

# МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

---

## SENSOR MATERIALS

---

---

УДК 621.315.592

### КОМПОЗИТНІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ З НАНОВКЛЮЧЕННЯМИ: СУЧАСНИЙ СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ (ОГЛЯД)

*Д. М. Фреїк<sup>1</sup>, О. С. Криницький<sup>2</sup>, О. М. Матківський<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна  
e-mail: freik@pu.if.ua

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 76001, Україна  
e-mail: oleksandr.krynytsky@gmail.com

### КОМПОЗИТНІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ З НАНОВКЛЮЧЕННЯМИ: СУЧАСНИЙ СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ (ОГЛЯД)

*Д. М. Фреїк, О. С. Криницький, О. М. Матківський*

**Анотація.** Зроблено огляд робіт, присвячених композитним термоелектричним матеріалам, що функціонують у різних температурних інтервалах: кімнатні (300-400) К ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ ); середньотемпературні (500-700)К ( $\text{PbTe}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  Last, скутерудити, половинні сполуки Гейслера, клатрати); високотемпературні (900-1500)К ( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ,  $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$ ). Акцентовано увагу на технологічних особливостях синтезу сполук і приготування термоелектричних структур, аналізі їх будови та термоелектричної добротності. Показано, що введення наночастинок в об'єм основного матеріалу зумовлює значне покращення термоелектричних характеристик. Наведено основні стратегії для подальшого прогресу в термоелектричному матеріалознавстві на основі композитів із нановключеннями

**Ключові слова:** термоелектрика, композити, термоелектрична добротність, термоелектричне матеріалознавство.

### COMPOSITE THERMOELECTRIC MATERIALS WITH NANOINCLUSION: CURRENT STATUS AND OUTLOOK (REVIEW)

*D. M. Freik, O. S. Krynytsky, O. M. Matkivskyi*

**Abstract.** A review of works devoted to composites thermoelectrics, operating in different temperature intervals: room (300-400) K ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ ); medium temperature (500-700) K ( $\text{PbTe}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  Last, skuterudyty, Half-Heusler compounds, clathrates), high temperature (900-1500) K ( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ,  $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$ ). Emphasis on the technological features of the synthesis of compounds and

preparation of thermoelectric structures, analysis of their structure and thermoelektryrnsnoyi merit. It is shown that the introduction of nanoparticles within the scope of the basic material leads to a significant improvement of thermoelectric properties. The basic strategy for further progress in the thermoelectric material.

**Keywords:** thermoelectricity, composites, thermoelectric figure of merit, thermoelectric materials

## КОМПОЗИТНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С НАНОВКЛЮЧЕНИЯМИ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ (ОБЗОР)

*Д. М. Фреик, А. С. Крилицкий, О. Н. Маткивский*

**Аннотация.** Сделан обзор работ, посвященных композитным термоэлектрическим материалам, которые функционируют в разных температурных интервалах: комнатные (300-400) К ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ ); средне температурные (500-700) К ( $\text{PbTe}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  Last, скутерудиты, половинные соединения Гейслера, клатраты); высокотемпературные (900-1500) К ( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ,  $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$ ). Акцентировано внимание на технологические особенности синтеза соединений и приготовления термоэлектрических структур, анализа их строения и термоэлектрической добротности. Показано, что введение наночастиц в объем основного материала приводит к значительному улучшению термоэлектрических характеристик. Приведены основные стратегии для дальнейшего прогресса в термоэлектрическом материаловедении на базе композитов с наночастицами.

**Ключевые слова:** термоэлектричество, композиты, термоэлектрическая добротность, термоэлектрическое материаловедение

### Вступ

Проблеми, пов'язані з пошуком і створенням альтернативних джерел енергії, є загальновідомими [1]. Пильну увагу дослідників, із часу відкриття термоелектричних явищ, привертає можливість прямого перетворення значної кількості дармової теплової енергії, що виділяють промислові агрегати (рис.1), в електричну. Але отримати надійну, економічно вигідну і дешеву систему для претворення теплової енергії в електричну, як і раніше, надзвичайно складно. Це пов'язано, насамперед, з термоелектричним матеріалом, який повинен бути одночасно добрим провідником електрики, як "електронний метал" і дуже поганим провідником тепла, як "фононне скло" (PGEC) [2]. Виявляється, що отримання такого матеріалу має як чисто фізичні, так і технологічні обмеження. Так, зокрема, ефективність термоелектричного перетворення визначається співвідношенням

[3]:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \left( \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + (T_c / T_h)} \right), \quad (1)$$

де  $T_h$  і  $T_c$  – температури гарячого і холодного кінців термоелемента відповідно,  $\bar{T}$  середня температура між  $T_h$  і  $T_c$ ;  $Z = S^2\sigma/\chi = \alpha^2/\rho(\chi_l + \chi_e)$  – термоелектрична добротність, де  $S$  – коефіцієнт Зеебека;  $\sigma$  – питома електрична провідність;  $\rho$  – питомий електричний опір;  $\chi$  – теплопровідність (у тому числі  $\chi_l$  – граткова теплопровідність,  $\chi_e$  – електронна теплопровідність).

Видно (рис. 2), що більшість матеріалів мають ефективність термоелектричного перетворення  $\eta$ , яка коливається від 8 до 16,4% [4]. Зауважимо також, що за значенням термоелектричної безрозмірної добротності матеріалів  $ZT \approx 1$ , яка досягається зараз на практиці, коефіцієнт корисної дії (ККД) термоелектричного перетворення складає (3-6%), але цього недостатньо для

практичного використання. Якщо б ми мали  $ZT=2\div3$  (ККД=20%), то це привело б до різкого зростання їх використання, а за  $ZT=3\div4$  термоелектричні перетворювачі могли б конкурувати зі звичайними електричними генераторами [5]. Виходячи з відзначеного вище, зараз і надалі актуальним залишається створення нових ефективних термоелектричних матеріалів.

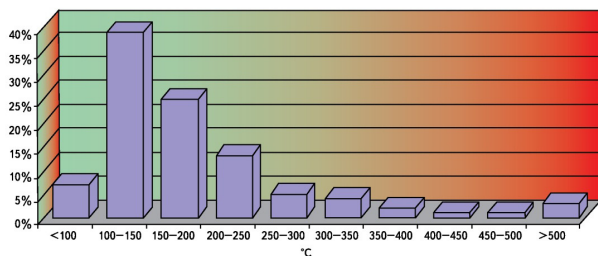


Рис.1. Залежність втрат теплової енергії від розподілу температур поверхні промислових агрегатів [7].

Недавні дослідження визначають два можливі шляхи подальшого покращення термоелектричної ефективності матеріалів: перехід від макро до нанорозмірів; модифікацію розміру зерна в масивному матеріалі (рис. 3). У першому випадку використовуються квантово-розмірні явища для підвищення коефіцієнта Зеєбека ( $S$ ) та для подальшої зміни  $S$  і питомої електропровідності ( $\sigma$ ). У другому випадку введення численних меж зумовлює розсіювання фононів більш ефективно, ніж електронів. Розсіюють переважно ті фонони, які мають найбільший внесок у теплопровідність ( $\chi_l$ ). Останнє реалізується в композитах із нановключеннями.

У цій статті систематизовано наявні літературні дані про перспективні для термоелектричних матеріалів композити з нановключеннями, висока ефективність яких пов'язана із просторовими неоднорідностями.

### І. НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ КОМПЗИТИ

**Наноккомпозити на основі  $Bi_2Te_3$ .** Бісмут телурид  $Bi_2Te_3$  і сплави на його основі є одними з найбільш широко використовуваних термоелектричних матеріалів (ТЕ) для

температур від 200 К до 400 К [8]. Основне їх застосування – охолодження та контроль температури лабораторних пристроїв, перетворювачів відходів тепла від автомобільних радіаторів (~ 400 К) або навіть від електронних мікросхем.

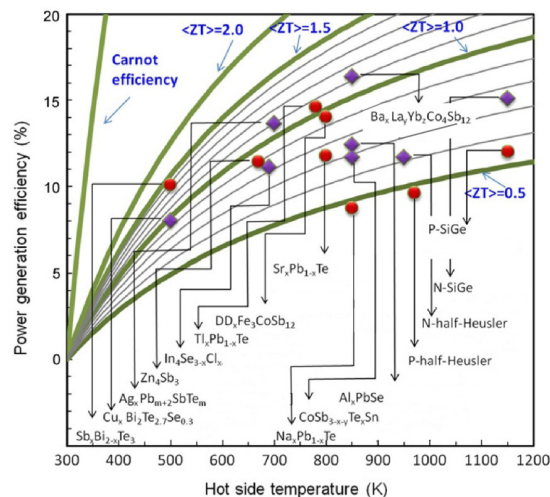


Рис. 2. Ефективність генерації  $\eta$  і сучасний стан наноккомпозитів залежно від різниці температури  $T_h$  з припущенням, що  $T_c = 300$  К [4].

генераторами [5]. Виходячи з відзначеного вище, зараз і надалі актуальним залишається створення нових ефективних термоелектричних матеріалів.

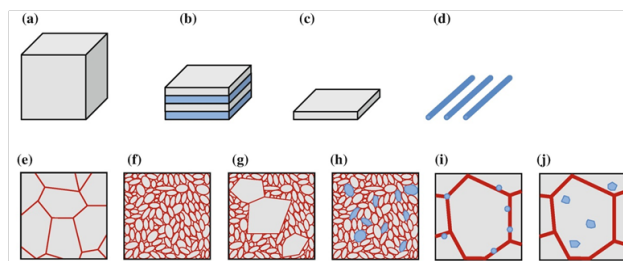


Рис. 3 Схематичне зображення загальної стратегії для покращення ефективності термоелектричних матеріалів шляхом зміни структури на макро- та нанорівні. **a-d**: зміна розмірності і розміру: **a** – масивний, **b** – надгратки, **c** – тонкі плівки, **d** – нанопроводи; **e-h** модифікація структури зерна в масивному матеріалі: **e** – мікрометрові зерна, **f** – нанометрові зерна, **g** – суміші зерен з різними розмірами, **h** – суміш наночастинок з різними складами; **i-j**: композити з вбудованими наночастинками в об'ємній матриці: **i** – спільне ущільнення суміші двох компонентів, **j** – осідання нанорозмірної добавки всередині об'ємної матриці [6].

Кристалічна структура  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ромбодричного типу з параметрами  $a=4,38\text{\AA}$ ,  $c=30,49\text{\AA}$ . Монокристали складаються з шарів, що чергуються  $\text{Te}|\text{Bi}|\text{Te}|\text{Te}$  й  $|\text{Bi}|\text{Te}|\text{Bi}|\text{Te}|\text{Te}$ . Шари  $\text{Te}|\text{Te}$  зв'язані слабкими силами Ван-дер-Ваальса, внаслідок чого монокристали  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  характеризуються порівняно низькими міцнісними властивостями [9]. Шари  $\text{Te}$  і  $\text{Bi}$  утримуються сильними йонно-ковалентними зв'язками ( $\text{Te}^1\text{-Bi}$  і  $\text{Bi-Te}^2$ ). Слабкі сили Ван-дер-Ваальса домінують між двома сусідніми шарами  $\text{Te}^1$ , що зумовлює легкість розщеплення в площинах, перпендикулярних осі  $c$  (рис.4) [8].

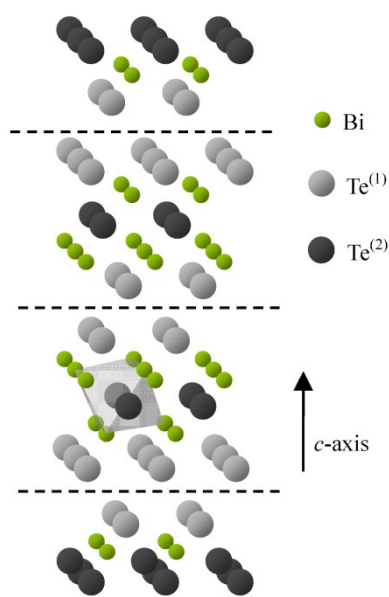


Рис. 4. Атомні шари кристалічної структури  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; пунктирні лінії – Ван-дер-Ваальсові щілини [8].

Історично склалося так, що основним методом для покращення величини  $ZT$  є легування і утворення твердих розчинів, зокрема  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ . Це стало ефективним способом зниження граткової теплопровідності внаслідок розсіювання фонових на точкових дефектах. Так, зокрема, авторами [10] методом гарячого пресування нанопорошку  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  і  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , виготовленого в кульовому млині із кристалічних злитків отримано наноструктуровані зразки  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ , значення  $ZT$  для яких за кімнатної температури досягнуто близько 1,2. У нанокompозитах розширився, значною мірою, робочий діапазон температур матеріалу, що робить його корисним як для

охладження, так і для генерування. Висока  $ZT$  є результатом низької теплопровідності через розсіювання на дрібних включеннях. Носії заряду ймовірно «виберуть» шлях з низьким опором через великі зерна, а фонони не «вибирають» свій шлях. Система каналів через великі зерна матиме низький електричний опір і коефіцієнт Зеебека при цьому істотно не змінюється. Таким чином, змінюючи розмір зерна у відсотках дрібних частинок, можна оптимізувати значення  $ZT$  (рис. 5, б).

Альтернативні нанокompозити  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  також можуть бути виготовлені з елементарних  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$  і  $\text{Te}$  в кульових млинах з наступним компактуванням методом гарячого пресування [11]. Ця технологія з окремих елементів є більш економічно ефективною і екологічно чистою.  $ZT$  таких матеріалів лише на 10% нижче ніж для сполук  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  та  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Подальше покращення добротності нанокompозитів можливе за відповідного легування та оптимізації складу. Покращити коефіцієнт потужності  $p$ -типу  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  на (30-38)% можна також за рахунок використання солей лужних металів для гідротермального нанопокриття [12]. У роботі [13] проведено модифікацію меж зерен у  $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$  додаванням олеїнової кислоти в матеріал, до процесу подрібнення. Середній розмір зерен  $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$  успішно зменшено з (2-3) мкм до (200-500) нм, що призвело до зниження граткової теплопровідності. Ці інженерні рішення, щодо формування межі зерен, прокладають нові шляхи для підвищення значення  $ZT$ .

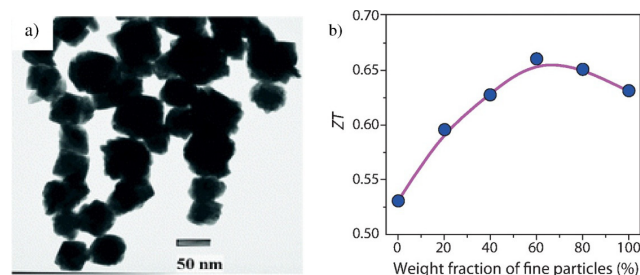


Рис. 5. Електронна мікрофотографія наночастинок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (а) [16] і залежність  $ZT$  у  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  композиту від масової частки наночастинок за кімнатної температури (б) [17].

Автори [14,15] [14, 15] методом гідротермального синтезу й низькотемпературного водного хімічного синтезу одержали нанотрубки і нанокapsули  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  з порожнинами. Нанотрубки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  мають діаметр близько 100 нм і довжину кілька мікрометрів за товщини спіральних стінок близько 20 нм. Нанокapsули  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  мають діаметр (50-200) нм і довжину (100-800) нм за товщини стінки близько 6 нм. Нанокomпозит  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  з 15% отриманих гарячим пресуванням нанопорошків і 85% промислових мікропорошків має найвище значення  $ZT=1,25$  за 420 К.

## II. СЕРЕДНЬОТЕМПЕРАТУРНІ КОМПЗИТИ

**Нанокomпозити на основі пльмбум телуриду.** Пльмбум телурид  $\text{PbTe}$  є одним із кращих термоелектричних матеріалів для середніх температур (450-800) К. Він формується кубічною гранецентрованою структурою типу  $\text{NaCl}$ , яка належить до просторової групи  $Fm\bar{3}m$ , у якій кожен атом  $\text{Pb}$  ( $\text{Te}$ ) оточений шістьма атомами  $\text{Te}$  ( $\text{Pb}$ ) (рис. 6). Тому термоелектричні властивості у всіх напрямках однакові.  $\text{PbTe}$  є непрозорим матеріалом з характерним металічним блиском, він крихкий і легко розщеплюється вздовж площин  $\{100\}$  [8].

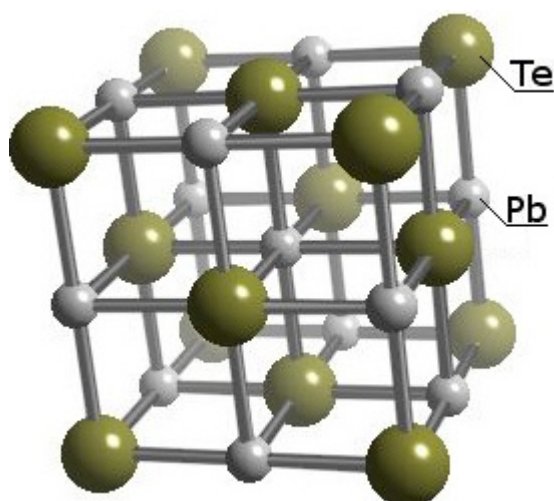


Рис. 6. Кристалічна структура  $\text{PbTe}$  [8].

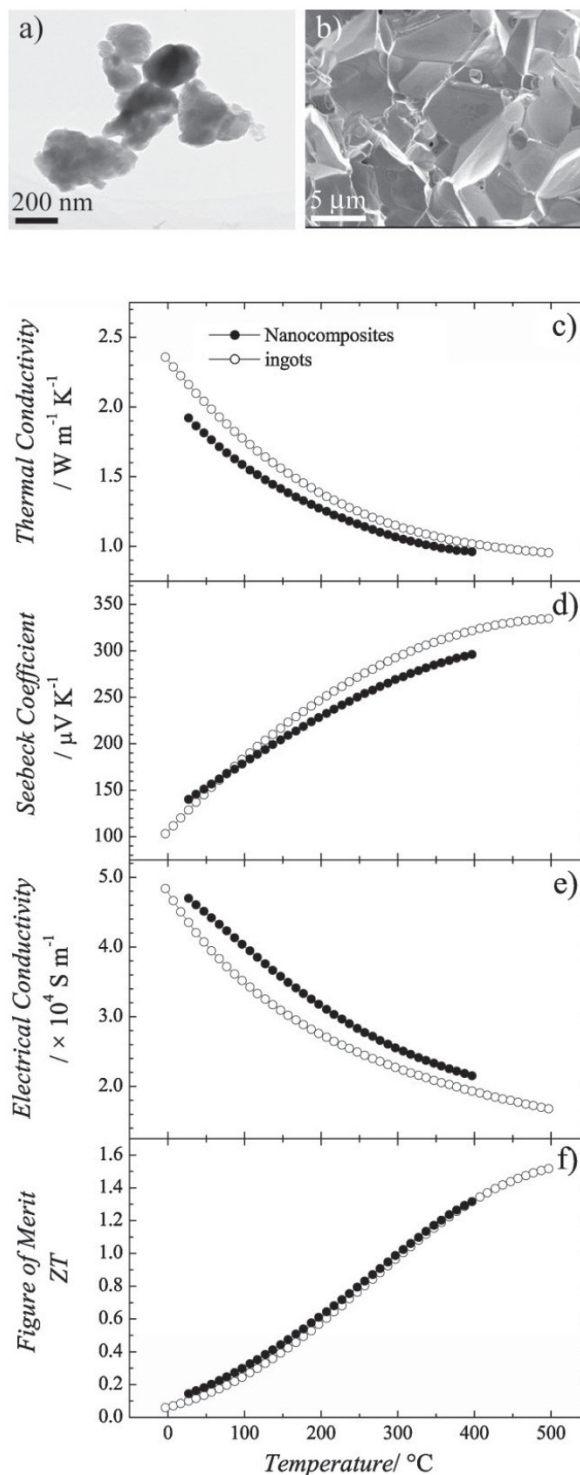


Рис. 7. ПЕМ – зображення кульково подрібнених  $\text{PbTe}$  нанопорошків (a) і SEM – зображення гарячо спресованих  $\text{PbTe}$  нанокomпозитів (b) та залежність від температури теплопровідності (c), коефіцієнта Зеебека (d), електропровідності (e), і  $ZT$  (f) гарячо спресованих нанокomпозитів  $\text{PbTe}$ . Для порівняння нанесені дані для об'ємного  $\text{PbTe}$  [18].

Високих ZT для PbTe можна досягнути використанням нанокompatивів. Так, максимум ZT для чистого PbTe становить 0,7 за 700 К. Останнім часом ZT була подвоєна за 773 К у легованих талієм PbTe через підвищення коефіцієнту Зеебека (S) [18]. Мікроструктура кульково подрібнених частинок представлена на (рис. 7, а). Під час гарячого пресування наночастинки швидко ростуть, і розмір зерна гарячоспресованого PbTe більший, ніж 1 мкм (рис. 7, б). У порівнянні з властивостями злитків, теплопровідність гарячоспресованих зразків незначно зменшується, в усьому діапазоні температур (рис. 7, с), а електропровідність зростає (рис. 7, е). Коефіцієнт Зеебека трохи зменшується за більш високих температур (рис. 7, d), а ZT зростає (рис. 7, f). Нанокompatиви PbTe з 95% теоретичної густини отримують також під час спікання наночастинки (100-150) нм іскро-плазмовим методом [19-20].

Нанокompatиви PbTe, підготовлені спіканням порошків у об'ємні зразки, показали невелике збільшення коефіцієнта Зеебека за значного параметра розсіювання за рахунок фільтрації енергії електронів [21]. В окремому дослідженні об'ємні зразки плюмбум телуриду були підготовлені з надлишком Pb або Ag, які осаджували в PbTe матрицю [22]. Ці зразки показали чудове підвищення (до 100%) коефіцієнта Зеебека і одночасне збільшення параметра розсіювання (який склав <1 для масивних і до 3-4 у зразках із нановключеннями). Хоча природа збільшення параметра розсіювання не зрозуміла, ефект, ймовірно, є фільтрацією енергії електронів, що призводить до високого коефіцієнта Зеебека. З іншого боку, рухливість електронів занадто низька і збільшення ZT не було отримано. Зовсім недавно в роботі [23] підготовлено PbTe з нановключеннями як Pb, так і Sb одночасно, що призвело до значного підвищення коефіцієнта потужності по відношенню до об'ємного PbTe. Зауважимо, що нез'ясовно те, чому за концентрації 3% Sb і 2% Pb у нанокompatиві рухливість електронів збільшується в температурному інтервалі від 300 К до 450 К.

Авторами [24] досліджено композитні зразки PbTe з різним об'ємним вмістом наночастинки PbSbTe (рис. 8). Встановлено, що зі збільшенням їх вмісту коефіцієнт Зеебека

(S), електропровідність ( $\sigma$ ) зменшується через ріст концентрації дірок, а теплопровідність ( $\chi$ ) зростає у зв'язку зі збільшенням електронної теплопровідності ( $\chi_e$ ).

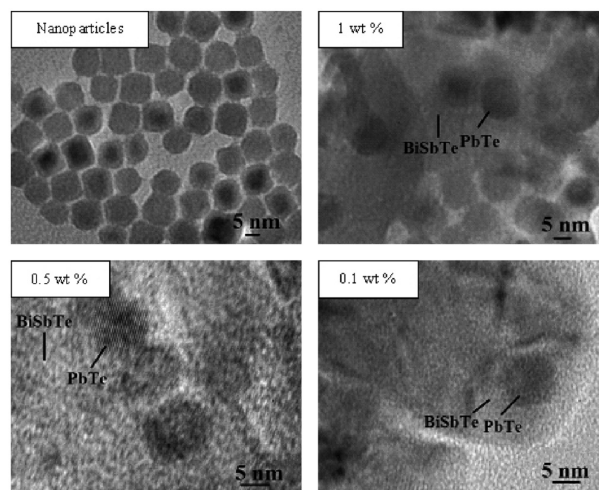


Рис. 8. ТЕМ зображення наночастинки PbTe із вмістом об.%, 1; 0,5; 0,1 в  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  ( $\text{BiSbTe}$ ) після гарячого пресування [24].

#### Нанокompatиви на основі LAST-m.

Найвищі значення добротності ZT для середнього діапазону температур мають також термоелектричні матеріали (LAST-m) сім'ї  $\text{AgSbTe}_2$ -(PbTe)<sub>m</sub> [25]. Вони мають структуру NaCl: телур займає позиції Cl, а срібло, свинець і сурма займає позиції Na у цій кристалічній ґратці (рис. 9).

Усі сполуки LAST з родини напівпровідників з вузькою забороненою зоною ~ 0,25 eV. Електропровідність сполук зростає зі збільшенням m (тобто вмісту PbTe) і досягає максимуму за m = 18. Ці матеріали характеризуються n-типом і отже електрони є переважаючими носіями заряду, а коефіцієнт Зеебека негативний. Матеріал p-типу може бути отриманий шляхом заміни Na Ag або за долегуванням Sn, Ag, Pb, Sb і Te [26].

Автори [27] досліджували наноструктуровані сполуки  $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{SbTe}_{2+m}$  і отримали найвище значення ZT ~ 1,45 за 627 К (рис. 10-A). Це пояснювалося тим, що існуюче співвідношення Pb/Sn і концентрація Ag і Sb забезпечують налаштування електронно-транспортних властивостей а, отже, забезпечує композитній сполуці високе значення ZT. Також такі системи мають перевагу через

низьке значення ґраткової теплопровідності яке істотно не залежить від змін в точкових дефектах і під час легування. Останнє пояснюється існуванням наноструктур, вбудованих у основну матрицю. Ці матеріали синтезували змішуванням високо чистих вихідних матеріалів в кварцовій трубці із якої відкачували повітря і запаювали. Потім матеріал прогрівався протягом 12 год при 1270 К в спеціальній печі що гойдається. Розплав витримували протягом 6 год, а потім повільно охолоджували до кімнатної температури протягом 48 годин. Синтезовані зразки характеризуються складом  $8 \leq m \leq 36$  і  $0,1 \leq y \leq 0,6$  з різною комбінацією співвідношення Ag/Sb для досягнення кращих результатів [27].

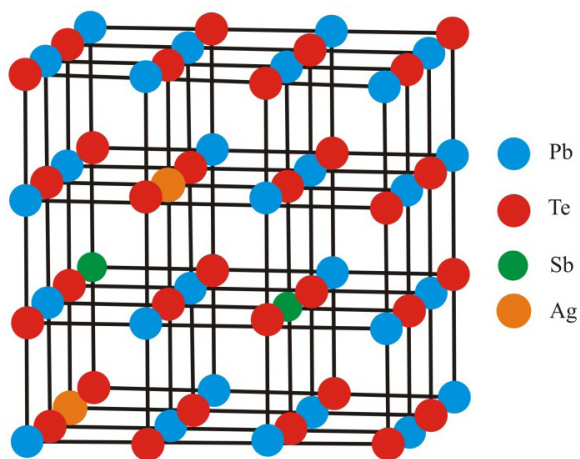
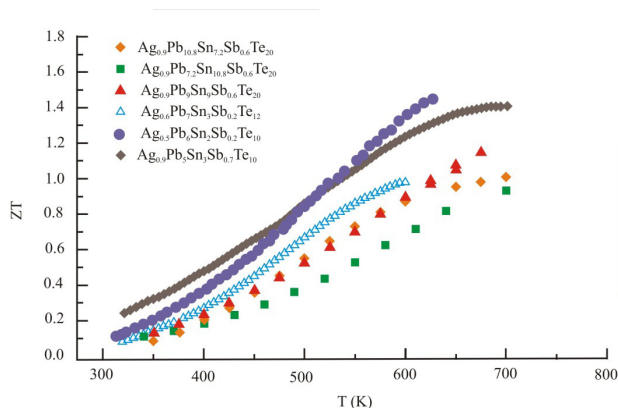
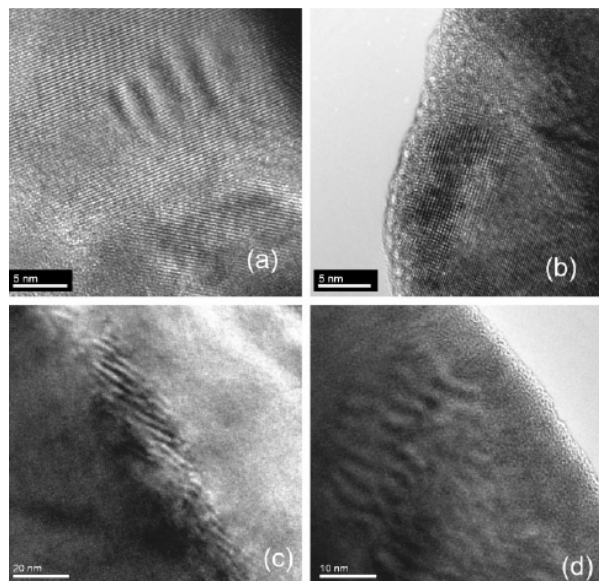


Рис. 9. Схема структури LAST-m [28].



А



Б

Рис. 10. Залежність від температури добротності ZT різних сполук  $Ag(Pb_{1-y}Sn_y)_mSbTe_{2+m}$ . (А) і ПЕМ – зображення (Б): наноструктури  $Ag_{0.5}Pb_6Sn_2Sb_{0.2}Te_{10}$  (яскраві смужки), яка багата Ag і Sb (а); вбудовані нанокристали в  $Ag_{0.5}Pb_6Sn_2Sb_{0.2}Te_{10}$  (б); наноструктури  $Ag_{0.9}Pb_5Sn_3Sb_{0.7}Te_{12}$  (с); те ж як (с), із композиційними областями [27].

Для  $AgPb_{18}Sb_{1+x}Te_{20}$ , легуваного сурмою  $x=0.2$ , отримано покращені значення термоелектричної добротності  $ZT = 1,33$  за 723 К (рис. 11). (рис. 11). Зразки були отримані синтезом елементів Pb, Te, Ag, Sb, очищених за допомогою ультразвуку в розчиннику з  $HNO_3$ ,  $HCl$ , ацетону, і етанолу. Суміш елементів завантажували у кварцові трубки і нагрівали до 1223 К протягом 10 год. Потім її поступово охолоджували до кімнатної температури [29].

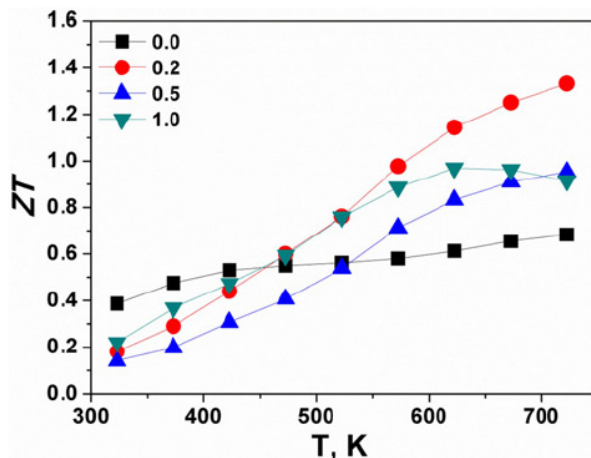


Рис. 11. Температурна залежність термоелектричної добротності ZT для  $AgPb_{18}Sb_{1+x}Te_{20}$  (де  $x = 0; 0.2; 0.5; 1$ ) [29].

**Скутерудитні композити з нановключеннями.** Подвійні скутерудити володіють структурою типу  $\text{CoAs}_3$  із загальною хімічною формулою  $\text{MX}_3$ , де М-перехідний метал (кобальт, родій, іридій), а Х-фосфор, миш'як або сурма (рис. 12 а) [30, 31, 32]. Ці сполуки мають специфічну кристалічну структуру з великим «порожнинами», розташованими в центрі елементарної комірки, які можуть бути додатково заповнені атомами іншого металу (рис. 12, а). Оскільки ці «порожнини» набагато більші (1,89 Å), ніж йони металу-наповнювача і швидше за все коливаються в положенні рівноваги і, отже, можуть зумовлювати істотне розсіювання фононів, що зумовлює зменшення коефіцієнта теплопровідності відповідно (рис. 13).

Заповнені структури скутерудитів є першими кандидатами для реалізації концепції «фононне скло – електронний кристал» (PGEC) [32, 34]. Їх низька теплопровідність зумовлена розсіюванням фононів як гостьовими атомами, так і міжзеренними межами. Відзначені механізми, а також додаткове розсіювання включеннями невеликої кількості наночастинок другої фази в об'ємі матриці заповненого скутерудиту є основою для подальшого підвищення термоелектричної ефективності матеріалу. Так, зокрема, для подвійного скутерудиту  $\text{La}_{0,9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$  із вмістом наночастинок  $\text{CoSb}_3$  ( $\approx 5$  мас.%), отриманих методом гідротермального покриття, термоелектрична добротність за 725К підвищилася на 15% і складала  $ZT=0,5$  (рис.14-А,Б) [34]. Це покращення зумовлене зниженням теплопровідності, яке компенсувало втрати в електронних транспортних процесах. Аналогічне явище спостерігалось для композитів  $\text{Yb}_{0,15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  з нановключеннями  $\text{CoSb}_3$  (5-10 мас.%) [35]. Крім того, позитивні ефекти мають місце в заповнених скутерудитах  $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$  із вбудованими нановключеннями  $\text{TiO}_2$ . (Рис. 15-А) [36]. Оптимальна концентрація наночастинок  $\text{TiO}_2$  була визначена на рівні 0,4 об. %, для якого  $ZT$  було найкраще (рис. 15-В). Значне зниження теплопровідності (до 22%) кристалічної ґратки матриці  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  характерне і під час її заповнення надлишком ітербію (Yb), який при подрібненні твердого розчину був окислений до  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  і осідає як у зернах, так і

на межах зерен скутерудиту (Рис. 16-А). Отриманий таким чином матеріал характеризувався значеннями  $ZT=1.3$  (рис. 16-В) [37]. Ще кращі термоелектричні параметри ( $ZT=1.43$ ) мав скутерудит  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  за подвійного легування In і Ce (Рис. 17) за рахунок утворення нанофази  $\text{InSb}$ . Рівномірно розподілені нанофази  $\text{InSb}$  призводять до помітного зменшення ґраткової теплопровідності матеріалу [38].

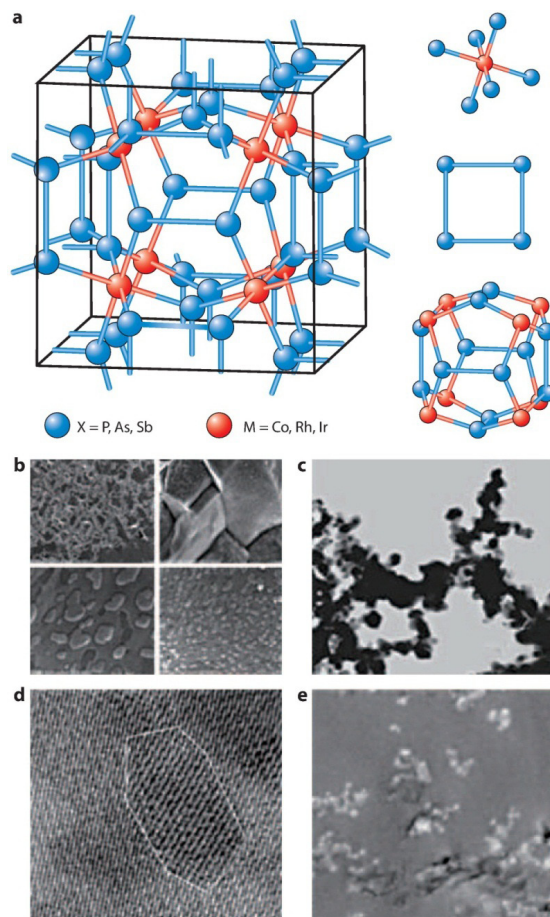


Рис. 12. Структура скутерудитів і деталі мікроструктури: включаючи  $[\text{CoSb}_6]$  октаедр,  $[\text{Sb}_4]$  кільце і  $[\text{Co}_8\text{Sb}_{12}]$  додекаедр (а);  $\text{InSb}$  наночастинок розсіяні на межах зерен (b) нано-зернистої  $\text{CoSb}_3$  структури виготовленої гідротермальним синтезом (c); наноточки утворені внаслідок сегрегації олова і телуру в підґратці сурми  $\text{CoSb}_3$  (d);  $\text{GaSb}$  нановключення, диспергованих у  $\text{Yb}_{0,26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  матриці (e) [33].

У синтезованих зразках скутерудитів  $\text{CoSb}_{2,75}\text{Ge}_{0,25-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0,125-0,20$ ), збагачених Ge і Te, виявлено сформовані наночастинок діаметром 30 нм, які рівномірно розподілені на зернах і, як наслідок, усі зразки мають



підвищені термоелектричні властивості ( $ZT=1,1$  за  $800\text{ K}$ ) [39]. Авторами [40] показано, що нановключення  $\text{FeSb}_2$  у  $\text{CoSb}_3$  мають великий вплив на підвищення ТЕ властивостей у відношенні до чистого матеріалу  $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Sb}_3$ .

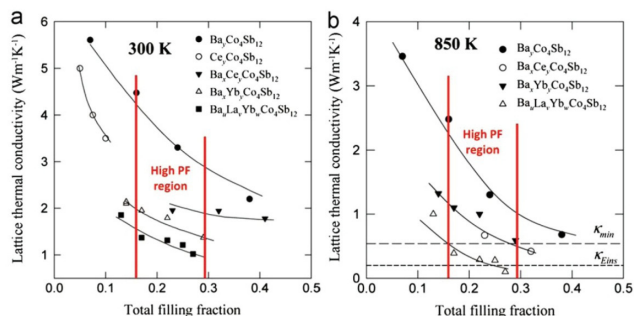
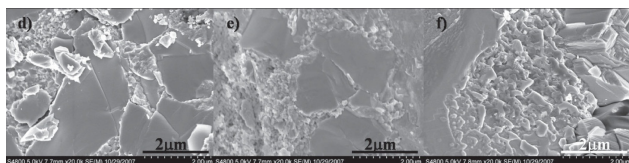
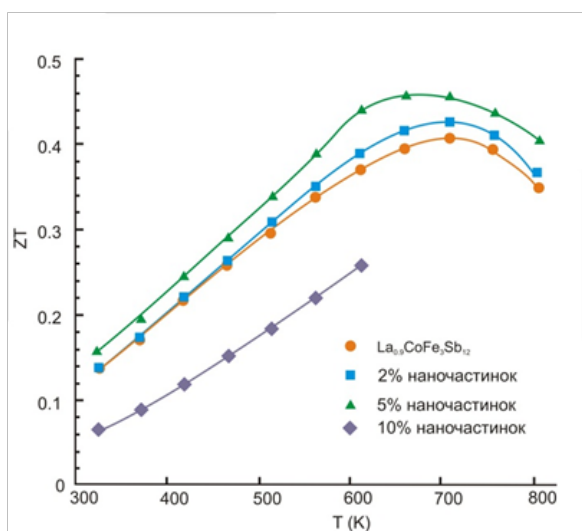


Рис. 13. Граткові теплопровідності для одно-, дво- та потрійно заповнених скутерудитів як функції від загального числа заповнення фракції за кімнатної температури ( $300\text{ K}$ ) (а) і високій температурі ( $850\text{ K}$ ) (б). Суцільні лінії визначають області високого коефіцієнта потужності (між вертикальними лініями) [41].

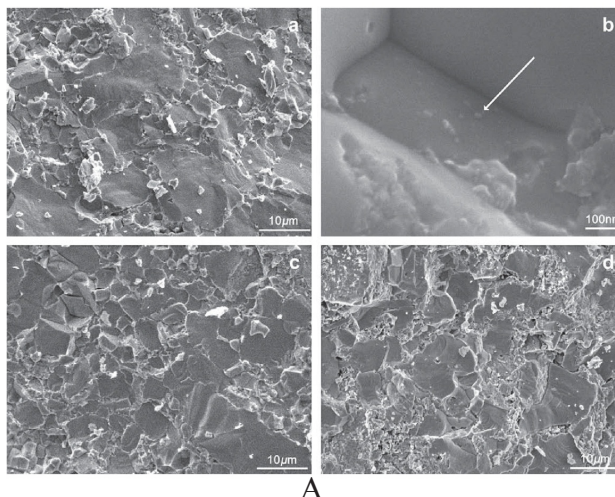


А

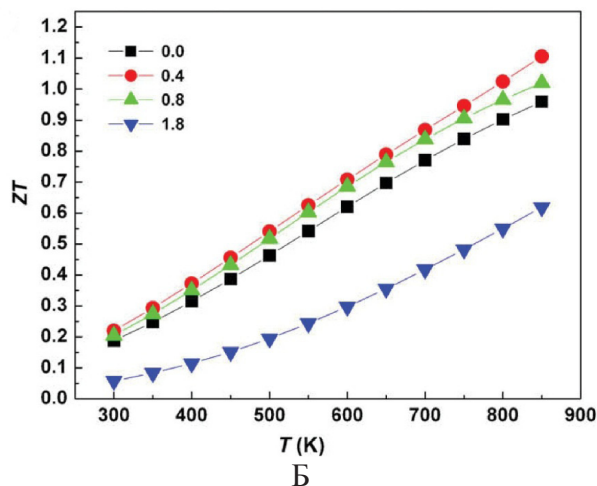


Б

Рис. 14. А: SEM світлини і Б: температурна залежність  $ZT$  подвійного скутерудиту  $\text{La}_{0,9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_3$  із вмістом наночастинок  $\text{CoSb}_3$  2% (d), 5% (e) і 10% (f) [42].

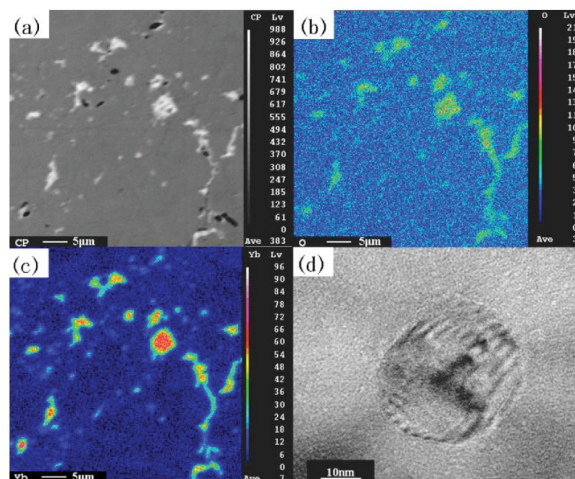


А



Б

Рис. 15. А SEM світлини і Б температурна залежність добротності спечених зразків  $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$  із вмістом об. % 0,4 (а і b); 0,8 (c); 1,8 (d) наночастинок  $\text{TiO}_2$  [36].



А

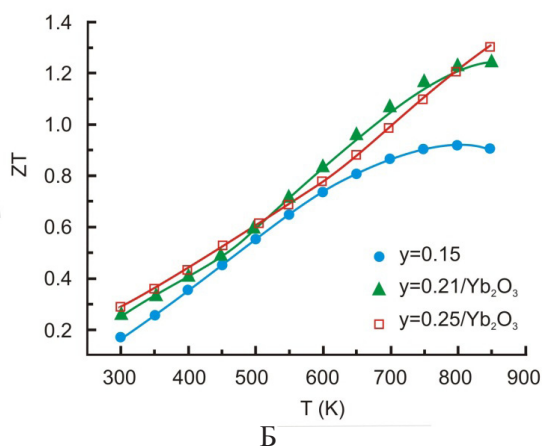
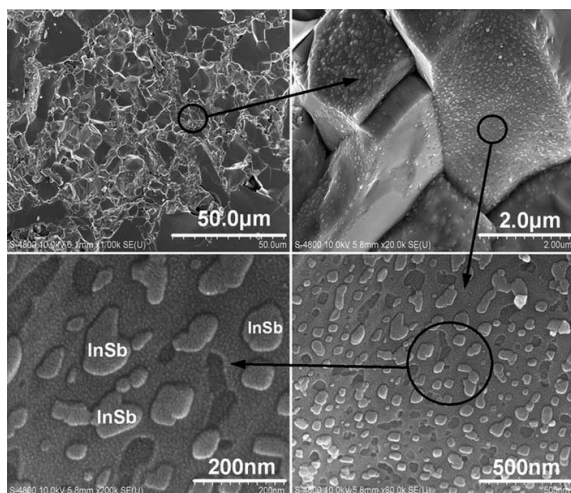


Рис. 16. А: Електронне зображення зворотного розсіювання: а) рентгенівська карта для кисню; б) для Yb; с) для  $\text{Yb}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$  композиту; д) показує ТЕМ зображення типових  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  наноксидних частинок у композиті  $\text{Yb}_{0.21}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Б: Температурні залежності ZT для сполук  $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  і композитів  $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$  [37].

**Клатратні наноккомпозити.** Ще одними матеріалами, подібними до скутерудитів, є клатрати, які також утворюють структуру з порожнинами і, як правило, їх заповнюють атомами лужних металів першої або другої групи, атомами рідкісноземельних металів, атомами перехідних металів або атомами галогенів. У зв'язку з цим сполуки мають дуже низьку теплопровідність [43]. Найефективнішим з клатратів вважається  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  [44], що належить до кристалографічної просторової групи  $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$  (рис.18) [43].



А

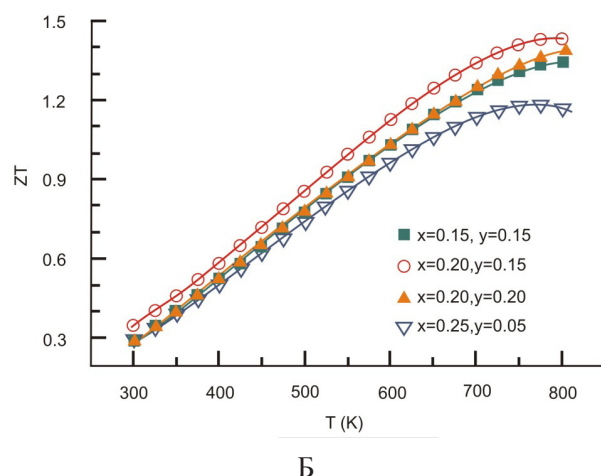


Рис. 17. А) FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) світлинні сполук  $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ; Б) Температурні залежності ZT для  $\text{In}_x\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  [38].

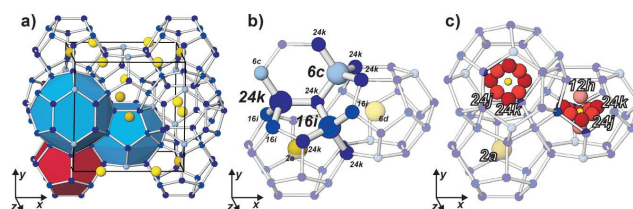


Рис. 18. Кристалічна структура клатрата: жовтими атомами позначають гостей атоми від світло-жовтого положення 6d до темно-жовтого положення 2a. Структури- господарі показані з різною інтенсивністю кольору: 6c (блакитний), 16i (середній синій) і 24k (темно-синій); а) – показано осередки з великою тетракаїдекадричною структурою (24-атоми) блакитний і додекадричною структурою (20-атомів) червоний колір; б) – інша структура, де розміри атомів призначені для покращення термоелектричної ефективності; с) – проілюстровані різні гостеві атоми, розташовані у великій порожнині: 12h (світло-червоний), 24j (середній червоний) і 24k (темно-червоний) [43].

Авторами [45] досліджено вплив наночастинок  $\text{TiO}_2$ , які були включені в об'ємну матрицю  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ . Цей матеріал отримували прямими твердофазними реакціями за високої температури: елементи змішували в середовищі аргону, потім поміщали в тиглі з глинозему, які потім поміщають у герметичну кварцову трубку. Кварцові трубки спочатку вакуумують і потім поміщають у піч, яку нагрівають до температури 1323 К, щоб забезпечити плавлення, а потім температуру

знижують до 1040 К для росту кристалів і витримують протягом 38 год, охолоджують (100 К/год) до кімнатної температури [46]. Отриманий матеріал був подрібнений у порошок, після чого змішаний із різними кількостями наночастинок  $\text{TiO}_2$  у розмірі 0,4 об. %, 0,8 об. % і 1,2 об. %  $\text{TiO}_2$  відповідно. Після цього порошки пресують за допомогою іскроплазмового спікання (SPS) за температури 973 К і тиску 100 МПа. Було виявлено, що оптимальне значення ZT буде при вмісті 0,4 об. %  $\text{TiO}_2$  за температури 700К і становитиме 0,7 (Рис. 19). Холлівські вимірювання показали підвищену концентрацію носіїв (таб. 1), це було пов'язано з ефектом легування, яке має місце під час включення наночастинок. Найбільш ймовірно частина елементарного Ті увійшла в матрицю і подіяла як, легуюча домішка.

Таблиця 1.  
Концентрація носіїв заряду матеріалів на основі сполук  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  з різними кількостями наночастинок  $\text{TiO}_2$  за 570 і 668 К [45].

Матеріал	Температура, К	Концентрація носіїв заряду $\times 10^{20}$ , $\text{см}^{-3}$
Чистий $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	570	2,8
	668	3,0
$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 0,4 об. %	570	3,4
	668	3,7
$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 0,8 об. %	570	1,6
	668	1,9
$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 1,2 об. %	570	1,3
	668	1,4

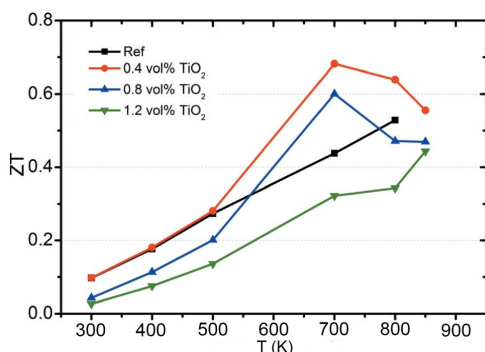


Рис. 19. Залежність термоелектричної добротності ZT  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  з різною кількістю наночастинок  $\text{TiO}_2$  від температури. Зразок, позначений як Ref, є матеріал  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  без включень  $\text{TiO}_2$  [45].

**Половинні сполуки Гейслера.** Типова кристалічна структура половинних сполук Гейслера містить три атоми – А, В, Х в одній примітивній елементарній комірці (рис.20). Елементи А і Х утворюють структуру типу NaCl, а елемент В розташований на одній з двох діагоналей у позиції  $(1/4, 1/4, 1/4)$  за умови, що інші  $(3/4, 3/4, 3/4)$  є вільними. Для термоелектричних матеріалів, як правило, атомами А є елементи груп (III, IV) або рідкісноземельні метали (RE), Х і основні елементи групи (IV або V), а В – перехідні метали між А і Х у Періодичній таблиці [47].

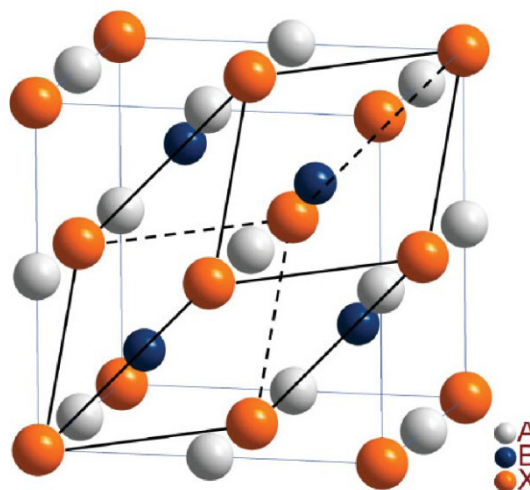


Рис. 20. Типова структура ABX половинних сполук Гейслера: тонкими лініями зображена кубічна елементарна комірка, товстими суцільними лініями і пунктирними – примітивна комірка [47].

Оскільки половинні сполуки Гейслера мають вузьку заборонену зону, то від них можна очікувати високих значень коефіцієнта термоелектричної потужності ( $S^2\sigma$ ) [47]. Однак через значну теплопровідність (як правило, вище ніж 4 Вт/мК) високого значення ZT досягнути важко. Зусилля дослідників були спрямовані на ізоелектронне легування в різних позиціях А(BXX), щоб зменшити теплопровідність кристалічної ґратки ( $\kappa$ ). Встановлено [49], що ізоелектронне легування  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}$  призводить до більш високих ZT, ніж  $\text{ZrNiSn}$  або  $\text{HfNiSn}$  тільки за рахунок зниження теплопровідності. У роботі [50] досліджено вплив часткового заміщення нікелю паладієм на властивості  $\text{ZrNiSn}$ . Показано, що

ця заміна призводить до істотного зниження теплопровідності, що у свою чергу покращує ZT до 0.7 за 800K для композиції  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{0.8}Pd_{0.2}Sn_{0.99}Sb_{0.01}$ . Дані інших авторів [71] прогноують можливі значення  $ZT=0.8$  за 800K для  $Zr_{0.75}Hf_{0.25}Ni_{0.9}Pd_{0.1}Sn_{0.975}Sb_{0.0025}$ .

Автори [48] синтезували (Ti, Zr, Hf) (Co, Ni) Sb половинні наноккомпозити Гейслера (рис. 21-А) зі сформованими нановключеннями InSb. Ними виявлено, що нановключення InSb з'являються на межах зерен і збільшують електропровідність, підвищують коефіцієнт Зеєбека, зменшують теплопровідність. При цьому зі зменшенням розміру нановключень ZT зменшується. Оптимальне значення  $ZT=0.5$  було досягнуто за 820 K (рис. 21-В), коли розмір нановключень був близьким до (10-30) нм. Подібний результат отримали автори [49] в n-типу (Hf, Zr)(Ni, Sb)Sn і p-типу (Hf, Zr)(Co, Sn) Sb половинних наноккомпозитах Гейслера з наночастинками  $ZrO_2$  (рис. 22-А). Для n-типу ZT становить від 0,96 до 1,05 в діапазоні (800-900)K (рис. 22-В), а для p-типу від 0,65 до 0,8 (рис. 22-С) в тому ж діапазоні температур. Оскільки дані матеріали важко прямо синтезувати, то зразки готують височастотною індукційною плавкою або дуговою плавкою в атмосфері аргону, потім злитки подрібнюють до тонкого порошку і компактують за допомогою SPS технології.

**Наноккомпозити на основі  $Mg_2Si$ .** Ідеальний термоелектричний матеріал повинен мати не тільки високе значення ZT, але також містити елементи, які є нетоксичними і яких достатньо в природі. Саме такими є сполуки на основі  $Mg_2(Si, Sn)$  (рис. 23), які привертають велику увагу останнім часом [51]. Досить високе значення  $ZT=1,1$  отримано у твердому розчині  $MgSi_{0.4}Sn_{0.6}$  за 800 K, яке співмірне зі значеннями ZT для PbTe.

Авторами [53] досліджено об'ємний  $Mg_2Si$  з додаванням наночастинок  $TiO_2$ . Було виявлено, що значення ZT у  $Mg_2Si$  може бути значно покращено. Даний матеріал отримують так: чисті елементи Mg і Si змішують механічно (в атмосфері Ar), змішані порошки подрібнюють, щоб отримати однорідну суміш, і після цього відпалюють. Потім додають бажану кількість  $TiO_2$  і пресують іскро-плазмовим спіканням (SPS). Цікавим є той факт, що кількість

частинок  $TiO_2$  в матриці зменшується.

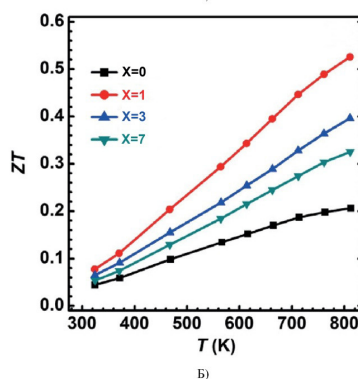
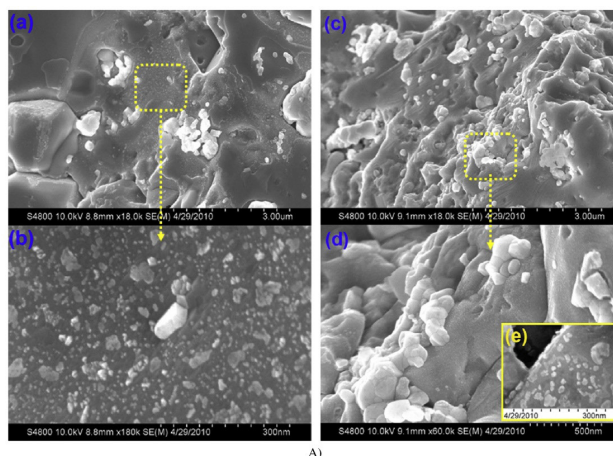


Рис. 21. А: Мікроструктура нановключень ( $x=1$  (a-b);  $x=7$  (c-e)) і Б: температурна залежність ZT ( $x=0, 1, 3$  і  $7$ ) наноккомпозитів  $Ti_{0.5}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Co_{0.95}Ni_{0.05}Sb-x\%InSb$  [48].

Можливим поясненням цього є те, що елементарний Ti у процесі SPS проник у матрицю  $Mg_2Si$  в якості легуючого елемента. Оптимальна концентрація  $TiO_2$  біля 1 мас % у  $Mg_2Si$ , збільшує ZT у 2,75 разів більше, ніж у чистого  $Mg_2Si$  (рис. 24). Такий же результат отримали автори [54] для  $Mg_2Si$  з оксидами металів  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  і  $CuO$  (Рис. 25, a-e), які додавали в нелеговані і леговані Al зразки  $Mg_2Si$  перед пресуванням методом SPS. Зразки, леговані Al з  $TiO_2$ , показали найвищі значення  $ZT=0,45$  за 870 K. Незначний приріст добротності спостерігався в нелегованого  $Mg_2Si$  з  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  і  $CuO$  (Рис. 25, f).

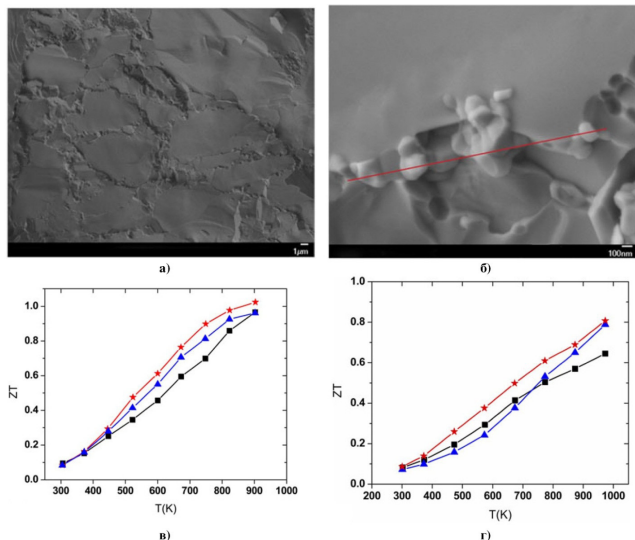


Рис. 22. SEM – зображення  $\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{CoSn}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}$  з 2%  $\text{ZrO}_2$  (а – зерна основної матриці; б – з нановключеннями на межах зерен) і температурні залежності ZT n-типу  $\text{Hf}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{NiSn}$  (в) та р-типу  $\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{CoSn}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}$  (г) легованих Sb, ат. %: зірка-0.5; трикутник-1; квадрат-2 [49].

Аналогічні дослідження були проведені [55] із ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  або  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Матеріали синтезували з використанням реакції відновлення Mg, Si і невеликої кількості оксиду металу, карбонату або гідроксидної добавки. Реакцію проводили в атмосфері  $\text{Ar}-5\%\text{H}_2$  за 1073 К. Композит, який утворився, компактували методом SPS за температури від 993 К до 1053 К. Максимальні значення ZT для композитів  $\text{Mg}_2\text{Si}$  з використанням нановключень  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  і  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  були визначені на рівні 0,58, 0,68 і 0,63 відповідно за температури 865 К.

### III. ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ МАТЕРІАЛИ

Термоелектричні матеріали, які функціонують у діапазоні температур вище 800 К, викликають особливий інтерес для генераторів, що використовують у зондах для дослідження далекого космосу. Це сплави на основі кремнію-германію ( $\text{SiGe}$ ) і халькогенідів лантану.

**Наноккомпозити на основі Si-Ge.** Елементарні кремній і германій кристалізуються в алмазоподібних структурах (рис. 27). У результаті жорсткої і симетричної

кристалічної структури, вони володіють занадто високою теплопровідністю, щоб стати хорошим термоелектричним матеріалом (150 і 63 Вт/м·К відповідно за кімнатної температури). Але, їх теплопровідність може бути зведена до (5-10) Вт/м·К під час утворення твердого розчину з легуючими домішками [56].

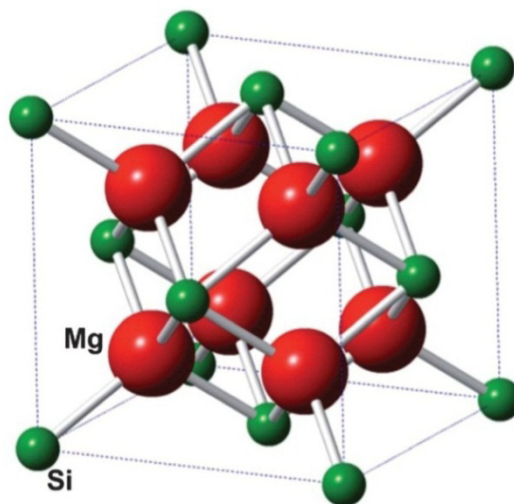


Рис. 23. Схема кубічної структури  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (просторова група  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) [52].

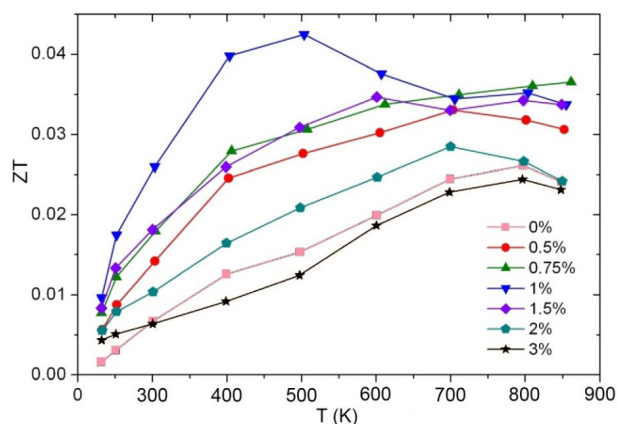


Рис. 24. Температурна залежність значення ZT для  $\text{Mg}_2\text{Si}$  з додаванням (0-3)об. % наночастинок  $\text{TiO}_2$  [53].

було також досягнуто в n-типі наноккомпозитів  $\text{SiGe}$  під час використання методів кулькових млинів і гарячого пресування (рис. 28, 29) [61].

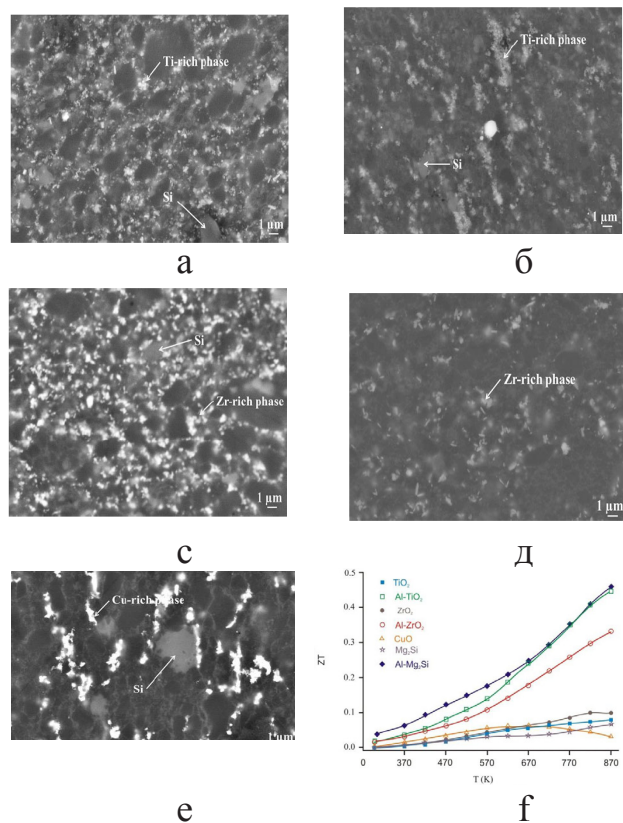


Рис. 25. Електронні мікрофотографії компактованих  $Mg_2Si$  із нановключеннями: а)  $Al-TiO_2$ ; б)  $TiO_2$ ; с)  $Al-ZrO_2$ ; д)  $ZrO_2$ ; е)  $CuO$ ; ф) температурні залежності значень  $ZT$  [54].

Починаючи з 1960-х років, були зроблені зусилля для покращення  $ZT$  сплавів  $SiGe$ :  $ZT$  яких за (1173-1253) К для n-типу  $SiGe$  досягає 1 і  $ZT \sim 0,65$  для сплавів р-типу [58-60].  $ZT$  близько 1,3 за 1173 К

**Наноконпозити на основі лантан телуриду.** Лантан телурид є одним з багатьох рідкісноземельних халькогенідів (RE) ( $RE_{3-x}Ch_4$ ,  $Ch$ =халькоген), які володіють відносно великими термоелектричними ефективностями за високої температури [63], а також надпровідністю за низьких температур [64].

Ці матеріали існують у структурі  $Th_3P_4$  (просторова група  $I43d$ ) (рис. 30). Атоми телуру розташовані на місці фосфору і через спотворений октаедр з лантаном. Структура вміщує вакансії, які розміщені на місці рідкісноземельних елементів, і до однієї дев'ятої атомів лантану може бути вакантним. Присутність вакансій надає спотворення у ґратці, що підвищує розсіювання фононів і

вносить свій внесок у низьку теплопровідність кристалічної ґратки приблизно 0,4 і 0,8 Вт/мК [63].

Автори [65] отримали сплави  $La_{3-x}Te_4$  за допомогою механічного легування і гарячого пресування. Завдяки використанню більш низьких температур, зберігаючи при цьому високі швидкості дифузії з використанням механічно легуваних елементів ( $La$  і  $Te$ ), отримано чисті і однорідні сплави  $La_{3-x}Te_4$  (рис. 31). Наноструктури після гарячого пресування характеризуються  $ZT$ , яке перевищує 1,1 за 1273 К, що можна порівняти з кращими  $ZT$ , досягнутими в n- $SiGe$  сплавах.

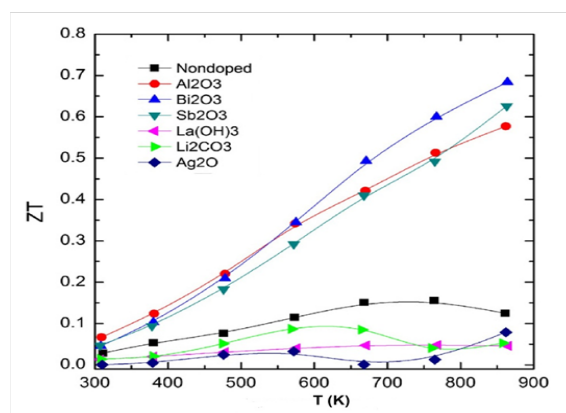


Рис. 26. Температурна залежність безрозмірної термоелектричної добротності ( $ZT$ ) для композитів  $Mg_2Si$  із нановключеннями:  $Al_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $La(OH)_3$ ,  $Li_2CO_3$  і  $Ag_2O$ . [55].

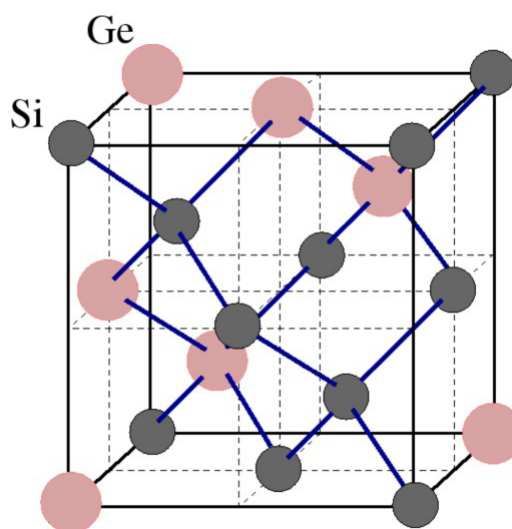


Рис. 27. Схема кристалічної структури твердих розчинів  $Si_{1-x}Ge_x$  [57].

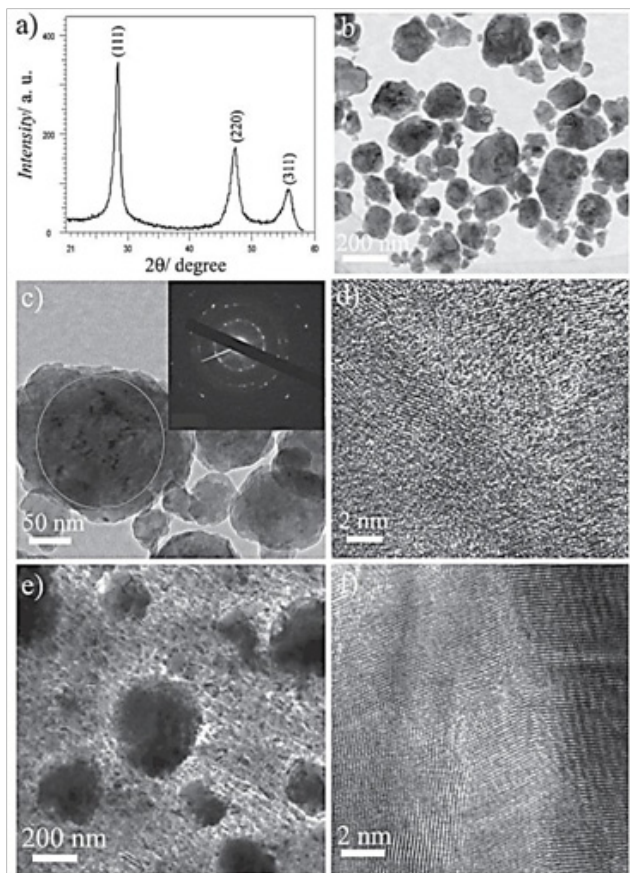
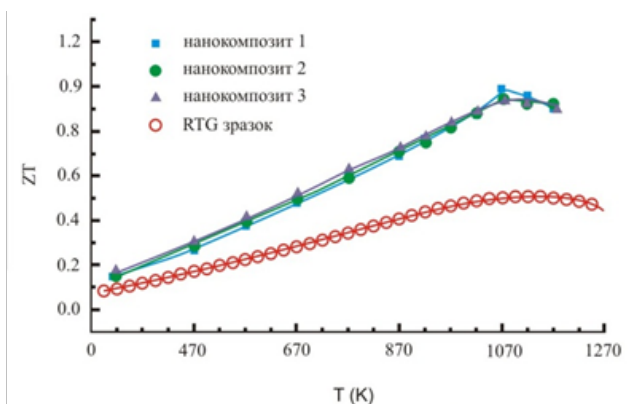
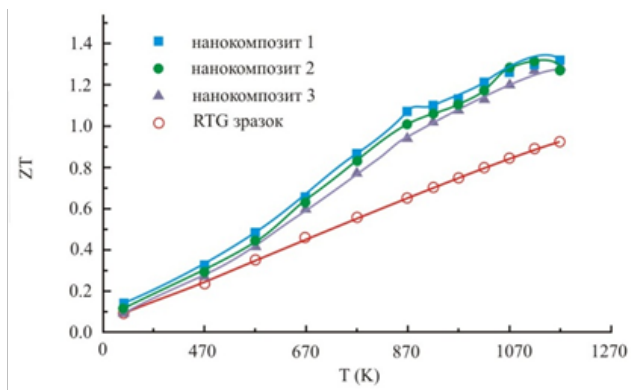


Рис. 28. Дифракційна картина (а) зображення про-свічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) за не-великого збільшення (б); ПЕМ – зображення за се-реднього збільшення(с); ПЕМ – зображення р-типу,  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  легованого бором: наночастинки підго-товлені кульовим млином (d); ПЕМ зображення (e) та ПЕМ зображення гарячо пресованого, легованих бором р-типу  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  нанокompозиту (f). На вставці (с) – індивідуальне нанозерно полікристалічного характеру [62].



а



б

Рис. 29. Температурні залежності ZT для трьох гарячо спресованих нанокompозитів  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  (ква-драти, кола й трикутники) в порівнянні з об'ємними зразками р-типу SiGe (а) і n-типу (б) [62].

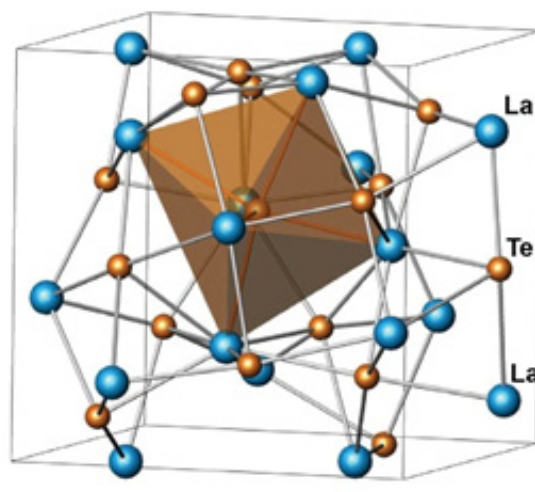


Рис. 30. Схема кристалічної структури  $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$  про-сторова група I43d [66].

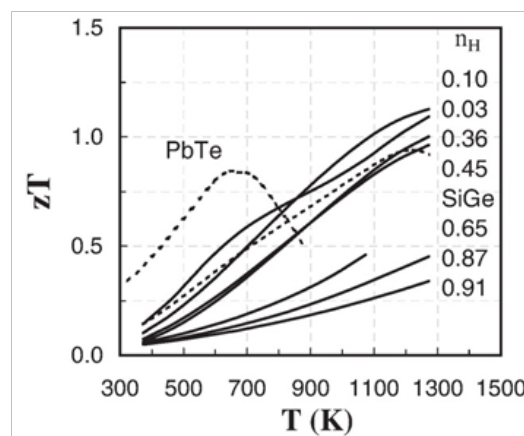


Рис.31. Залежність ZT від температури для різних складів  $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$  [63].

#### IV. СТРАТЕГІЇ ФОРМУВАННЯ НОВИХ КОМПОЗИТІВ З НАНОВКЛЮЧЕННЯМИ

В останні роки досягнуто значних успіхів у сфері синтезу матеріалів, характеристики мікроструктури, вимірювання фізичних властивостей і теоретичного розуміння термоелектричних процесів. Найбільш плідні результати стосуються концепції нанокмполитів, які характеризуються як матеріали, що складаються з нанозерен, дефектів у зернах, нановключень і часток, розсіяних випадково. Безперервні зусилля дослідників із дослідження  $\chi_L$  для декількох систем дуже приблизили його значення до теоретичної межі шляхом об'єднання кількох центрів розсіювання з різними розмірами від нано до мікромасштабу, на жаль, з погіршенням рухливості носіїв. Зменшення рухливості носіїв пов'язане із формуванням різних центрів розсіювання фононів. З метою підвищення рухливості  $\mu$ , без росту  $\chi_L$ , необхідна реконструкція електронного транспортного каналу. Одним із прикладів є створення орієнтованих зерен n-типу полікристалічного  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , яке призводить до значного збільшення  $\mu$  [67, 68]. Іншим прикладом є зміна характеру легування двофазного композиту, де домішки включені тільки в одну фазу. Згідно із зонною інженерією, носії заряду можуть бути відокремлені від своїх великих зерен і перейти в нелеговані. Це призводить до підвищення рухливості носіїв у порівнянні з рівномірним легуванням у зв'язку зі скороченням йонізованого розсіювання домішки і, нарешті, призводить до більш високого коефіцієнта потужності. Таким чином, певна впорядкованість у модуляції домішкових атомів і нановключень дозволить значно покращити співвідношення  $\mu/\chi$  і, нарешті, підняти значення ZT. Такі приклади добре відомі у структурах з низькорозмірними надгратками або квантовими ямами, які дозволяють досягнути разом високу  $\mu$  і низьке  $\chi$  з  $ZT > 2$  [70].

Автори [76] пропонують деякі структури нового покоління нанокмполитів, названих упорядкованими нанокмполитами, на відміну від звичайних невпорядкованих нанокмполитів, які ще називають випадковими нанокмполитами (рис. 15). Ідея упорядкованих

нанокмполитів являє собою нову концепцію з різними добре організованими наноструктурами для відновлення електронного транспортного каналу, на відміну від більшості звичайних нанокмполитів з індивідуальними наноструктурами.

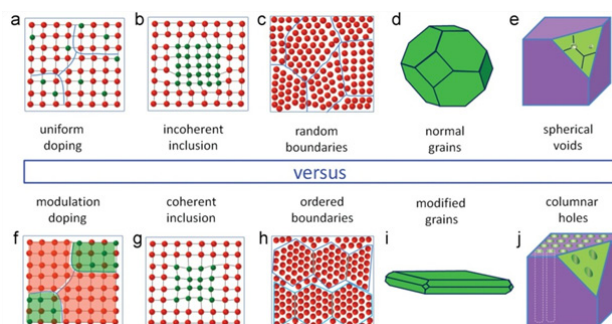


Рис. 32. Порівняння різних наноструктур між випадковими нанокмполитами (a-e) і упорядкованими нанокмполитами (f-j) з легуваними атомами, нановключеннями, межами зерен, формою зерна, упорядкованою морфологією [69].

**Модуляція легування (рис. 32 (a)) в порівнянні з рівномірним легуванням (Рис. 32 (f)).** Як правило, термоелектричні матеріали сильно легуваних напівпровідників та гостьові елементи використовують для налаштування концентрації носіїв зі зменшенням рухливості у зв'язку з помітним йонізованим домішково-електронним розсіюванням. Для n-типу, сполук з відкритими порожнинами у ґратках, як у скутерудитах і клатратах, можуть мати менше розсіювання електронів домішками під час легування. У той час як для р-типу природня надгратка, як у  $\text{Na}_x\text{CoO}_3$ , має багато переваг у порівнянні з іншими структурами у зв'язку з його розділеними шарами транспортними шляхами для легування. Однак для більшості матеріалів з такими унікальними структурами, необхідні інші стратегії для мінімізації розсіювання електронів домішками, тобто модуляції легування. Модуляція легування означає, що двофазний композит із сильно легуваних на початковому етапі і нелегованих матриць-фаз забезпечує високу транспортну швидкість каналу [71].

**Когерентні нановключення (рис. 32 (b)) у порівнянні з некогерентними (рис. 32 (g)).** Широке дослідження системи  $\text{PbTe}$  показує, що когерентні включення мають



менший вплив на рухливість носіїв заряду, ніж некогерентні включення. Теоретичні дослідження також вказують на зміну зонної структури за рахунок таких когерентних нановключень [72, 73]. Поєднання когерентних нановключень з надгратками і квантовими ямами в низькорозмірних системах дозволить досягнути кращого значення ZT.

**Впорядковані межі (рис. 32 (c)) у порівнянні з випадковими межами (рис. 32 (h)).** Вплив меж зерен на механічні властивості добре вивчений у багатьох матеріалах. Є тільки обмежене розуміння впливу меж зерен на транспортні властивості більшості термоелектричних матеріалів. Незважаючи на відсутність статистики уявлення про різні межі зерен і їх вплив на транспорт фононів і електронів. Було підтверджено, що деякі межі зерен чинять менший вплив на транспорт електронів, але розсіюють достатньо фонони. Це однотипні межі. Реконструкція різних випадкових меж і деяких спеціальних упорядкованих меж, щоб полегшити транспорт електронів, буде значно сприяти підвищенню коефіцієнта потужності [74].

**Модифіковані зерна (рис. 32 (d)) в порівнянні з немодифікованим зерном (рис. 32 (i)).** Більшість термоелектричних матеріалів кристалізуються з кубічною структурою з майже сферичною формою. У результаті як теплові, так і електричні властивості ізотропні в полікристалічних зразках. Враховуючи транспортну поведінку, межі справляють значний вплив на розсіювання фононів значно більше, як на електрони. Оскільки межі зерен обмежують рух фононів вздовж одного напрямку на поверхні, то зміною сферичної форми зерна можна роз'єднати транспорт фононів і електронів.

**Стовпчасті порожнини (рис. 32 (e)) у порівнянні зі сферичними (рис. 32 (j)).** У рамках теорії ефективного середовища нормальні порожнини не покращують значення термоелектричної добротності ZT. Коли справа доходить до нанорозмірних структур, має місце деяке покращення термоелектричних властивостей. Останнім часом встановлено, що впорядкованими нанопорами можна знизити теплопровідність ґратки плівок

кремнію близько до аморфної межі, з малим впливом на рухливість носіїв і в кінцевому підсумку підвищити значення ZT [75]. Теоретичні дослідження, проведеного на нанопористому кремнію показали, що непорядок різного розміру на внутрішній поверхні порожнин буде генерувати значні розсіювання фононів [76]. Ці роботи показали, що тверді матеріали з стовпчастими порожнинами вельми цікаві для застосування в термоелектриці. З точки зору технології виготовлення, метод анодного окислення успішно застосовують, для утворення в алюмінію каналів з розміром від десятків до сотень нанометрів. Однак формувати такі канали в термоелектричних матеріалах є дійсно складним завданням.

Таким чином, деякі значні успіхи в досягненні термоелектричної добротності ZT були зроблені в останні кілька років, але всього цього ще не достатньо для широкого спектра застосувань. Питання як зробити розмір зерен менше ніж 50 нм у кінцевому композитному матеріалі є дуже складним, але насправді необхідним для подальшого покращення ZT. Розподіл наноструктур для створення свого роду каналів для легкого транспорту електронів, але затрудненого для фононів, ймовірно, буде плідним напрямком у майбутньому.

## Література

1. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Криницький О.С. Досягнення і проблеми термоелектрики 1. Історичні аспекти (Огляд) // Фізика і хімія твердого тіла – 2012 – Т. 13, №2 – С. 297-318.
2. Фреїк Д.М., Лоп'янок М.А. Наноструктуровані термоелектричні матеріали: проблеми, технології, властивості (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла – 2013 – Т. 14, №2 – С. 280-299.
3. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – Москва, Издательство Академии наук СССР 1960. – 183 с.
4. Liu W., Yan X., Chen G., Ren Z., Recent advances in thermoelectric nanocompos-

- ites // *Nano Energy* – 2012 – Vol. 1, Is. 1 – P.42-56.
5. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Галушак М.О., Матеїк Г.Д., Досягнення і проблеми термоелектрики II. Основні положення теорії термоелектричних явищ (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла* – 2012 – Т. 13, №3 – С. 574-585
  6. Ma Y., Heijl R., Palmqvist A. E. C., Composite thermoelectric materials with embedded nanoparticles // *J. of Materials Science* – 2013 – Vol. 48, Is. 7 – P. 2767-2778.
  7. Шостаковский П., Термоэлектрические источники альтернативного электропитания // *Компоненты и технологии* – 2010 – №12 – С.131-138.
  8. Ащеулов А.А., Горобець М.В., Добровольський Ю.Г., Романюк І.С., Термоелектричні модулі Пельт'є на основі кристалів твердих розчинів Bi-Te-Se-Sb – Чернівці, "Прут", 2011. – 150 с.
  9. Михальченко В. П., Цалий З. П., Рентгенографічне й електронно-мікроскопічне дослідження текстур у гарячепресованих компактах на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // *Термоелектрика* – 2005 – №2 – С.83-84
  10. Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y. C., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D. Z., Muto A., Vashaee D., Chen X. Y., Liu J. M., Dresselhaus M. S., Chen G., Ren Z. F., High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys // *Science* – 2008 – Vol. 320, №.5876 – P. 634-638.
  11. Ma Y., Hao Q., Poudel B., Lan Y. C., Yu B., Wang D. Z., Chen G., Ren Z. F., Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks // *Nano Lett* – 2008 – Vol.8, Is.8 – P. 2580–2584.
  12. Ji X., He J., Su Z., Gothard N., Tritt T.M., Improved thermoelectric performance in polycrystalline p-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  via an alkali metal salt hydrothermal nanocoating treatment approach // *Journal of Applied Physics* – 2008 – Vol.104 – P. 034907.
  13. Zhang Q., Zhang Q.Y., Chen S., Liu W.S., Lukas K., Yan X., Wang H.Z., Wang D.Z., Opeil C., Chen G., Ren Z.F. // *Nano Letters* (2010).
  14. Ji X.H., Zhao X.B., Zhang Y.H., Sun T., Ni H.L., Lu B.H. Novel thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanotubes and nanocapsules prepared by hydrothermal synthesis // *Proc. 23 Int.Conf. on Thermoelectrics, Adelaide, Australia, 2004.*
  15. Zhao X.B., Sun T., Zhu T.J. and Tu J.P. In-situ investigation and effect of additives on low temperature aqueous chemical synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanocapsules // *J. Mater. Chem.* – 2005. – №15. – P.1621-1625.
  16. Li J.-F., Liu W.-S., Zhao L.-D., Zhou M., High-performance nanostructured thermoelectric materials // *NPG Asia Mater* – 2010 – Vol.2, №4 – P.152-158.
  17. Zhao Y., Burda C., Chemical Synthesis of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  Nanocrystals and Their Surface Oxidation Properties // *ACS Appl. Mater. Interfaces*– 2009 – Vol.1, №6 – P. 1259–1263.
  18. B., Wang H Thermoelectric Figure-of-Merit in Bulk p-type PbTe // *APS March Meeting, Pittsburgh, PA, March (2009).*
  19. Martin J., Nolas G. S., Zhang W., Chen L. PbTe nanocomposites synthesized from PbTe nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2007 – Vol.90, Is.22 – P.222112-222115.
  20. Zheng Y. Y., Zhu T. J., Zhao X. B., Tu J. P., Cao G. S. // *Mater. Lett.* – 2005 – Vol.59 – P.2886.
  21. Peranio N., Eibl O., Nurnus J. // *Journal of Applied Physics* – 2006 – Vol.100– P.114306.
  22. Heremans J. P., Thrusch C. M., Morelli D. T. // *Journal of Applied Physics* – 2005 – Vol.98– P.063703.
  23. Sootsman J. R., Kong H., Uher C., D'Angelo J. J., Wu C. I., Hogan T. P., Caillat T., Kanatzidis M. G. // *Angewandte Chemie-International Edition* – 2008 – Vol.47– P.8618.
  24. Shreyashi Ganguly , Chen Zhou , Donald Morelli , Jeffrey Sakamoto , Ctirad

- Uher, Stephanie L. Brock Synthesis and evaluation of lead telluride/bismuth antimony telluride nanocomposites for thermoelectric applications
25. Hsu K. F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J. S., Uher C., Hogan T. Polychroniadis E. K, Kanatzidis M. G., Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures // *Science* – 2004 – Vol. 303, Is. 5659 – P.777-778.
  26. Poudeu P. F. R., D'Angelo J., Downey A. D., Short J. L., Hogan T. P., Kanatzidis M.G., High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type  $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$  // *Angewandte Chemie-International Edition* – 2006 – Vol. 45, Is. 23 – P.3835-3839.
  27. Androulakis J., Hsu K. F., Pcionek R., Kong H., Uher C., D'Angelo J. J., Downey A., Hogan T., Kanatzidis M. G., Nanostructuring and High Thermoelectric Efficiency in p-Type  $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_m\text{SbTe}_{2+m}$  // *Advanced Materials* – 2006 – Vol. 18, Is. 9 – P.1170-1173.
  28. Kanatzidis M. G. Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm // *Chem. Mater* – 2010 – Vol. 22, Is. 3 – P.648-659.
  29. J. K. Lee, M. W. Oh, S. D. Park, B. S. Kim, B. K. Min, M. H. Kim, H. W. Lee Improvement of Thermoelectric Properties through Controlling the Carrier Concentration of  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  Alloys by Sb Addition // *Electronic Materials Letters*, Vol. 8, No. 6 (2012), pp. 659-663
  30. Uher C. Recent Trends in Thermoelectric Material Search in Semiconduct. Semimet Vol. 69 – USA, Academic 2001–p.326.
  31. Berardan D. Improved thermoelectric properties in double-filled  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  skutterudites // *Appl. Phys.* – 2005 – V.98 – P.033710.
  32. Slack G. A. CRC Handbook of Thermoelectrics USA – CRC Press–1995.
  33. Li J.-F., Liu W.-S., Zhao L.-D., Zhou M. High-performance nanostructured thermoelectric materials // *NPG Asia Mater* – 2010 – Vol. 2, №4 – P.152.
  34. Nolas G.S., Cohn J.L., Slack G.A. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites // *Phys Rev B* – 1998 – Vol. 58, Is.1 – P.164-170
  35. Mi J. L., Zhao X.B., Zhu T.J., Tu J.P. Thermoelectric properties of  $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  based nanocomposites with  $\text{CoSb}_3$  nano-inclusion. // *J Phys D* – 2008 – Vol.41, Is.20 – P.205403
  36. Xiong Z, Chen X, Zhao X, Bai S, Huang X, Chen L Effects of nano- $\text{TiO}_2$  dispersion on the thermoelectric properties of filled-skutterudite  $\text{Ba}_{0.22}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  // *Solid State Sci* – 2009 – Vol.11, Is.9 – P.1612-1616.
  37. Zhao X.Y., Shi X., Chen L.D., Zhang W.Q., Bai S.Q., Pei Y.Z., Li X.Y., Goto T. Synthesis of  $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$  composites and their thermoelectric properties // *Appl Phys Lett* – 2006 – Vol.89, Is.9 – P.092121.
  38. Li H., Tang X.F., Zhang Q.J., Uher C. High performance  $\text{In}_x\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  thermoelectric materials with in situ forming nanostructured  $\text{InSb}$  phase // *Appl Phys Lett* – 2009 – Vol.94, Is.10 – P.102114.
  39. Su X., Li H., Wang G., Chi H., Zhou X., Tang X., Zhang Q., Uher C. Structure and Transport Properties of Double-Doped  $\text{CoSb}_{2.75}\text{Ge}_{0.25-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0.125-0.20$ ) with in Situ Nanostructure // *Chem Mater* – 2011 – Vol.23, Is.11 – P.2948.
  40. Chen Z., Jeffrey S., Donald M., Xiaoyuan Z., Guoyu W., Ctirad U. Thermoelectric properties of  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Sb}_3$ -based skutterudite nanocomposites with  $\text{FeSb}_2$  nanoinclusion // *J Appl Phys* – 2011 – Vol.109, Is.6 – P.063722.
  41. Wood C. Materials for thermoelectric energy conversion // *Reports on Progress in Physics.* – 1988 – Vol. 51 – p.459.
  42. Alboni P.N., Ji X., He J., Gothard N., Tritt T.M. Thermoelectric properties of  $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}-\text{CoSb}_3$  skutterudite nanocomposites // *J Appl Phys* – 2008 –

- Vol.103, Is.11 – P.113707.
43. Christensen M., Johnsen S., Iversen B.B., Thermoelectric clathrates of type I // Dalton Trans – 2010 – Vol.39, Is.4 – P.978-992.
  44. Saramat A., Svensson G., Palmqvist A.E.C., Stiewe C., Mueller E., Platzek D., Williams S.G.K., Rowe D.M., Bryan J.D., Stucky G.D., Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  // J Appl Phys – 2006 – Vol.99, Is.2 – P.023708.
  45. Heijl R., Cederkrantz D., Nygren M., Palmqvist A.E.C., Thermoelectric properties of  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  with  $\text{TiO}_2$  nanoinclusions // J Appl Phys – 2012 – Vol.112, Is.4 – P.044313.
  46. Cederkrantz D., Saramat A., Snyder G.J., Palmqvist A.E.C., Thermal stability and thermoelectric properties of p-type  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  clathrates // J. Appl. Phys. – (2009) – Vol.106, Is.7 – P.074509.
  47. Yang J. Evaluation of Half-Heusler Compounds as Thermoelectric Materials Based on the Calculated Electrical Transport Properties // Adv. Funct. Mater – 2008 – Vol.18, Is.19 – P.2880-2888.
  48. Xie W.J., He J., Zhu S., Su X.L., Wang S.Y., Holgate T., Graff J.W., Ponnambalam V., Poon S.J., Tang X.F., Zhang Q.J., Tritt T.M. Simultaneously optimizing the independent thermoelectric properties in (Ti,Zr,Hf) (Co,Ni)Sb alloy by in situ forming InSb nanoinclusions //Acta Mater – 2010 – Vol.58,Is.14 – P.4705.
  49. Poon S.J., Wu D., Zhu S., Xie W.J., Tritt T.M., Thomas P., Venkatasubramanian R. Half-Heusler phases and nanocomposites as emerging high-ZT thermoelectric materials // J Mater Res – 2011 – Vol.26, Is.22 – P. 2795-2802.
  50. Shen Q // Appl. Phys. Lett. 79. P.4165. (2001).
  51. Nolas G.S., Wang D., Beekman M. Transport properties of polycrystalline  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-y}\text{Sb}_y$  ( $0 \leq y < 0.4$ ) // Physical Review B. – 2007 – Vol.76, Is.23 – P.235204.
  52. Yi T., Chen S., Yang S. Li, H., Bux S., Bian Z., Katcho N. A., Shakouri A., Mingo N, Fleurial J.-P., Browning N.D., Kauzlarich S.M. Synthesis and characterization of  $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$  nanocomposites prepared from  $\text{MgH}_2$  and silicon, and their thermoelectric properties // J. Mater. Chem. – 2012 – Vol.22 – P.24805-24813.
  53. Cederkrantz D, Farahi N, Borup K.A, Iversen B.B, Nygren M, Palmqvist A.E.C. Enhanced thermoelectric properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  by addition of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles // J Appl Phys – 2012 – Vol.111, Is.2 – P.023701.
  54. Fiameni S., Famengo A., Boldrini S., Battiston S., Saleemi M., Stingaciu M., Jhonsson M., Barison S., Fabrizio M. Introduction of metal oxides into  $\text{Mg}_2\text{Si}$  thermoelectric materials by spark plasma sintering // Journal of Electronic materials – 2013 – Vol. 42, №7.
  55. Tani J.-I., Kido H. Fabrication and thermoelectric properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -based composites using reduction reaction with additives // Intermetallics – 2013 – Vol.32 – P.72-80.
  56. Vining C. B., A model for the high-temperature transport properties of heavily doped n-type silicon-germanium alloys // Appl. Phys. – 1991 – Vol.69, Is.1 – P.331.
  57. Wittmann R., Miniaturization Problems in CMOS Technology: Investigation of Doping Profiles and Reliability : Dissertation – Doctor of Technical Sciences – 2007 – P.100.
  58. Rowe D. M., Shukla V. S., Savvides N., Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon-germanium alloys // Nature – 1981 – Vol.290 – P.765-766.
  59. Vining C. B., Laskow W., Hanson J. O., Van der Beck R. R., Gorsuch P. D. Thermoelectric properties of pressure-sintered  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  thermoelectric alloys // Appl. Phys. – 1991 – Vol.69, Is.8 – P.4333.
  60. Rowe D. M., Fu L. W., Williams S. G.

- K., Comments on the thermoelectric properties of pressure-sintered  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  thermoelectric alloys // *Appl. Phys.* – 1993 – Vol.73, Is.9 – P.4683.
61. Wang X. W., Lee H., Lan Y. C., Zhu G. H., Joshi G., Wang D. Z., Yang J., Muto A. J., Tang M. Y., Klatsky J., Song S., Dresselhaus M. S., Chen G., Ren Z. F., Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy // *Appl. Phys. Lett.* – 2008 – Vol.93, Is.9 – P.193121.
62. Joshi G., Lee H., Lan Y. C., Wang X. W., Zhu G. H., Wang D. Z., Gould R. W., Cuff D. C., Tang M. Y., Dresselhaus M. S., Chen G., Ren Z. F. Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys // *Nano Lett* – 2008 – Vol.8, Is.12 – P.4670-4674.
63. May A. F., Fleurial J.-P., Snyder G. J., Thermoelectric performance of lanthanum telluride produced via mechanical alloying // *Physical review b* – 2008 – Vol.78, – P.125205
64. Westerholt K., Bach H., Wendemuth R., Methfessel S., Superconducting  $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$  compounds // *Journal of Physics F–Metal Physics* – 1980 – Vol.10 – P.2459-2469.
65. May A. F., Fleurial J. P., Snyder G. J. Thermoelectric performance of lanthanum telluride produced via mechanical alloying // *Physical Review B.* – 2008 – Vol.78, Is.12 – P.125205.
66. May A. F. High-temperature transport in lanthanum telluride and other modern thermoelectric materials // *California Institute of Technology Pasadena, California, 2010.*
67. Wang H., Li J. - F., Zou M.M., Sui T., Synthesis and transport property of  $\text{AgSbTe}_2$  as a promising thermoelectric compound // *Applied Physics Letters* – 2008 – Vol.93, Is.20 – P. 202106-202109.
68. Yan X., Poudel B., Ma Y., Liu W.S., Joshi G., Wang H., Lan Y.C., Wang D.Z., Chen G., Ren Z.F., Experimental Studies on Anisotropic Thermoelectric Properties and Structures of n-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  // *Nano Letters* – 2010 – Vol.10, Is.9 – P. 3373–3378.
69. Liu W., Yan X., Gang Chen, Ren Z. Recent advances in thermoelectric nanocomposites // *Nano Energy* – 2012 – Vol.1, Is.1 – P. 42–56.
70. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O’Quinn B. // *Nature* – 2001 – Vol. 413, № 6856 – P. 597-602.
71. Zebarjadi M., Joshi G., Zhu G.H., Yu B., Minnich A., Lan Y.C., Wang X.W., Dresselhaus M., Ren Z.F., Chen G., Power factor enhancement by modulation doping in bulk nanocomposites // *Nano Letters* – 2011 – Vol.11, Is.6 – P. 2225–2230.
72. Popescu A., Woods L.M. Enhanced thermoelectricity in composites by electronic structure modifications and nanostructuring // *Applied Physics Letters* – 2010 – Vol.97, Is.5 – P. 052102-052105.
73. Zhang Y., Ke X.Z., Chen C.F., Yang J.H., Kent P.R.C. // *Physical Review Letters* – 2011 – Vol.106, Is.20 – P. 206601-206605.
74. Zhao L.D., Zhang B.P., Li J.-F., Liu W.S. // *Solid State Science* – 2008 – Vol.10, Is.5 – P. 651–658.
75. Tang J.Y., Wang H.T., Lee D.H., Fardy M., Huo Z.Y., Russell T.P., Yang P.D., Holey Silicon as an Efficient Thermoelectric Material // *Nano Letters* – 2010 – Vol.10, Is.10 – P. 4279–4283.
76. He Y.P., Donadio D., Lee J.H., Grossman J.C., Galli G., Thermal Transport in Nanoporous Silicon: Interplay between Disorder at Mesoscopic and Atomic Scales // *ACS Nano* – 2011 – Vol.5, Is.3 – P. 1839–1844 5. P.1839 (2011).

Стаття надійшла до редакції 30.09.2013 р.