

## СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

### PHYSICAL SENSORS

---

---

УДК 621.362:538.93:539.219.2

#### НА ШЛЯХУ ДО СТВОРЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ НАНООБ'ЄКТІВ ТИПУ КВАНТОВИХ ТОЧОК, НАНОДРОТІВ І НАДГРАТОК

*Г. П. Гайдар*

*Інститут ядерних досліджень НАН України, 47, проспект Науки, 03680 Київ, Україна. E-mail: gaydar@kinr.kiev.ua*

#### НА ШЛЯХУ ДО СТВОРЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ НАНООБ'ЄКТІВ ТИПУ КВАНТОВИХ ТОЧОК, НАНОДРОТІВ І НАДГРАТОК

*Г. П. Гайдар*

**Анотація.** У роботі розглянуто проблеми, пов'язані з ефективністю термоелектроперетворювачів, створених на основі використання нанодротів, надграток і квантових точок. Акцентується особлива увага на ролі внутрішніх механічних напружень, які суттєво впливають на зонну структуру напівпровідникових компонентів термоелектроперетворювачів і які необхідно враховувати як при розгляді загальних питань кінетики електронного газу в напівпровідникових кристалах, так і при конкретному вирішенні задач, пов'язаних із прямим перетворенням теплової енергії в електричну.

**Ключові слова:** термоелектроперетворювачі, наноб'єкти, внутрішні механічні напруження

#### ON THE WAY TO THE CREATION OF THERMOELECTRIC CONVERTERS ON THE BASIS OF NANOOBJECTS SUCH AS QUANTUM DOTS, NANOWIRES AND SUPERLATTICES

*G. P. Gaidar*

**Abstract.** The problems associated with the efficiency of the thermoelectric converters, created on the basis of using the nanowires, superlattices and quantum dots, were considered. The particular attention devoted the role of the intrinsic mechanical strains, which essentially affect on the band structure of semiconductor components of thermoelectric converters and which must be considered both at the discussion of general issues of the kinetics of the electron gas in semiconductor crystals, and in the concrete solution of problems related with the direct conversion of thermal energy into electricity.

**Keywords:** thermoelectric converters, nanoobjects, intrinsic mechanical strains

## НА ПУТИ К СОЗДАНИЮ ТЕРМОЭЛЕКТРОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ НАНООБЪЕКТОВ ТИПА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК, НАНОПРОВОДОВ И СВЕРХРЕШЕТОК

*Г. П. Гайдар*

**Аннотация.** В работе рассмотрены проблемы, связанные с эффективностью термоэлектродпреобразователей, создаваемых на основе использования нанопроводов, сверхрешеток и квантовых точек. Акцентируется особое внимание на роли внутренних механических напряжений, которые существенно влияют на зонную структуру полупроводниковых компонент термоэлектродпреобразователей и которые необходимо учитывать как при рассмотрении общих вопросов кинетики электронного газа в полупроводниковых кристаллах, так и при конкретном решении задач, связанных с прямым преобразованием тепловой энергии в электрическую.

**Ключевые слова:** термоэлектродпреобразователи, нанобъекты, внутренние механические напряжения

### Вступ

Можливості прямого перетворення теплової енергії в електричну на основі ефектів, які виникають у твердих тілах, уже давно привертають увагу дослідників та розробників різної апаратури [1-5]. За останні роки в області термоелектричного перетворення досягнуто суттєвого прогресу: розвинена фізика термоелектричних явищ; одержані принципово нові результати при розробці термоелектричних матеріалів; знайдені нові типи термоелементів; розроблені методи розрахунку і оптимізації термоелектричних приладів. Термоелектричні явища одержують все більш широке практичне застосування. На їх основі створені унікальні за своїми параметрами термоелектричні генератори, які використовуються в космосі, під водою і в наземній (важкодоступній для обслуговування) апаратурі; сконструйовані генератори з ядерними джерелами тепла. Усе більш широко використовується і термоелектричне охолодження. Малі габаритні розміри, практично необмежений ресурс роботи, висока надійність термоелектричних холодильників є визначальними при їх використанні в НВЧ та ІЧ техніці, приладобудуванні, електроніці, медицині і біології. Різноманітні застосування термоелектрики і у вимірjuвальній техніці: калориметрії, термометрії, пірометрії, електровимірjuвальній техніці, метрології.

В останні роки питання щодо підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну набуло особливого значення у зв'язку з відчутною нестачею викопних видів палива та промисловими викидами в атмосферу великої кількості шкідливих газів, які забруднюють оточуюче середовище, пошкоджують озоновий шар

Землі та викликають глобальні зміни клімату.

Приблизно 90 % світової потужності генерується тепловими двигунами, які використовують спалювання викопного палива в якості джерела тепла і, як правило, працюють на 30-40 % ефективності, так, що приблизно 15 тераватт тепла втрачається у навколишнє середовище. Термоелектричні модулі потенційно можуть перетворити частину цього втраченого тепла в електрику. Мірою ефективності таких модулів є безрозмірна термоелектрична добротність  $ZT$  [6], яка, у свою чергу, залежить від коефіцієнта Зеєбека ( $\alpha$  [В×К<sup>-1</sup>] – диференціальна термоерс), питомої електропровідності ( $\sigma$  [Ом<sup>-1</sup>×м<sup>-1</sup>]), коефіцієнта теплопровідності ( $\chi$  [Вт×м<sup>-1</sup>×К<sup>-1</sup>]) і абсолютної температури ( $T$  [К] – середня температура  $(T_1 + T_2)/2$  перетворювача, де  $T_1$  і  $T_2$  – температури його холодного і гарячого контактів відповідно):

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \chi. \quad (1)$$

Величину  $Z$  [К<sup>-1</sup>] інколи також називають термоелектричною добротністю матеріалу. Оскільки вищезазначені параметри, як правило, взаємопов'язані, то упродовж останніх десятиліть вчені намагалися розв'язати надзвичайно складну задачу підвищення ефективності термоелектричних перетворювачів ( $ZT > 1$ ) (див., наприклад, [7, 8]). Якщо розглянути термоелектричну добротність найбільш використовуваних і перспективних матеріалів (рис. 1, [9]) або безрозмірну термоелектричну добротність [10], то стає зрозумілим, що для всіх матеріалів  $ZT < 2$  навіть при підвищених температурах.

На сьогодні розглядають кілька основних стратегій оптимізації добротності: збільшення коефіцієнта термоелектричної потужності

( $\alpha^2 \sigma$  [Вт $\times$ м $^{-1}\times$ К $^{-2}$ ]) за допомогою оптимального (такого, який забезпечує максимальне значення  $ZT$ ) рівня легування об'ємних матеріалів [11, 12] (хорошими термоелектричними матеріалами є сильно леговані напівпровідники з концентрацією електронів  $\sim 10^{19}$  см $^{-3}$ ); модифікація хімічного складу матеріалу шляхом виготовлення його твердих розчинів і сплавів або шляхом вирощування нових хімічних сполук на його основі (наприклад, у зразках  $\text{Pb}_{0,02}\text{Te}$   $ZT$  зростає у два рази порівняно з вихідним  $\text{PbTe}$  [13]); використання просторово-неоднорідних матеріалів, розміри неоднорідностей яких порівнянні з характерними довжинами хвиль електронів або фононів (тобто, шляхом зменшення теплопровідності внаслідок розсіювання фононів на неоднорідностях чи границях зерен [14-16]).

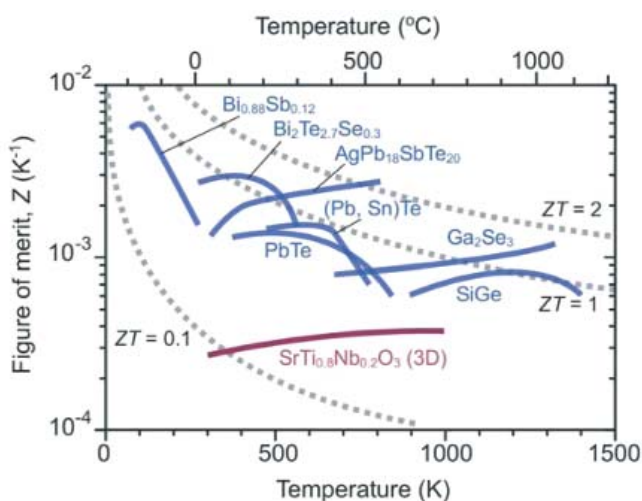


Рис. 1. Термоелектрична добротність деяких матеріалів [9].

Метою даної роботи є вивчення можливостей використання нанооб'єктів при створенні ефективних термоелектроперетворювачів нового покоління, а також виявлення деяких особливостей, які необхідно врахувати для підвищення коефіцієнта термоелектричної ефективності  $ZT$ .

### 1. Еволюція уявлень про ефективність термоелектроперетворювачів

Під термоелектроперетворювачами (ТЕП) нового покоління будемо розуміти такі, які уже зараз (поки що у вигляді лабораторних зразків) створюються на основі нанооб'єктів (НО) типу надграток (НГ), нанодротів (НД) і квантових точок (КТ). Коротко зупинимося на еволюції сподівань

вчених на впровадження нанооб'єктів у практику створення ефективних ТЕП нового покоління.

Стосовно термоелектричних характеристик однорідних матеріалів, які використовуються для перетворення енергії, то за останні 50 років не було досягнуто значного їх покращення ( $ZT$  залишалося близьким до 1).

Перший етап, що обіцяв грандіозні перспективи впровадження НО в практику ТЕП можна віднести на початок останнього десятиліття ХХ століття. Роботи Хікса і Дрессельхауза [17-19] поклали початок активному дослідженню термоелектричних властивостей квантово-розмірних структур. Проведені розрахунки термоелектричної добротності показали, що величину  $Z$  можна збільшити у 2-3 рази, якщо виготовити термоелектричний матеріал у вигляді багаточислової структури з квантовими ямами. Зростання  $Z$  досягається за рахунок збільшення густини станів носіїв струму поблизу країв зон у двовимірних системах у порівнянні з тривимірними. Розрахунки проводилися у припущенні, що рухливість носіїв не змінюється при переході від об'ємного зразка до зразка з квантовими ямами. За використання того ж самого припущення, експериментальне дослідження [18] шаруватих структур, які склалися з квантових ям на основі  $\text{PbTe}$ , розмежованих бар'єрами з  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ , показало, що коефіцієнт термоелектричної потужності ( $\alpha^2 \sigma$ ) росте зі зменшенням товщини квантових ям. Звідси було зроблено висновок щодо можливості збільшення  $Z$  у таких структурах. Однак у інших роботах [20-22] було показано, що аналогічне зростання густини станів у структурі з розмірним квантуванням, яке спричиняло підвищення  $Z$ , може призводити одночасно до зменшення рухливості носіїв заряду. Тому висновки щодо росту  $Z$  на основі підвищення  $\alpha^2 \sigma$  потрібно робити виважено.

Для підвищення  $ZT$  зусилля вчених великою мірою зосередилися на підході з використанням нанооб'ємних структур, таких як наночастинки [22-25], нанотрубки [26-28], і нанодроти [29-31]. У цих наноструктурах проявляється ефект фононного розсіювання, який знижує теплопровідність.

Дослідження, проведене у роботі [32] для двовимірних плівкових систем з шириною квантових ям  $\sim 2$  Å, показали, що величина  $ZT$  може досягати значень  $\sim 6$ .

Оцінки  $ZT$  [33], виконані для квантової ями (КЯ) (111)n-типу  $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  (за оптимальних параметрів  $d = 20$  Å і  $n_e = 1,5 \times 10^{19}$  см $^{-3}$ ) виявили коефіцієнт термоелектричної ефектив-

ності, який складав  $ZT = 0,87$ . Це значення тільки у 2 рази вище, ніж  $ZT$  в об'ємному матеріалі. У випадку КЯ (100) (за тих же оптимальних параметрів  $d$  і  $n_e$ )  $ZT$  залишався значно більшим, однак на рівні, який не перевищував 1,4.

Використання масиву квантових точок для термоелектричних застосувань було запропоновано в [34, 35]. Виявилось, що квантові точки, розподілені в плоских шарах усередині матриці з іншої речовини, розсіюють фонони, але не впливають на рух електронів. В [35] для надгратки  $PbSe_{0,98}Te_{0,02}/PbTe$  n-типу провідності одержали  $ZT = 1,3 \div 1,6$  при 300 К. Квантові точки утворювалися в шарі  $PbSe_{0,98}Te_{0,02}$ . Загальна товщина плівки була 0,104 мм.

У роботі [36] спостерігалось збільшення  $ZT$  до величини 2,4 при 300 К у надгратках  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  з р-типом провідності. Товщина шарів телуриду вісмуту складала 10 Å, а телуриду сурми - 50 Å. Надгратка, суттєво змінюючи властивості фононів (зменшуючи граткову частку теплопровідності) практично не впливала на рухливість дірок, яка була однаковою вздовж і поперек шарів і залишалася практично такою ж, як і в однорідному  $Sb_2Te_3$  [36, 37]. Однак для надграток  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_{2,85}Se_{0,17}$  з n-типом провідності при таких же товщинах шарів ситуація виявилася гіршою ( $ZT = 1,4$  при 300 К), що пов'язали з погіршенням якості границь розділу в структурах, до складу яких входив твердий розчин.

Дослідження термоелектричної добротності нанодротів [17] показало, що  $ZT$  сильно залежить від їх товщини. Так, для НД з  $Bi_2Te_3$  товщиною 5 Å при кімнатній температурі  $ZT \sim 14$ , тоді як в об'ємних зразках цього матеріалу  $ZT \sim 0,7$ .

За розрахунками, виконаними в [38] для НД зі сплаву  $Bi_{1-x}Sb_x$  з  $0 < x < 0,3$  діаметром від 10 до 100 нм, отримали значення  $ZT = 1,2$  при 77 К для НД р-типу з діаметром  $35 \div 45$  нм при  $x \approx 0,13 \div 0,14$ .

Зрозуміло, що лише при  $ZT > 1$  використання матеріалу в якості ТЕП виправдовує себе, однак таких матеріалів (об'ємних) небагато. На сьогодні найпоширенішим і найкращим термоелектричним матеріалом є  $Bi_2Te_3$  [39-42], а найкращі результати було досягнуто на надгратках  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  [36, 43]. Пристрої на основі телуриду вісмуту та його твердих розчинів можуть працювати при температурах поблизу кімнатної і використовуватися в якості термоелектричних охолоджувачів для лазерних діодів, теплових датчиків, у волоконно-оптичних системах тощо [44,

45]. Але виробництво надграток, як і об'ємного  $Bi_2Te_3$ , високовартісне.

До широко використовуваних (комерційних) матеріалів також відноситься  $PbTe$  [46] та  $Si/Ge$  [47]. Сфери їх застосувань - охолоджувачі для ІЧ-детекторів, процесорів персональних комп'ютерів, переносних холодильників, генератори для малопотужних джерел струму тощо.

В останні роки  $ZT$  значно покращують за рахунок синтезу об'ємних наноструктурованих матеріалів на основі кращих термоелектриків:  $Bi_2Te_3$  [25, 48-52],  $SiGe$  [53],  $PbTe$  [54] та ін. У роботах [25, 48] досягли максимуму  $ZT$  в 1,4 і 1,3 у сплаві  $BiSbTe$  р-типу шляхом подрібнення кульок сплавних кристалічних зливків і вихідних зливків с наступним гарячим пресуванням відповідно. У [49, 50] використовували метод гарячого пресування для одержання об'ємних наноструктурних  $Bi-Sb-Te$  з різним співвідношенням порошків  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$ , виготовлених за допомогою гідротермального синтезу. До речі, така технологія одержання об'ємних наноструктурних матеріалів є відносно дешевою у порівнянні з іншими. Максимальне значення  $ZT$  близько 1,47 одержано при 180 °С в об'ємному матеріалі, який складався з 1:1  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  порошку.

У роботі [26] вивчалися нанотрубки із  $Bi_2Te_3$  у формі порошку, виготовленого гідротермальним синтезом. Наявність у трубках внутрішнього каналу може додатково ускладнювати поширення фононів порівняно з нанодротоми. Для пресованого порошку з таких нанотрубок  $ZT \sim 1$  при 450-500 К, що на 20 % перевищує значення цього показника у кращого для промислових застосувань термоелектричного об'ємного матеріалу  $Bi_2Te_3$ .

У роботах [51, 52] для синтезу  $Bi_{0,52}Sb_{1,48}Te_3$  об'ємного сплаву використовували комбіновану технологію: плавлення-спіннінг/механічне подрібнення/іскрове плазмове спікання. У результаті одержали максимальне значення  $ZT = 1,5$  при кімнатній температурі. В [54, 55] показано, що присутність наноструктур в об'ємі матриці приводить до значного підвищення величини  $ZT$  в основному за рахунок суттєвого зниження теплопровідності кристалічної гратки. Наноструктури в об'ємних матеріалах оптимізують шляхом підбору відповідного складу [49] і завдяки процесу підготовки [48, 51].

Та все ж для створення електронних приладів найбільш привабливим вважається кремній, як досить дешевий матеріал, технологія якого добре розвинута у промисловості. Однак, ще донедавна

вважалося, що саме для термоелектричних застосувань кремній зовсім не придатний. Справа в тому, що створення ефективних ТЕП висуває до сучасних матеріалів електронної техніки досить складні вимоги, які не обмежуються розглядом лише динаміки електронів, а в рівній мірі стосуються і фононної підсистеми [56–59]. Адже безрозмірний коефіцієнт термоелектричної добротності ТЕП, згідно з (1), визначається, окрім диференційної термоерс  $\alpha$  і електропровідності  $\sigma$ , ще й коефіцієнтом теплопровідності  $\chi$ . Тобто, термоелектричні матеріали повинні бути хорошими провідниками і, в той же час, мати низьку теплопровідність. А теплопровідність кремнію дуже висока внаслідок великого фононного внеску.

У зв'язку з необхідністю розгляду  $\chi$  виникає питання: у якій мірі поняття фононів (як елементарних збуджень кристалічної ґратки) прийнятне для розгляду теплових явищ у просторово-обмеженому нанокластері (чи квантовій точці), ґратка в яких не є періодичною (з додатковою необхідністю врахування ролі поверхні і міжкластерних меж)? Можливо, більш прийнятним був би розгляд нанокластера у вигляді складної молекули, що складається з  $n$  атомів і характеризується  $3n$  ступенями вільності. Це ще належить з'ясувати у майбутньому. Та, окрім ускладнень, зазначених вище, потрібно мати на увазі, що при розмірі нанокластера, меншому за довжину вільного пробігу електрона, коефіцієнт електрон-фононної взаємодії зменшується на два порядки у порівнянні з масивним матеріалом [60]. Але ж ефективністю електрон-фононної взаємодії визначається ефект захоплення електронів фононами. І те, що ефектом захоплення нехтувати аж ніяк не можна, показано в [61], коли, суттєво знизивши  $\chi$  масиву нанодотів діаметром 20 нм (оптимізованих за рівнем легування –  $p = 3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), виготовлених на основі кремнію, і використавши ефект захоплення електронів фононами, підвищили ZT до одиниці при 200 К, хоча при кімнатній температурі для об'ємних кристалів кремнію цей коефіцієнт не перевищує 0,01. Власне, перехід від об'ємного до нанорозмірного кремнію призвів до різкого зниження його теплопровідності і дозволив говорити про високу ефективність перетворення тепла в електрику. Подальше зростання добротності при зменшенні діаметра кремнієвого нанодота передбачається в [62]: розраховане значення збільшувалося аж до величини  $ZT = 3$  при 300 К для 2 нм нанодотів.

У роботі [63] описано кремнієві нанодоти діаметром  $20 \div 300$  нм, теплопровідність яких знижена у порівнянні з об'ємним кремнієм. Пояснюється це розсіянням фононів на шорсткій поверхні нанодотів. Порівнювалися нанодоти з гладкою поверхнею, одержані так званим методом «пар-рідина-кристал», і з шорсткою поверхнею, отриманих хімічним травленням. Новий метод травлення полягає в тому, що з поверхні кремнієвої підкладки, вміщеної у водний розчин, гальванічно прибирають іони срібла, що викликає її зміну та формування кремнієвих нанодотів з шорсткою поверхнею. Виявилось, що при однаковому діаметрі теплопровідність шорстких нанодотів у кілька разів нижча. Мінімальна теплопровідність досягається для нанодотів діаметром 50 нм. При цьому коефіцієнт  $ZT = 0,6$  при кімнатній температурі, що у 60 разів перевищує значення для об'ємного кремнію. Дослідники вважають, що ще більш високих значень ZT можна досягти, зменшуючи діаметр нанодотів і застосувавши легування їх іншими атомами (зокрема атомами бору). Це призведе до блокування теплових коливань ґратки, перешкоджаючи їх розповсюдженню, яке відповідальне за транспорт теплової енергії. Електропровідність же, при значному зниженні теплопровідності, зберігатиметься на попередньому рівні.

Автори [63] впевнені, що термоелектричний кремній нового покоління може не тільки принести ряд нових продуктів на світовий ринок побутової електроніки (наприклад, ряд компактних термоелектричних перетворювачів), але й істотно поліпшити деякі вже сьогодні існуючі пристрої, серед яких є і паливні елементи. Більше того, ефективні термоелектричні перетворювачі (рис. 2) дозволять істотно підвищити коефіцієнт корисної дії сучасних електростанцій, які працюють за генераторним принципом. У них відбувається втрата великої кількості тепла, яке можна було б за допомогою масивів перетворювачів конвертувати в додаткову енергію, а це суттєво б відбилося на світовій енергетиці. Великі масиви генераторів могли б підвищити виробництво електроенергії на електростанціях генераторного типу шляхом обробки пару, що пройшов турбіну. Нано-ТЕП, цілком імовірно, стануть окремим комерційно успішним продуктом. Не викликає сумніву, що так звана «мала енергетика» також зможе скористатися перевагами термоелектричних перетворювачів.

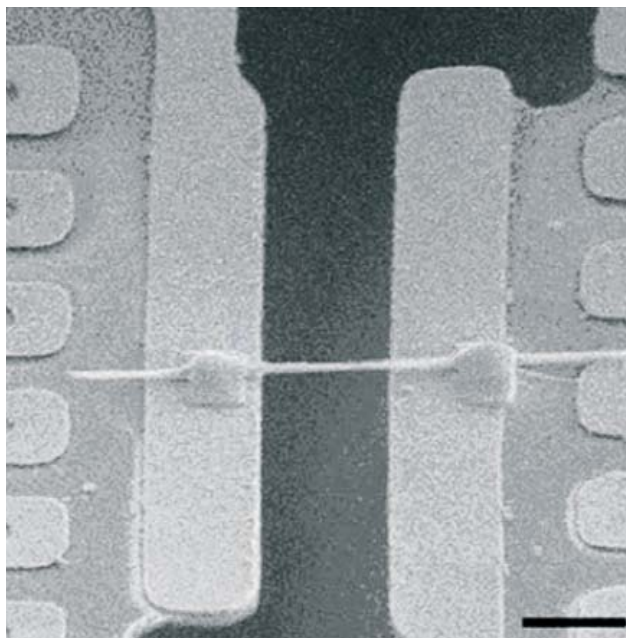


Рис. 2. Так може виглядати фрагмент чіпа термоелектричного перетворювача, створеного на основі кремнієвого нанодрота [63].

На додаток до сказаного на користь напівпровідникових матеріалів, котрі на сьогоднішній день не вважаються термоелектрично-високоєфективними, потрібно зауважити, що пошуки нових підходів і використання засобів, які зможуть не тільки підвищувати  $\alpha$ , чи її анізотропію  $\Delta\alpha$ , а також суттєво знижувати і теплопровідність системи, напевне, відкриють у недалекому майбутньому нові шляхи для значного підвищення  $ZT$  навіть на основі використання матеріалів, подібних до кремнію (чи й самого Si).

Крім використання нанооб'єктів, резервом у цьому плані залишається також здатність направленої пружної деформації суттєво підвищувати анізотропію термоерс  $\Delta\alpha$  у тих випадках, коли технічні труднощі, пов'язані з необхідністю використання направленої пружної деформації кристалів, не будуть суттєвими.

## 2. Перспективні матеріали для високоєфективних термоелектроперетворювачів

Гетероструктури і низькорозмірні системи сприяють підвищенню  $ZT$  завдяки зниженню теплопровідності внаслідок розсіювання фононів на поверхнях і гетерограницях. Однак, як зазначалося вище, процес вирощування НГ чи структур з квантовими ямами, КТ або НД-ами досить складний і високовартісний. Тому останнім

часом основна увага дослідників зосередилася на вивченні об'ємних нанокompatитів, оскільки внаслідок наноструктурування було виявлене помітне покращення термоелектричних характеристик [40, 54, 64-69]. Наноструктурування матеріалу, по-перше, може збільшити густину станів поблизу рівня Фермі і тим самим підвищити електропровідність; по-друге, може привести до локального збільшення ефективної маси електронів, а отже, підвищити коефіцієнт Зеебека [13]; по-третє, якщо об'ємний зразок складається з нанорозмірних зерен, то це може збільшити розсіювання фононів на їх границях і таким чином зменшити теплопровідність [70-73].

Існує, в основному, два типи термоелектричних нанокompatитів у відповідності до підходів, які використовуються для включення наноструктур в об'єм [65, 74]. Один із них називається *ex situ* нанокompatити, такі як  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [49],  $\text{CoSb}_3/\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  [75],  $\text{CoSb}_3/\text{C60}$  [76], і  $\text{ZrNiSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [77], в яких нановключення механічно вбудовуються в об'єм матриці і відіграють роль центрів фононного розсіювання для зменшення теплопровідності. Однак у цьому випадку досить важко контролювати скупчення, забруднення границь розділу і ріст зерен наночастинок в ході процесу підготовки. Другий тип нанокompatитів називають *in situ*. Так, об'ємні *in situ* нанокompatити на основі Ge-Te з 4-10 нм нанокристаллами, вбудованими в аморфну матрицю, були одержані методом аморфної кристалізації [65].

Матеріал  $\text{AgSbTe}_2$  відомий досить давно як термоелектричний матеріал р-типу [78-80], який демонструє дві різні особливості: дуже низьку теплопровідність ґратки ( $\chi_L \sim 0,6 \text{ Вт}\times\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ ) і відносно високий коефіцієнт Зеебека ( $\alpha \sim 200 \text{ мкВ}\times\text{К}^{-1}$ ) [80, 81].  $\text{AgSbTe}_2$  можна вважати твердим розчином  $\text{Ag}_2\text{Te}$  і  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , а однофазний  $\text{AgSbTe}_2$  можна отримати тільки у певному композиційному діапазоні з  $\text{Ag}_2\text{Te}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  відношенням, яке  $< 1$  [82, 83]. Використовуючи зміни в розчинності твердих тіл поблизу границь однофазної області, можна синтезувати *in situ* композити з  $\text{Ag}_2\text{Te}$  або  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , вбудованих в  $\text{AgSbTe}_2$  матрицю. Потрібно лише контролювати відношення  $\text{Ag}_2\text{Te}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  поблизу границь однофазної області для одержання бажаних нанокompatитів  $\text{AgSbTe}_2/\text{Ag}_2\text{Te}$  або  $\text{AgSbTe}_2/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

У роботі [84] були досліджені композиції з більш високими відношеннями  $\text{Ag}_2\text{Te}$  і синтезовані потрібні термоелектричні композити  $\text{Ag}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-x}$  з різними значеннями  $x$  від 0,78 до

0,93. Причому однофазний  $\text{AgSbTe}_2$  був виготовлений в якості еталону в діапазоні  $x = 0,78 \div 0,81$ . Двофазні зразки з другою фазою  $\text{Ag}_2\text{Te}$  були отримані при  $x > 0,81$ . Спостереження за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії високого розділення (HRTEM) показали, що  $\text{Ag}_2\text{Te}$  преципітати були *in situ* утворені в якості наноточок і нанорозмірних пластинчатих структур, вбудованих в  $\text{AgSbTe}_2$  матрицю (рис. 3). Усі три термоелектричні параметри ( $\alpha$ ,  $\sigma$  і  $\chi$ ) були оптимізовані при певних співвідношеннях  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , що призвело до покращення термоелектричної добротності  $\text{AgSbTe}_2$  наноконкомпозитів. Було одержано максимальне значення  $ZT \sim 1,53$  при 500 К для  $\text{Ag}_{0,84}\text{Sb}_{1,16}\text{Te}_{2,16}$  (рис. 4). Це на 40% більше, ніж для однофазних зразків.

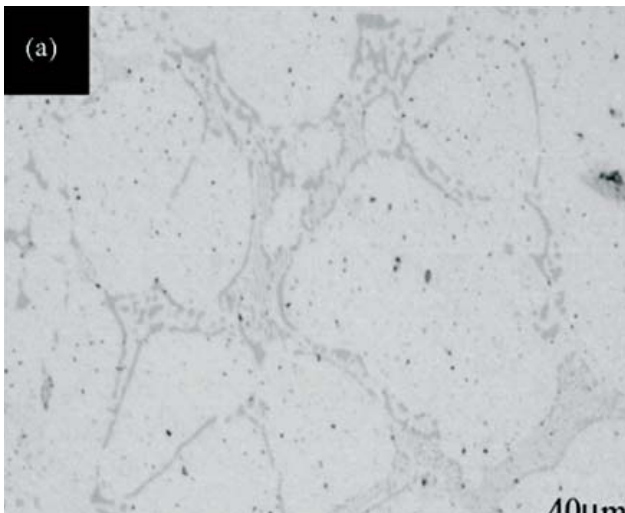


Рис. 3. Мікроструктура  $\text{Ag}_2\text{Te}$  преципітатів у матриці  $\text{AgSbTe}_2$  [84].

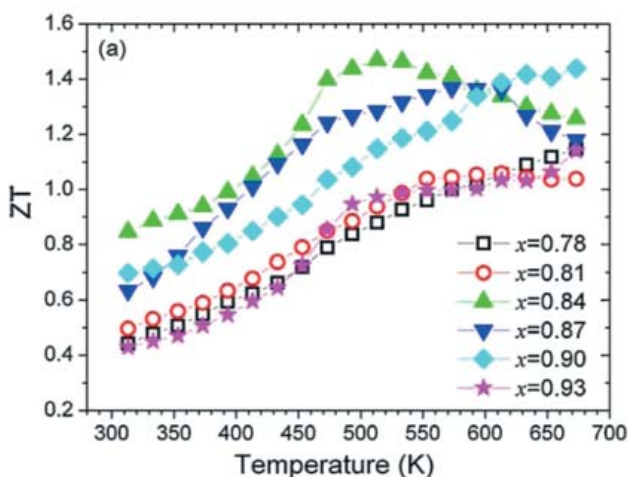


Рис. 4. Температурна залежність  $ZT$  для композитів  $\text{Ag}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-x}$  з  $x = 0,78 \div 0,93$  [84].

З метою підвищення термоелектричної добротності використовують також такі об'ємні наноконкомпозити як четверні з'єднання  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$  [54]. Їх ще називають LAST-m матеріалами (LAST - Lead Antimony Silver Tellurium). Такі наноконкомпозити є двофазними системами: неосновна фаза (включення розміром 3-5 нм) збагачена Ag і Sb, яка вбудована в основну фазу, що збіднена цими атомами. Також існує модуляція складу з періодом 20-30 нм. Завдяки неоднорідностям збільшується розсіяння фононів і зменшується граткова теплопровідність, що й призводить при  $m = 10$  або 18 і при оптимальному рівні легування до  $ZT = 2,2$  при 800 К. Це найбільш високе на сьогодні значення  $ZT$  для об'ємного матеріалу. Окрім цього, пізніше виявилось, що електронна структура LAST-m матеріалів (вигляд густини станів поблизу вершини валентної зони і дна зони провідності) дуже чутлива до локального упорядкування пар Ag-Sb [85-87]. Вважається, що нановключення у сплавах відіграють роль, подібну до ролі квантових точок у вирощених методом молекулярно-пучкової епітаксії надгратках  $\text{PbSe}_{0,98}\text{Te}_{0,02}/\text{PbTe}$  [35].

В [88] були проведені розрахунки для LAST-m матеріалів, щоб прояснити ефект одночасного легування Ag і Sb на PbTe. Виявилось, що існує оптимальна Ag-Sb концентрація, при якій теплопровідність помітно знижується, але великий коефіцієнт Зеебека PbTe, по суті, зберігається, так що значення  $ZT$  може бути збільшене у порівнянні з PbTe при високих температурах біля 800 К.

У роботі [89] повідомляється про LAST-m матеріали р-типу, легувані Sn (їх ще називають LASTT-m), з високим  $ZT = 1,45$  при 627 К.

Дослідження LAST-m матеріалів було проведене в ряді робіт [90-93], однак, максимальне  $ZT$  одержали тільки 1,07 [92]. У роботі [81] одержали LAST-m систему за допомогою комбінованого процесу механічного сплавлення та іскрового плазмового спікання (SPS - spark plasma sintering) і виявили, що термоелектричні властивості її залежать від вмісту свинцю. Було отримано значення  $ZT = 1,37$  при 673 К для зразка зі складом  $\text{Ag}_{0,8}\text{Pb}_{22}\text{SbTe}_{20}$ . LAST-m нанопорошки можуть бути одержані методом гідротермального синтезу [94]. У більш пізніх роботах [95-97] для LAST-m матеріалів були отримані значення  $ZT > 1,7$  при 700 К.

Подібні нанорозмірні мікроструктури спостерігалися також останнім часом в  $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}$  (TAGS-x) системах (названих за першими буквами назв елементів, що

входять до їх складу), які показали максимальні значення  $ZT > 1,5$  при 800 К, коли  $x = 80$  і 85 [98].

Один із важливих шляхів пошуку нових перспективних термоелектричних матеріалів тісно пов'язаний з гіпотезою, що була висунута американським дослідником Слеком [99]. Він вважав, що можна створити речовини, які мали б електронні властивості кристала, а фононні - скла, і навіть описав механізм, за яким вони мали б працювати. На його думку, такі речовини повинні складатися із атомів двох типів («хазяїн» - «гість»). Перший тип створює ґратку, побудовану з міцних ковалентних зв'язків. В її пустотах розміщуються рухливі атоми (або молекули) другого типу, здатні коливатися всередині наданого для них обмеженого об'єму (так звані «rattlers» - частинки, що «бовтаються»), тобто, слабо зв'язані з кристалічною матрицею атоми, молекули (наприклад, молекули вуглецю - фулерени  $C_{60}$  [100]) або кластери. Такі частинки мають два чи більше напівстабільних положення і їх коливальний рух відбувається з певною частотою, яка співпадає з частотою поширення фононів. При цьому спостерігається резонансне розсіяння фононів [101], і тепло переноситься в кристалічному твердому тілі, наче це скло. Однак при цьому не псується електропровідність атомів першого типу, адже її забезпечують електрони, які переміщуються по ковалентних зв'язках каркасу. Такі речовини могли б стати ідеальними термоелектриками. Їх Слек назвав «фононне скло - електронний кристал» (PGEC - phonon-glass/electron-crystal), однак вчений не знав, які саме речовини могли

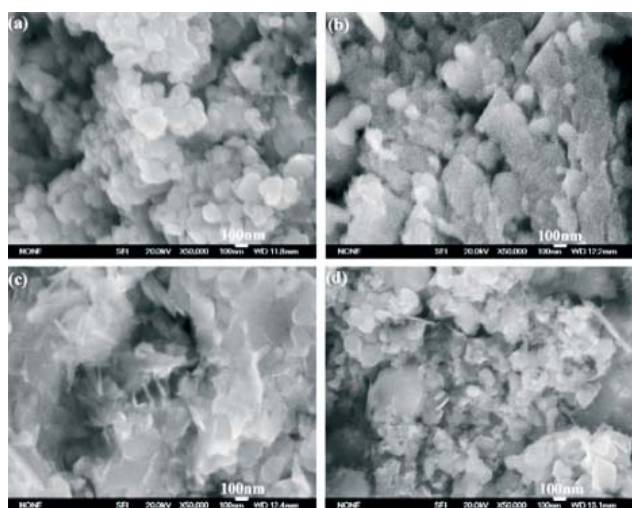


Рис. 5. SEM зображення об'ємних зразків, виготовлених методом гарячого пресування: а -  $CoSb_3$ ; б, с, d -  $(La, Ce \text{ і } La_{0,5}Ce_{0,5})Fe_3CoSb_{12}$  відповідно [119].

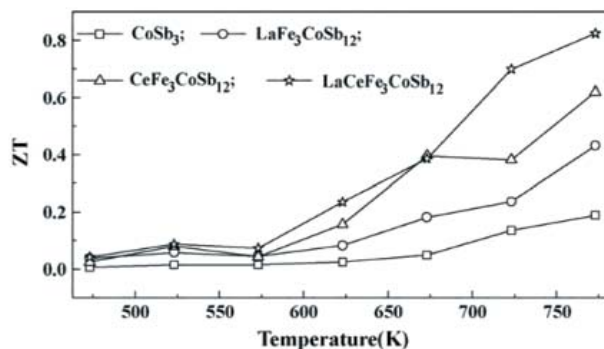


Рис. 6. Безрозмірний коефіцієнт термоелектричної добротності для об'ємних зразків  $CoSb_3$  та  $(La, Ce \text{ і } La_{0,5}Ce_{0,5})Fe_3CoSb_{12}$  [119].

б відповідати таким вимогам. Вперше PGEC-концепція знайшла своє практичне застосування при дослідженні скуттерудитів [102-106], а пізніше була реалізована у напівпровідникових клатратах [107-112]. Ці об'ємні матеріали придатні для роботи при високих температурах (300-600 °C) і зазвичай характеризуються добре розвинутою кристалічною структурою, що і забезпечує хороші електричні властивості. Вони також містять великі порожнечі в ґраткових структурах, які можуть бути заповнені рідкоземельними (скуттерудіти) або лужними (клатрати) атомами металу.

В останні роки велика увага приділялася вивченню з'єднань на основі скуттерудіта  $CoSb_3$  [113]. Хоча  $CoSb_3$  характеризується сильними ковалентними зв'язками в ґратці і великими порожнечами в структурі, однак не має яскраво виражених властивостей PGEC-речовини. У нього хороша електропровідність, але відносно висока теплопровідність. Тому для зменшення теплопровідності скуттерудіта зусилля зосередили на елементах легування [114] і/або заповнення порожнеч скуттерудіта атомами La або Ce було отримано  $ZT = 1,4$  при 1000 К [116]. Отже, заповнення порожнеч скуттерудіта чужорідними атомами (особливо рідкоземельними) є ефективним способом знизити теплопровідність і підтримати високу електропровідність [117].

Так, у наповненому скуттерудіті  $Ba_{0,3}Co_4Sb_{12}$  n-типу барій заповнює порожнечі в структурі скуттерудіта і зменшує його теплопровідність. Якщо в таку структуру ввести ще невелику частку нікелю, завдяки чому збільшиться концентрація носіїв, то термоелектрична добротність  $ZT$  збільшиться з 0,8 при 800 К для  $Ba_{0,3}Co_4Sb_{12}$  до 1,2 у зразку  $Ba_{0,3}Ni_xCo_{4-x}Sb_{12}$  з вмістом нікелю  $x = 0,05$  [118].



У роботі [119] розглядалися термоелектричні властивості заповнених рідкоземельними металами наноструктур на основі скуттерудіта  $\text{CoSb}_3$ .  $\text{CoSb}_3$  і нанопорошки  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ ,  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$  були підготовлені за допомогою гідро- і сольвотермального синтезу, а потім були використані для створення об'ємних зразків методом гарячого пресування (рис. 5).

Результати показали, що, окрім наноструктури і заповнення порожнеч рідкоземельними елементами, важливим фактором покращення термоелектричних властивостей є наявність склоподібної фази у зразках. Таким чином, при 773 К можна досягти наступних значень ZT: 0,19, 0,43, 0,62 і 0,82 для  $\text{CoSb}_3$ ,  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ ,  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  і  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$  відповідно (рис. 6).

У композитному матеріалі  $(\text{CoSb}_3)_{1-x}(\text{ZrO}_2)_x$  (при  $x = 0 \div 0,3$ ) з включеннями  $\text{ZrO}_2$  розміром 25 нм, одержаному на основі скуттерудіта  $\text{CoSb}_3$ , ZT зростало на 11 % при невеликому вмісті включень ( $x = 0,05$ ) у порівнянні зі зразками без нановключень (у цьому випадку  $ZT = 0,18$  при 700 К) [120]. При значному ж вмісті включень суттєво знижувалася провідність, а  $\alpha$  залежала слабко від їх концентрації.

Узагальнюючи все вищезазначене, можна зауважити, що для другої половини ХХ століття величина ZT, яка з'являлася в роботах експериментального плану на об'ємних матеріалах, залишалася практично незмінною в межах  $\leq 1$ . Але з переходом до використання наноструктур та нанокompозитних матеріалів (приблизно у 2000 р.) значення ZT зросло до величини  $\geq 2$  [121], а в деяких випадках (див., наприклад, [36, 122]) навіть досягало величини  $\sim 2,4$ .

## 2. Внутрішні механічні напруження в наноб'єктах

Положення, яке склалося на початку третього тисячоліття, коли виявилася істотна розбіжність між значеннями  $(ZT)_{\text{теорет}}$  і  $(ZT)_{\text{експерим}}$ , не могло залишати дослідників байдужими. Адже це, ймовірно, могло означати, що теоретики, які проводять розрахунки в рамках використовуваних ними моделей, ще чогось не враховують, зокрема внутрішніх механічних напружень (ВМН) та деяких інших факторів, характерних для наноб'єктів. Тобто модель, яка приймається в теоретичних розрахунках, не є адекватною тій, з якою мають справу експериментатори. Проаналізуємо цю ситуацію на

найпростіших прикладах надграток і квантових точок в рамках вищезазначеного припущення.

Слід зазначити, що ВМН, якими поки що нехтують при розрахунках ZT, — це зовсім не єдине необґрунтоване спрощення. Посилаючись на літературні підтвердження, можна назвати кілька найбільш значущих і очевидних із таких спрощень.

1. Гранично висока неоднорідність наноб'єктів за хімічним складом і просторовим розподілом ВМН. Дійсно, різниця близько 7 % між величинами сталих граток при вирощуванні КТ  $\text{InAs}$  ( $a_0 = 6,04 \text{ \AA}$ ) на  $\text{GaAs}$  ( $a_0 = 5,64 \text{ \AA}$ ) підкладці, наприклад, «гаситься», у відповідності з [123], на мізерній висоті КТ  $\sim 10$  нм. Це означає, що градієнт  $\alpha$ , який виникає в квантовій точці, у  $10^6$  разів перевищує градієнт  $\rho$ , який знаходить свій прояв при такій же приблизно ( $\sim 7 \div 10$  %) зміні питомого опору  $\rho$  на довжині в 1 см об'ємного кристала  $\text{Si}$  (чи  $\text{Ge}$ ) у вигляді об'ємно-градієнтних явищ, повністю відсутніх в однорідних кристалах. До цього необхідно додати ще й те, що в розглянутому випадку внаслідок інтердифузії у процесі вирощування  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  зміна вмісту  $\text{Ga}$  на довжині  $\sim 10$  нм (середня висота КТ) в напрямку осі її росту перевищує 90 % [123]. Про гранично високу неоднорідність ВМН в наноб'єктах свідчать як теоретичні [124–130], так і експериментальні дослідження [131–135].

2. Зазначені вище обставини виключають ідентичність міжатомних відстаней в монокристалах і окремих компонентах наноб'єктів, а, отже, і трансляційну симетрію в їх об'ємі, що підтверджується прямими експериментами [136–138]. А ця особливість наноб'єктів сама по собі якщо й не виключає повністю, то, у всякому випадку, ставить використання стандартної зонної теорії в особливі умови.

3. Співіснування в межах наноб'єктів (нанокластерів (нКЛ) чи квантових точок) атомів з міжатомними взаємодіями, які перекривають весь діапазон (від типових для об'ємних кристалів у центральній частині нКЛ чи КТ до характерних для поверхневих атомів), перманентно змінюючись за величиною в напрямі від центра квантової точки до граничного значення, характерного для поверхневих атомів (на самій її поверхні).

4. У тонких шарах надграток [139] і у випадку гетероструктур [140, 141] ефективна маса  $m_c^*$  може суттєво відрізнитися від  $m_c^*$ , що характерна для об'ємного кристала, а за деяких умов стає ще й координатно залежною [140].

5. При помітній зміні кристалічного потенці-

алу на відстанях порядку сталої ґратки  $a_0$  метод ефективної маси стає необґрунтованим і виникає потреба в суттєвій модифікації розрахунків [142].

6. Неоднорідності в розподілі речовини і механічних напружень в однаковій мірі характерні і для багатосарових наноструктур [143].

Наведені вище особливості нанооб'єктів, які безпосередньо впливають із результатів експериментів і не враховуються при теоретичних оцінках ZT, дозволяють стверджувати, що виконані з такими спрощеннями оцінки ZT можуть виявитися недостатньо обґрунтованими.

Крім того, слід зазначити, що і самі технології (дорогі і зовсім не прості) забезпечують поки що отримання нанооб'єктів зі значним розкидом ( $\sim 5 \div 10$ ) % за розмірами, формою, а також із явно недостатньою впорядкованістю квантових точок на площині вирощування. Надґратки ж отримуються зі значними градієнтами домішкового складу у моношарах, що, безумовно, тільки ускладнює проведення оцінок ZT. Таким чином, зрозуміло, що нехтувати зазначеними особливостями нанооб'єктів не можна.

Не маючи можливості усунути названі вище особливості нанооб'єктів (такі як ВМН, неоднорідності у просторовому розподілі легуючих чи залишкових домішок і т. ін.), їх необхідно досліджувати і використовувати. Так чинять, наприклад, у випадку макроскопічних об'ємно-градієнтних ефектів [144, 145], створюючи на їх основі так звані функціонально-градієнтні матеріали [146], які успішно використовують у галузі напівпровідникового приладобудування.

Таким чином, слід враховувати, що:

– ВМН в нанооб'єктах величезні, їх поява (за існуючих технологій створення КТ, НД і НГ) абсолютно неминуча і, крім того, позбутися їх немає ніякої можливості;

– ВМН суттєво впливають на зонну структуру компонент нанооб'єктів, а отже, і на їх оптичні, електрофізичні, структурні (механічні) та інші властивості, чим, звичайно, не можна нехтувати при дослідженні НО. Тим більш дивно, що ВМН в нанооб'єктах при теоретичних розрахунках ZT до цього часу, наскільки відомо, практично не враховуються.

## Висновки

1. Приведено огляд сучасних досягнень на шляху до підвищення термоелектричної ефективності ZT термоелектроперетворювачів, створюва-

них на основі нанооб'єктів (типу квантових точок, нанодротів чи надґраток). Проведені в останні роки дослідження показали можливість реалізації ТЕП нового покоління з  $ZT \leq 2,5$  на основі нанокомпозитних матеріалів, а також матеріалів з низькою теплопровідністю (зокрема скуттерудитів і клатратів).

2. Піддані детальному аналізу деякі особливості нанооб'єктів, врахування яких (за неможливості їх усунення) є необхідним при створенні ефективних термоелектроперетворювачів на основі нанооб'єктів.

3. Показано, що отримання досконалих наносистем, створюваних на основі нанокластерів чи квантових точок, можливе за умови покращення якості «елементарних» нанооб'єктів, які входять до їх складу: зменшення розкиду за розміром і формою, а також послаблення притаманних їм внутрішніх механічних напружень. Хоча, враховуючи специфічні особливості ВМН [147-150], у ряді випадків, напевне, їх можна буде використовувати з метою покращення характеристик деяких приладів, які створюються, зокрема, на основі надґраток.

## Література

1. Goldsmid H. J., Douglas R. W., The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *Brit. J. Appl. Phys.* - 1954. - Vol. 5, No. 11. - P. 386-390.
2. Goldsmid H. J., Douglas R. W., The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration [This is an Erratum for the article 1954 *Brit. J. Appl. Phys.* 5 386] // *Brit. J. Appl. Phys.* - 1954. - Vol. 5, No. 12. - P. 458.
3. Wright D. A., Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride and its Alloys // *Nature.* - 1958. - Vol. 181, No. 4612. - P. 834.
4. Li J.-F., Tanaka S., Umeki T. et al., Microfabrication of thermoelectric materials by silicon molding process // *Sens. Actuators A.* - 2003. - Vol. 108, No. 1-3. - P. 97-102.
5. Dresselhaus M. S., Chen G., Tang M. Y. et al., Low-Dimensional Thermoelectric Materials // *Advanced Materials.* - 2007. - Vol. 19. - P. 1043-1053.
6. Иоффе А. Ф., Полупроводниковые термоэлементы. - М.-Л.: Изд. АН СССР, 1960. - 188 с.
7. Martin J., Nolas G. S., Zhang W. et al., PbTe nanocomposites synthesized from PbTe

- nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* - 2007. - Vol. 90, No. 22. - P. 222112 (3).
8. Zhu T. J., Liu Y. Q., Zhao X. B., Synthesis of PbTe thermoelectric materials by alkaline reducing chemical routes // *Mater. Res. Bull.* - 2008. - Vol. 43, No. 11. - P. 2850-2854.
  9. Ohta H., Thermoelectrics based on strontium titanate. // *Mater. Today.* - 2007. - Vol. 10, No. 10. - P. 44-49.
  10. Tritt T. M., Subramanian M. A., Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View // *MRS Bull.* - 2006. - Vol. 31, No. 03. - P. 188-198.
  11. Tamura H., Preparation and Electrical Properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Ge Alloys // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 1966. - Vol. 5, No. 7. - P. 593-602.
  12. Brandt N. B., Kulbachinskii V. A., Pressure spectroscopy of impurity states and band structure of bismuth telluride // *Semiconduct. Sci. Technol.* - 1992. - Vol. 7, No. 7. - P. 907-911.
  13. Heremans J. P., Jovovic V., Toberer E. S. et al., Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States // *Science.* - 2008. - Vol. 321, No. 5888. - P. 554-557.
  14. Kim D.-H., Mitani T., Thermoelectric properties of fine-grained  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  alloys // *J. Alloy Compd.* - 2005. - Vol. 399, No. 1-2. - P. 14-19.
  15. Toprak M. S., Stiewe C., Platzek D. et al., The impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric  $\text{CoSb}_3$  // *Adv. Funct. Mater.* - 2004. - Vol. 14, No. 12. - P. 1189-1196.
  16. Stiewe C., Bertini L., Toprak M. S. et al., Nanostructured  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{Sb}_{1-y}\text{Te}_y)_3$  skutterudites: Theoretical modeling, synthesis and thermoelectric properties // *J. Appl. Phys.* - 2005. - Vol. 97, No. 4. - P. 044317 (7).
  17. Hicks L. D., Dresselhaus M. S., Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // *Phys. Rev. B.* - 1993. - Vol. 47, No. 19. - P. 12727-12731.
  18. Hicks L. D., Dresselhaus M. S., Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor // *Phys. Rev. B.* - 1993. - Vol. 47, No. 24. - P. 16631-16634.
  19. Hicks L. D., Harman T. C., Dresselhaus M. S., Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials // *Appl. Phys. Lett.* - 1993. - Vol. 63, No. 23. - P. 3230-3.
  20. Broido D. A., Reinecke T. L., Comment on "Use of quantum-well superlattices to obtain high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials" [Appl. Phys. Lett. 63, 3230 (1993)] // *Appl. Phys. Lett.* - 1995. - Vol. 67, No. 8. - P. 1170.
  21. Broido D. A., Reinecke T. L., Effect of superlattice structure on the thermoelectric figure of merit // *Phys. Rev. B.* - 1995. - Vol. 51, No. 19. - P. 13797-13800.
  22. Broido D. A., Reinecke T. L., Thermoelectric transport in quantum well superlattices // *Appl. Phys. Lett.* - 1997. - Vol. 70, No. 21. - P. 2834 (3).
  23. Deng Y., Zhou X.-s., Wei G.-d. et al., Solvothermal preparation and characterization of nanocrystalline  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  powder with different morphology // *J. Chem. Solids* - 2002. - Vol. 63, No. 11 - P. 2119-2121.
  24. Ji X., Zhao X., Zhang Y., Lu B., Ni H. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 793 (2004), S1.4.1.
  25. Poudel B., Hao Q., Ma Y. et al., High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys // *Science.* - 2008. - Vol. 320, No. 5876. - P. 634-638.
  26. Zhao X. B., Ji X. H., Zhang Y. H. et al., Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites // *Appl. Phys. Lett.* - 2005. - Vol. 86, No. 6 - P. 062111 (3).
  27. Hone J., Ellwood I., Munro M. et al., Thermoelectric Power of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* - 1998. - Vol. 80, No. 5. - P. 1042-1045.
  28. Cao Y. Q., Zhu T. J., Zhao X. B., Thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanotubes synthesized by low-temperature aqueous chemical method // *J. Alloy Compd.* - 2008. - Vol. 449, No. 1-2. - P. 109-112.
  29. Lu J., Han Q., Yang X. et al., Preparation of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanorods via a hydrothermal approach // *Mater. Lett. (Materials Letters).* - 2007. - Vol. 61, No. 16. - P. 3425-3428.
  30. Zhao X. B., Ji X. H., Zhang Y. H. et al., Effect of solvent on the microstructures of nanostructured  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  prepared by solvothermal synthesis // *J. Alloy Compd.* - 2004. - Vol. 368, No. 1-2. - P. 349-352.
  31. Sun T., Zhao X. B., Zhu T. J. et al., Aqueous chemical reduction synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanowires with surfactant assistance // *Mater. Lett.* - 2006. - Vol. 60, No. 20. - P. 2534-2537.
  32. Melnichuk S. V., Kosyachenko S. V., Thermoelectric properties of superlattices // *Journal of Thermoelectricity.* - 1996. - № 3. - P. 15-22.

33. Sur I., Casian A., Balandin A., Electronic thermal conductivity and thermoelectric figure of merit of n-type  $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  quantum-wells // *Phys. Rev. B.* - 2004. - V. 69, N 3. - P. 035306 (7).
34. Khitun A., Balandin A., Liu J. L. et al., In-plane lattice thermal conductivity of a quantum-dot superlattice // *J. Appl. Phys.* - 2000. - Vol. 88, No. 2. - P. 696-699.
35. Harman T. C., Taylor P. J., Walsh M. P. et al., Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices // *Science.* - 2002. - Vol. 297, No. 5590. - P. 2229-2232.
36. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T. et al., Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit // *Nature.* - 2001. - V. 413, N 6856. - P. 597-602.
37. Venkatasubramanian R., Colpitts T., O'Quinn B. et al., Low-temperature organometallic epitaxy and its application to superlattice structures in thermoelectrics // *Appl. Phys. Lett.* - 1999. - Vol. 75, No. 8. - P. 1104-1106.
38. Rabina O., Lin Y.-M., Dresselhaus M. S., Anomalous high thermoelectric figure of merit in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires by carrier pocket alignment // *Appl. Phys. Lett.* - 2001. - Vol. 79, No. 1. - P. 81-83.
39. Zhang Y. H., Zhu T. J., Tu J. P. et al., Flower-like nanostructure and thermoelectric properties of hydrothermally synthesized La-containing  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  based alloys // *Mater. Chem. Phys.* - 2007. - Vol. 103, No. 2-3. - P. 484-488.
40. Zhao L.-D., Zhang B.-P., Li J.-F. et al., Thermoelectric and mechanical properties of nano-SiC-dispersed  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering // *J. Alloys Compd.* - 2008. - Vol. 455, No. 1-2. - P. 259-264.
41. Zhou J., Li S., Soliman H. M. A. et al., Seebeck coefficient of nanostructured phosphorus-alloyed bismuth telluride thick films // *J. Alloys Compd.* - 2009. - Vol. 471, No. 1-2. - P. 278-281.
42. Kim D. H., Kim C., Heo S. H. et al., Influence of powder morphology on thermoelectric anisotropy of spark-plasma-sintered Bi-Te-based thermoelectric materials // *Acta Materialia.* - 2011. - Vol. 59, No. 1. - P. 405-411.
43. Tritt T. M., Holey and Unholey Semiconductors // *Science.* - 1999. - Vol. 283, No. 5403. - P. 804-805.
44. Boyer A., Cissé E., Properties of thin film thermoelectric materials: application to sensors using the Seebeck effect // *Mater. Sci. Eng. B.* - 1992. - Vol. 13, No. 2. - P. 103-111.
45. Shafai C., Brett M. J., Optimization of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films for microintegrated Peltier heat pumps // *J. Vac. Sci. Technol. A.* - 1997. - Vol. 15, No. 5. - P. 2798-2801.
46. Bilc D. I., Mahanti S. D., Kanatzidis M. G., Electronic transport properties of  $\text{PbTe}$  and  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$  systems // *Phys. Rev. B.* - 2006. - Vol. 74, No. 12. - P. 125202 (12).
47. Lee S.-M., Cahill D. G., Venkatasubramanian R., Thermal conductivity of Si-Ge superlattices // *Appl. Phys. Lett.* - 1997. - Vol. 70, No. 22. - P. 2957-2959.
48. Ma Y., Hao Q., Poudel B. et al., Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in p-Type Nanostructured Bismuth Antimony Tellurium Alloys Made from Elemental Chunks // *Nano Letters.* - 2008. - Vol. 8, No. 8. - P. 2580-2584.
49. Cao Y. Q., Zhao X. B., Zhu T. J. et al., Syntheses and thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bulk nanocomposites with laminated nanostructure // *Appl. Phys. Lett.* - 2008. - Vol. 92, No. 14. - P. 143106 (3).
50. Cao Y. Q., Zhu T. J., Zhao X. B. et al., Nanostructuring and improved performance of ternary Bi-Sb-Te thermoelectric materials // *Appl. Phys. A* - 2008. - Vol. 92, No. 2. - P. 321-324.
51. Xie W., Tang X., Yan Y. et al., Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun BiSbTe alloys // *Appl. Phys. Lett.* - 2009. - Vol. 94, No. 10. - P. 102111 (3).
52. Xie W., Tang X., Yan Y. et al., High thermoelectric performance BiSbTe alloy with unique low-dimensional structure // *J. Appl. Phys.* - 2009. - Vol. 105, No. 11. - P. 113713 (8).
53. Wang X. W., Lee H., Lan Y. C. et al., Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy // *Appl. Phys. Lett.* - 2008. - Vol. 93, No. 19. - P. 193121 (3).
54. Hsu K. F., Loo S., Guo F. et al., Cubic  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ : Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit // *Science.* - 2004. - Vol. 303, No. 5659. - P. 818-821.
55. Lan Y., Minnich A. J., Chen G. et al., Enhancement of Thermoelectric Figure-of-Merit by a Bulk Nanostructuring // *Adv. Funct. Mater.* - 2010. - Vol. 20, No. 3. - P. 357-376.
56. Иоффе А. Ф., Физика полупроводников. - М.-Л.: Изд. АН СССР, 1957. - 492 с.
57. Анатычук Л. И., Термоэлементы и

- термоэлектрические устройства (Справочник). - Киев: Наукова думка, 1979. - 767 с.
58. Anatyshuk L. I., Physics of Thermoelectricity. - Kyiv-Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity, 1998. - V. 1. - 376 p.
  59. Анатышук Л. И., Термоэлектрические преобразователи энергии. Термоэлементы. Элементная база термоэлектричества. - Киев-Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003. - Т. II. - 376 с.
  60. Fedorovich R. D., Naumovets A. G., Tomchuk P. M., Electron and light emission from island metal films and generation of hot electrons in nanoparticles // Physics Reports. - 2000. - V. 328, N 2-3. - P. 74-179.
  61. Boukai A. I., Bunimovich Yu., Tahir-Kheli J. et al., Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials // Nature. - 2008. - V. 451, N 7175. - P. 168-171.
  62. Markussen T., Jauho A.-P., Brandbyge M., Electron and phonon transport in silicon nanowires: Atomistic approach to thermoelectric properties // Phys. Rev. B. - 2009. - Vol. 79, No. 3. - P. 035415 (7).
  63. Hochbaum A.I., Chen R., Delgado R.D. et al., Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires // Nature. - 2008. - V. 451, N 7175. - P. 163-167.
  64. Salavati-Niasari M., Bazarganipour M., Davar F., Hydrothermal preparation and characterization of based-alloy  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanostructure with different morphology // J. Alloys Compd. - 2010. - Vol. 489, No. 2. - P. 530-534.
  65. Zhu T. J., Yan F., Zhao X. B. et al., Preparation and thermoelectric properties of bulk *in situ* nanocomposites with amorphous/nanocrystal hybrid structure // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2007. - Vol. 40, No. 19. - P. 6094-6097.
  66. Zhou A. J., Zhu T. J., Ni H. L. et al., Preparation and transport properties of  $\text{CeSi}_2$ /HMS thermoelectric composites // J. Alloys Compd. - 2008. - Vol. 455, No. 1-2. - P. 255-258.
  67. Li Y., Jiang J., Xu G. et al., Synthesis of micro/nanostructured p-type  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  and its thermoelectrical properties // J. Alloys Compd. - 2009. - Vol. 480, No. 2. - P. 954-957.
  68. Zhang L., Grytsiv A., Kerber M. et al.,  $\text{MmFe}_4\text{Sb}_{12}$ - and  $\text{CoSb}_3$ -based nano-skutterudites prepared by ball milling: Kinetics of formation and transport properties // J. Alloys Compd. - 2009. - Vol. 481, No. 1-2. - P. 106-115.
  69. Sales B. C., Smaller Is Cooler // Science. - 2002. - Vol. 295, No. 5558. - P. 1248-1249.
  70. Mi J. L., Zhao X. B., Zhu T. J. et al., Solvothermal synthesis and electrical transport properties of skutterudite  $\text{CoSb}_3$  // J. Alloys Compd. - 2006. - Vol. 417, No. 1-2. - P. 269-272.
  71. Zhai P. C., Zhao W. Y., Li Y. et al., Nanostructures and enhanced thermoelectric properties in Ce-filled skutterudite bulk materials // Appl. Phys. Lett. - 2006. - Vol. 89, No. 5. - P.052111 (3).
  72. Zhao L.-D., Zhang B.-P., Liu W.-S. et al., Effect of mixed grain sizes on thermoelectric performance of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  compound // J. Appl. Phys. - 2009. - Vol. 105, No. 2. - P. 023704 (6).
  73. Alboni P. N., Ji X., He J. et al., Thermoelectric properties of  $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ - $\text{CoSb}_3$  skutterudite nanocomposites // J. Appl. Phys. - 2008. - Vol 103, No. 11. - P. 113707 (5).
  74. Zhang Q., He J., Zhu T. J. et al., High figures of merit and natural nanostructures in  $\text{Mg}_2\text{Si}_0.4\text{Sn}_0.6$  based thermoelectric materials // Appl. Phys. Lett. - 2008. - Vol. 93, No. 10. - P. 102109-102111.
  75. Mi J. L., Zhao X. B., Zhu T. J. et al., Thermoelectric properties of  $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  based nanocomposites with  $\text{CoSb}_3$  nano-inclusion // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2008. - Vol. 41, No. 20. - P. 205403.
  76. Shi X., Chen L. D., Bai S. Q. et al., Effect of  $\text{C}_{60}$  Particle Dispersion on Thermal Conductivity of  $\text{CoSb}_3$  // Key Eng. Mater. - 2003. - Vol. 249. P. 75-78.
  77. Huang X. Y., Xu Z., Chen L. D. et al., Effect of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Content on the Thermoelectric Performance of  $\text{ZrNiSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Composites // Key Eng. Mater. - 2003. - Vol. 249 (Composite Materials III). - P. 79-82.
  78. Geller S., Wernick J. H., Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure:  $\text{AgSbSe}_2$ ,  $\text{AgSbTe}_2$ ,  $\text{AgBiS}_2$ ,  $\text{AgBiSe}_2$  // Acta Crystallographica. - 1959. - Vol. 12. - P. 46-54.
  79. Armstrong R. W., Faust J. W., Tiller W. A., A Structural Study of the Compound  $\text{AgSbTe}_2$  // J. Appl. Phys. - 1960. - Vol. 31, No. 11. - P. 1954 (6).
  80. Ma H., Su T., Zhu P. et al., Preparation and transport properties of  $\text{AgSbTe}_2$  by high-pressure and high-temperature // J. Alloys Compd. - 2008. - Vol. 454, No. 1-2. - P. 415-418.
  81. Wang H., Li J.-F., Nan C.-W. et al., High-performance  $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$  thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering // Appl. Phys. Lett. - 2006. - Vol. 88, No. 9. - P. 092104-092106.
  82. Marin R.-M., Brun G., Tedenac J.-C., Phase

- equilibria in the  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ - $\text{Ag}_2\text{Te}$  system // *J. Mater. Sci.* - 1985. - Vol. 20, No. 2. - P. 730-735.
83. McHugh J. P., Tiller W. A., Haszko S. E. et al., Phase Diagram for the Pseudobinary System  $\text{Ag}_2\text{Te}$  -  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  // *J. Appl. Phys.* - 1961. - Vol. 32, No. 9. - P. 1785.
  84. Zhang S. N., Zhu T. J., Yang S. H. et al., Improved thermoelectric properties of  $\text{AgSbTe}_2$  based compounds with nanoscale  $\text{Ag}_2\text{Te}$  *in situ* precipitates // *J. Alloys Compd.* - 2010. - Vol. 499, No. 2. - P. 215-220.
  85. Bilec D., Mahanti S. D., Quarez E. et al., Resonant States in the Electronic Structure of the High Performance Thermoelectrics  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ : The Role of Ag-Sb Microstructures // *Phys. Rev. Lett.* - 2004. - Vol. 93, No. 14. - P. 146403 (4).
  86. Lin H., Bozin E. S., Billinge S. J. L. et al., Nanoscale clusters in the high performance thermoelectric  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$  // *Phys. Rev. B.* - 2005. - Vol. 72, No. 17. - P. 174113 (7).
  87. Quarez E., Hsu K.-F., Pcionek R. et al., Nanostructuring, Compositional Fluctuations, and Atomic Ordering in the Thermoelectric Materials  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ . The Myth of Solid Solutions // *J. Am. Chem. Soc.* - 2005. - Vol. 127, No. 25. - P. 9177-9190.
  88. Hazama H., Mizutani U., Asahi R., First-principles calculations of Ag-Sb nanodot formation in thermoelectric  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$  ( $m = 6, 14, 30$ ) // *Phys. Rev. B.* - 2006. - Vol. 73, No. 11. - P. 115108 (7).
  89. Androulakis J., Hsu K.-F., Pcionek R. et al., Nanostructuring and High Thermoelectric Efficiency in p-Type  $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_m\text{SbTe}_{2+m}$  // *Adv. Mater.* - 2006. - Vol. 18, No. 9. - P. 1170-1173.
  90. Kosuga A., Kurosaki K., Uno M. et al., Electrical properties of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3$ ) // *J. Alloys Compd.* - 2005. - Vol. 386, No. 1-2. - P. 315-318.
  91. Kosuga A., Uno M., Kurosaki K. et al., Thermoelectric properties of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3$ ) // *J. Alloys Compd.* - 2005. - Vol. 387, No. 1-2. - P. 52-55.
  92. Kosuga A., Uno M., Kurosaki K. et al., Thermoelectric properties of stoichiometric  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) // *J. Alloys Compd.* - 2005. - Vol. 391, No. 1-2. - P. 288-291.
  93. Kosuga A., Kurosaki K., Muta H. et al., Thermoelectric properties of p-type  $(\text{AgSbTe}_2)_x(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_{1-x}$  ( $x = 0.05, 0.09, 0.2$ ) // *J. Alloys Compd.* - 2006. - Vol. 416, No. 1-2. - P. 218-221.
  94. Cai K. F., He X. R., Hydrothermal synthesis and characterization of silver and antimony co-doped  $\text{PbSe}$  nanopowders // *Mater. Lett.* - 2006. - Vol. 60, No. 20. - P. 2461-2464.
  95. Arachchige I. U., Wu J., Dravid V. P. et al., Nanocrystals of the quaternary thermoelectric materials:  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$  ( $m = 1-18$ ): phase-segregated or solid solutions? // *Adv. Mater.* - 2008. - Vol. 20, No. 19. - P. 3638-3642.
  96. Ao W. Q., Sun W. A., Li J. Q. et al., Hydrothermal synthesis of nano-sized  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  thermoelectric powders // *J. Alloys Compd.* - 2009. - Vol. 475, No. 1-2. - P. L22-L24.
  97. Cai K. F., Yan C., He Z. M. et al., Preparation and thermoelectric properties of  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$  alloys // *J. Alloys Compd.* - 2009. - Vol. 469, No. 1-2. - P. 499-503.
  98. Yang S. H., Zhu T. J., Sun T. et al., Nanostructures in high-performance  $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}$  thermoelectric materials // *Nanotechnology.* - 2008. - Vol. 19, No. 24. - P. 245707.
  99. Slack G. A., The thermal conductivity of non-metallic crystals // in: *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*; ed. by F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich. - New York: Academic Press, 1979. - Vol. 34, p. 1-71.
  100. Shi X., Chen L., Yang J. et al., Enhanced thermoelectric figure of merit of  $\text{CoSb}_3$  via large-defect scattering // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. - Vol. 84, No. 13. - P. 2301-2303.
  101. Keppens V., Mandrus D., Sales B. C. et al., Localized vibrational modes in metallic solids // *Nature.* - 1998. - Vol. 395, No. 6705. - P. 876-877.
  102. Sales B. C., Mandrus D., Chakoumakos B. C. et al., Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses // *Phys. Rev. B.* - 1997. - Vol. 56, No. 23. - P. 15081-15089.
  103. Sales B. C., Electron crystals and phonon glasses: a new path to improved thermoelectric materials // *Mater. Res. Soc. Bull.* - 1998. - Vol. 23. - P. 15-21.
  104. Nolas G. S., Morelli D. T., Tritt T. M., Skutterudites: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications // *Annu. Rev. Mater. Sci.* - 1999. - Vol. 29. - P. 89-116.
  105. Min G., Rowe D. M., A serious limitation to the phonon glass electron crystal (PGEC) approach to improved thermoelectric materials // *J. Mater. Sci. Lett.* - 1999. - Vol. 18, No. 16. - P. 1305-1306.
  106. Grytsiv A., Rogl P., Berger S. et al., A novel

- skutterudite phase in the Ni–Sb–Sn system: phase equilibria and physical properties // *J. Phys. Condens. Mater.* - 2002. - Vol. 14, No. 29. - P. 7071-7090.
107. Slack G.A., Design Concepts for Improved Thermoelectric Materials // in: *Thermoelectric Materials - New Directions and Approaches*, ed. by T. M. Tritt, G. Mahan, H. B. Lyon, Jr. and M. G. Kanatzidis, Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1997. Vol. 478, p. 47-54.
108. Nolas G. S., Slack G. A., Cohn J. L. et al., The Next Generation of Thermoelectric Materials // in: *Proceedings of the XVII Intern. Conf. on Thermoelectrics (ICT-98)*, (Nagoya, Japan, 1998), p. 294-297.
109. Nolas G. S., Cohn J. L., Slack G. A. et al., Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications // *Appl. Phys. Lett.* - 1998. - Vol. 73, No. 2. - P. 178-180.
110. Cohn J. L., Nolas G. S., Fessatidis V. et al., Glasslike Heat Conduction in High-Mobility Crystalline Semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* - 1999. - Vol. 82, No. 4. - P. 779-782.
111. Nolas G. S., Semiconductor Clathrates: A PGEC System with Potential for Thermoelectric Applications // in: *Thermoelectric Materials - The Next Generation Materials for Small-Scale Refrigeration and Power Generation Applications*, ed. by T. M. Tritt, G. Mahan, H. B. Lyon, Jr. and M. G. Kanatzidis, Pittsburgh., PA: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. Vol. 545, p. 435-442.
112. Paschen S., Pacheco V., Bientien A. et al., Are type-I clathrates Zintl phases and 'phonon glasses and electron single crystals'? // *Physica B.* - 2003. - Vol. 328, No. 1-2 - P. 39-43.
113. He Z., Stiewe C., Platzek D. et al., Thermoelectric properties of hot-pressed skutterudite  $\text{CoSb}_3$  // *J. Appl. Phys.* - 2007. - Vol. 101, No. 5. - P. 053713 (6).
114. Bertini L., Stiewe C., Toprak M. et al., Nanostructured  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$  skutterudites: Synthesis, thermoelectric properties, and theoretical modeling // *J. Appl. Phys.* - 2003. - Vol. 93, No. 1 - P. 438-447.
115. Nolas G. S., Takizawa H., Endo T. et al., Thermoelectric properties of Sn-filled skutterudites // *Appl. Phys. Lett.* - 2000. - Vol. 77, No. 1. - P. 52-54.
116. Sales B. C., Mandrus D., Williams R. K., Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials // *Science.* - 1996. - Vol. 272, No. 5266. - P. 1325-1328.
117. Mi J. L., Zhao X. B., Zhu T. J. et al., Nanosized La filled  $\text{CoSb}_3$  prepared by a solvothermal-annealing method // *Mater. Lett.* - 2008. - Vol. 62, No. 15. - P. 2363-2365.
118. Dyck J. S., Chen W., Uher C. et al., Thermoelectric properties of the n-type filled skutterudite  $\text{Ba}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  doped with Ni // *J. Appl. Phys.* - 2002. - Vol. 91, No. 6. - P. 3698-3705.
119. Lu P.-X., Wu F., Han H.-L. et al., Thermoelectric properties of rare earths filled  $\text{CoSb}_3$  based nanostructure skutterudite // *J. Alloys Compd.* - 2010. - Vol. 505, No. 1. - P. 255-258.
120. He Z., Stiewe C., Platzek D. et al., Nano  $\text{ZrO}_2/\text{CoSb}_3$  composites with improved thermoelectric figure of merit // *Nanotechnology.* - 2007. - Vol. 18, No. 23. - P. 235602.
121. DiSalvo F. J., Thermoelectric Cooling and Power Generation // *Science.* - 1999. - V. 285, N 5428. - P. 703-706.
122. Majumdar A., Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures // *Science.* - 2004. - V. 303, N 5659. - P. 777-778.
123. Kegel I., Metzger T. H., Lorke A. et al., Nanometer-Scale Resolution of Strain and Interdiffusion in Self-Assembled InAs/GaAs Quantum Dots // *Phys. Rev. Lett.* - 2000. - V. 85, N 8. - P. 1694-1697.
124. Двуреченский А. В., Якимов А. И., Квантовые точки 2 типа в системе Ge/Si // *ФТП.* - 2001. - Т. 35, Вып. 9. - С. 1143-1153.
125. Migliorato M. A., Cullis A. G., Fearn M. et al., Atomistic simulation of strain relaxation in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  quantum dots with nonuniform composition // *Phys. Rev. B.* - 2002. - V. 65, N 11. - P. 115316 (5).
126. Ненашев А. В., Двуреченский А. В., Пространственное распределение упругих деформаций в структурах Ge/Si с квантовыми точками // *ЖЭТФ.* - 2000. - Т. 118, Вып. 3. - С. 570-578.
127. Якимов А. И., Двуреченский А. В., Степина Н. П. и др., Эффекты электрон-электронного взаимодействия в оптических свойствах плотных массивов квантовых точек Ge/Si // *ЖЭТФ.* - 2001. - Т. 119, Вып. 3. - С. 574-589.
128. Jiang H., Singh J., Strain distribution and electronic spectra of InAs/GaAs self-assembled dots: An eight-band study // *Phys. Rev. B.* - 1997. - V. 56, N 8. - P. 4696-4701.
129. Grundmann M., Stier O., Bimberg D., InAs/GaAs

- pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure // *Phys. Rev. B*. - 1995. - V. 52, N 16. - P. 11969-11981.
130. Chen Y., Washburn J., Structural Transition in Large-Lattice-Mismatch Heteroepitaxy // *Phys. Rev. Lett.* - 1996. - V. 77, N 19. - P. 4046-4049.
131. Козырев Ю. Н., Рубежанская М. Ю., Складар В. К. и др., Термодинамические характеристики эпитаксиального роста и структурные особенности упруго-напряженных пленок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) с квантовыми точками // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. Сборник научных работ*. - Киев: Видавничий дім «Академперіодика», 2003. - Т. 1, Вип. 1. - С. 301-308.
132. Miller P. D., Liu C.-P., Henstrom W. L. et al., Direct measurement of strain in a Ge island on Si (001) // *Appl. Phys. Lett.* - 1999. - V. 75, N 1. - P. 46-48.
133. Xie Q., Chen P., Madhukar A., InAs island-induced-strain driven adatom migration during GaAs overlayer growth // *Appl. Phys. Lett.* - 1994. - V. 65, N 16. - P. 2051-2053.
134. Blonsky I. V., Kadan V. M., Kadashchuk A. K. et al., New Mechanism of Charge Carriers Localization in Silicon Nanowires // *Phys. Low-Dim. Struct.* - 2003. - V. 7/8. - P. 25-33.
135. Блонский И. В., Бродин М. С., Вахнин А. Ю. и др., Фактор структурной неоднородности кремниевых нанокристаллитов в их люминесцентных свойствах // *Микросистемная техника*. - 2003. - № 2. - С. 28-32.
136. Liu N., Tersoff J., Baklenov O. et al., Nonuniform Composition Profile in  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  Alloy Quantum Dots // *Phys. Rev. Lett.* - 2000. - V. 84, N 2. - P. 334-337.
137. Rosenauer A., Gerthsen D., Van Dyck D. et al., Quantification of segregation and mass transport in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  Stranski-Krastanow layers // *Phys. Rev. B*. - 2001. - V. 64, N 24. - P. 245334 (15).
138. Никифоров А. И., Черепанов В. А., Пчеляков О. П., Исследование процесса роста пленки Ge на поверхности Si (100) методом регистрирующей дифрактометрии // *ФТП*. - 2001. - Т. 35, Вип. 9. - С. 1032-1035.
139. Majumdar A., Rokhinson L. P., Tsui D. C. et al., Effective mass enhancement of two-dimensional electrons in a one-dimensional superlattice potential // *Appl. Phys. Lett.* - 2000. - V. 76, N 24. - P. 3600-3602.
140. Волков В. А., Тахтамиров Э. Е., Динамика электрона с пространственно-зависящей массой и метод эффективной массы для полупроводниковых гетероструктур // *УФН*. - 1997. - Т. 167, Вып. 10. - С. 1123-1128.
141. Алешкин В. Я., Гавриленко В. И., Иконников А. В. и др., Циклотронный резонанс в легированных и нелегированных гетероструктурах  $\text{InAs}/\text{AlSb}$  с квантовыми ямами // *ФТП*. - 2005. - Т. 39, Вип. (1). - С. 71-75.
142. Lippens P. E. and Lannoo M., Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites // *Phys. Rev. B*. - 1989. - V. 39, N 15. - P. 10935-10942.
143. Стрельчук В. В., Кладько В. П., Валах М. Я. та ін., Дослідження самоіндукованих квантових точок в  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  багатопшарових наноструктурах // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. Сборник научных работ*. - Киев: Видавничий дім «Академперіодика», 2003. - Т. 1, Вип. 1. - С. 309-327.
144. Самойлович А. Г., Коренблит Л. Л., Современное состояние теории термоэлектрических и термомагнитных явлений в полупроводниках // *УФН*. - 1953. - Т. 49, Вып. 2. - С. 243-272.
145. Баранский П. И., Объемный эффект Пельтье в германии // *ЖТФ*. - 1958. - Т. 28, Вип. 2. - С. 225-230.
146. Anatychuk L. J., Vikhor L. N., Computer design of functionally graded thermoelectric materials // *Proc. of the IV<sup>th</sup> International Symposium on FGM*. Tsukuba (Japan). - 1996. - P. 501-507.
147. Баранский П. И., Теоретические и экспериментальные исследования явлений переноса в многодолинных полупроводниках в экстремальных условиях // *Физические основы полупроводниковой электроники* / Под ред. О. В. Снитко. - Киев: Наукова думка, 1985. - Гл. 13. - 302 с.
148. Баранский П. И., Буда И. С., Даховский И. В., Теория термоэлектрических и термомагнитных явлений в анизотропных полупроводниках. - Киев: Наукова думка, 1987. - 272 с.
149. Баранский П. И., Нетрадиционные механизмы пьезосопротивления в одноосно деформированных полупроводниках // *Изв. АН СССР Неорг. матер.* - 1997. - Т. 33, № 2. - С. 147-152.
150. Покропивний В. В., Поперенко Л. В., Фізика наноструктур. - Киев: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2008. - 200 с.