

УДК 538.9

Анатичук Л.І., Горський П.В., **Михальченко В.П.**

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

**ВПЛИВ РОЗМІРНИХ ЕФЕКТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Розмірні ефекти, що можуть впливати на властивості термоелектричних матеріалів поділяються на класичні й квантові. Перші – це ті, у яких розмір формотворного елемента структури матеріалу вздовж хоча б однієї з координатних осей сумірний з довжиною вільного пробігу носіїв струму або фононів. У других цей розмір сумірний з довжиною хвилі де Бройля електронів (дірок). У пропонованій роботі розглянуто винятково класичні розмірні ефекти. При цьому проаналізовано формотворні елементи структури у вигляді малих сферичних часток і у вигляді півсфер, що контактують через круглу площадку (плямі) радіусу, малого порівняно з радіусом півсфер. Вплив розмірних ефектів на електропровідність матеріалу розглянутий в наближенні постійної (щодо енергії) довжини вільного пробігу електронів (дірок), оскільки саме це наближення слушне для Bi_2Te_3 за розсіювання носіїв заряду на деформаційному потенціалі акустичних фононів в актуальній для термоелектрики області температур. Вплив розмірних ефектів на ґраткову теплопровідність матеріалу розглянуте у двох наближеннях: постійної довжини вільного пробігу фононів та довжини вільного пробігу що залежить від частоти за рахунок N- і U-процесів міжфононних зіткнень, які актуальні в області температур 300 K й вищих і здатні модифікувати розсіювання на границях. З результатів розгляду випливає, що в наближенні постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів вирахи в термоелектричній добротності з переходом від монокристала до наноструктурованого, екструдованого або SPS-матеріалу на основі порошку не виявлено. Однак з врахуванням залежності довжини вільного пробігу фононів від частоти встановлено, що при переході від монокристалічного матеріалу до матеріалу на основі порошку термоелектрична добротність може зрости приблизно вдвічі порівняно з монокристалом при орієнтованому розташуванні площин спайності формотворних елементів, або приблизно на 20% за випадкового розташування цих площин. При цьому розміри сферичних часток наноструктурованого матеріалу або наноконтактів між мікропівсферами повинні перебувати в межах 10-40 нм.

Ключові слова: наноструктурований матеріал, термоелектрична ефективність, фонони, електрони, розсіювання, час релаксації, нормальні процеси, процеси перекидання, розподіл Релея, усереднення по розмірах.

Size effects capable of influencing the properties of thermoelectric materials are divided into classical and quantum ones. The former take place when the size of material particle at least along one of coordinate axes is comparable to mean free path of charge or phonon carriers. The latter occur when this size is comparable to the de Broglie wavelength of electrons (holes). This paper deals exclusively with classical size effects. Here, the shape-forming structural elements in the form of small spherical particles and in the form of semi-spheres contacting in a round area (spot) of a radius which is small against the radius of semi-spheres have been analyzed. The impact of size effects on the electric conductivity of material is considered in the approximation of constant (with

respect to energy) mean free path of electrons (holes), since exactly this approximation is valid for Bi_2Te_3 with charge carrier scattering on the deformation potential of acoustic phonons in the relevant for thermoelectricity temperature region. The impact of size effects on the lattice thermal conductivity of material is considered in two approximations, namely that of constant mean free path of phonons and the mean free path depending on frequency due to N- and U-processes of phonon collisions which are relevant in the temperature range of 300 K and higher and are capable of modifying scattering on the boundaries. From the results of approximation it follows that in the approximation of constant mean free paths of electrons and phonons there is no gain in the thermoelectric figure of merit when passing from single-crystal to nanostructured, extruded or powder-based SPS-material. However, with regard to frequency dependence of the mean free path of phonons it turns out that in passing from single-crystal to powder-based material, the thermoelectric figure of merit can increase approximately twice with an oriented arrangement of cleavage planes of shape-forming elements or approximately by 20 % with a random arrangement of these planes. In so doing, the sizes of spherical particles of nanostructured material or nanocontacts between micro semi-spheres should lie within 10 to 40 nm.

Key words: nanostructured material, thermoelectric figure of merit, phonons, electrons, scattering, relaxation time, normal processes, Umklapp processes, Rayleigh distribution, size averaging.

Вступ

Телурид вісмуту Bi_2Te_3 – термоелектричний матеріал, найчастіше використовуваний для виготовлення робочих елементів різноманітних термоелектричних приладів і пристроїв, зокрема генераторів та холодильників [1,2]. Його характерною рисою є добре виражена анізотропія електропровідності й теплопровідності. Цей кристал має симетрію групи $R3m$ і шарувату структуру. Тензори його теплопровідності та електропровідності мають по дві незалежні компоненти кожний. Зокрема під час відсутності магнітного поля тензор електропровідності має компоненту σ_{11} у площині шарів та σ_{33} у перпендикулярному напрямку, причому $\sigma_{11} > \sigma_{33}$. Така ж нерівність вірна й для компонентів теплопровідності: $\chi_{11} > \chi_{33}$. Тому термоелектричні модулі з монокристала виготовляють так, щоб температурний градієнт і електричний струм були паралельні площинам спайності, у результаті чого безрозмірна термоелектрична ефективність ZT за 300 К досягає 1. Цей напрямок градієнта температури та електричного струму можна зберегти і з переходом від монокристалічного матеріалу до матеріалів на основі порошків, одержуваних методами гарячого пресування, екструзії або іскрового плазмового спікання, якщо площини спайності порошку будуть паралельні одна одній. Однак значно частіше площини спайності окремих часток, що співпадають з площинами шарів кристала, розорієнтовані (непаралельні). У результаті добротність матеріалу відповідно до формули Оделевського з урахуванням відношень компонентів тензорів тепло- і електропровідності повинна б знижуватися приблизно в $\sqrt{2} - \sqrt{3}$ разів, тобто на 30 – 40%, однак на практиці таке зниження не спостерігається. З іншого боку, відомо достатньо багато теоретичних робіт, наприклад, [3-5], у яких показується, що перехід від монокристалічного матеріалу до об'ємного наноструктурованого матеріалу повинен збільшувати безрозмірну термоелектричну ефективність. Як механізми такого збільшення розглядаються, з одного боку, розсіювання фононів на границях наночасток [3], що призводить до зниження ґраткової теплопровідності, з іншого боку – квантове тунелювання носіїв заряду через вакуумні або

діелектричні зазори між частками, що призводить до росту електропровідності й термоЕРС, а, отже, і фактора потужності [4,5]. У цих роботах показано, що найкращі значення безрозмірної термоелектричної ефективності об'ємного наноструктурованого матеріалу на основі телуриду вісмуту повинні б досягати 3.5÷3.6, але на практиці такий ріст не відбувається. Розбіжність між теорією та експериментом, звичайно, зв'язують із більш сильним зменшенням електропровідності з переходом від монокристалічного матеріалу до об'ємного наноструктурованого матеріалу, ніж це передбачається теорією. Ця обставина змушує експериментаторів застосовувати комбіновані матеріали на основі порошків, що складаються із наноконцентів з розміром часток 5÷20 нм, і мікроконцентів з розміром часток 40÷70 мкм [6]. Такі матеріали мають фактор потужності, характерний для монокристалічного матеріалу, але їхня теплопровідність зменшена за рахунок додаткового розсіювання фононів на границях наночасток. Відносні масові долі нано- та мікроконцентів у складі порошку підбираються так, щоб забезпечити максимальне значення термоелектричної ефективності.

До недоліків теоретичних робіт [2-4] і ряду інших, присвячених даній проблемі, можна віднести модельний характер розрахунків тунельних ефектів, обумовлений відсутністю достовірних знань про форму й висоту потенціальних бар'єрів між наночастками, а також ігнорування частотної залежності часу релаксації фононів при розгляді їх розсіювання на границях наночасток.

Враховуючи викладене вище, метою представленої роботи є розгляд механізму зміни термоелектричної добротності при переході від монокристала до об'ємного наноструктурованого матеріалу за рахунок розсіювання носіїв заряду й фононів на границях сферичних наночасток у наближенні часу релаксації для електронів та фононів.

Розрахунок термоелектричної добротності в рамках наближення постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів

Розглянемо задачу розрахунку термоелектричної добротності в рамках наближення постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів. Можна показати, що в рамках цього наближення термоЕРС не змінюється, оскільки як термодифузійний потік, так і електричний струм пропорційні часу релаксації. Тому зміна термоелектричної добротності в цьому випадку цілком визначається зміною відношення електропровідності до теплопровідності. Якщо довжини вільного пробігу електронів і фононів є l_e й l_{ph} відповідно, то відношення добротності Z_n об'ємного наноструктурованого матеріалу, який складається з однакових наночасток радіуса r до добротності Z_m монокристалічного матеріалу відповідно до правила підсумовування зворотних довжин вільного пробігу становитиме [7-9]:

$$Z_n / Z_m = \left[\int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} dz dy}{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \right] \left[\int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_p) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} dz dy}{(r/l_p) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \right]^{-1}. \quad (1)$$

Подвійні інтеграли в цій формулі виникають внаслідок усереднення виразів для теплопровідності й електропровідності по довжинах вільного пробігу усередині сфери.

Врахування залежності часу релаксації фононів від частоти

Тепер розглянемо задачу розрахунку термоелектричної добротності з урахуванням частотної залежності часу релаксації фононів при їхньому розсіюванні один на одному. Для цього спочатку запишемо загальний вираз для більшого компонента граткової теплопровідності, паралельної шарам

(площинам спайності), беручи до уваги, що вона в актуальній для термоелектричних застосувань області визначається процесами перекидання, а також нормальними процесами, здатними модифікувати розсіювання на границях зразка в силу перерозподілу ймовірностей розсіювання по частотах [10,11]. Цей вираз має вигляд

$$\chi_{||} = \frac{3\hbar\rho v_{||}^4 k_B}{32\gamma^2 (k_B T_D)^2 \theta^3 \pi_0} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{||}(x)} + \frac{2}{Q_{\perp}(x)} \right) dx. \quad (2)$$

У цій формулі індекс $||$ позначає ґраткову теплопровідність у напрямку, паралельному шарам (площинам спайності), ρ – густина кристала, v – швидкість звуку в ньому, γ – параметр Грюнаїзена, T_D – температура Дебая, $\theta = T/T_D$, $Q_{||}(x)$ і $Q_{\perp}(x)$ – частотні поліноми, обумовлені механізмами розсіювання поздовжніх і поперечних фононів, що відповідно й мають у цьому випадку вигляд

$$Q_{||}(x) = x^4 + \mu_{||} x, \quad (3)$$

$$Q_{\perp}(x) = (\mu_{\perp} + 3.125\theta^3) x. \quad (4)$$

З приводу залежності теплопровідності від густини матеріалу відзначимо, що формула (2) у цьому розумінні точна для простих кубічних ґраток з одним атомом в елементарній комірці. Реальна ґратка Bi_2Te_3 не є такою, але ми змушені замінити її такою за умови збереження реальної густини матеріалу. Коефіцієнт μ приблизно обчислений для простих кубічних ґраток Лейбфридом і Шлеманом [10], але, як показують наведені в [10] експериментальні дані, навіть для матеріалів з такими ґратками він не універсальний. Тому ми «витаємо» коефіцієнт $\mu_{||}$ із реального значення відповідного компонента тензора теплопровідності Bi_2Te_3 [1], висунувши умову співпадання останнього з теоретичним значенням (2) при врахуванні (3) і (4). В разі якщо $\chi_{||} = 1.45$ Вт/м·К, $\rho = 7859$ кг/м³, $\gamma = 1.5$, $v_{||} = 2952$ м/с, $T_D = 155$ К і $T = 300$ К, одержимо $\mu_{||} = 0.022$.

Відношення теплопровідності наночастки до теплопровідності монокристала в цьому випадку становить:

$$\chi_l^{(nano)} / \chi_{||m} = 1.5 \int_0^1 \int_{-1}^1 \int_0^1 \frac{z^2 x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{||}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} + \frac{2(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{\perp}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} \right) dy dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{||}(x)} + \frac{2}{Q_{\perp}(x)} \right) dx \right\}^{-1}. \quad (5)$$

У формулі (5) $L^* = \rho \hbar^4 v_{||}^6 / \gamma^2 (k_B T_D)^5$.

У цьому випадку відношення добротності об'ємного наноструктурованого матеріалу до добротності монокристалічного матеріалу складе:

$$Z_n / Z_m = 1.5 \left[\int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} y^2 dz dy}{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \right] [\chi_l^{(nano)} / \chi_{||m}]^{-1}. \quad (6)$$

У випадку мікропівсфер, що контактують по круглій площадці (плямі) радіуса r , формули (5) і (6) набувають такого вигляду [12]:

$$\chi_l^{(nano)} / \chi_{l||m} = \pi^{-1} \int_0^1 \int_0^{2\pi} \frac{zx^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{l||}(x) \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}} + \frac{2(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{l||}(x) \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}} \right) d\varphi dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{l||}(x)} + \frac{2}{Q_{l||}(x)} \right) dx \right\}^{-1} \quad (7)$$

$$Z_n / Z_m = \pi^{-1} \left[\int_{-1}^1 \int_0^1 \frac{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2y \cos \varphi + 1} y d\varphi dy}{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2y \cos \varphi + 1} + 1} \right] \left[\chi_l^{(nano)} / \chi_{l||m} \right]^{-1} \quad (8)$$

Залежність відношення термоелектричних ефективностей об'ємного наноструктурованого та монокристалічного матеріалу на основі Bi_2Te_3 $(ZT)_{nano}/(ZT)_{mono}$ від радіуса наночасток зображено на рис. 1.

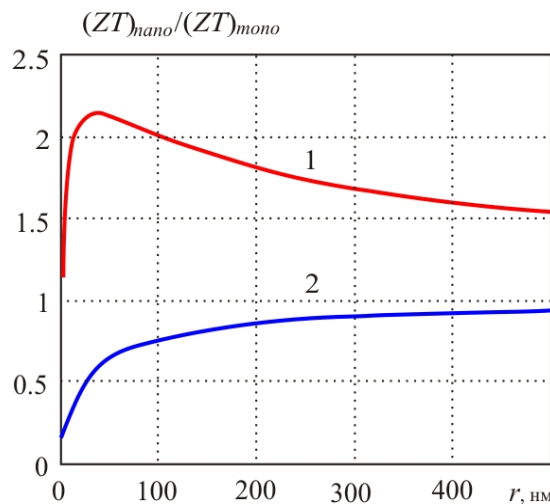


Рис.1. Залежність відношення термоелектричних ефективностей об'ємного наноструктурованого та монокристалічного матеріалів $(ZT)_{nano}/(ZT)_{mono}$ від радіуса наночастки: 1) – при врахуванні частотної залежності часу релаксації фононів; 2) – у наближенні постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів.

При розрахунках на підставі довідкових даних [1] було прийнято, що $l_{ph}=4.16$ нм, $l_e=38.6$ нм за температури 300 К. У зв'язку з цим рисунком може виникнути питання про правомірність переносу властивостей окремої наночастки на властивості матеріалу в цілому. Тому відзначимо, що якщо пори в структурі матеріалу є вакуумними і відділені одна від одної, а тунелювання носіїв заряду відсутнє і пори між собою не поєднуються, то пористість матеріалу, як у рамках теорії протікання, так і в рамках підходу, викладеного, наприклад, в [5], входить у вираз для теплопровідності й електропровідності через той самий множник, і, отже, прямого впливу на термоелектричну ефективність не виявляє. Таким чином, якщо відволіктися від розподілу наночасток по розмірах, то термоелектрична ефективність матеріалу в цілому однозначно визначається через кінетичні коефіцієнти окремої частки.

З рисунка видно, що з урахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти відносна термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу має максимум, який дорівнює 2.14 і досягається в інтервалі радіусів наночасток 35÷40 нм. Однак такий максимум можливий тільки за паралельності площин спайності окремих наночасток. За випадкової ж орієнтації площин спайності відносна термоелектрична ефективність об'ємного

наноструктурованого матеріалу на основі Bi_2Te_3 буде в $\sqrt{3}$ разів менша, тобто збережеться на рівні приблизно на 23 % більшому від термоелектричної ефективності монокристала. Навіть при радіусі наночастинок порядку 5 нм з поправкою на випадкову орієнтацію площин спайності термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу повинна зберігатися на рівні не менше 97 % від термоелектричної ефективності монокристала. Ці результати не тільки якісно, але й кількісно узгоджуються з результатами експериментальних робіт [13, 14], але суперечать результатам роботи [6], згідно з якою термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу з наночастинок радіусом $5 \div 20$ нм на основі Bi_2Te_3 за 300 К становить лише порядку 82% від термоелектричної ефективності монокристала. Таким чином, з переходом від монокристала до об'ємного наноструктурованого матеріалу фактор потужності зберігається не завжди, що дає деякі підстави взяти під сумнів наявність енергетичної фільтрації носіїв струму, яка повинна б призводити до зростання термоЕРС. Якщо ж така фільтрація і є в наявності, то, очевидно, вона не завжди сприяє збереженню фактора потужності, оскільки зменшення електропровідності не компенсується зростанням квадрата термоЕРС. У наближенні ж постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів значення термоелектричної ефективності об'ємних наноструктурованих матеріалів, що перевищують одиницю, пояснюються основним чином тунельними ефектами.

Результати для кругового контакту повністю аналогічні, але незначною мірою відрізняються за числовими значеннями.

Розглянемо тепер вплив на ці результати температури й розподілу часток об'ємного наноструктурованого матеріалу по розмірах. Вплив температури на розсіювання електронів і фононів на границях будемо враховувати через температурні залежності параметрів L^* і l_e згідно з формулами

$$L^* = \rho \hbar^4 v_{\parallel}^6 / \gamma^2 \theta (k_B T_D)^5, \quad (9)$$

$$l_e = l_e(300) \frac{300}{T}. \quad (10)$$

Параметр підлаштування μ_{\parallel} згідно з його визначенням від температури не залежить, оскільки за даними [1] оцінювальна формула Лейбфріда-Шлемана коректно відображає температурну залежність ґраткової теплопровідності Bi_2Te_3 в інтервалі температур від азотних до кімнатних і вище. Врахування розподілу часток по розмірах будемо проводити, виходячи з розподілу Релея, для якого залежність густини імовірності $w(r)$ від радіуса частки r має вигляд

$$w(r) = \frac{r}{r_0^2} \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right). \quad (11)$$

У цьому випадку, звичайно, ефективні параметри матеріалу σ_{ef} й χ_{lef} визначаються двома способами. Перший спосіб полягає у розв'язуванні феноменологічних рівнянь для розподілів температури та електричного потенціалу в окремій частці на основі моделювання її геометрії. Другий спосіб полягає у застосуванні співвідношень Оделевського з усередненням рівнянь для σ_{ef} та χ_{lef} по об'ємній частині «фаз», тобто в цьому випадку часток різних розмірів [5]. Однак проведений нами аналіз показує, що останній спосіб визначення ефективних електропровідності й теплопровідності матеріалу з високим ступенем точності еквівалентний їхньому простому усередненню по об'ємній частині часток різних розмірів [15]. У перетворенні значення термоЕРС немає необхідності, оскільки в наближенні постійної (щодо енергії) довжини вільного пробігу носіїв

заряду вона від розсіювання на границях не залежить. Виходячи із цього, ми визначили залежність оптимального найбільш імовірного радіуса R_{opt} наночастки порошку від температури в інтервалі температур 75-600 К і температурну залежність максимуму термоелектричної добротності за цих температур. Оптимальним вважався такий найбільш імовірний радіус наночастки, за якого відношення термоелектричної добротності об'ємного наноструктурованого матеріалу до термоелектричної добротності монокристалічного матеріалу при кожній з досліджених температур досягає максимуму. Відповідні залежності зображені на рис.2.

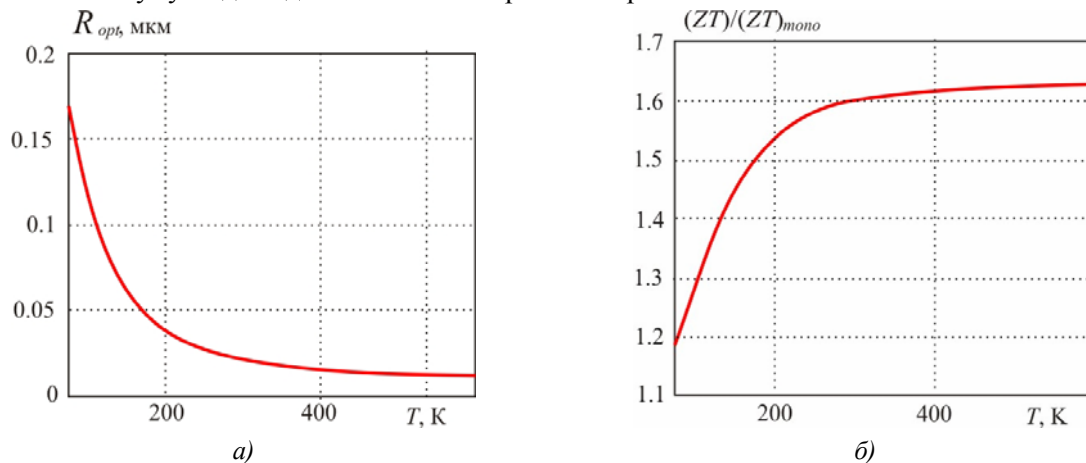


Рис.2. Температурні залежності в інтервалі 75-600 К: а) – оптимального найбільш імовірного радіуса наночастки; б) – відношення термоелектричної ефективності об'ємного наноструктурованого матеріалу до термоелектричної ефективності монокристалічного матеріалу.

З рисунка видно, що зі зростанням температури від 75 до 600 К оптимальний найбільш імовірний радіус наночастки зменшується від 0.17 мкм до 0.01 мкм, а відношення термоелектричної ефективності об'ємного наноструктурованого матеріалу до термоелектричної ефективності монокристалічного матеріалу (за умови оптимальності найбільш імовірного радіуса наночастки) зростає від 1.19 до 1.63.

Висновки

1. У наближенні постійних довжин вільного пробігу носіїв заряду та фононів термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу на основі Bi_2Te_3 , розрахована з урахуванням класичних розмірних ефектів не перевищує термоелектричну ефективність монокристалічного матеріалу.
2. При врахуванні частотної залежності часу релаксації фононів, що розсіюються один на одному, виходить, що в інтервалі радіусів наночасток 40÷500 нм термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу на основі Bi_2Te_3 може в 1.5÷2.1 перевищувати термоелектричну ефективність монокристалічного матеріалу. Це вірно, якщо площини спайності окремих кристалітів орієнтовані паралельно до напрямків температурного градієнта та електричного струму. Якщо ж площини спайності розорієнтовані, то термоелектрична ефективність такого об'ємного наноструктурованого матеріалу зберігається на рівні 0.88÷1.23 від термоелектричної ефективності монокристалічного матеріалу.
3. Менші значення термоелектричної ефективності об'ємних наноструктурованих матеріалів можуть бути пояснені спадом фактора потужності внаслідок зменшення термоЕРС в цих матеріалах порівняно з монокристалічним матеріалом.

Література

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . – / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // М.: Наука, 1972, 320 с.
2. Da Silva L.W., Caviary M. Micro-thermoelectric cooler: interfacial effect on thermal and electrical transport. // Int. J. of Heat and Mass Transfer. – 2004. – 47. – P.2417-2435.
3. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ / Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев // ФТТ. – 2010. – 52. – С.1712-1716.
4. Исследование возможностей увеличения термоэлектрической эффективности в наноструктурированных материалах на основе $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ / Л.П. Булат, А. К. Освенский Ю.Н. Пархоменко // ФТТ. – 2012. – 54. – С. 20-26.
5. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов // ФТП. – 2012. – 46. – С. 677 – 683.
6. Fan S., Zhao J., Guo J., Yan Q., Ma J., Hang H.H. Influence of Nanoinclusions on Thermoelectric Properties of n-type Bi_2Te_3 Nanocomposites. // Journal of Electronic materials. – 2011. – Vol. 40, No.5. – P. 1018-1023.
7. Горський П.В. Зниження граткової теплопровідності термоелектричного матеріалу шляхом оптимізації формоутворюючого елемента. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоелектрика. – 2013. – №.1. с. 19-27.
8. Горський П.В. Електропровідність контактуючих часток термоелектричного матеріалу / Горський П.В. В.П. Михальченко // Термоелектрика. – 2013. – №.2. – с.12-18.
9. Горський П.В. Вплив анізотропії термоелектричного матеріалу на електропровідність та граткову теплопровідність його контактуючих часток. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоелектрика. – 2013. – №.2. – с.12-18.
10. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1-98. Academic Press. Inc. Publishers, New York – 1958, 526 p.
11. Клеменс П. Влияние тепловых и фононных процессов на затухание ультразвука. – / П. Клемес // В кн.: Физическая акустика. Т.3. Часть Б. Динамика решетки. Под редакцией У. Мэзона. С. 244-284. Мир, М.:1968, 526 с.
12. Горський П.В. До питання про механізм збільшення термоелектричної добротності об'ємних наноструктурованих матеріалів. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоелектрика. – 2013. – №.5. – с.5-10.
13. Объемный наноструктурированный термоэлектрический материал на основе $(Bi,Sb)_2Te_3$, полученный методом искрового плазменного спекания (SPS). / В.Т. Бублик, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев // Термоэлектрики и их применение, Санкт-Петербург, 2012.
14. Анизотропия термоэлектрических свойств объемного наноструктурированного материала на основе $(Bi,Sb)_2Te_3$, полученного методом искрового плазменного спекания (SPS). И.А. Драбкин, В.В. Освенский, А.И. Сорокин // Термоэлектрики и их применение, Санкт-Петербург, 2012.
15. Горський П.В. Про вплив способу усереднення кінетичних коефіцієнтів за розмірами часток на прогнозовану добротність наноструктурованого термоелектричного матеріалу. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоелектрика. – 2013. – №.5. – с.5-11.

Надійшла до редакції 25.09.2013