УДК 538.9

Анатычук Л.И, Горский П.В., Михальченко В.П.

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Размерные эффекты, влияющие на свойства термоэлектрических материалов разделяются на классические и квантовые. Первые имеют место, когда размер частицы материала хотя бы по одной из координатных осей сопоставим с длиной свободного пробега носителей тока или фононов. Вторые наблюдаются, когда этот размер сопоставим с длиной волны де Бройля электронов (дырок). В данной работе рассмотрены исключительно классические размерные эффекты. При этом проанализированы формообразующие элементы структуры в виде малых сферических частиц и в виде полусфер, контактирующих по круглой площадке (пятну) радиуса, малого в сравнении с радиусом полусфер. Влияние размерных эффектов на электропроводность материала рассмотрено в приближении постоянной (относительно энергии) длины свободного пробега электронов (дырок), поскольку именно это приближение справедливо для Bi₂Te₃ при рассеянии носителей заряда на деформационном потенциале акустических фононов в актуальной для термоэлектричества области температур. Влияние размерных эффектов на решеточную теплопроводность материала рассмотрено в двух приближениях: постоянной длины свободного пробега фононов и длины свободного пробега, зависящей от частоты за счет N- и U-процессов межфононных столкновений, актуальных в области температур 300 К и выше и способных модифицировать рассеяние на границах. Из результатов рассмотрения следует, что в приближении постоянных длин свободного пробега электронов и фононов выигрыша в термоэлектрической добротности при переходе от монокристалла к наноструктурному, экструдированному или SPS-материалу на основе порошка не происходит. Однако, при учете зависимости длины свободного пробега фононов выясняется, что при переходе от монокристаллического материала к материалу на основе порошка термоэлектрическая добротность может возрасти приблизительно вдвое при параллельности плоскостей спайности частиц, составляющих материал, направлению теплового потока и электрического тока, либо приблизительно на 20% при разориентации этих плоскостей. При этом размеры сферических частиц наноструктурного материала либо наноконтактов между микрополусферами должны находиться в пределах 10-40 нм.

Ключевые слова: наноструктурный материал, термоэлектрическая эффективность, фононы, электроны, рассеяние, время релаксации, нормальные процессы, процессы переброса, распределение Рэлея.

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.

Введение

Теллурид висмута Bi_2Te_3 – термоэлектрический материал, наиболее часто используемый для изготовления различных термоэлектрических приборов и устройств, в частности генераторов и холодильников [1, 2]. Его характерной особенностью является хорошо выраженная анизотропия электропроводности и теплопроводности. Этот кристалл обладает симметрией группы R3m и слоистой структурой. Тензоры его теплопроводности и электропроводности имеют по две независимые компоненты каждый. В частности, в отсутствие магнитного поля, тензор электропроводности имеет компоненту σ_{11} в плоскости слоев и σ_{33} в перпендикулярном направлении, причем $\sigma_{11} > \sigma_{33}$. Такое же неравенство верно и для компонент теплопроводности: $\chi_{11} > \chi_{33}$. Поэтому термоэлектрические модули из монокристалла изготовляют так, чтобы температурный градиент и электрический ток были параллельны слоям. Это направление градиента температуры и электрического тока можно сохранить и при переходе от монокристаллического материала к материалам на основе порошков, изготовляемым методами горячего прессования, экструзии либо искрового плазменного спекания, если плоскости спайности частиц порошка будут параллельны друг другу. Однако гораздо чаще плоскости спайности отдельных частиц, совпадающие с плоскостями слоев кристалла, разориентированы (непараллельны). В результате добротность материала в соответствии с формулой Оделевского с учетом отношений компонент тензоров тепло- и электропроводности должна бы снижаться примерно в $\sqrt{2}$... $\sqrt{3}$ раз, т.е. на 30 – 40 %, однако на практике такое снижение не имеет места. С другой стороны известно достаточно много теоретических работ, например [3-5], в которых показано, что переход от монокристаллического материала к объемному наноструктурному материалу должен увеличивать безразмерную термоэлектрическую эффективность. В качестве механизмов такого увеличения рассматриваются с одной стороны рассеяние фононов на границах наночастиц [3], приводящее к снижению решеточной теплопроводности, с другой – квантовое туннелирование носителей заряда через вакуумные либо диэлектрические зазоры между частицами, приводящее к росту электропроводности и термоЭДС, а, следовательно, и фактора мощности [4, 5]. В этих работах показано, что наилучшие значения безразмерной термоэлектрической эффективности объемного наноструктурного материала на основе теллурида висмута должны бы достигать $3.5 \div 3.6$, но на практике такого роста не происходит. Расхождение между теорией и экспериментом обычно связывают с более сильным уменьшением электропроводности при переходе от монокристаллического материала к объемному наноструктурному материалу, нежели это предсказывается теорией. Это обстоятельство вынуждает экспериментаторов применять комбинированные материалы на основе порошков, состоящие из нанокомпоненты с размером частиц $5 \div 20$ нм, и микрокомпоненты с размером частиц $40 \div 70$ мкм [6]. Такие материалы обладают фактором мощности, характерным для монокристаллического материала, но их теплопроводность снижена за счет дополнительного рассеяния фононов на границах наночастиц. Относительные массовые доли нано- и микрокомпоненты в составе порошка подбираются так, чтобы обеспечить максимальное значение термоэлектрической эффективности.

К недостаткам теоретических работ [3-5] и ряда других, посвященных данной проблеме, можно отнести модельный характер расчетов туннельных эффектов, обусловленный отсутствием достоверных знаний о форме и высоте потенциальных барьеров между наночастицами, а также игнорирование частотной зависимости времени релаксации фононов при рассмотрении их рассеяния на границах наночастиц.

Учитывая вышеизложенное, целью представленной работы является рассмотрение механизма изменения термоэлектрической добротности при переходе от монокристалла к объемному наноструктурированному материалу за счет рассеяния носителей заряда и фононов на границах сферических наночастиц в приближении времени релаксации для электронов и фононов.

Расчет термоэлектрической добротности в рамках приближения постоянных длин свободного пробега электронов и фононов

Рассмотрим задачу расчета термоэлектрической добротности в рамках приближения постоянных длин свободного пробега электронов и фононов. Можно показать, что в рамках этого приближения термоЭДС не изменяется, поскольку как термодиффузионный поток, так и электрический ток пропорциональны времени релаксации. Поэтому изменение термоэлектрической добротности в этом случае целиком определяется изменением отношения электропроводности к теплопроводности. Если длины свободного пробега электронов и фононов l_e и l_{ph} соответственно, то отношение добротности Z_n объемного наноструктурного материала, состоящего из одинаковых наночастиц радиуса r к добротности Z_m монокристаллического материала, в соответствии с правилом суммирования обратных длин свободного пробега составит [7-9]:

$$Z_n / Z_m = \left[\int_{0}^{1} \int_{-1}^{1} \frac{(r/l_e)\sqrt{y^2 + 2zy + 1}y^2 dz dy}{(r/l_e)\sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \right] \left[\int_{0}^{1} \int_{-1}^{1} \frac{(r/l_p)\sqrt{y^2 + 2zy + 1}y^2 dz dy}{(r/l_p)\sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \right]^{-1}.$$
 (1)

Двойные интегралы по безразмерным переменным *z* и *y* в этой формуле возникают вследствие усреднения выражений для теплопроводности и электропроводности по длинам свободного пробега внутри сферы.

Учет зависимости времени релаксации фононов от частоты

Теперь рассмотрим задачу расчета термоэлектрической добротности с учетом частотной зависимости времени релаксации фононов при их рассеянии друг на друге. Для этого вначале запишем общее выражение для компоненты решеточной теплопроводности монокристаллического материала, параллельной слоям (плоскостям спайности), принимая во внимание, что она, в актуальной для термоэлектрических применений области, определяется процессами переброса, а также нормальными процессами, способными модифицировать рассеяние на границах образца в силу перераспределения вероятностей рассеяния по частотам [10, 11]. Это выражение имеет вид:

$$\chi_{l\parallel} = \frac{3\hbar\rho v_{\parallel}^{4} k_{B}}{32\gamma^{2} \left(k_{B} T_{D}\right)^{2} \theta^{3} \pi} \int_{0}^{1} \frac{x^{4} \exp(x/\theta)}{\left[\exp(x/\theta) - 1\right]^{2}} \left(\frac{1}{Q_{l\parallel}(x)} + \frac{2}{Q_{l\parallel}(x)}\right) dx.$$
(2)

В этой формуле индекс || относится к решеточной теплопроводности в направлении параллельно слоям, ρ -плотность кристалла, ν -скорость звука в нем, γ -параметр Грюнайзена, T_D -температура Дебая, $\theta = T/T_D$, $Q_{II}(x)$ и $Q_{II}(x)$ – частотные полиномы, определяемые механизмами рассеяния продольных и поперечных фононов соответственно и имеющие в данном случае вид:

$$Q_{l\parallel}(x) = x^4 + \mu_{\parallel} x, \tag{3}$$

$$Q_{t\parallel} = \left(\mu_{\parallel} + 3.125\theta^{3}\right)x.$$
(4)

Отметим, что формула (2) точна для простой кубической решетки с одним атомом в элементарной ячейке. Реальная решетка Bi_2Te_3 не является таковой, но мы вынуждены использовать ее при условии сохранения реальной плотности материала. Коэффициент µ приближенно вычислен для простой кубической решетки Лейбфридом и Шлеманом [10], но, как показывают приведенные в [10] экспериментальные данные, даже для материалов с такой решеткой он не универсален. Поэтому мы «извлечем» коэффициент µ_{||} из реального значения соответствующей компоненты тензора теплопроводности Bi_2Te_3 [1], выдвинув условие совпадения последней с теоретическим значением (2) при учете (3) и (4). При $\chi_{l||} = 1.45$ BT/м·K, $\rho = 7859$ кг/м³, $\gamma = 1.5$, $v_{||} = 2952$ м/с, $T_D = 155$ К и T = 300 К получим µ_{||} = 0.022.

Отношение теплопроводности наночастицы к теплопроводности монокристалла в этом случае составляет:

$$\chi_{l}^{(nano)} / \chi_{l\parallel m} = 1.5 \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \frac{z^{2} x^{4} \exp(x/\theta)}{\left[\exp(x/\theta) - 1\right]^{2}} \left(\frac{(r/L^{*})\sqrt{z^{2} - 2zy + 1}}{1 + (r/L^{*})Q_{l\parallel}(x)\sqrt{z^{2} - 2zy + 1}} + \frac{2(r/L^{*})\sqrt{z^{2} - 2zy + 1}}{1 + (r/L^{*})Q_{l\parallel}(x)\sqrt{z^{2} - 2zy + 1}}\right) dy dz dx \left\{\int_{0}^{1} \frac{x^{4} \exp(x/\theta)}{\left[\exp(x/\theta) - 1\right]^{2}} \left(\frac{1}{Q_{l\parallel}(x)} + \frac{2}{Q_{l\parallel}(x)}\right) dx\right\}^{-1}.$$
(5)

В формуле (5) $L^* = \rho \hbar^4 v_{\parallel}^6 / \gamma^2 (k_B T_D)^5$.

В этом случае отношение добротности объемного наноструктурного материала к добротности монокристаллического материала составит:

$$Z_{n} / Z_{m} = 1.5 \left[\int_{0}^{1} \int_{-1}^{1} \frac{(r/l_{e})\sqrt{y^{2} + 2zy + 1}y^{2}dzdy}{(r/l_{e})\sqrt{y^{2} + 2zy + 1} + 1} \right] \left[\chi_{l}^{(nano)} / \chi_{||lm} \right]^{-1}.$$
(6)

В случае микрополусфер, контактирующих по круглой площадке (пятну) радиуса *r*, формулы (5) и (6) приобретают вид [12]:

$$\chi_{l}^{(nano)} / \chi_{l||m} = \pi^{-1} \int_{0}^{1} \int_{0}^{2\pi} \frac{zx^{4} \exp(x/\theta)}{\left[\exp(x/\theta) - 1\right]^{2}} \left(\frac{(r/L^{*})\sqrt{z^{2} - 2z\cos\phi + 1}}{1 + (r/L^{*})Q_{l||}(x)\sqrt{z^{2} - 2z\cos\phi + 1}} + \frac{2(r/L^{*})\sqrt{z^{2} - 2z\cos\phi + 1}}{1 + (r/L^{*})Q_{l||}(x)\sqrt{z^{2} - 2z\cos\phi + 1}} \right) d\phi dz dx \left\{ \int_{0}^{1} \frac{x^{4}\exp(x/\theta)}{\left[\exp(x/\theta) - 1\right]^{2}} \left(\frac{1}{Q_{l||}(x)} + \frac{2}{Q_{l||}(x)} \right) dx \right\}^{-1} \right\}^{-1}$$

$$Z_{n} / Z_{m} = \pi^{-1} \left[\int_{0}^{1} \frac{1}{(r/l_{e})}\sqrt{y^{2} + 2y\cos\phi + 1}y dz dy}{(r/l_{e})\sqrt{y^{2} + 2y\cos\phi + 1} + 1} \right] \left[\chi_{l}^{(nano)} / \chi_{||lm} \right]^{-1}$$
(8)

Зависимость отношения термоэлектрических эффективностей объемного наноструктурного и монокристаллического материалов на основе Bi_2Te_3 (ZT)_{nano}/(ZT)_{mono} от радиуса наночастиц приведена на рис. 1.



Рис. 1. Зависимость отношения термоэлектрических эффективностей объемного наноструктурного и монокристаллического материалов (ZT)_{nano}/(ZT)_{mono} от радиуса наночастицы:
 1) – при учете частотной зависимости времени релаксации фононов;
 2) – в приближении постоянных длин свободного пробега электронов и фононов.

При расчетах на основании справочных данных [1] было принято, что $l_{ph} = 4.16$ нм, $l_e = 38.6$ нм при температуре 300 К. В связи с результатами расчетов, приведенными на рис. 1 может возникнуть вопрос о правомерности переноса свойств отдельной наночастицы на свойства материала в целом. Поэтому отметим, что если поры в структуре материала являются вакуумными и отделены друг от друга, а туннелирование носителей заряда отсутствует, то пористость материала, как в рамках теории протекания, так и в рамках подхода, изложенного, например, в [5], входит в выражения для теплопроводности и электропроводности через один и тот же множитель, и, следовательно, прямого влияния на термоэлектрическую эффективность не оказывает. Таким образом, если отвлечься от распределения наночастиц по размерам, то термоэлектрическая эффективность материала в целом однозначно определяется через кинетические коэффициенты отдельной частицы.

Из рисунка видно, что при учете зависимости времени релаксации фононов от частоты термоэлектрическая эффективность объемного наноструктурного материала при радиусах нано-

частиц 35 ÷ 40 нм достигает максимума, который в 2.14 раза превосходит термоэлектрическую эффективность монокристаллического материала. Однако такой максимум возможен только при параллельности плоскостей спайности отдельных наночастиц. При разориентированных плоскостях спайности отдельных наночастиц термоэлектрическая эффективность объемного наноструктурного материала на основе Bi_2Te_3 будет в $\sqrt{3}$ раз меньше, т.е. сохранится на уровне, приблизительно на 23 % превосходящем термоэлектрическую эффективность монокристаллического материала. Даже при радиусе наночастиц порядка 5 нм с поправкой на разориентацию плоскостей спайности частиц термоэлектрическая эффективность объемного материала. Даже при радиусе наночастиц порядка 5 нм с поправкой на разориентацию плоскостей спайности частиц термоэлектрическая эффективность объемного материала. Даже при радиусе наночастиц порядка 5 нм с поправкой на разориентацию плоскостей спайности частиц термоэлектрическая эффективность объемного материала. Даже при радиусе наночастиц порядка 5 нм с поправкой на разориентацию плоскостей спайности частиц термоэлектрическая эффективность объемного наноструктурного материала. Эти результаты не только качественно, но и количественно согласуются с результатами экспериментальных работ [13, 14], но противоречат результатам работы [6], согласно которой термоэлектрическая эффективность объемного наноструктурного материала из наночастиц радиусом 5 ÷ 20 нм на основе Bi_2Te_3 при 300 К составляет лишь порядка 82 % от термоэлектрической эффективности монокристалла.

Таким образом, при переходе от монокристаллического материала к объемному наноструктурному материалу фактор мощности сохраняется не всегда, что дает некоторые основания подвергнуть сомнению наличие энергетической фильтрации носителей тока, которая должна бы приводить к возрастанию термоЭДС. Если же такая фильтрация и наличествует, то, по-видимому, она не всегда способствует сохранению фактора мощности, поскольку уменьшение электропроводности не компенсируется возрастанием квадрата термоЭДС. В приближении же постоянных длин свободного пробега электронов и фононов значения термоэлектрической эффективности объемных наноструктурных материалов, превосходящие единицу, объясняются только квантовыми размерными эффектами.

Результаты для кругового контакта полностью аналогичны, но незначительно отличаются по численным значениям.

Рассмотрим теперь влияние на эти результаты температуры и распределения частиц объемного наноструктурного материала по размерам. Влияние температуры на рассеяние электронов и фононов на границах будем учитывать через температурные зависимости параметров L^* и l_e согласно формулам [1, 10]:

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

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

Подгоночный параметр μ_{\parallel} согласно его определению от температуры не зависит, поскольку по данным [1] оценочная формула Лейбфрида-Шлемана корректно отражает температурную зависимость решеточной теплопроводности Bi_2Te_3 в интервале температур от азотных до комнатных и выше. Учет распределения частиц по размерам будем проводить, исходя из распределения Рэлея, для которого зависимость плотности вероятности w(r) от радиуса частицы *r* имеет вид:

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

где *r*₀ – наиболее вероятный радиус частицы.

В этом случае обычно эффективные параметры материала $\sigma_{e\!f}$ и $\chi_{le\!f}$ определяются двумя способами. Первый способ состоит в решении феноменологических уравнений для распределений температуры и электрического потенциала в отдельной частице на основе моделирования ее геометрии. Второй способ состоит в применении соотношений Оделевского с усреднением уравнений для σ_{ef} и χ_{lef} по объемной доле «фаз», т.е. в данном случае частиц различных размеров [5]. Однако проведенный нами анализ показывает, что последний способ определения эффективных электропроводности и теплопроводности материала с высокой степенью точности эквивалентен их простому усреднению по объемной доле частиц различных размеров [15]. В преобразовании значения термоЭДС нет необходимости, поскольку в приближении постоянной (относительно энергии) длины свободного пробега носителей заряда она от рассеяния на границах не зависит. Исходя из этого, нами определена зависимость оптимального наиболее вероятного радиуса R_{opt} наночастицы порошка от температуры в интервале температур 75-600 К и температурная зависимость максимума термоэлектрической эффективности при этих температурах. Оптимальным считался такой наиболее вероятный радиус наночастицы, при котором отношение термоэлектрической эффективности объемного наноструктурного материала к термоэлектрической эффективности монокристаллического материала при каждой из исследованных температур достигает максимума. Соответствующие зависимости приведены на рис. 2.



Рис. 2. Температурные зависимости в интервале 75 – 600 К: а) – оптимального наиболее вероятного радиуса наночастицы; б) – отношения термоэлектрической эффективности объемного наноструктурного материала к термоэлектрической эффективности монокристаллического материала.

Из рисунка видно, что при возрастании температуры от 75 до 600 К оптимальный наиболее вероятный радиус наночастицы убывает от 0.17 мкм до 0.01 мкм, а отношение термоэлектрической эффективности объемного наноструктурного материала к термоэлектрической эффективности монокристаллического материала (при условии оптимальности наиболее вероятного радиуса наночастицы) возрастает от 1.19 до 1.63.

Выводы и рекомендации

- 1. В приближении постоянных длин свободного пробега носителей заряда и фононов термоэлектрическая эффективность объемного наноструктурного материала на основе *Bi*₂*Te*₃, рассчитанная с учетом классических размерных эффектов не превосходит термоэлектрической эффективности монокристаллического материала.
- 2. При учете частотной зависимости времени релаксации фононов, рассеивающихся друг на друге, получается, что в интервале радиусов наночастиц 40 ÷ 500 нм термоэлектрическая эффективность объемного наноструктурного материала на основе Bi₂Te₃ может в 1.5 ÷ 2.1 раза превосходить термоэлектрическую эффективность монокристаллического материала. Это верно, если плоскости спайности отдельных кристаллитов ориентированы параллельно направлениям температурного градиента и электрического тока. Если же плоскости спайности разориентированы, то термоэлектрическая эффективность такого объемного наноструктурного материала сохраняется на уровне 0.88 ÷ 1.23 от термоэлектрической эффективности монокристаллического материала.
- 3. Меньшие значения термоэлектрической эффективности объемных наноструктурных материалов могут быть объяснены уменьшением фактора мощности вследствие снижения термоЭДС в этих материалах по отношению к монокристаллическому материалу.

Литература

- Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃ / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. М.: Наука, 1972. 320 с.
- 2. L.W. Da Silva, M. Caviany Micro-thermoelectric cooler: interfacial effect on thermal and electrical transport. *Int. J. of Heat and Mass Transfer* 47, 2417 2435 (2004).
- 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 [и др.] // ФТТ. – 2010. – 52. – С. 1712 – 1716.
- Булат Л.П. Исследование возможностей увеличения термоэлектрической эффективности в наноструктурированных материалах на основе *Bi*₂*Te*₃-*Sb*₂*Te*₃ / Л.П. Булат, В.В. Освенский, Ю.Н. Пархоменко, Д.А. Пшенай-Северин // ФТТ. – 2012. – 54. – С. 20 – 26.
- Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, А.Н. Лагарьков // ФПП. – 2012. – 46. – С. 677 – 683.
- 6. S. Fan, J. Zhao, J. Guo, Q. Yan, J. Ma, H.H. Hang, Influence of Nanoinclusions on Thermoelectric Properties of *n*-type *Bi*₂*Te*₃ Nanocomposites, *Journal of Electronic materials* 40 (5), 1018 1023 (2011).
- Горский П.В. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – № 1. – С. 19 – 27.
- 8. Горский П.В. Об электропроводности контактирующих частиц термоэлектрического материала

/ П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – № 2. – С. 13 – 19.

- Горский П.В. Влияние анизотропии термоэлектрического материала на электропроводность и решеточную теплопроводность его контактирующих частиц / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – № 3. – С. 5 – 10.
- 10. P.G. Klemens, Lattice thermal conductivity. In: *Solid State Physics. Advances in Research and Applications*. Vol. 7, pp. 1 98 (New York: Academic Press. Inc. Publishers, 1958), 526 p.
- Клеменс П. Влияние тепловых и фононных процессов на затухание ультразвука. В кн.: Физическая акустика. Т. 3. Часть Б. Динамика решетки. Под редакцией У. Мэзона. С. 244 – 284. – М.: Мир, 1968. – 526 с.
- Горский П.В. К вопросу о механизме увеличения термоэлектрической добротности объемных наноструктурированных материалов / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. - 2013. – №. 5. – С. 5 – 10.
- 13. Объемный наноструктурированный термоэлектрический материал на основе (*Bi*, *Sb*)₂*Te*₃, полученный методом искрового плазменного спекания (SPS) / В.Т. Бублик, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев [и др.] // Термоэлектрики и их применение, Санкт-Петербург. 2012.
- 14. Анизотропия термоэлектрических свойств объемного наноструктурированного материала на основе (*Bi*, *Sb*)₂*Te*₃, полученного методом искрового плазменного спекания (SPS). / И.А. Драбкин, В.Б. Освенский, А.И. Сорокин [и др.] // Термоэлектрики и их применение, Санкт-Петербург. – 2012.
- 15. Горский П.В. Влияние эффектов слоистости и зарядового упорядочения на термоЭДС термоэлектрических материалов в квантующем магнитном поле / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – № 6. – С. 7 – 13.

Поступила в редакцию 25.09.2013.