і максимальної потужності ТЕП.

### 3.3. Контактні ефекти й економія матеріалів

Перехід «кристал  $\rightarrow$  НС» супроводжується ростом теплового ( $r = \kappa^{-1}$ ) і електричного опорів ( $\rho = \sigma^{-1}$ ) зразків. У результаті використання НС ТЕМ у ТЕП супроводжується ростом перехідних контактних теплових і електричних опорів термопар, що може призводити до необхідності збільшення довжини віток і зниження ККД приладів [1, 6]. Однак в [23] було показано, що для випадку автомобільних термоелектричних генераторів (АТЕГ), що використовують газоподібні теплоносії [6], внесок контактних опорів НС ТЕМ може бути несуттєвим порівняно з паразитними опорами теплообмінників. У цьому випадку використання НС ТЕМ може призводити до одночасного підвищення ККД ТЕП і істотної економії дорогих ТЕМ (до 3 разів і більше) [24]. Однак

у випадку ТЕП, що використовують рідкі та тверді теплоносії, внесок контактних опорів НС у ККД ТЕП може виявитися істотним, і це слід враховувати при розробці приладів [6].

## Висновок

Дослідження НС ТЕМ – новий, перспективний напрямок сучасного матеріалознавства [1, 2]. У пропонуваній роботі проведений всебічний аналіз характеристик НС ТЕМ і визначено механізми підвищення їх термоелектричної добротності  $Z$  і потужності  $W$ . Показано, що в основі росту параметра  $Z$  НС лежить перехід ТЕМ у фазу «фононне скло – електронний кристал» (ФСЕК). Можливість утворення фази ФСЕК у зразках ( $a = \lambda_{ph} < \lambda_e$ ) пов'язана в роботі із близькістю ТЕМ до переходів  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$  (тут  $a$  – міжатомна відстань,  $\lambda_{ph}$  і  $\lambda_e$  – середня довжина вільного пробігу фононів і електронів). Для визначення ступеня близькості до фази ФСЕК у роботі розвинений метод  $\lambda$  – діагностики ТЕМ, заснований на оцінці величин  $\lambda_{ph}$  і  $\lambda_e$  у зразках [16]. Застосування  $\lambda$  – діагностики дало можливість встановити, що ріст  $Z$  і  $W$  НС ТЕМ, а також кристалів ТЕМ за високої температури визначаються одними й тими ж механізмами. Цей результат дав можливість оцінити теоретичні межі підвищення параметрів  $Z$  і  $W$  НС ТЕМ у різних інтервалах температур. Оцінки показали, що найбільший ріст  $Z$  НС ТЕМ можливий за кімнатної і нижчих температурах, з ростом температури можливості росту  $Z$  НС ТЕМ знижуються. Застосування  $\lambda$  – діагностики дало можливість визначити також механізми, відповідальні за ріст  $Z$  і  $W$  НС ТЕМ. Показано, що утворення фази ФСЕК і ріст  $Z$  НС ТЕМ відбувається за рахунок зменшення  $\kappa_{l-}$   $\lambda_{ph}$  з переходом  $\lambda_{ph} \rightarrow a$ . При цьому супутній перехід  $\lambda_e \rightarrow a$  здебільшого знижує  $W$  ТЕМ через зменшення  $\sigma \sim \lambda_e$ . Оскільки зниження  $W$  утруднює використання НС ТЕМ у силових ТЕП, потрібне додаткове збільшення  $\alpha$  і  $W$  НС ТЕМ різними методами. У даній роботі для цього запропоновано використовувати ефект двоканальної провідності, що забезпечує одночасний ріст  $Z$  і  $W$  в інтервалі  $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2-3$ . У роботі розглянуто також деякі негативні характеристики НС ТЕМ, що перешкоджають їхньому широкому використанню в ТЕП. Зокрема визначені інтервали дифузійної нестійкості НС за високих температур. Показано, що нині «безпечний» інтервал використання «штучних» НС ТЕМ, очевидно, обмежується температурами, близькими до кімнатної й нижчими. Можна думати, що зазначені недоліки НС ТЕМ можуть бути переборені, а стійкість зразків за високих температур збільшена за допомогою різних технічних методів. Однак, оскільки в наш час зазначені проблеми не вирішені, найбільш перспективними для використання за високих температур поки представляються тільки «природні» НС типу природних надграток на основі багатокомпонентних систем.<sup>3</sup> Також великий інтерес являють собою «природні» нано - подібні структури типу GeTe, TAGS і LAST на основі сильно розупорядкованих фаз, що вже довели свою надійність безперебійною роботою на космічних об'єктах упродовж 10 років і більше [1, 6, 10].

## Література

1. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid H.J. Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Developments. – Berlin: Springer. 2001. – 293 p.
2. Slack G. New materials and performance limits for thermoelectric cooling // CRC Handbook of Thermoelectrics. Ed.: Rowe D.M. – N.Y.: Boca Raton. 1995. – P. 407 – 440.

---

<sup>3</sup> До «природних» НС належать також шаруваті кристали типу  $Bi_2Te_3$ , період ідентичності яких  $x \sim 3$  нм виявляється дещо меншим від оптимального для ТЕМ ( $x \sim 10 - 40$  нм) [1, 2].

3. Биркхольц У. Термоэлектрические элементы / У Биркхольц // В сб: Аморфные и поликристаллические полупроводники. Под ред. В. Хейванга. Пер. с нем. – М.: Мир. 1987. С.47–74
4. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. / Л.И. Анатычук // – К.:Наука думка, 1978. – 768 с.
5. Механизмы увеличения термоэлектрической эффективности в объемных нано – структурных поликристаллах / Л.П. Булат, Д.А. Пшеная-Северин, И.А. Драбкин [и др.] // Термоэлектричество. – 2011. – № 1. – С. 14 – 19.
6. Охотин А.С. Термоэлектрические генераторы. / А.С. Охотин, А.А. Ефремов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский // М.: Атомиздат. 1976. – 320 с.
7. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices // Science. – 2002. – V. 297. – P. 2229.
8. Ventkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit // Nature. 2001. – V. 413 (6856). – P. 597 – 602.
9. Материалы на основе твердого раствора  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ , полученные с использованием метода спинингования / Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина [и др.] // Термоэлектрики и их применения. Под ред. М.В. Ведерникова, Л.Н. Лукьяновой. – СПб: ПИЯФ РАН.– 2010. – С. 88 – 93.
10. Sootsman J., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. New and Old Concept in Thermoelectric Materials // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – V. 48. – P. 8616 – 8639.
11. Восканян А.А. Влияние характера теплового поля на электрические свойства селенида меди / А.А. Восканян, П.Н. Инглизьян, Я.М. Шевченко, Т.Б. Шмакова // ФТП. 1980.–Т.14.–№4.–С.80 – 806.
12. Коржуев М.А. Электрофизические свойства суперионного  $Cu_{2-x}Se$  / М.А. Коржев, В.Ф. Банкина, Б.Ф. Грузинов, Г.С. Бушмарина // ФТП. 1989. – Т.23. – №9. – С.1545- 1551.
13. Коржуев М.А., Банкина В.Ф., Ефимова Б.А., Филипович Н.Н. Электрофизические свойства сплавов  $Cu_{2-x}Se$ , легированных электроактивными добавками // ФТП. 1990. – Т.24.–№5.–С.805–812.
14. Термоэлектрические материалы на основе слоистых соединений в халькогенидных системах с гомологическими рядами / В.С. Земсков, Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, [и др.] // Термоэлектричество. 2010. – №5. – С.18 – 33.
15. Коржуев М.А. Использование двухканальной модели проводимости для описания кинетических коэффициентов кристаллов типа  $Ge_{1-x}Te$  и  $Cu_{2-x}Se$  в области высоких температур / М.А. Коржуев, А.В. Лаптев, В.Ф. Дегтярев // Термоэлектрики и их применения. – СПб.: НИЯФ. 2002. – С.133 – 138.
16. Коржуев М.А. Влияние средней длины свободного пробега фононов и электронов на параметры добротности  $Z$  и мощности  $W$  термоэлектрических нано- структур / М.А. Коржуев // Термоэлектрики и их применения. Под ред. М.И. Федорова, Л.Н.Лукьяновой. – СПб.: ПИЯФ. 2012. – С.99 – 105.
17. Коржуев М.А. Сопутствующие эффекты в высокоэффективных термоэлектрических материалах / М.А. Коржуев // Высокочистые вещества. – 1996. - №2. - С.74- 89.
18. Korzhuev M.A. Symmetry Analysis of Thermoelectric Energy Converters with Inhomogeneous Legs // JEMS. 2010. – V.39.- №9. – P.1381 – 1385.
19. Коржуев М.А. Эффект Холла в термоэлектрических материалах типа  $Ge_{1-x}Te$  и  $Cu_{2-x}Se$  в области  $\lambda \rightarrow a$  / М.А. Коржуев // ФТТ. – 1993. – Т.35. – №11. – С.3043 – 3052.
20. Физико- химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под ред. Новоселовой А.В. – М.: Наука, 1979. – 340 с.

21. Киселева Н.Н. Запрещенная зона твердых тел (полупроводники, диэлектрики, полуметаллы). Определение запрещенной зоны неорганических веществ- полупроводников / Н.Н. Киселева, В.А. Дударев, М.А. Коржуев // Database «Bandgap» [b.g.imet-db.ru/ about database.asp](http://b.g.imet-db.ru/about/database.asp). 2007.
22. Кадзикава Т. Успехи в области термоэлектрической технологии генерирования электроэнергии в Японии / Т. Кадзикава // Термоэлектричество. 2011. – №3. – С.5 – 19.
23. Мейер К. Физико- химическая кристаллография. / К. Майер // Пер. с нем. – М.: Metallurgia, 1972. – С. 480
24. Коржуев М.А. Некоторые «узкие места» автомобильных термоэлектрических генераторов и поиск новых материалов для их устранения / М.А. Коржуев, Ю.В. Гранаткина // Термоэлектричество. – 2012. – №1. – С.81 – 94.

Надійшла до редакції 22.04.2013