

## ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДОБРОТНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ\*

*С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов*

Воронежский государственный технический университет  
д. 14, Московский просп., Воронеж, 394026, Россия  
тел.: +7 (473) 246-66-47; e-mail: kalinin48@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2019.34-36.041-072

Заключение совета рецензентов: 10.12.19 Заключение совета экспертов: 12.12.19 Принято к публикации: 18.12.19

Рассмотрены основные физические принципы повышения термоэлектрической добротности наноструктурированных материалов: тонких пленок, сверхрешеток, нитевидных кристаллов, наноразмерных структур, квантовых ям, квантовых проволок. Последовательно изучены физические основы оптимизации таких важных параметров термоэлектрических материалов, как термоЭДС, удельное электрическое сопротивление, а также теплопроводность. Показано, что решеточная теплопроводность в наноматериале может быть снижена за счет рассеяния фононов на границах раздела, или эффекта фононного конфайнмента. Проведен анализ влияния зернограничного теплового сопротивления Капицы в зависимости от типа границ раздела: когерентные (возможно присутствие упругих деформаций), полукogerентные (дислокации несоответствия окружены упругими деформациями) и некогерентные (взаимодействие между фазами минимально), формы и размера включений. ТермоЭДС в низкоразмерных структурах может быть увеличена при изменении вида плотности состояний вблизи уровня Ферми или благодаря эффекту энергетической фильтрации носителей заряда. В рамках увеличения термоЭДС рассмотрен квантовый переход «полуметалл – полупроводник» в наноструктурах на основе висмута и углерода. Эффект модуляционного легирования позволяет достигать больших значений подвижности носителей заряда при их очень высокой концентрации, что в работе было продемонстрировано на примере сверхрешеток квантовых точек на основе кремния и германия, а также двухфазных композитов. Большое внимание уделено анализу существующих в литературе экспериментальных результатов, которые подтверждают теоретические выводы о перспективности создания высокоэффективных термоэлектрических наноматериалов. Кратко рассмотрены основные подходы получения наноструктур с требуемым размером и распределением наночастиц.

Ключевые слова: термоэлектрическая добротность; коэффициент Зеебека; наноструктуры; плотность состояний; энергетическая фильтрация; модуляционное легирование; переход «полуметалл – полупроводник».

## PHYSICAL PRINCIPLES OF INCREASING THERMOELECTRIC FIGURE OF MERIT IN NANOSTRUCTURED MATERIALS

*S.A. Gridnev, Yu.E. Kalinin, V.A. Makagonov*

Voronezh State Technical University  
14 Moskovskii Ave., Voronezh, 394026, Russia  
tel.: +7 (473) 246 66 47, e-mail: kalinin48@mail.ru

\*Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Макагонов В.А. Физические основы увеличения термоэлектрической добротности наноструктурированных материалов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019;34-36:41-72.



The paper reviews the basic physical principles of improving the thermoelectric quality factor in nanostructured materials such as thin films, superlattices, whiskers, nanoscale structures, quantum wells, quantum wires. The physical fundamentals of optimizing such important parameters of thermoelectric materials as thermoelectric power, electrical resistivity, and thermal conductivity. We have conducted the analysis of the effect of Kapitsa grain-boundary thermal resistance, depending on the type of interfaces: coherent (the presence of elastic strains is possible), semi-coherent (misfit dislocations are surrounded by elastic strains), and incoherent (the interaction between phases is minimal), shape and size of inclusions. The thermoelectric power in low-dimensional structures can be increased by changing the form of the density of states near the Fermi level or due to the effect of energy filtering of charge carriers. As part of the increase in the thermopower, the semimetal–semiconductor quantum transition in bismuth and carbon-based nanostructures is considered. The modulation doping of nanostructures allows one to achieve large values of the mobility of charge carriers at their very high concentration, which is demonstrated in the work on the example of superlattices of quantum dots based on silicon and germanium, as well as two-phase composites.

Much attention is paid to the analysis of the experimental results, available in literature, which confirm the theoretical conclusions about the possibility of creating highly effective thermoelectric nanomaterials. The main approaches to obtaining nanostructures with the required size and distribution of nanoparticles are briefly considered.

Keywords: thermoelectric figure of merit; Seebeck coefficient; nanostructures; density of states; energy filtration; modulation doping; semimetal–semiconductor transition.



Станислав Александрович  
Гриднев  
Stanislav Gridnev

**Сведения об авторе:** д-р физ.-мат. наук, профессор, профессор кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет.

**Образование:** Воронежский политехнический институт (1961 г.).

**Область научных интересов:** многослойные структуры; магнитные и электрические свойства; комплексная магнитная проницаемость; композиты.

**Публикации:** 350.  
h-index 14, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1436-3377>

**Information about the author:** D.Sc. in Physics and Mathematics, Professor at the Department of Solid State Physics, Voronezh State Technical University.

**Education:** Voronezh Polytechnic Institute, 1961.

**Research interests:** multilayer structures; magnetic and electrical properties; complex magnetic permeability; composites.

**Publications:** 350.



Юрий Егорович Калинин  
Yurii Kalinin

**Сведения об авторе:** д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет.

**Образование:** Воронежский политехнический институт (1976 г.).

**Область научных интересов:** многослойные структуры; магнитные и электрические свойства; композиты.

**Публикации:** 400.  
h-index 14

**Information about the author:** D.Sc. in Physics and Mathematics, Professor at the Department of Solid State Physics, Voronezh State Technical University.

**Education:** Voronezh Polytechnic Institute, 1976.

**Research interests:** multilayer structures; magnetic and electrical properties; complex magnetic permeability; composites.

**Publications:** 400.



Владимир Анатольевич  
Макагонов  
Vladimir Makagonov

**Сведения об авторе:** канд. физ.-мат. наук, младший научный сотрудник кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет.

**Образование:** Воронежский государственный технический университет (2010 г.).

**Область научных интересов:** многослойные структуры; магнитные и электрические свойства; композиты.

**Публикации:** 45.  
h-index 4, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4024-4064>

**Information about the author:** Ph.D. in Physics and Mathematics, Junior Researcher at the Department of Solid State Physics, Voronezh State Technical University.

**Education:** Voronezh State Technical University, 2010.

**Research interests:** multilayer structures; magnetic and electrical properties; composites.

**Publications:** 45.

## 1. Введение

В последние десятилетия наблюдается быстрое развитие теории и практики термоэлектрического материаловедения, поскольку термоэлектричество является одним из принципиально важных этапов развития техногенной цивилизации. В настоящее время электрическая энергия относится к наиболее удобному виду энергии как для использования, так и для передачи и хранения, причем получение электрического тока на 95 % обеспечивается электростанциями, которые вырабатывают электроэнергию или в результате действия падающей воды (гидроэлектростанции), или работы перегретого пара (тепловые электростанции).

Однако в современных условиях традиционные способы получения электричества уже не могут в достаточной мере удовлетворить растущие потребности, связанные, в частности, с интенсивным освоением Арктического шельфа. Возникший в связи с этим интерес к методам прямого преобразования тепловой энергии в электрическую энергию и наоборот привел к интенсивному изучению и разработке термоэлектрических генераторов, холодильников и других систем жизнеобеспечения. Термоэлектрические преобразователи (ТЭП) энергии имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами и охладителями: простота конструкции; отсутствие движущихся частей, что обеспечивает бесшумность работы и высокую надежность; возможность миниатюризации без потери эффективности, которая в существенной степени зависит от свойств термоэлектрических материалов. Ключевым элементом всех ТЭП являются термоэлектрические материалы. Несмотря на активные исследования, проводимые в различных научных центрах и лабораториях по созданию термоэлектриков с высокой добротностью, до настоящего времени не удавалось добиться существенных успехов. Для повышения термоэлектрической эффективности А.Ф. Иоффе в свое

время предложил метод твердых растворов, который себя уже исчерпал. Начиная с 50-х гг. XX века, добротность классических термоэлектриков удалось повысить не более чем на 30 %. Основные направления исследований по получению новых и оптимизации существующих термоэлектрических материалов, а также методам повышения термоэлектрической добротности (ТД) достаточно полно отражены в обзоре [1–6].

В последние десятилетия произошел определенный прорыв в разработке способов повышения ТД. Так, в 90-е гг. прошлого столетия было предложено несколько принципиально новых идей [7, 8] – прежде всего, использование низкоразмерных структур: тонких пленок [9, 10], сверхрешеток [9, 11], нитевидных кристаллов [12], наноразмерных структур [13, 14], квантовых ям [15, 16], квантовых проволок [17–19]. При этом полученные в последние годы в опытах с такими ТЭП экспериментальные значения ТД ( $ZT \approx 2 \div 2,4$ ) превосходят значения теоретических расчетов ( $ZT \sim 1,5$ ) [20]. Это свидетельствует о том, что даже наиболее серьезные теоретические оценки не учитывают многих довольно существенных особенностей ТЭП, создаваемых на основе нанобъектов.

Одним из важнейших результатов создания гетероструктур и систем пониженной размерности, приводящих к увеличению ТД, является понижение теплопроводности в результате рассеяния фононов на поверхностях и гетерограницах [5]. Однако уменьшение теплопроводности решетки – не единственное следствие влияния низкой размерности на свойства термоэлектрического материала: в наноструктурированных материалах могут изменяться процессы распространения и рассеяния не только фононов, но и электронов.

В настоящей работе впервые в отечественной литературе приведены обобщенные результаты последних исследований по увеличению ТД наноструктурированных материалов.

Список обозначений	
<i>Буквы греческого алфавита</i>	
$\alpha$	Относительное количество теплоты
$\sigma$	Электропроводность материала, См
$\sigma_i$	Эффективное поперечное сечение длинноволновых фононов, м <sup>2</sup>
$\sigma_s$	Эффективное поперечное сечение коротковолновых фононов, м <sup>2</sup>
$\sigma_r$	Сечение рассеяния электрона, м <sup>2</sup>
$\varepsilon$	Диэлектрическая проницаемость
$\lambda$	Длина волны фононов, м
$\lambda_\alpha$	Длина волны, ниже которой переносится часть тепла $\alpha$ , м
$\lambda_b$	Длина свободного пробега носителей заряда при прохождении через $N$ потенциальных барьеров, м
$\mu$	Подвижность носителей заряда, м <sup>2</sup> /(В·с)
$\mu_{ch}$	Химический потенциал материала, Дж/кг
$\mu_e$	Подвижность электронов, м <sup>2</sup> /(В·с)
$\mu_h$	Подвижность дырок, м <sup>2</sup> /(В·с)
$\tau$	Время релаксации импульса носителей заряда, с
$\tau_b$	Время релаксации носителей заряда при прохождении через $N$ потенциальных барьеров, с
$\tau_{bulk}$	Время релаксации объемного материала, с

*Продолжение списка обозначений*

$\tau_i$	Время релаксации носителей заряда для $i$ -ого механизма рассеяния, с
$\tau_{inc}$	Время релаксации при рассеянии на потенциале металлических нановключений, с
$v$	Спектральная групповая скорость, м/с
$\chi$	Теплопроводность, Вт/(м·К)
$\chi_0$	Теплопроводность материала зерна, Вт/(м·К)
$\chi_e$	Электронная составляющая теплопроводности, Вт/(м·К)
$\chi_L$	Вклад теплопроводности кристаллической решетки, Вт/(м·К)
$\omega$	Частота фононов, с <sup>-1</sup>
<u>Буквы латинского алфавита</u>	
$a$	Характерный размер соответствующей низкоразмерной структуры, м
$C_\lambda$	Спектральная удельная теплоемкость на длину волны, Дж/(К·м <sup>4</sup> )
$D$	Плотность наночастиц, м
$d$	Размер зерна, м
$E$	Энергия электронных состояний, эВ
$E_b$	Высота прямоугольного потенциального барьера, эВ
$E_D$	Энергия доноров, эВ
$E_F$	Рабочая или средняя температура термоэлектрического преобразователя, эВ
$E_n$	Квантовые уровни энергии, связанные с ограничением движения электрона в одном направлении, эВ
$E_{nm}$	Квантовые уровни энергии, связанные с ограничением движения электрона в двух направлениях, эВ
$E_T$	Энергия ловушек, эВ
$e$	Заряд электрона, Кл
$g$	Плотность электронных состояний, 1/(эВ·м <sup>3</sup> ) (3-хмерный случай), 1/(эВ·м <sup>2</sup> ) (2-хмерный случай), 1/(эВ·м) (1-мерный случай)
$L$	Расстояние между соседними потенциальными барьерами, м
$L_0$	Постоянная Лоренца, Вт·Ом/К <sup>2</sup>
$L_{bdv}$	Длина свободного пробега фононов, определяемая рассеянием на границах раздела, м
$L_{eff}$	Результирующая длина свободного пробега фононов, м
$L_i$	Длина свободного пробега фононов, определяемая рассеянием на примесях (umklapp-процессы), м
$L_S$	Спектральная длина свободного пробега фононов, м
$L_{umkl}$	Длина свободного пробега фононов, определяемая механизмами переброса, м
$l_g$	Размер гранул наноструктурного материала, м
$l_i$	Размер границы раздела наноструктурного материала, м
$l_{scr}$	Длина экранирования, м
$k_B$	Постоянная Больцмана, эВ·К <sup>-1</sup>
$m^*$	Эффективная масса, кг
$m_x, m_y, m_z$	Главные компоненты тензора эффективной массы, кг
$N$	Число потенциальных барьеров,
$N_D$	Концентрация доноров, м <sup>-3</sup>
$N_T$	Концентрация ловушек, м <sup>-3</sup>
$n, m = 1, 2, 3$	Номер энергетической подзоны
$n_{inc}$	Концентрация нановключений, м <sup>-3</sup>
$P$	Фактор термоэлектрической мощности, Вт/(К <sup>2</sup> ·м)
$R$	Радиус наночастиц, м <sup>3</sup>
$R_K$	Граничное тепловое сопротивление, К/Вт
$S$	Коэффициент Зеебека (термоЭДС), В/К
$T$	Рабочая или средняя температура термоэлектрического преобразователя, К
$T_1, T_2$	Температура горячего и холодного спаев соответственно, К
$T(E)$	Вероятность прохождения через единичный барьер
$V(r)$	Потенциал металлических нановключений, эВ
$v$	Скорость электронов, м/с
$W$	Ширина прямоугольного потенциального барьера, м
$Z$	Термоэлектрическая добротность, К <sup>-1</sup>
$ZT$	Коэффициент безразмерной термоэлектрической добротности
<u>Аббревиатуры</u>	
2DEG	Двумерный электронный газ
КЯ	Квантовая яма
ТД	Термоэлектрическая добротность
ТЭП	Термоэлектрический преобразователь



## 2. Краткие сведения о термоэлектрической эффективности

Эффективность термоэлектрического преобразования тепловой энергии в электрическую и наоборот определяется термоэлектрической добротностью [21]:

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\chi}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – проводимость;  $S$  – термоЭДС;  $\chi$  – теплопроводность.

ТД  $Z$  зависит только от физических свойств материала и имеет размерность обратной температуры, но чаще ее используют в виде безразмерной комбинации:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\chi}, \quad (2)$$

где  $T$  – рабочая или средняя температура преобразователя

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}. \quad (3)$$

Здесь  $T_1$  и  $T_2$  – температуры горячего и холодного спаев соответственно.

В 1909 г. немецкий инженер Е. Альтенкирх показал, что эффективность термоэлектрического материала пропорциональна квадрату  $S$ , и эффективны те термоэлектрические материалы, у которых отношение  $\sigma/\chi$  не подчиняется закону Видемана – Франца. Альтенкирх ввел понятия холодильного коэффициента и  $Z$  – эффективности (добротности термоэлектрического материала).

Формула ТД, введенная Е. Альтенкирхом [22], отражает тот факт, что при данной разности температур преобразование тепла в электричество будет происходить тем эффективнее, чем больше термоЭДС и чем ниже непродуктивные потери тепла в преобразователе: омические и за счет теплопроводности. Для того чтобы их минимизировать, термоэлектрический материал должен обладать высокой электрической проводимостью и низкой теплопроводностью [6].

ТД непосредственно определяет эффективность работы устройства, поэтому это очень удобный параметр для сравнения потенциальной эффективности преобразователей, использующих различные материалы. Значение  $ZT = 1$  при комнатной температуре сегодня считается хорошим. Возрастание добротности до  $2 \div 3$  привело бы к увеличению КПД ТЭП примерно до 20 % и к резкому расширению области их применения, а  $ZT$  около  $3 \div 4$  представляется доста-

точной для того, чтобы термоэлектрические устройства могли конкурировать по эффективности с электрическими генераторами и холодильными агрегатами, работающими на других принципах [6].

Высококачественный термоэлектрический материал должен одновременно иметь высокую электропроводность, большую термоЭДС и низкую теплопроводность (2). Поскольку термоЭДС и электрическая проводимость определяются только электронными свойствами материала, их часто объединяют в фактор мощности [23]:

$$P = \sigma S^2. \quad (4)$$

Теплопроводность же есть сумма электронного вклада ( $\chi_e$ ) и вклада кристаллической решетки ( $\chi_L$ ):

$$\chi = \chi_L + \chi_e. \quad (5)$$

Следовательно, чтобы увеличить ТД, электронная проводимость должна быть как можно большей при наименьшей теплопроводности.

Однако, согласно закону Видемана – Франца, электрическая проводимость связана с электронной теплопроводностью:

$$\frac{\chi_e}{\sigma} = L_0 T, \quad (6)$$

где  $L_0$  – постоянная Лоренца.

Для статистики вырожденного газа носителей заряда  $L_0$  имеет значение:

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом/К}^2, \quad (7)$$

а для невырожденного газа:

$$L_0 = 2 \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 1,48 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом/К}^2, \quad (8)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $e$  – заряд электрона.

Увеличение электрической проводимости сопровождается не только ростом теплопроводности, но и падением термоЭДС, так что оптимизация  $ZT$  оказывается весьма непростой задачей.

## 3. Механизмы повышения ТД в наноструктурах

Помимо традиционных путей улучшения термоэлектрических свойств материалов (получение твердых растворов на основе известных и синтез новых материалов, оптимальное легирование и т.д.) продуктивным направлением в области увеличения ТД



является наноструктурирование, позволяющее квази-независимо регулировать термоЭДС, электро- и теплопроводность благодаря проявлению квантовых эффектов. В настоящее время предложено несколько физических механизмов, позволяющих улучшить ТД в объемных наноструктурных поликристаллических термоэлектриках: дополнительное фононное рассеяние на границах нанозерен; туннелирование электронов между наноструктурными элементами; фильтрация энергии носителей заряда на потенциальном барьере между нанозернами [24, 25].

Так, решеточная теплопроводность в наноматериале может быть снижена благодаря рассеянию фононов на границах раздела, или эффекта фононного размерного ограничения (фононного конфинмента), термоЭДС в низкоразмерных структурах может быть увеличена при изменении вида плотности состояний вблизи уровня Ферми или благодаря эффекту энергетической фильтрации носителей заряда, а эффект модуляционного легирования позволяет достигать больших значений подвижности носителей заряда при их очень высокой концентрации [26].

### 3.1 Уменьшение решеточной теплопроводности

Подходы, направленные на уменьшение решеточной теплопроводности в наноструктурированных материалах, становятся понятными при рассмотрении уравнения для  $\chi_L$ , полученного из кинетической теории для изотропного материала, записанного в интегральной форме:

$$\chi_L(T) = \frac{1}{3} \int C_\lambda(\lambda, T) v(\lambda) L(\lambda, T) d\lambda, \quad (9)$$

где  $T$  – температура;  $\lambda$  – длина волны фононов;  $C_\lambda$  – спектральная удельная теплоемкость на длину волны;  $v$  – спектральная групповая скорость;  $L$  – спектральная длина свободного пробега фононов.

Из уравнения (9) следуют два способа понижения  $\chi_L$ :

1) уменьшение произведения  $Cv$  за счет изменения спектра фононов, что возможно в случае эффекта фононного конфинмента в сверхрешетках и нанопроволоках;

2) уменьшение  $L$  в результате рассеяния фононов на границах раздела, что также реализуется в сверхрешетках, нанопроволочках и нанокompозитах.

Хорошо известно, что влияние размеров на протекание физических процессов начинает проявляться тогда, когда размер системы становится соизмеримым с некоторым фундаментальным физическим параметром, имеющим размерность длины и определяющим свойства системы. К таким параметрам относят размеры магнитных или сегнетоэлектрических доменов, длину свободного пробега электрона, длину волны де-Бройля и т.д. Для процесса распространения тепла в твердом теле такими параметрами мо-

гут являться длина волны и длина свободного пробега фононов в объемном материале.

Длина волны фононов определяет, является ли рассеяние на межфазной границе диффузным или зеркальным, а длина свободного пробега фононов в объемном материале служит для оценки вклада в ее уменьшение, возникающего при рассеянии на границах раздела согласно правилу Матиссена:

$$L_{eff}^{-1} = L_i^{-1} + L_{umkl}^{-1} + L_{bdy}^{-1}, \quad (10)$$

где  $L_{eff}$  – результирующая длина свободного пробега фононов;  $L_i$  – длина свободного пробега фононов, определяемая рассеянием на примесях;  $L_{umkl}$  – длина свободного пробега фононов, определяемая механизмами переброса (umklapp-процессы);  $L_{bdy}$  – длина свободного пробега фононов, определяемая рассеянием на границах раздела.

Часто при обсуждении тепловых свойств используются некоторыми средними значениями длины волны и длины свободного пробега фононов при данной температуре, однако в действительности имеется достаточно широкое их распределение, которое описывается в теоретических работах распределениями Дебая, Борна-Кармана или в виде синусоиды [27].

Для наноструктур, где можно пренебречь частотной зависимостью длины свободного пробега, распределение фононов, взвешенных по теплопроводности, описывается выражением:

$$\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_\alpha(T)} C_\lambda(\lambda, T) v(\lambda) d\lambda = \alpha \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} C_\lambda(\lambda, T) v(\lambda) d\lambda, \quad (11)$$

где  $C_\lambda$  – спектральная удельная теплоемкость на длину волны;  $v$  – спектральная групповая скорость, равная скорости звука с длиной волны  $\lambda_\alpha$ ;  $\lambda_\alpha(T)$  – длина волны, ниже которой переносится часть тепла  $\alpha$ .

Количественные оценки показывают, что, например, для материала со скоростью звука  $v = 5\,000$  м/с при температуре 10 К и длиной свободного пробега, ограниченной рассеянием фононов на границах зерен, 90 % тепла переносится фононами с  $\lambda < 11,3$  нм. Однако решение уравнения, аналогичного (11) для фононов, взвешенных по их числу, показывает, что около 50 % фононов обладают длиной волны меньше чем 10,2 нм, то есть в этом случае около 90 % тепла переносят 50 % фононов.

На рис. 1 приведены температурные зависимости средних длин свободного пробега фононов, переносящих 90 %, 50 % и 10 % тепла для PbTe и Si. Длина свободного пробега фононов, участвующих в теплопереносе, изменяется от нескольких нанометров до нескольких десятков микрометров, а распределение длин свободного пробега фононов значительно отличается от материала к материалу. Теплопроводность кремния гораздо более чувствительна к уменьшению размера зерна, чем в PbTe. Несмотря на

то, что экспериментальное определение длины свободного пробега фононов крайне затруднительно, есть ряд экспериментальных работ, посвященных данному вопросу [28, 29].

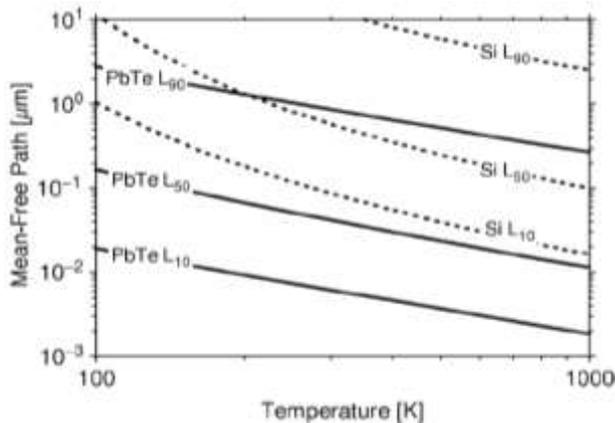


Рис. 1 – Температурные зависимости средней длины свободного пробега фононов, переносящих 90 %, 50 % и 10 % тепла для PbTe и Si [27].

Fig. 1 – Temperature dependences of the average free path lengths of phonons that transfer the 90, 50 and 10 % of the heat for PbTe and Si [27]

Граничное тепловое сопротивление, или сопротивление Капицы  $R_K$  образуется из-за нарушения периодичности кристаллической решетки в направлении распространения фононов. Существуют две основные теоретические модели для интерпретации теплового сопротивления границ раздела: модель акустического импеданса и модель диффузионного импеданса [30]. Первая модель учитывает только изменение скорости звука и плотности при переходе через границу раздела из одной области материала в другую, что не дает представления о тепловом сопротивлении границ двойникования. Аналогично вторая модель предполагает, что все фононы, ударяясь о границу раздела, «забывают», откуда они пришли, а тепловое сопротивление определяется только изменением плотности фононов вдоль границы раздела. В рамках модели эффективной среды  $\chi_L$  поликристаллического материала с изотропными сферическими зернами одинакового размера может быть выражено в виде простой формулы, предложенной Наном и Биррингером [31]:

$$\frac{1}{\chi_L} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{2Rk}{d}, \quad (12)$$

где  $\chi_0$  – теплопроводность материала зерна;  $d$  – размер зерна;  $R_K$  – граничное тепловое сопротивление.

На основе анализа выражения (12) можно сделать выводы о том, что существуют следующие способы

снижения решеточной теплопроводности в наноструктурах:

1) уменьшение размера зерна с целью увеличения концентрации границ раздела, что приведет к тому, что фононы со средней длиной свободного пробега большей, чем размеры зерен, будут сильно рассеиваться;

2) введение наночастиц с отличным от основного материала составом по границам зерен с целью создания гетерогенных границ раздела с высоким граничным термосопротивлением;

3) введение нановключений внутрь зерен с целью разделения зерна на меньшие по размерам подзерна.

Первый подход становится эффективным, когда размер нанозерен становится меньше длины свободного пробега фонона в объемном материале. Однако наибольший интерес вызывают многофазные наноконкомпозиты, которые содержат большое количество нановключений второй фазы. Нановключения способствуют понижению  $\chi_L$ , а также увеличению  $S$  благодаря изменениям электронной структуры. Термоэлектрические свойства различных наноконкомпозитов, содержащих нанозерна, были изучены в работах [32–41], в которых подтверждается улучшение добротности в результате наноструктурирования.

Таким образом, наноструктурирование может оказаться эффективным способом снижения решеточной теплопроводности посредством уменьшения средней длины свободного пробега фононов.

В подтверждение этого рассмотрим несколько важных экспериментальных фактов, свидетельствующих о перспективности наноструктурирования как метода улучшения термоэлектрических свойств материалов. Методы синтеза наноразмерных порошков термоэлектрических материалов и их последующего компактирования, не приводящего к значительному росту зерна, достаточно хорошо известны. Среди способов получения наноразмерных порошков исследователями широко применяются сольвотермальный метод (метод синтеза «снизу – вверх») [38–39, 42–44] и помол в высокоэнергетических шаровых мельницах («сверху – вниз») [33–34, 40–41], а компактирование порошков в объемные материалы проводят методами горячего прессования и искрового плазменного спекания [45, 46].

Химические методы синтеза наноматериалов позволяют получать частицы на основе соединений Bi и Te с контролируемой формой и размерами частиц, при этом распределение частиц по размерам более узкое, чем при получении нанопорошков методом помолла. Это улучшает ТД. Например, в наноструктурированных  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  и  $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ , полученных из нанодисков, синтезированных микроволновым сольвотермальным способом,  $ZT$  при комнатной температуре равна 1,1. В табл. 1 приведены термоэлектрические свойства некоторых наноструктурированных материалов на основе Bi-Te.

Таблица 1  
Термоэлектрические свойства некоторых наноструктурированных термоэлектриков на основе Bi-Te

Table 1  
Thermoelectric properties of some Bi-Te-based nanostructured thermoelectrics

Нанокompозит [тип проводимости]	Метод получения	$ZT (T)$	$\chi_L, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	Источник
$(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ [p]	Измельчение в шаровой мельнице + горячее прессование	1,4 (373)	0,4	[33, 34]
	Спинингование расплава + искровое плазменное спекание	1,56 (300)	0,26	[35–36]
	Электроэрозионная обработка + искровое плазменное спекание	1,36 (360)	0,37	[47]
$(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ [p]	Химическое получение наночастиц + спекание	1,16 (300)	0,29	[38]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ [n]		1,1 (300)	0,59	[38]
$\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ [n]	Измельчение в шаровой мельнице + горячее прессование	1,04 (398)	0,70	[38]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ [n]	Химическое получение наночастиц + искровое плазменное спекание	0,62 (400)	0,3	[39]

Снизить теплопроводность кристаллической решетки можно при введении наночастиц по границам зерен матричного материала. Такие системы отличаются большой стабильностью наноструктурного состояния из-за эффекта подавления роста зерен. Более того, границы раздела между наночастицами и матрицей более эффективно рассеивают фононы, чем нормальные границы зерен по причине большего несоответствия акустического импеданса или фононного спектра между наполнителем и матрицей. В работе [48] рассмотрено рассеяние носителей заряда и фононов на границах сферической частицы порошка.

При этом рассеяние носителей заряда рассмотрено в приближении постоянной длины свободного пробега, а рассеяние фононов – в рамках двух подходов: постоянной длины свободного пробега; с учетом зависимости времени релаксации фононов от их частоты. Показано, что при постоянных длинах свободного пробега электронов и фононов ТД наноструктурированного материала существенно меньше, чем для монокристалла. Однако при учете зависимости времени релаксации фононов от частоты получается, что при надлежащем выборе размеров частиц нанопорошка, а именно, при радиусе порядка 30÷40 нм, добротность материала на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  может быть повышена в 2,1 раза в сравнении с монокристаллом при ориентационном прессовании и сохранена на уровне 0,87÷1,23 от ее значения для монокристалла при обычном прессовании, когда плоскости спайности отдельных частиц ориентированы случайно. Крайне низкое значение теплопроводности 0,6 Вт/(м·К) было обнаружено в слоистой наноструктуре  $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , что подтверждает предположение о том, что высокая плотность межфазных границ между разнородными материалами позволя-

ет достигать низких значений решеточной теплопроводности [49].

Существует три главных подхода к формированию микроструктуры из матрицы термоэлектрического материала с распределенными в ней нановключениями:

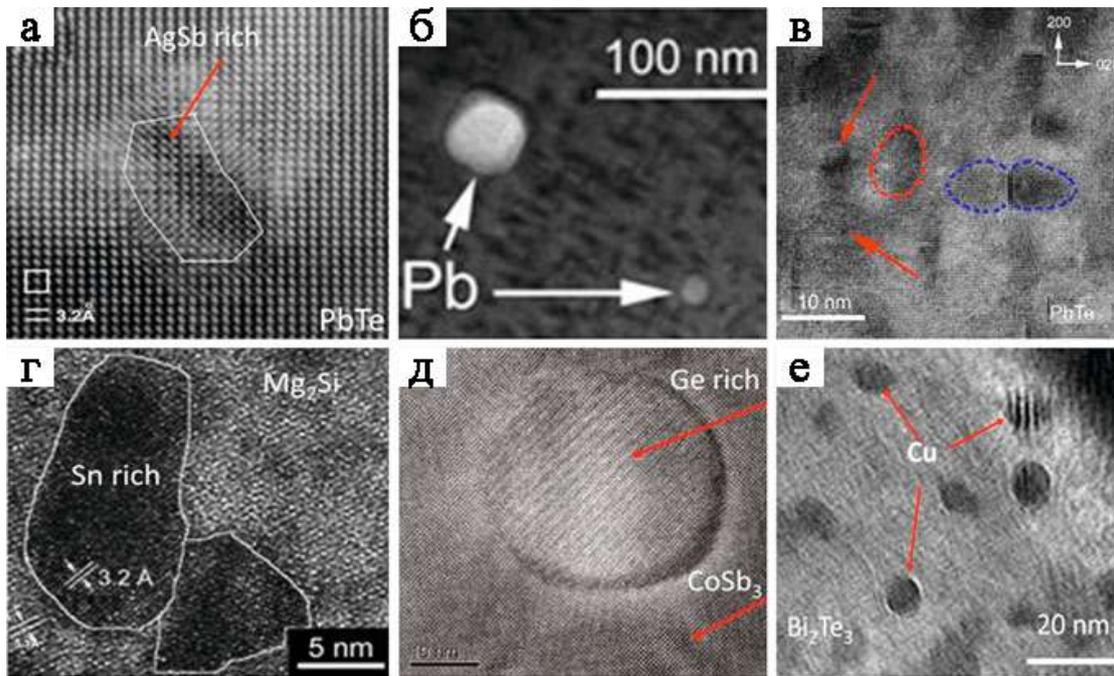
- 1) использование фазовых превращений в твердом состоянии, таких как выделение вторичной фазы, разложение неустойчивого соединения или эвтектическое превращение;
- 2) непосредственное смешивание наночастиц наполнителя и порошков термоэлектрических материалов;
- 3) синтез гетероструктурных нанопорошков.

Первый способ получил широкое распространение в материалах на основе  $\text{PbTe}$  благодаря спиноподобному распаду, происходящему при охлаждении расплава. При этом подходе распределение наночастиц вторичной фазы достаточно равномерное, что является очень важным для усиления рассеивания фононов без увеличения рассеяния носителей заряда. Для наноматериалов на основе  $\text{PbTe}$  приводятся высокие значения  $ZT = 1,7$  при 700 К.

Получение из расплава – наиболее простой и удобный способ получения объемных термоэлектриков, содержащих наноразмерные включения, которые формируются в процессе охлаждения при переходе из однофазной области диаграммы состояния к двухфазной, в процессе распада метастабильной фазы или комбинацией из быстрого охлаждения (закалки), приводящего к формированию аморфной структуры и последующей термообработки. Подобный подход использовался для формирования наноструктуры в разных материалах, например, в  $\text{PbTe}$  [50–51],  $\text{PbS}$  [52],  $\text{Mg}_2\text{Si}$  [53],  $\text{CoSb}_3$  [54],  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [55] и  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  [56]. На рис. 2 приведены микрофотографии наночастиц, образующихся на раннем этапе выпадения, по

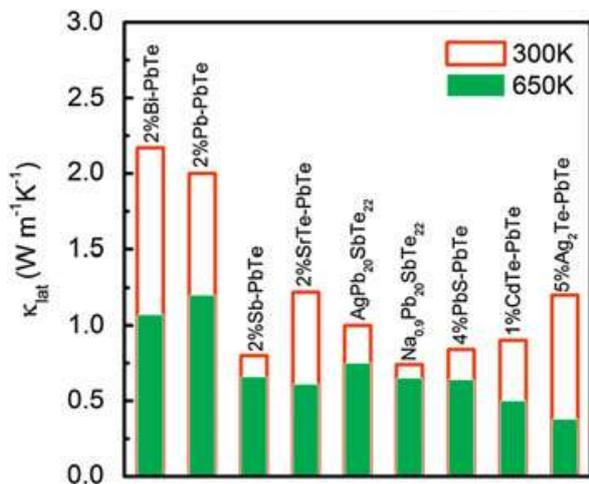
данным различных авторов, а на рис. 3 показаны результаты исследований по уменьшению решеточной

теплопроводности нанокompозитов, состоящих из матрицы PbTe с различными нановключениями [58].



**Рис. 2** – Микрофотографии некоторых нанокompозитов: а –  $\text{AgPb}_{20}\text{SbTe}_{22}$  с включениями, богатыми AgSb [51]; б –  $\text{Pb}_{1.3}\text{Te}$  с включениями, богатыми Pb [57]; в – PbTe с пластинками, образованными областями, обедненными Pb [57]; г –  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3925}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0075}$  с включениями, богатыми Sn [53]; д –  $\text{CoSb}_{2.75}\text{Te}_{0.2}\text{Ge}_{0.05}$  с включениями, богатыми Ge [54]; е –  $\text{Cu}_{0.07}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с включениями Cu [55]

**Fig. 2** – Micrographs of some nanocomposites: "a" –  $\text{AgPb}_{20}\text{SbTe}_{22}$  with inclusions rich in AgSb [51]; "б" –  $\text{Pb}_{1.3}\text{Te}$  with inclusions rich in Pb [57]; "в" – PbTe with plates formed by areas depleted by Pb [57]; "г" –  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3925}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0075}$  with inclusions rich in Sn [53]; "д" –  $\text{CoSb}_{2.75}\text{Te}_{0.2}\text{Ge}_{0.05}$  with inclusions rich in Ge [54]; "е" –  $\text{Cu}_{0.07}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  with Cu inclusions [55]



**Рис. 3** – Решеточная составляющая теплопроводности нанокompозитов, состоящих из матрицы PbTe с различными включениями: Bi, Pb, Sb, SrTe, AgSbTe<sub>2</sub>, NaSbTe<sub>2</sub>, PbS, CdTe и Ag<sub>2</sub>Te [58].

**Fig. 3** – Lattice thermal conductivity of nanocomposites consisting of PbTe matrix with different inclusions: Bi, Pb, Sb, SrTe, AgSbTe<sub>2</sub>, NaSbTe<sub>2</sub>, PbS, CdTe and Ag<sub>2</sub>Te [58]

Поскольку длина свободного пробега фононов ограничена средним расстоянием между ближайшими нановключениями, размер и объемная доля нано-

частиц определяют тепловое сопротивление нанокompозита. Хи и др. [59] рассмотрели три типа интерфейсов «матрица – наполнитель» согласно механизму локальной межфазной релаксации: когерентные (возможно присутствие упругих деформаций), полукogerентные (дислокации несоответствия окружены упругими деформациями) и некогерентные (взаимодействие между фазами минимально).

Все три типа границ могут значительно понижать решеточную теплопроводность, однако механизмы рассеяния фононов немного различаются. Во-первых, механические напряжения в случае когерентных границ значительно выше, чем в случае некогерентных. Рассеяние фононов на когерентных границах происходит на концентрациях напряжений из-за небольшого несоответствия кристаллических решеток. Для некогерентных же границ понижение решеточной теплопроводности осуществляется благодаря несоответствию фононных мод. Полукogerентные границы обладают свойствами как когерентных, так и некогерентных границ. Несмотря на то, что некогерентные границы способны значительно понижать решеточную теплопроводность, они также оказывают негативное влияние на электроперенос, поэтому высокие значения  $ZT \sim 1,7 \div 1,8$  наблюдаются в композитах PbTe с когерентными нановключениями SrTe [60],

AgSbTe<sub>2</sub> [51] и NaSbTe<sub>2</sub> [61], в то время как для некогерентных нановключений Sb [50] и Ag<sub>2</sub>Te [62] значения ТД составили всего 1,4÷1,5. В работах [63] и [64] сообщается также о положительном влиянии когерентных границ на термоэлектрические свойства композитов CoSn<sub>1,5</sub>Te<sub>1,5</sub>/CoSb<sub>3</sub> [63], Ag<sub>1,5</sub>Sb<sub>1,5</sub>Te/PbTe [64], полученных методами порошковой металлургии. Последующая термообработка позволяет изменять размер нановключений [65]. Следует отметить, что поры с размерами порядка нескольких нанометров также являются эффективными центрами рассеяния фононов [57, 66].

Как правило, твердые растворы замещения обладают более низкой решеточной теплопроводностью по сравнению с теплопроводностью его компонентов по отдельности. Это называется пределом теплопроводности сплава. Однако эксперименты подтверждают, что решеточная теплопроводность может быть уменьшена до значений ниже предела теплопроводности сплава, если один компонент расположен в другом в виде наночастиц. На рис. 4 показаны результаты расчетов теплопроводности при комнатной температуре для композитов Si<sub>0,5</sub>Ge<sub>0,5</sub> с наночастицами силицидов различного размера с объемным содержанием наполнителя 0,8 % [67].

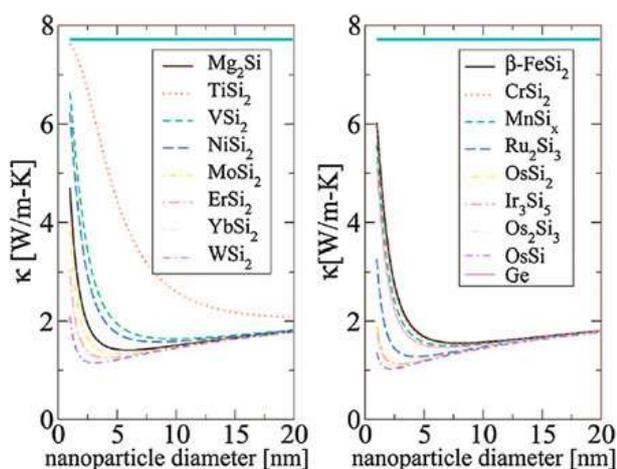


Рис. 4 – Результаты расчета теплопроводности Si с различными нановключениями при их фиксированном содержании [48]

Fig. 4 – The results of the calculation of the thermal conductivity of Si with various nano-inclusions at their fixed content [48]

Расчеты были проведены на основе модели Колуэя в приближении времени релаксации, при котором для рассеяния коротковолновых и длинноволновых фононов справедливы следующие выражения [67, 68]:

$$\tau^{-1} = v(\sigma_s^{-1} + \sigma_l^{-1})D_{particle} \quad (13)$$

$$\sigma_s = 2\pi R^2, \quad (14)$$

$$\sigma_l = \pi R^2 \frac{4}{9} (\Delta D / D_{matrix})^2 (\omega R / v)^4, \quad (15)$$

где  $v$  – фононная групповая скорость;  $\sigma_s$  – эффективное поперечное сечение коротковолновых фононов;  $\sigma_l$  – эффективное поперечное сечение длинноволновых фононов;  $D$  и  $R$  – диаметр и радиус наночастиц.

Несмотря на то что понижение решеточной теплопроводности было предсказано теоретически, попытки экспериментального подтверждения предпринимались достаточно редко ввиду сложности получения композитов с контролируемым размером и формой включений. Процесс контролируемого охлаждения или термообработки является возможным способом достижения оптимальных размеров нановключений. Подобным способом были получены композиты с заданной морфологией, способствующей увеличению термоэлектрической добротности: нанопластины Ag<sub>2</sub>Te в матрице PbTe [69] и кубические наночастицы PbS в матрице PbTe [70]. Кроме того, в данных работах предлагается новый подход к улучшению характеристик термоэлектрических материалов путем изменения формы нановключений от сферической к иглообразной или пластинообразной, а также их ориентированное распределение в матрице.

Метод формирования микроструктуры с распределенными нановключениями путем смешивания наночастиц наполнителя и порошков термоэлектрических материалов может применяться к любым материалам благодаря простоте процесса. В работах [71–79] исследовалось влияние добавления различных наночастиц (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiO, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на термоэлектрические свойства таких термоэлектрических материалов, как FeSi<sub>2</sub>, CoSb<sub>3</sub>, ZrNiSn. Как и ожидалось, при добавлении керамических частиц в традиционные термоэлектрики происходит рост теплового сопротивления на границах раздела фаз, однако также происходит сильное рассеяние электронов (табл. 2). Таким образом, выигрыш от снижения решеточной теплопроводности компенсировался уменьшением подвижности носителей, и в результате наблюдалось снижение ZT.

Способ непосредственного формирования оксидных наночастиц на поверхности зерен в процессе получения нанопорошка показал очевидные преимущества перед методом добавления уже готовых оксидных наночастиц. Жао и др. [80] формировали наночастицы оксида Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности частиц Yb<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> методом контролируемого окисления порошка Yb<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> с избытком Yb. Наночастицы Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> располагались по границам и внутри гранул Yb<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, приводя к значительному рассеянию фононов, при относительно слабом уменьшении подвижности электронов, что позволило увеличить ZT до 1,3 при T = 850 K.

Температурные зависимости ТД  $ZT$  для термоэлектрика состава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости с различной концентрацией собственного оксидного наполнителя представлены на рис. 5 [81]. Способ

непосредственного формирования оксидных наночастиц на поверхности зерен в процессе получения образцов позволяет более равномерно распределить оксидные наночастицы по объему термоэлектрика.

Таблица 2  
Термоэлектрические свойства некоторых наноконкомпозитов с керамическими наночастицами в качестве наполнителя

Table 2  
Thermoelectric properties of some nanocomposites with ceramic nanoparticles as filler

Композит	$\sigma$ , $10^5 \text{См}$	$S$ , мкВ/К	$\chi$ , Вт/(м·К)	$ZT_{\text{max}}$ ( $T_{\text{max}}$ , °C)	Источник
$\text{FeSi}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ (0 об.%)	0,025	-180	5,7	0,04 (380)	[71]
$\text{FeSi}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ (2 об.%)	0,012	-320	4,6	0,06 (420)	[71]
$\text{FeSi}_2 + \text{SiO}_2$ (0 вес.%)	0,025	-200	6,4	0,04 (400)	[72]
$\text{FeSi}_2 + \text{SiO}_2$ (4 вес.%)	0,025	-270	4,5	0,08 (400)	[72]
$\text{FeSi}_2 + \text{TiO}$ (0 вес.%)	0,025	-200	6,4	0,04 (400)	[72]
$\text{FeSi}_2 + \text{TiO}$ (4 вес.%)	0,033	-200	5,6	0,07 (400)	[72]
$\text{ZrNiSn} + \text{ZrO}_2$ (0 об.%)	0,18	-100	11,5	0,21 (580)	[73]
$\text{ZrNiSn} + \text{ZrO}_2$ (6 об.%)	0,15	-120	7,5	0,25 (630)	[73]
$\text{CoSb}_3 + \text{ZrO}_2$ (0 об.%)	0,7	52	3,9	0,18 (450)	[74]
$\text{CoSb}_3 + \text{ZrO}_2$ (6 об.%)	0,64	38	3,58	0,2 (450)	[74]

Наиболее высокие значения ТД реализуются в  $p$ - $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  с концентрацией оксидного наполнителя от 0,19 % до 0,25 масс. %. Однако, вследствие более высокой температуры максимума  $ZT$  образца с содержанием 0,20 масс. % наполнителя, среднее интегральное значение ТД оказывается более высоким по сравнению с другими. Закономерность смещения максимума ТД изменением условий введения и концентрации оксидного наполнителя позволяет в этом случае регулировать интегральные значения добротности путем изменения условий синтеза.

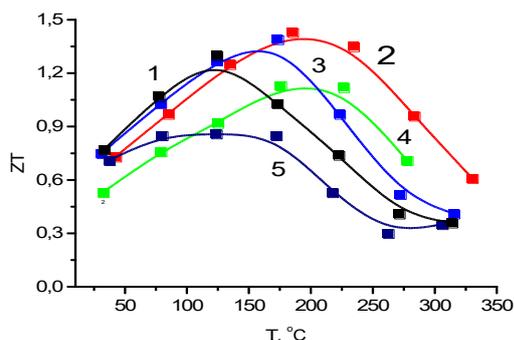


Рис. 5 – Температурные зависимости термоэлектрической добротности  $ZT$  для образцов термоэлектрика состава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости с различной концентрацией оксидного наполнителя, масс. %: 1 – 0,19; 2 – 0,20; 3 – 0,25; 4 – 0,31; 5 – 0,52 [81]

Fig. 5 – Temperature dependences of the thermoelectric quality factor  $ZT$  for thermoelectric samples of  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$   $p$ -type conductivity with various concentration of oxide filler, mass. %: 1 – 0,19; 2 – 0,20; 3 – 0,25; 4 – 0,31; 5 – 0,52 [81]

Поскольку большинство оксидов обладает плохой электропроводностью, ожидается, что при использовании в качестве наполнителя полупроводни-

ковых или металлических наночастиц теплопроводность наноконкомпозита должна уменьшаться, но при этом подвижность носителей тока будет изменяться незначительно. Одновременное увеличение электрической проводимости и подавление решеточной теплопроводности наблюдалось при введении избыточного  $\text{Sb}$  в  $\text{Yb}_{0,2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ , полученного методами спиннингования расплава и последующего искрового плазменного спекания. Частицы  $\text{Sb}$  с размерами несколько десятков нанометров располагались по границам зерен, что привело к увеличению  $ZT$  до 1,26 при 800 К [82]. Похожий эффект, включающий уменьшение теплопроводности и увеличение электропроводности, наблюдался также в наноконкомпозите  $\text{Ag}/\text{CoSb}_3$ , в котором наночастицы  $\text{Ag}$  были введены методом пропитки скомпактированного порошка раствором  $\text{AgNO}_3$  в этаноле и последующего термического разложения  $\text{AgNO}_3$  до наночастиц  $\text{Ag}$  с размером порядка 10 нм [83]. Подобным способом могут быть введены и другие металлы, такие как, например, золото и медь. Известно, что большинство объемных материалов, полученных из синтезированных химическим способом нанопорошков, обладают низкими значениями фактора мощности из-за присутствия поверхностно-активных веществ и частиц прекурсора на поверхности наночастиц. Джи и др. [84] покрыли наночастицы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , синтезированные гидротермальным способом, химически осажденными слоями  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  и  $\text{Rb}$ . Композит, полученный из этих частиц, обладал достаточно низкими значениями фактора мощности по сравнению с композитами, полученными из порошков, синтезированных физическими методами. Покрытие из щелочных металлов привело к увеличению фактора мощности в сравнении с образцом без покрытия. Увеличение фактора мощности связывается авторами [84] с увеличением

подвижности носителей заряда благодаря лучшему контакту между зернами.

### 3.2. Увеличение фактора мощности

#### 3.2.1. Увеличение коэффициента Зеебека

Поскольку термоЭДС определяется производными по энергии от электронной плотности состояний  $g(E)$  и от времени релаксации носителей заряда  $\tau$ , которые входят в формулу Мотта, записанную в виде:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left( \frac{d \ln g(E)}{dE} + \frac{d \ln \tau(E) v(E)^2}{dE} \right)_{E=E_F}, \quad (16)$$

то коэффициент Зеебека может быть увеличен, если увеличится хотя бы одно слагаемое в скобках (16).

Квантовый размерный эффект может создавать резкие изменения в плотности состояний (первое слагаемое формулы (16), что приводит к увеличению  $S$  [85]. Вторым слагаемым также можно управлять благодаря эффекту энергетической фильтрации носителей [86–95].

Рассмотрим эти явления подробнее.

#### А. Изменение плотности состояний на уровне Ферми

Из формулы Мотта (16) следует, что для получения высоких значений  $S$  необходимо обеспечить резкое изменение плотности состояний вблизи уровня Ферми. Этого можно добиться при переходе к низкоразмерным структурам. Плотность состояний в

материале в зависимости от размеров определяется следующими выражениями [8]:

$$g_{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_d}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}, \quad (17)$$

$$E \geq 0, m_d = \sqrt[3]{m_x m_y m_z}$$

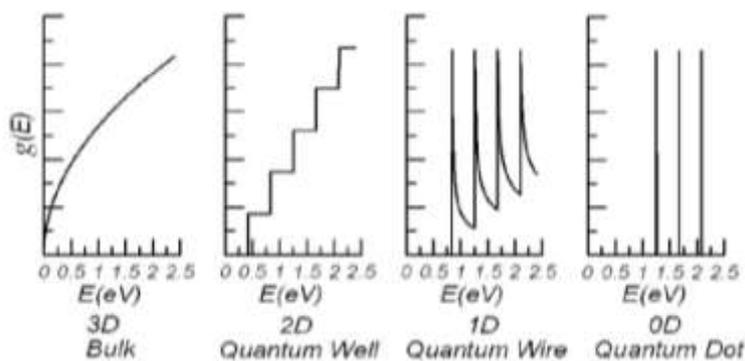
$$g_{2D,n}(E) = \frac{m_d}{\pi \hbar^2}, E \geq E_n, m_d = \sqrt{m_x m_y}; \quad (18)$$

$$g_{1D,mm}(E) = \frac{1}{a^2 \pi} \left( \frac{2m_d}{\hbar^2} \right)^{1/2} (E - E_{nm})^{-1/2}, \quad (19)$$

$$E \geq E_{nm}, m_d = m_x$$

где  $a$  – характерный размер соответствующей низкоразмерной структуры;  $m_x, m_y$  и  $m_z$  – главные компоненты тензора эффективной массы;  $n, m = 1, 2, 3 \dots$  номер подзоны;  $E_n$  и  $E_{nm}$  – квантовые уровни энергии, связанные с ограничением движения электрона в одном или двух направлениях.

Зависимости  $g(E)$ , построенные согласно выражениям (17)–(19), приведены на рис. 6. Для повышения фактора мощности в термоэлектрических материалах важно то, что в низкоразмерных структурах, во-первых, плотность состояний сильно зависит от размерности структуры, а во-вторых, плотность состояний обратно пропорциональна характерному размеру структуры.



**Рис. 6** – Плотность состояний  $g(E)$  электронного газа в объемном материале (3D), квантовой яме (2D), квантовой проволоке (1D) и квантовой точке (0D), соответственно. «Ступеньки» обусловлены наложением нескольких подзон, каждая из которых смещена вверх от энергии основного состояния ( $E_0$ ) энергией удержания ( $E_1, E_2$ , и т.д.) [8]

**Fig. 6** – State density  $g(E)$  of electron gas for 3D, 2D, 1D and 0D in bulk material, quantum well, quantum wire, and quantum dot respectively. "Steps" are due to the imposition of several subzones, each of which is shifted upwards from the energy of the ground state ( $E_0$ ) by the retention energy ( $E_1, E_2$ , etc.) [8]

Квантовый размерный эффект наблюдался в низкоразмерных материалах [96, 97], однако его реализация в объемных материалах вызывает сомнения.

#### В. Энергетическая фильтрация и селективное рассеяние носителей заряда

Понижение решеточной теплопроводности в наноструктурированных материалах в ранних работах

рассматривалось как основной способ увеличения  $ZT$ . Однако последние экспериментальные работы, посвященные изучению объемных термоэлектрических материалов с наноразмерными включениями и гранулированных наноконпозитов, подтверждают, что термоэлектрические свойства могут быть улучшены путем увеличения термоэлектрической мощности  $S^2\sigma$ . Например, было показано, что в сверхре-

шетке квантовых точек PbTe/PbTeSe наблюдается двукратное увеличение  $ZT$  при комнатной температуре по сравнению с объемным PbTe [15, 98]. Такое увеличение  $ZT$  наблюдалось также в наногранулированных PbTe [99], Si и Ge [100].

Результаты экспериментальных исследований показали, что рассеяние носителей на границах раздела может играть очень важную роль в общем увеличении  $ZT$ . В частности, высказано предположение, что для поликристаллических материалов зерна являются ловушками для носителей, обладающих малым значением энергии, в то время как носители с более высокими энергиями диффундируют через образец [101]. Фактически улучшение термоэлектрических свойств наноконкомпозитов происходит благодаря механизму рассеяния носителей на потенциальном барьере, возникающем на границе раздела и играющем роль фильтра, задерживающего носителей с низкой энергией. Поскольку средняя энергия, приходящаяся на один носитель заряда, растет, то растет и  $S$ , в то время как  $\sigma$  незначительно уменьшается. Эффект фильтрации эквивалентен увеличению ширины запрещенной зоны полупроводника и, таким образом, позволяет также снизить негативное влияние эффекта биполярной диффузии в области собственной проводимости.

Экспериментально эффект энергетической фильтрации наблюдался в тонких пленках сверхрешеток арсенида индия-галлия [102], объемном PbTe с нановключениями Pb [86], нанокристаллическом PbTe [99, 103], наноструктурированном SiGe [40] и материалах на основе ZnO [104–105].

Для объяснения полученных экспериментальных фактов было предложено несколько теорий, в основе которых лежит наличие на границах нанозерен или на границах «нановключение – матрица» потенциальных барьеров, пропускающих носителей заряда с энергиями, превышающими высоту барьера и не пропускающих носителей с меньшими энергиями.

В работе [106] была предложена феноменологическая модель, описывающая электроперенос в наногранулированных структурах. Авторы предложили считать движение носителей заряда квазиравновесным и диффузионным. В этом случае выражения для электрической проводимости  $\sigma$  и термоЭДС  $S$  можно представить в виде:

$$\sigma = \frac{2e^2}{3m^*} \int_0^\infty \tau(E) g(E) E \left( -\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE, \quad (20)$$

$$S = \frac{1}{eT} \left[ \frac{\int_0^\infty \tau(E) g(E) E^2 \left( -\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE}{\int_0^\infty \tau(E) g(E) E \left( -\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE} - \mu \right], \quad (21)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $m^*$  – эффективная масса;  $\mu$  – химический потенциал материала;  $\tau(E)$  – время релаксации импульса носителей заряда;  $g(E)$  – плотность состояний;  $f(E)$  – функция распределения энергии.

Согласно модельным представлениям [106], гранулы наноконкомпозита обладают средними одинаковыми характеристиками. Наличие границ раздела не оказывает сильного воздействия на зонную структуру гранул, и их электронная структура соответствует электронной структуре объемного материала.

Ключевой особенностью данной модели является наличие потенциальных барьеров между зернами. Барьеры так же, как и гранулы характеризуются средними значениями своих параметров. В рассматриваемой работе была предложена прямоугольная форма барьеров высотой  $E_b$ , шириной  $W$ , расстояние между соседними барьерами, определяемое размерами входящих в наноконкомпозит гранул, равно  $L$  (рис. 7). Средние значения  $E_b$ ,  $W$ ,  $L$  могут быть получены экспериментально.

Физическая причина образования потенциальных барьеров на границах зерен заключается в том, что дефекты на поверхности гранулы создают локализованные состояния – ловушки [107], которые захватывают носителей заряда и остаются электрически нейтральными до тех пор, пока носители заряда не найдутся на них. Это приводит к образованию потенциального барьера высотой  $E_b$ .

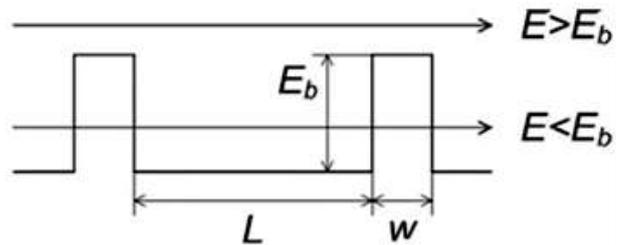


Рис. 7 – Схема переноса заряда через гранулу, ограниченную прямоугольными потенциальными барьерами;  $E$  – энергия носителей заряда [106]

Fig. 7 – Scheme of charge transfer through the granule bounded by rectangular potential barriers;  $E$  is the energy of charge carriers [106]

Процесс диффузии носителей заряда определяется вероятностью прохождения через межзеренные потенциальные барьеры или отражения от них. Если ввести вероятность прохождения через единственный барьер как  $T(E)$ , то расстояние, которое пройдут носители заряда при прохождении через первый барьер и рассеянии на втором, задается как  $T(E)(1 - T(E))L$ , после прохождения через второй барьер и рассеянии на третьем –  $T(E)^2(1 - T(E))2L$  и т.д. Таким образом, после прохождения  $N$  барьеров длина свободного пробега носителей заряда будет определяться выражением:

$$\lambda = \sum_{n=1}^{N \rightarrow \infty} T(E)^n (1 - T(E))nL = \frac{T(E)}{1 - T(E)}, \quad (22)$$

а соответствующее этой длине свободного пробега время релаксации при рассеянии на межзеренных барьерах

$$\tau_b(E) = \frac{\lambda}{v}, \quad (23)$$

где  $v = \sqrt{2E/m^*}$  – средняя скорость носителей заряда.

Кроме того, учитывались дополнительные механизмы рассеяния носителей заряда, такие как рассеяние на акустических фононах, неполярных оптических фононах и ионизированных примесях. Общее время релаксации носителей заряда определялось по правилам Матиссена:

$$\frac{1}{\tau(E)} = \sum_i \frac{1}{\tau_i(E)}, \quad (24)$$

где  $\tau_i(E)$  – время релаксации для каждого из механизмов рассеяния.

Таким образом, подставляя полученное время релаксации носителей заряда в (20) и (21), можно получить оценки электрической проводимости  $\sigma$  и термоЭДС  $S$  в зависимости от параметров барьера.

Для описания реального распределения потенциала в области границы раздела многие авторы используют модель двойного барьера Шоттки. Такая модель была впервые предложена Дж. Сито [108] для объяснения электропереноса в тонких пленках поликристаллического Si. Позже справедливость данной модели была доказана для других поликристаллических материалов как  $n$ -, так и  $p$ -типа, включая оксидные полупроводники [109].

Основная идея модели заключается в предположении существования дополнительных поверхностных состояний, которые являются ловушками. Для полупроводника  $n$ -типа эти состояния могут быть заполнены электронами с донорных уровней. Это приведет к

образованию области отрицательного пространственного заряда на границе раздела зерен и области положительного пространственного заряда по обе стороны от нее. Такую область пространственного заряда, играющую роль барьера для электронов, называют двойным барьером Шоттки. На рис. 8 представлено схематическое изображение зонной диаграммы наноструктурированного материала  $n$ -типа с образованием двойного барьера Шоттки.

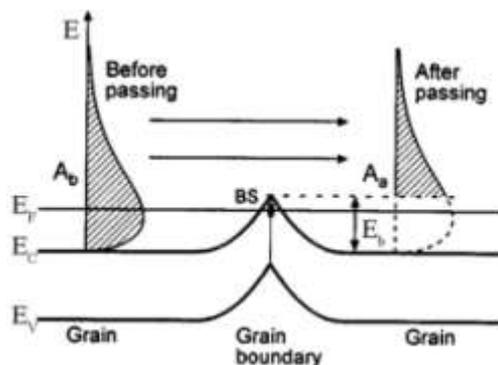


Рис. 8 – Схема образования потенциального барьера на границах зерен [109]

Fig. 8 – Scheme of the potential barrier formation at the grain boundaries [109]

На границах зерен уровень Ферми  $E_F$  закреплен локализованными состояниями с высокой плотностью состояний. Если уровень Ферми в зернах выше уровня этих состояний, на границах зерен образуется потенциальный барьер высоты  $E_b$ . Когда носители заряда, имеющие распределение энергии  $A_b$ , проходят через потенциальный барьер, те носители, которые имеют энергию ниже чем  $E_b$ , сильно рассеиваются. Заштрихованные области  $A_b$  и  $A_a$  на рис. 9 представляют собой распределение носителей по энергии до и после прохождения через потенциальный барьер соответственно [109].

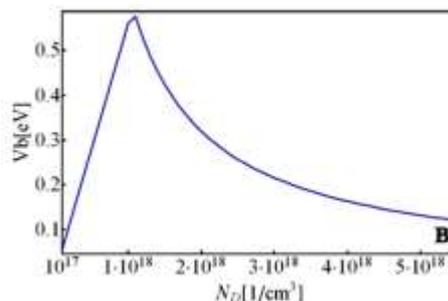
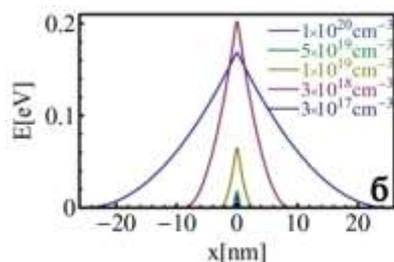
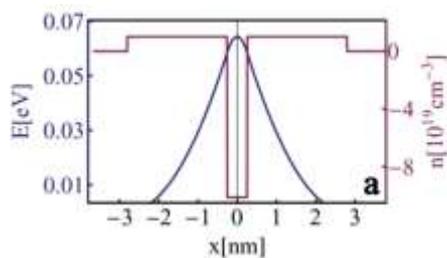
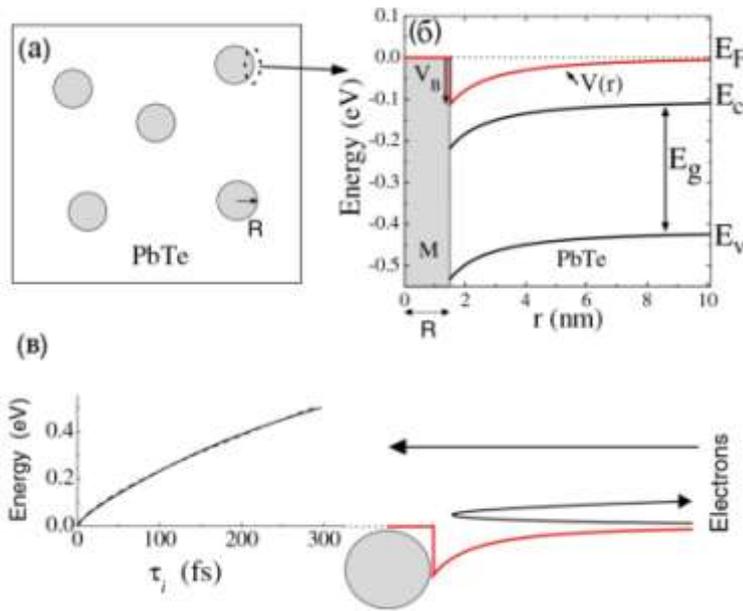


Рис. 9 – Распределение пространственного заряда и профиль распределения потенциала в области границы раздела двух зерен (а); профиль распределения потенциала в области границы раздела двух зерен для различных значений концентрации носителей заряда  $N_D$  (б); зависимость высоты двойного барьера Шоттки от концентрации носителей заряда  $N_D$  (в) [109]

Fig. 9 – Spatial charge distribution and profile of the potential distribution in the boundary separating the two grains ("a"), the profile of the potential distribution in the region of the interface of two grains for various values of the  $N_D$  charge carrier concentration ("b"), the dependence of the Schottky double barrier height on the  $N_D$  charge carrier concentration ("b") [109]

Гранулы наноструктурного материала характеризуются значениями их размера (в одномерном модельном случае длины  $l_g$ ), концентрацией доноров ( $N_D$ ) и энергией ( $E_D$ ) основных носителей, а граница раздела – размерами (длиной  $l_i$ ), концентрацией ловушек ( $N_T$ ) и энергией ( $E_T$ ) поверхностных состояний. Расстояние от границы раздела зерен до области внутри зерна, выбранное таким образом, что суммарный заряд в грануле равен нулю, называется длиной экранирования и определяется как  $l_{scr} = l_i N_T / N_D$ .

Фалеев и др. [110] также рассматривали концепцию энергетической фильтрации электронов. Объектом их внимания стали металлические наночастицы, внедренные в полупроводниковую матрицу. В этом случае перенос заряда определяется границами раздела металл/полупроводник, в области которых происходит изгиб энергетических зон, создающих электрический потенциал, который может действовать в качестве фильтра, рассеивающего высокоэнергетические электроны (рис. 10).



**Рис. 10** – Схематическое изображение матрицы с металлическими нановключениями (а); результаты расчета потенциала  $V(r)$  и зонная диаграмма для PbTe при  $T = 300$  К,  $n = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $V_B = -0,11$  эВ и  $R = 1,5$  нм (б); иллюстрация концепции энергетического фильтра: электроны с низкими энергиями сильно рассеиваются на потенциале, электроны с высокими энергиями проходят без изменения (в) (также показаны результаты расчета времени релаксации) [110]

**Fig. 10** – Schematic representation of the matrix with metal nano-inclusions ("a"), the results of the calculation of the potential  $V(r)$  and the band diagram for PbTe at  $T = 300$  K,  $n = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $V_B = -0,11$  eV and  $R = 1,5$  nm ("б"), the illustration of the energy filter concept: low-energy electrons are strongly scattered at the potential, high-energy electrons pass unchanged ("в"). The results of the relaxation time calculation [110]

Связь между коэффициентом Зеебека, размером и объемной долей нановключений определяется формулой Мотта, записанной в виде:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left( \frac{d \ln g(E)}{dE} + \frac{d \ln \tau(E)}{dE} + \frac{d \ln v(E)^2}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (25)$$

Время релаксации носителей в композите с нановключениями определяется как:

$$\tau^{-1} = \tau_{bulk}^{-1} + \tau_{inc}^{-1}, \quad (26)$$

где  $\tau_{inc}$  – время релаксации при рассеянии на потенциале  $V(r)$  металлических нановключений, распределенных произвольным образом:

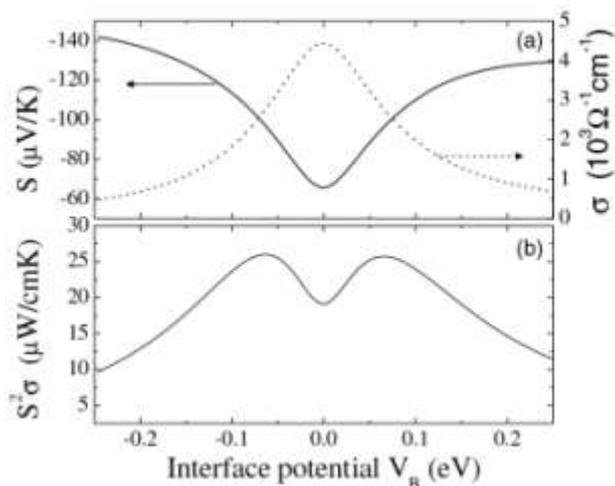
$$\tau_{inc}^{-1} = n_{inc} \nu \sigma_t, \quad (27)$$

где  $n_{inc} = 3x / 4\pi R^3$  – концентрация нановключений;  $\sigma_t$  – сечение рассеяния электрона;  $\nu = d_p E_p$  – скорость электронов с импульсом  $p$ .

Зависимость коэффициента Зеебека от  $V_B$  представлена на рис. 11а. Наличие электростатического

потенциала приводит к увеличению  $S$  независимо от знака  $V_B$  ( $V_B = 0$  эквивалентно объемному PbTe, отрицательные значения относятся к случаю, изображенному на рис. 10б, а положительные – к барьеру Шоттки). Такая зависимость  $S(V_B)$  при малых  $|V_B|$  может быть объяснена из приближения Борна, которое предсказывает, что величина, обратная времени релаксации, пропорциональна квадрату потенциала возмущения. С увеличением  $|V_B|$  вклад от рассеяния на нановключениях увеличивается, что приводит к росту  $S$ . Для больших  $|V_B|$  рассеяние на наночастицах становится доминирующим, и зависимость  $S(V_B)$  выходит на насыщение.

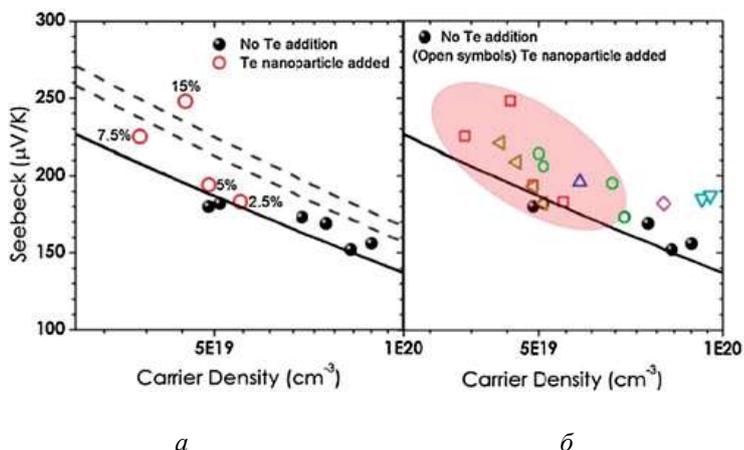
На рис. 11а показаны результаты расчета  $\sigma$  в зависимости от потенциала на границе раздела. Электропроводность уменьшается с увеличением  $|V_B|$  достаточно симметрично при  $\pm V_B$ . Расчеты фактора термоэлектрической мощности из  $S$  и  $\sigma$  показали, что на зависимости имеется два максимума при оптимальных значениях  $V_B$  по причине насыщения  $S$  при больших  $V_B$ , в то время как  $\sigma$  продолжает уменьшаться с ростом  $|V_B|$ . Согласно оценкам для PbTe, содержащего нановключения Pb, оптимальное значение  $V_B \approx \pm 0,07$  эВ, при этом фактор мощности может быть увеличен на 35 % относительно объемного PbTe, не содержащего нановключений.



**Рис. 11** – Результаты расчета коэффициента Зеебека и электропроводности для PbTe как функции граничного потенциала  $V_B$  (а); фактор мощности (б). Параметры:  $R = 1.5 \text{ nm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $x = 5 \%$ ,  $n = 2.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [110]  
**Fig. 11** – The results of the calculation of the Seebeck coefficient and electrical conductivity for PbTe as a function of the boundary potential  $V_B$  ("a"), power factor ("б"). Parameters:  $R = 1.5 \text{ nm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $x = 5 \%$ , and  $n = 2.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [110]

Несмотря на то что рассеяние носителей заряда подразумевает уменьшение электропроводности, средняя энергия проводящих электронов может быть увеличена за счет оптимизации уровня легирования и высоты потенциала на границе раздела, что приводит к увеличению фактора термоэлектрической мощности. Вклад эффекта энергетической фильтрации в повышение фактора термоэлектрической мощности преобладает при высоком уровне легирования, в то время как при более низком уровне легирования увеличение  $ZT$  определяется снижением решеточной теплопроводности благодаря рассеянию фононов на нановключениях [94, 111].

Экспериментальные доказательства увеличения  $S$  благодаря эффекту энергетической фильтрации представлены на примере различных термоэлектрических композитов, включая объемные нанокompозиты и многослойные пленки (табл. 3). На рис. 12



показана зависимость  $S$  как функция концентрации носителей (известная как «диаграмма Писаренко») при комнатной температуре в сравнении с образцами без нановключений. Здесь открытые символы относятся к пленкам, содержащим наночастицы Te, а закрашенные – к пленкам  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  без нановключений. Серыми пунктирными линиями на рис. 12 обозначены зависимости, полученные в результате моделирования эффекта фильтрации носителей для объемных долей наночастиц Te 7,5 % и 15 % и диаметра частиц 15 нм.

Таблица 3  
 Некоторые термоэлектрические нанокompозиты, в которых был обнаружен эффект фильтрации носителей заряда

Table 3  
 Some thermoelectric nanocomposites in which the effect of charge carrier filtration has been detected

Нанокompозит (матрица/наполнитель)	Источник
Тонкие пленки:	
$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{ErAs}$	[88]
$\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Pt}$	[92]
$\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Ag}_x\text{Te}_y$	[93]
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3/\text{Te}$	[94]
Объемные:	
$\text{PbTe}/\text{Pb}$	[86]
$\text{Ba}_{0.22}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{TiO}_2$	[89]
$\text{PbTe}/\text{Ag}$	[87]
$(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})(\text{Co}, \text{Ni})\text{Sb}/\text{InSb}$	[91]
$\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{GaSb}$	[90]
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3/(\text{Ag}, \text{Cu})$	[95]

Несмотря на некоторые различия между экспериментальными и расчетными значениями, повышение  $S$  может быть хорошо объяснено качественно. Этот результат показывает, что формирование композитной структуры с заданными свойствами границ раздела позволяет сбалансировать электронные свойства. Это дает возможность изменять коэффициент термоэлектрической мощности, способствуя повышению термоэлектрических характеристик.

**Рис. 12** – Зависимости коэффициента Зеебека от концентрации носителей заряда при комнатной температуре для пленок  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  с наночастицами Te (светлые кружки) и пленок  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  без наночастиц (закрашенные кружки), сплошная и пунктирные линии – результаты расчетов (а); открытые символы показывают результаты для образцов с нановключениями Te (б) [94]

**Fig. 12** – Dependences of the Seebeck coefficient on the concentration of charge carriers at room temperature for films of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  with Te nanoparticles (open circles) and films of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  without nanoparticles (filled circles), the solid and dashed lines are calculation results ("a"); open symbols show the results for the samples with Te nano-inclusions ("б") [94]

Ко и др. сообщили о значительном увеличении коэффициента Зеебека с 115,6 до 151,6 мкВ/К благодаря эффекту фильтрации низкоэнергетических носителей заряда при введении наночастиц Pt в матрицу  $Sb_2Te_3$  [92]. Похожий эффект фильтрации был обнаружен в наноконпозитах  $InSb/Yb_3Co_4Sb_{12}$  [111] и  $GaSb/Yb_3Co_4Sb_{12}$  [90].

В дополнение к эффекту фильтрации, экспериментально было подтверждено селективное рассеяние носителей заряда. Лиу и др. [112] проводили систематическое исследование влияния наночастиц SiC на термоэлектрические свойства как *n*-, так и *p*- $Bi_2Te_3$ . Добавление наночастиц SiC привело к слабому росту фактора мощности для *p*- $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ , однако понизило фактор мощности для *n*- $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ . Измерения эффекта Холла показали, что добавление 1 % SiC повышает концентрацию носителей на 100 % для *n*- $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  и на 150 % для *p*- $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ , а также понижает подвижность носителей заряда для *n*- $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  (около 0,1) сильнее, чем для *p*- $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  (около 0,5). Изменение концентрации носителей авторы связывают с тем, что при добавлении SiC происходит образование вакансий Te в  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  и антиструктурных дефектов Sb в  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . Разное влияние легирования на подвижность носителей заряда объясняется тем, что наночастицы SiC в материалах на основе  $Bi_2Te_3$  рассеивают электроны сильнее, чем дырки. Такое селективное рассеяние может быть полезным для понижения эффекта биполярной диффузии через соотношение  $\mu_e/\mu_h$  [58].

#### С. Переход «полуметалл – полупроводник»

Одним из материалов с очень высоким потенциалом для термоэлектрических приложений уже в течение многих лет является Bi и материалы на его основе. Это обусловлено двумя особенностями Bi:

1) большое значение подвижности носителей заряда благодаря большому времени релаксации и малой эффективной массе ( $\mu = 3,5 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  в сравнении с  $0,14 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  для Si);

2) низкая теплопроводность кристаллической решетки из-за большой массы атомов ( $\chi_L \sim 0,9 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ) [106].

К сожалению, Bi является полуметаллом, то есть его зона проводимости и валентная зона слабо перекрыты, поэтому термоЭДС мала из-за конкурирующих вкладов электронов и дырок. Тем не менее, если получится уменьшить конкурирующие вклады, Bi может обладать большим фактором термоэлектрической мощности.

В работах [26, 113] отмечается, что уменьшение размеров при получении сверхрешеток или нанопроволок приводит к сдвигу зоны проводимости вверх по энергии, а валентной зоны вниз, что обуславливает образование запрещенной зоны в этих наноструктурах (рис. 13). Это явление получило название «переход полуметалл – полупроводник». Полученная наноструктура обладает свойствами полупроводника и может быть оптимально легирована для получения *p*- или *n*-

типа проводимости и достижения максимального значения фактора термоэлектрической мощности  $S^2\sigma$ .

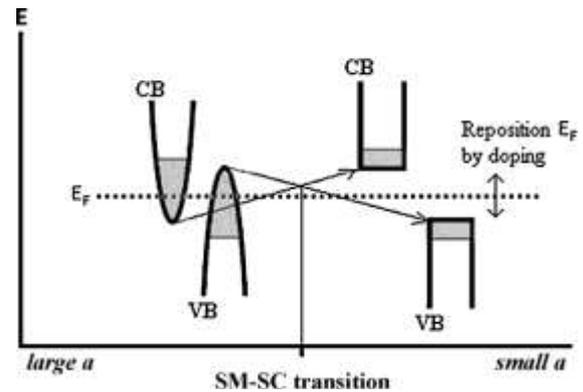


Рис. 13 – Изменение положения зоны проводимости (CB) и валентной зоны (VB) с уменьшением характерного размера наноструктуры (периода сверхрешетки или диаметра нанопроволочки), приводящее к образованию запрещенной зоны [118]

Fig. 13 – Changing the position of the conduction band (CB) and valence band (VB) with a decrease in the characteristic size of the nanostructure (superlattice period or nanowire diameter), resulting in the formation of a band gap [118]

Влияние перехода «полуметалл – полупроводник» на увеличение значений фактора термоэлектрической мощности изучалось как теоретически, так и экспериментально для наноструктур на основе Bi и сплавов Bi-Sb [114, 115]. Например, в работе [116] приведены зависимости  $ZT$  от характеристического размера для нанопроволочек и квантовых ям на основе Bi, из которых следует, что с уменьшением размера квантовые размерные эффекты приводят к резкому увеличению  $ZT$  (рис. 14). Кроме того, сообщается о возможности перехода полуметалл – полупроводник в графене и углеродных нанотрубках [117].

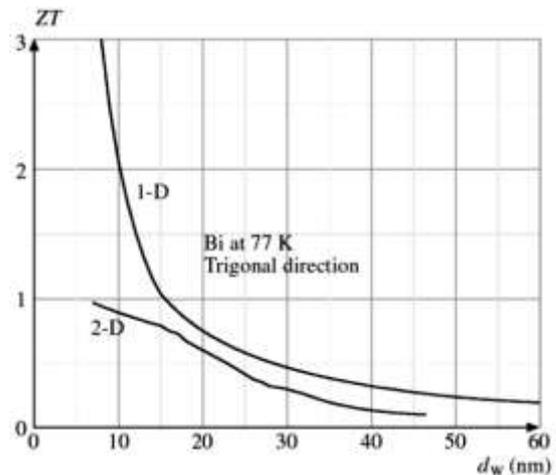
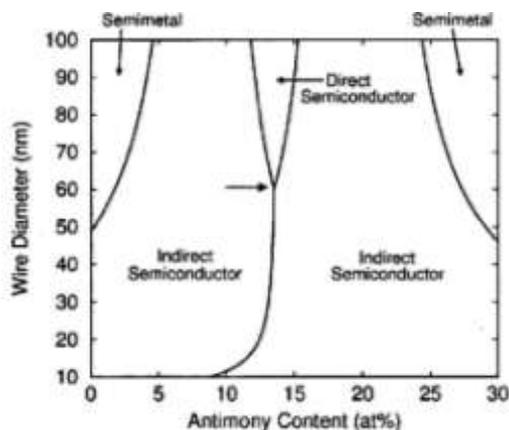


Рис. 14 – Зависимости  $ZT$  от характерного размера  $d_w$  (толщина пленки или диаметр нанопроволочки) для 1D (нанопроволочки) и 2D (квантовые ямы) наноструктур Bi при 77 К [116]

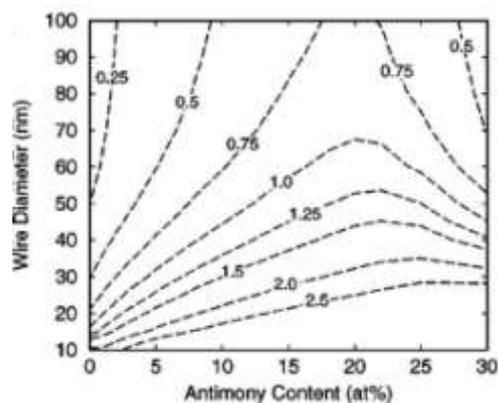
Fig. 14 – Dependences of  $ZT$  on the characteristic size of the  $d_w$  (the film thickness or the diameter of nanowire) for 1D (nanowire) and 2D (quantum well) nanostructures of Bi at 77 K [116]

В системе непрерывных твердых растворов Bi-Sb в объемном состоянии происходит перестройка зонной структуры от висмута к сурьме с образованием запрещенной зоны при концентрации сурьмы от 6,5 ат. % до 22 ат. % [118, 119]. Таким образом, на термоэлектри-

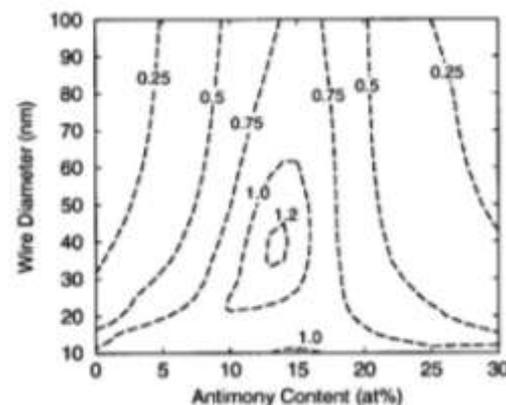
ческие свойства нанопроволок Bi-Sb влияет как размер, так и концентрация Sb [120] (рис. 15), что позволяет путем выбора оптимальных значений этих параметров достигать максимальных значений фактора термоэлектрической мощности и добротности.



а



б



в

Рис. 15 – Фазовая диаграмма для нанопроволок твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  (а), контурные изображения, характеризующие зависимости  $ZT$  от состава и диаметра нанопроволок твердых растворов  $n\text{-Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  (б) и  $p\text{-Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  (в) [120]

Fig. 15 – Phase diagram for nanowires of solid solutions  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ("a"), contour images characterizing the dependence of  $ZT$  on the composition and diameter of nanowires of solid solutions  $n\text{-Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ("б") and  $p\text{-Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ("в") [120]

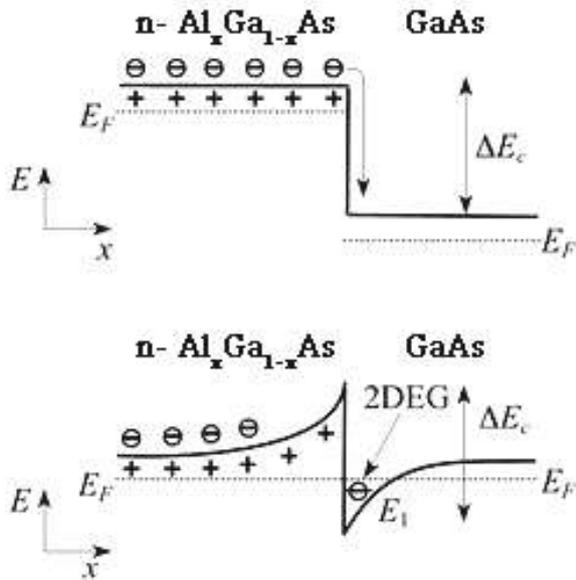
### 3.2.2 Увеличение электропроводности

#### А. Модуляционное легирование

Традиционный способ получения требуемой концентрации носителей в полупроводниках (электронов или дырок), заключается в легировании донорными или акцепторными примесями. При термической активации носители покидают атомы примесей, оставляя их в ионизированном состоянии. При этом рост концентрации образующихся свободных носителей заряда приводит к уменьшению их подвижности из-за усиления рассеяния носителей на ионах примеси [121, 122]. Таким образом, необходимы другие способы легирования, которые позволяют одновременно сочетать высокие значения концентрации носителей заряда и их подвижности. В связи с этим большой интерес представляет метод модуляционного легирования, впервые предложенный для плоских полупроводниковых гетероструктур  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [123].

Сущность метода модуляционного легирования заключается в пространственном разделении области полупроводника, где образуются носители заряда, и области, где происходит их перенос. Такое разделение возможно при получении гетероструктур, называемых модуляционно-легированными. Два материала с почти одинаковыми постоянными решетками, но разным значением ширины запрещенной зоны образуют гетеропереход (рис. 16). Классическим примером такого гетероперехода является обычно используемый при изготовлении полупроводниковых лазерных диодов переход  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Постоянные решетки этих полупроводников различаются менее чем на 1 %, а запрещенная зона  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с содержанием Al менее чем на 40 % шире по сравнению с  $\text{GaAs}$ . Разница энергий между запрещенными зонами делится приблизительно как 60/40 между зоной проводимости и валентной зоной. В результате на границе раздела возникает разрыв зон, как показано на рис. 16. Если материал с большей шириной запрещенной зоны ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ) легирован мелкими донорами, уровень

Ферми смещается от середины запрещенной зоны  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  к донорному уровню.



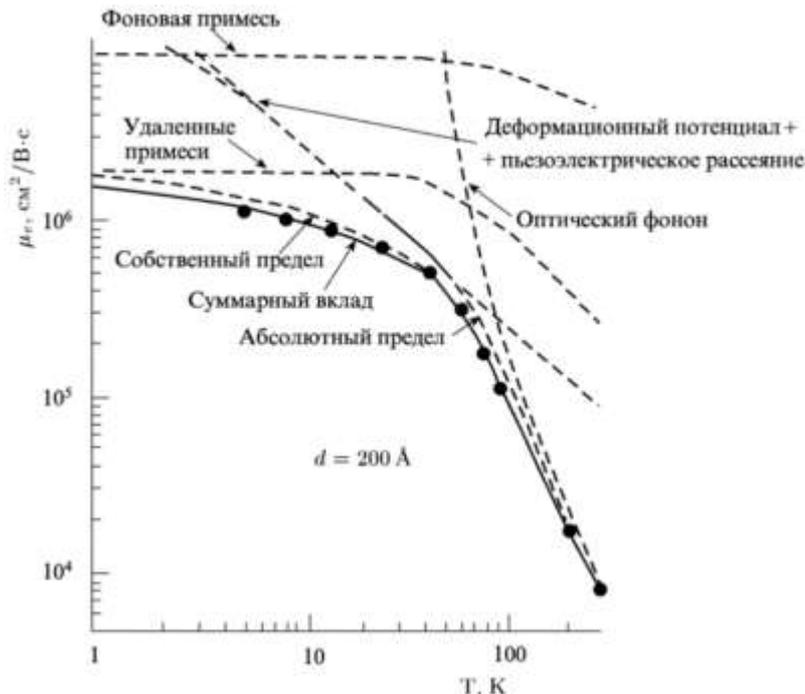
**Рис. 16** – Зонная диаграмма гетероперехода GaAs и  $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , иллюстрирующая метод модуляционного легирования: а – неравновесное состояние, б – равновесное состояние;  $E_C$  и  $E_F$  – край зоны проводимости и энергии Ферми соответственно [124]

**Fig. 16** – Band diagram of the heterojunction GaAs and  $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  illustrating the method of modulation doping: ("a") is the nonequilibrium state; ("б") is the equilibrium state;  $E_C$  and  $E_F$  are conduction band bottom and Fermi energy respectively [124]

Для выравнивания химического потенциала в обоих материалах, электроны текут из  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в

область с более низкой потенциальной энергией, то есть в GaAs. Не имея возможности преодолеть потенциальный барьер  $\Delta E_C$  и вернуться обратно, захваченные в приграничной области перехода электроны способствуют образованию электростатического потенциала, который совместно с притяжением положительно заряженными ионами примеси «прижимает» их к границе [124]. В результате у границы гетероперехода со стороны слаболегированного полупроводника с более узкой запрещенной зоной для электронов образуется треугольная квантовая яма. Ширина этой ямы составляет несколько нанометров. Электроны внутри этой квантовой ямы свободно перемещаются в плоскости, параллельной плоскости гетероперехода, а в перпендикулярном направлении энергетические уровни, как и в случае прямоугольных квантовых ям, квантованы. Таким образом, в области слабо легированного узкозонного полупроводника у границы гетероперехода образуется двумерный (2D) электронный газ.

Эти 2D электроны физически отделены от ионизированных примесей в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , следовательно, слабо рассеиваются на заряженных примесях [125]. Если удастся избежать значительного рассеяния на дефектах границы раздела, то подвижность 2D электронного газа при модуляционном легировании может приближаться к теоретическому пределу, обусловленному фоновым рассеянием. С помощью этого метода легирования в GaAs были достигнуты значения подвижности носителей заряда более  $10^6 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  [126]. На рис. 17 показана температурная зависимость подвижности 2D электронного газа в гетероструктуре GaAs/ $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ .



**Рис. 17** – Подвижность носителей заряда в двумерном электронном газе модулированного легированного гетероперехода GaAs/ $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}$  в зависимости от температуры:

• – результаты эксперимента; --- – результаты расчета вкладов в подвижность от различных механизмов рассеяния; — – сумма этих вкладов [126]

**Fig. 17** – Mobility of two-dimensional electron gas in modulated doped GaAs/ $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}$  heterojunction depending on temperature: • – the results of the experiment; --- – the results of the calculation of contributions to mobility from various scattering mechanisms; — – is the sum of these deposits [126]

Следует отметить, что подвижность носителей на рис. 17 не уменьшается при стремлении температуры к нулю, как этого следовало ожидать при рассеянии на ионизированных примесях. Тем не менее влияние остаточного рассеяния на потенциале примесей в  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  все еще присутствует. Этот вклад в подвижность носителей обозначен как «удаленные примеси» на рис. 17 и приближается к небольшому постоянному значению в области низких температур. Таким образом, модуляционное легирование увеличивает подвижность носителей, когда рассеяние на фонах отсутствует или пренебрежимо мало. Поскольку в этих образцах рассеяние электронов происходит преимущественно на фонах (за исключением очень низких температур), из температурной зависимости подвижности электронов можно достаточно точно определить абсолютный объемный деформационный потенциал LA фононов [127].

Влияние модуляционного легирования на термоэлектрические свойства наноструктур рассмотрим на примере сверхрешеток  $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  и некоторых нанокомпозитов. Сверхрешетки  $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  изучались Като и др. [128] и Саном и др. [129]. В первом исследовании сверхрешетки  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}/\text{Si}$ , полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке Si с ориентацией (100), были равномерно легированы и обладали дырочной проводимостью. Слои  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  выступали в роли квантовых ям (КЯ), а Si – в качестве барьерного слоя. Во втором исследовании изучали сверхрешетки  $n\text{-Si}/\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ , легированные модуляционно, где Si являлся слоем с КЯ, а  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$  – в качестве барьерного слоя. В обоих исследованиях использовались близкие по величине концентрации носителей ( $n \approx 10^{19}/\text{см}^3$ ), толщины слоев с квантовыми ямами ( $a \approx 1\div 5$  нм) и толщины барьерных слоев ( $b \approx 20\div 30$  нм), а также число периодов ( $10\div 15$ ).

Авторами [128] и [129] ожидалась существенная проводимость по барьерным слоям. Например, по оценкам Като и соавторов 70 % электрической проводимости происходит в барьерных слоях Si. Это вполне вероятно, так как барьерные слои были сильно легированы в обоих исследованиях. Кроме того, потенциальный барьер является относительно низким (из-за небольшого смещения зон  $0,1\div 0,2$  эВ) и тонким (из-за значительного изгиба зон в результате сильного легирования в барьерном слое), что может приводить как к термоэлектронной эмиссии через барьер, так и к туннелированию.

И термоэмиссионные, и туннельные токи снижают квантовые эффекты. Необходимо отметить, что первое является классическим эффектом, в котором термически возбужденные электроны получают достаточную энергию для преодоления потенциального барьера, в то время как последний является квантово-механическим эффектом, где туннелирующие электроны проникают сквозь барьер несмотря на более низкую энергию, чем высота барьера. Как показано на рис. 18, сочетание проводимости по барьерным

слоям, отсутствие детального анализа и дополнительных доказательств эффекта локализации вызывает сомнение в отношении наблюдаемого повышения  $S^2n$ . Например, Като и др. выдвинули гипотезу о том, что усиление  $S^2n$ , наблюдаемое в сверхрешетках, было следствием увеличения доли Si с более высоким  $|S|$  по сравнению с  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ , так как толщина слоев с КЯ уменьшалась, а толщина барьерных слоев была одинаковой для всех образцов. Поскольку измерения на отдельных слоях выполнены не были, то явным образом определить кинетические коэффициенты КЯ не представлялось возможным. Результаты теоретических расчетов также приведены на рис. 18 (сплошная линия). Завышенные значения, полученные в теоретических расчетах, связываются с изменением фактической толщины слоев из-за деформации, вызванной несоответствием решеток.

Тем не менее было показано, что  $S^2n$  превосходит лучшие значения для равномерно легированных материалов SiGe. В обоих случаях значения  $S^2n$  для сверхрешеток с малым периодом в  $2\div 3$  раза больше, чем в объемных материалах, что свидетельствует о том, что это повышение связано с увеличением плотности электронных состояний, а не с ростом концентрации  $n$ . Кроме того, интересно отметить, что увеличение  $S^2n$  для однородно легированных сверхрешеток оказывается выражено слабее, чем у легированных модуляционно. Это, возможно, обусловлено большей проводимостью по барьерным слоям в первом случае, о чем упоминалось ранее.

Было также отмечено, что, в то время как в сверхрешетках  $n\text{-Si}/\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$  подвижность носителей заряда  $\mu$  уменьшается с ростом толщины слоев с КЯ ( $a$ ), предположительно из-за увеличения рассеяния на границах раздела, значения  $\mu$  были выше по сравнению с объемными Si или  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$  с меньшими  $n$  и  $a$ . Например, для сверхрешеток с  $n = 1,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  получено значение  $\mu \cong 535 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , в то время как  $\mu$  объемного  $n\text{-Si}$  с аналогичным  $n$  составляет только  $\sim 100 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . С увеличением  $n$  до  $6,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в сверхрешетках  $\text{Si}/\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$  с КЯ величина  $\mu \sim 105 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  приближается к значению  $\mu$  для Si. Более высокие значения подвижности, по выводам авторов, могут быть следствием эффекта модулированного легирования [128, 129].

Аналогичные эффекты могут также реализовываться в двухфазных композитах, в которых легирующие элементы располагаются только в одной фазе. При определенных условиях носители заряда могут отделяться от «своих» гранул и двигаться в гранулах, не подвергнутых дополнительному легированию, приводя к высоким значениям подвижности в сравнении с традиционным легированием, и, как следствие, к более высоким значениям фактора мощности.



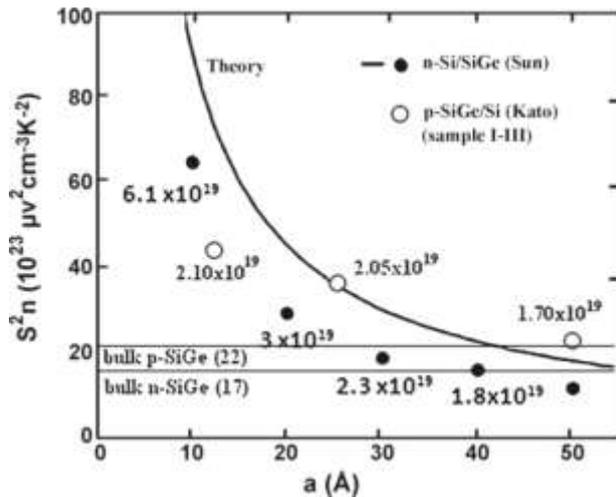


Рис. 18 – Зависимости величины  $S^2 n$  от толщины слоев с КЯ для  $n\text{-Si/Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  и  $p\text{-Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}$  в сравнении со сплавами  $p$ - и  $n\text{-Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ : — — результаты теоретических расчетов для  $n\text{-Si/Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  [26]

Fig.18 – Dependences of  $S^2 n$  on the thickness of layers with quantum wells for  $n\text{-Si/Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  and  $p\text{-Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}$  in comparison with  $p$ - and  $n\text{-Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  alloys: — — results of theoretical calculations for  $n\text{-Si/Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  [26]

Эта концепция была проверена экспериментально, и было обнаружено увеличение фактора мощности на 40 % относительно  $p\text{-Si}_{86}\text{Ge}_{16}\text{B}_{1.5}$  для образца  $(\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20})_{0.7}(\text{Si}_{100}\text{B}_5)_{0.3}$  с применением модуляционно-легирования и на 20 % для образца  $(\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20})_{0.8}(\text{Si}_{100}\text{P}_3)_{0.2}$  в сравнении с  $n\text{-Si}_{84}\text{Ge}_{16}\text{P}_{0.6}$  [130]. При замене наночастиц  $\text{Si}_{100}\text{P}_3$  частицами состава  $\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}\text{P}_3$  и использовании в качестве матрицы состава  $\text{Si}_{95}\text{Ge}_5$  были достигнуты значения  $ZT \sim 1,3$  в модуляционно-легированном композите  $(\text{Si}_{95}\text{Ge}_5)_{0.65}(\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30})_{0.35}$ , что на 30÷40 % больше, чем в эквивалентном  $\text{Si}_{86,25}\text{Ge}_{13,75}\text{P}_{1,05}$  [131]. Оптимальный состав  $(\text{Si}_{95}\text{Ge}_5)_{0.65}(\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30})_{0.35}$  с низким содержанием Ge и, соответственно, с более низкой стоимостью может составить конкуренцию применяемому в настоящее время однородному сплаву  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{P}_2$  [132]. Отметим, что существуют и другие возможности для дальнейшего совершенствования термоэлектрических характеристик за счет оптимизации микроструктуры.

#### 4. Заключение

Наноструктурированные материалы и структуры представляют значительный интерес для термоэлектрических применений. К их числу относятся сверхрешетки, системы с квантовыми ямами, а также всевозможные композиты с нерегулярными включениями нанометрового размера. Добавление наночастиц в полупроводниковую матрицу практически всегда приводит к уменьшению решеточной составляющей теплопроводности, в то время как влияние на фактор термоэлектрической мощности различно для разных наполнителей. Так, добавление керамических непроявляющих частиц может приводить к уменьшению

фактора термоэлектрической мощности за счет сильного уменьшения электропроводности, а может способствовать его небольшому увеличению при некотором оптимальном содержании наполнителя. Для увеличения фактора термоэлектрической мощности наиболее перспективными являются проводящие наполнители: металлы и полупроводники. Однако по-прежнему остается открытым ряд вопросов, связанных с механизмами влияния наполнителей на термоЭДС и электропроводность полученных наноструктур. Например, несмотря на многочисленные модели и предположения, до сих пор не существует единого мнения о влиянии границ раздела на термоЭДС и электросопротивление даже для однофазных наноструктурированных полупроводников, не говоря уже о гетерогенных наноматериалах.

Эксперименты с системами, в которых осуществляется сильное взаимодействие электронов, показали, что данные системы характеризуются большим коэффициентом Зеебека  $|S| > 20$  мВ/К. Это показывает, что электронные взаимодействия играют определяющую роль в получении больших значений  $S$  [133, 134]. Весьма перспективным материалом представляются клатраты [135, 136], поскольку они имеют весьма низкую решеточную теплопроводность, сравнимую с теплопроводностью стекол (аморфных сред), и в то же время являются кристаллами, их электрическая проводимость может достигать высоких значений как у металлов. Среди клатратов большинство имеет проводимость  $n$ -типа, поэтому особое значение приобретает поиск и исследование клатратов  $p$ -типа. Добротность клатратных материалов может быть улучшена за счет повышения подвижности носителей тока и их концентрации. Это достигается варьированием типа и степени заполнения полостей атомами-гостями, или замещением атомов решетки хозяина другими элементами.

В последнее десятилетие в качестве потенциальных кандидатов для термоэлектрических материалов рассматриваются также материалы на основе Cu-S благодаря следующим преимуществам: распространенность, низкая стоимость, отсутствие в составе токсичных элементов. Одними из материалов системы Cu-S являются кастериты  $(\text{Cu}_{2+x}\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4)$  ( $x = 0$  и  $0,1$ ), дигениты  $(\text{Cu}_{1,8}\text{S})$ , халькозины  $(\text{Cu}_{2,8}\text{S})$ , тетраэдриты  $(\text{Cu}_{12-x}\text{Tr}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13})$  ( $\text{Tr} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ), колюзиты  $\text{Cu}_{24+x}\text{V}_2(\text{As}, \text{Sb})_{6-x}(\text{Sn}, \text{Ge})_x\text{S}_{32}$  ( $x \leq 2$ ), а также материалы на основе Cu-Sb-S, Cu-Sn-S, Cu-Fe-S. К настоящему моменту выявлена тесная связь между структурными характеристиками и термоэлектрическими свойствами [137], поэтому улучшения требуемых характеристик можно достичь путем комбинирования изовалентного и неизовалентного замещения элементов в материалах.

Исследования многокомпонентных материалов на основе халькогенидов серебра и меди, в том числе, учитывающие аспекты изовалентного замещения атомов I, V и VI групп, позволяют сделать вывод о перспективности прикладных разработок, связанных

с применением термоэлектрических материалов в качестве преобразователей энергии [138].

Ведется активный поиск веществ на основе халькогенидов 3d-металлов, проявляющих высокие термоэлектрические свойства. Одним из представителей данного класса соединений являются легированные сульфиды марганца  $Mn_{1-x}Ln_xS$ , проявивших высокие значения удельной термоЭДС ( $S \sim -8\,000 \div +900$  мкВ/К;  $S \sim 18\,000$  мкВ/К в полях 10 кЭ) [139]. Значительное увеличение электропроводности и термоэлектрической добротности было также достигнуто в сульфиде висмута при легировании его хлором, бромом и комплексными соединениями на основе галогенидов переходных металлов [140, 142].

В работе [142] предлагается новый подход к увеличению  $ZT$  наноструктур, основанный на предположении о том, что в квазиодномерных нанопроволоках (когда ниже уровня Ферми расположена лишь нижняя размерно-квантованная подзона спектра носителей заряда) ввиду сильного электрон-электронного взаимодействия формируется особое состояние, получившее название латтинжеровой жидкости. Транспортные свойства латтинжеровой жидкости радикально отличаются от свойств ферми-газа и ферми-жидкости, модели которых до сих пор использовались для анализа термоэлектрических свойств наноструктур. Предварительные теоретические оценки и первые экспериментальные результаты показали, что для латтинжеровой жидкости характерно такое сочетание уникальных особенностей транспортных свойств, которое позволяет рассматривать нанопроволоки, находящиеся в этом состоянии, как перспективные структуры для термоэлектрического преобразования энергии. Согласно предварительным исследованиям, термоЭДС и электропроводность латтинжеровой жидкости монотонно возрастают с увеличением температуры. Это нетипично ни для массивных полупроводников, ни для металлов. Более того, абсолютные значения термоЭДС латтинжеровой жидкости квазиодномерных проводников многократно превышают характерные значения термоЭДС массивных металлов и полупроводников. Наконец, латтинжерова жидкость может иметь малые значения числа Лоренца, то есть отношение электронной теплопроводности к электропроводности оказывается значительно меньше своего классического значения, характерного для массивных материалов. Транспортные свойства латтинжеровой жидкости полупроводниковых нанопроволок оказываются весьма благоприятными для практических термоэлектрических применений. Для формирования латтинжеровой жидкости в проводящих нанопроволоках их электронная подсистема должна быть сильно вырождена, а диаметр проволок должен быть настолько малым, чтобы выполнялось условие квазиодномерности.

Таким образом, усилия, направленные на повышение ТД, привели к определенному прогрессу, но остается много проблем, физическая природа кото-

рых часто неизвестна, и не существует никаких теоретических предсказаний для верхних границ параметра добротности и оптимального рабочего режима термоэлектрических материалов. Так, модели, описывающие влияние границ раздела на электроперенос в наноструктурах, как правило, сводятся к образованию некоторого потенциального барьера на границе раздела между нанозернами, возникающего из-за наличия на поверхности зерен электронных состояний-ловушек. Однако ни в одной из представленных моделей не рассматривается физическая природа этих состояний и даже теоретическая возможность управления их числом. Помимо этого, ни одна из представленных моделей не учитывает возможность нарушения электронейтральности гранул по причине их крайне малого размера, что может приводить к эффекту, аналогичному явлению кулоновской блокады в композитах металл-диэлектрик. Более того, не рассматривается случай, при котором новые функции электронов граничных состояний начинают перекрываться, и электроперенос определяется уже не материалом матрицы или наполнителя, а этими электронными состояниями в наноструктурированном материале.

Тем не менее, несмотря на достаточно большое количество вопросов, сформулированных выше, результаты исследований, выполненных в последнее время, показали, что именно переход к наноструктурам (квантовые точки, нановолокна, сверхрешетки, объемные нанокомпозиты) на основе или уже применяемых термоэлектрических материалов, или новых материалов является наиболее перспективным способом повышения термоэлектрической добротности.

#### **Благодарности**

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках постановления Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218 (Договор № 03.G25.31.0246).*

#### **Acknowledgments**

*This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation according Decree of the Government of the Russian Federation, April 9, 2010 № 218 (Agreement № 03.G25.31.0246).*

#### **Список литературы**

- [1] Snyder, G.J. Complex thermoelectric materials / G.J. Snyder, E.S. Toberer // *Nature materials*. – 2008. – Vol. 7. – P. 105–114.
- [2] Fitriani, F. A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery / F. Fitriani [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Vol. 64. – P. 635–659.
- [3] Zebarjadi, M. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications / M. Zebarjadi



- [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – Vol. 5. – P. 5147–5162.
- [4] Martín-González, M. Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field / M. Martín-González, O. Caballero-Calero, P. Díaz-Chao // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2013. – Vol. 24. – P. 288–305.
- [5] Шевельков, А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов / А.В. Шевельков // *Успехи химии.* – 2008. – Т. 77. – № 1. – С. 3–21.
- [6] Дмитриев, А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // *Успехи физических наук.* – 2010. – № 8. – С. 821–837.
- [7] Riffat, S. Thermoelectrics: a review of present and potential applications / S. Riffat, X. Ma // *Applied Thermal Engineering.* – 2003. – Vol. 23. – P. 913–935.
- [8] Heremans, J.P. Low-dimensional thermoelectricity / J.P. Heremans // *Acta Physica Polonica A.* – 2005. – Vol. 108. – No. 4. – P. 609–634.
- [9] Ezzahri, Y. Comparison of thin film microrefrigerators based on Si/SiGe superlattice and bulk SiGe / Y. Ezzahri [et al.] // *J. Microelectronics.* – 2008. – Vol. 39. – P. 981–991.
- [10] Venkatasubramanian, R. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit / R. Venkatasubramanian [et al.] // *Nature.* – 2001. – Vol. 431. – P. 597–602.
- [11] Venkatasubramanian, R. MOCVD of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and their superlattice structures for thin-film thermoelectric applications / R. Venkatasubramanian [et al.] // *Journal of Crystal Growth.* – 1997. – No. 1–4. – Vol. 170. – P. 721–817.
- [12] Funahashi, R. Thermoelectric properties of Pb- and Ca-doped  $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4)_x\text{CoO}_2$  whiskers / R. Funahashi, I. Matsubara // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79. – No. 3. – P. 362–365.
- [13] Иванова, Л.Д. Материалы на основе твердых растворов теллуридов висмута и сурьмы, полученные методами быстрой кристаллизации расплава / Л.Д. Иванова [и др.] // *ФТП.* – 2019. – Т. 53. – № 5. – С. 659–663.
- [14] Lin, H. Nanoscale clusters in the high performance thermoelectric  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$  / H. Lin [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 72. – No. 174113. – P. 1–7.
- [15] Harman, T. Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices / T. Harman [et al.] // *Science.* – 2002. – Vol. 297. – P. 2229–2232.
- [16] Tavkhelidze, A. Large enhancement of the thermoelectric figure of merit in a ridged quantum well / A. Tavkhelidze // *Nanotechnology.* – 2009. – Vol. 20. – P. 405401–405401-6.
- [17.] Boukai, A. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials / A. Boukai [et al.] // *Nature Letters.* – 2008. – Vol. 451. – P. 168–171.
- [18] Hochbaum, A. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires / A. Hochbaum [et al.] // *Nature Letters.* – 2008. – Vol. 451. – P. 163–167.
- [19] Keyani, J. Assembly and measurement of a hybrid nanowire-bulk thermoelectric device / J. Keyani, A.M. Stacy // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – P. 233106–233106-3.
- [20]. Баранский, П.И. На пути от мифов к реалиям в освоении высокоэффективных термоэлектротрансформаторов, создаваемых на основе использования достижений нанотехнологий и нанотехнологий / П.И. Баранский, Г.П. Гайдар // *Термо-электричество.* – 2007. – № 2. – С. 47–55.
- [21] Иоффе, А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе - М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 188 с.
- [22] Гриднев, С.А. Перспективные термоэлектрические материалы / С.А. Гриднев [и др.] // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAE).* – 2013. – № 1. – Ч. 2 – С. 117–125.
- [23] Булат, Л.П. О термоэлектрических свойствах материалов с нанокристаллической структурой / Л.П. Булат [и др.] // *Термоэлектричество.* – 2008. – № 4. – С. 27–33.
- [24] Булат, Л.П. Механизмы увеличения термоэлектрической эффективности в объемных наноструктурных поликристаллах / Л.П. Булат [и др.] // *Термоэлектричество.* – 2011. – № 1. – С. 14–19.
- [25] Булат, Л.П. Наноструктурирование как способ повышения эффективности термоэлектриков / Л.П. Булат [и др.] // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики.* – 2014. – № 4. – С. 48–56.
- [26] Pichanusakorn, P. Nanostructured thermoelectric / P. Pichanusakorn, P. Bandaru // *Material Science and Engineering R.* – 2010. – Vol. 67. – P. 19–63.
- [27] *Thermoelectrics handbook: macro to nano* / edited by D.M. Rowe – NewYork: Taylor & Francis Group. LLC. 2006. – 954 p.
- [28] Koh, Y.K. Frequency dependency of the thermal conductivity of semiconductor alloys / Y.K. Koh, D.G. Cahill // *Phys. Rev.* – 2007. – Vol. 5. – P. 075207–075207-5.
- [29] Minnich, A.J. Thermal conductivity spectroscopy technique to measure phonon mean free paths / A.J. Minnich [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – Vol. 107. – P. 095901–095901-4.
- [30] Cahill, D.G. Nanoscale thermal transport / D.G. Cahill [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – P. 793–818.
- [31] Nan, C.W. Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals: a simple model / C.W. Nan, R. Birringer // *Phys. Rev.* – 1998. – Vol. 57. – P. 8264–8268.
- [32] Ma, Yi Composite thermoelectric materials with embedded nanoparticles / Yi Ma, R. Heijl, A.E. C. Palmqvist // *J Mater Sci.* – 2013. – Vol. 48. – P. 2767–2778.

- [33] Poudel, B. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys / B. Poudel [et al.] // *Science*. – 2008. – Vol. 320. – P. 634–638.
- [34] Ma, Y. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks / Y. Ma [et al.] // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8. – P. 2580–2584.
- [35] Xie, W.J. High thermoelectric performance BiSbTe alloy with unique low-dimensional structure / W.J. Xie [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 105. – P. 113713–113713-8.
- [36] Xie, W.J. Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of meltspun BiSbTe alloys / W.J. Xie [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – P. 102111–102111-3.
- [37] Dirmyer, M.R. Thermal and electrical conductivity of size-tuned bismuth telluride nanoparticles / M.R. Dirmyer [et al.] // *Small*. – 2009. – Vol. 5. – P. 933–937.
- [38] Mehta, R.J. A new class of doped nanobulk high-figure-of merit thermoelectrics by scalable bottom-up assembly / R.J. Mehta [et al.] // *Nature Mater.* – 2012. – Vol. 11. – P. 233–240.
- [39] Son, J.S. n-type nanostructured thermoelectric materials prepared from chemically synthesized ultrathin Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanoplates / J.S. Son [et al.] // *Nano Lett.* – 2012. – Vol. 12. – P. 640–647.
- [40] Joshi, G. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys / G. Joshi [et al.] // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8. – P. 4670–4674.
- [41] Wang, X.W. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n -type silicon germanium bulk alloy / X.W. Wang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93. – P. 193121–193121-3.
- [42] He, J. On the origin of increased phonon scattering in nanostructured PbTe based thermoelectric materials / J. He [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – P. 8669–8675.
- [43] Girard, S.N. In situ nanostructure generation and evolution within a bulk thermoelectric material to reduce lattice thermal conductivity / S.N. Girard [et al.] // *Nano Lett.* – 2010. – Vol. 10. – P. 2825–2831.
- [44] Johnsen, S. Nanostructures boost the thermoelectric performance of PbS / S. Johnsen [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – P. 3460–3470.
- [45] Schierning, G. Nanocrystalline silicon compacted by spark-plasma sintering: Microstructure and thermoelectric properties / G. Schierning [et al.] // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2010. – Vol. 1267. – P. 1267-DD01-09.
- [46] Saleemi, M. Spark plasma sintering and thermoelectric evaluation of nanocrystalline magnesium silicide (Mg<sub>2</sub>Si) / M. Saleemi [et al.] // *J Mater Sci.* – 2013. – Vol. 48. – P. 1940–1946.
- [47] Nguyen, P. K. Spark erosion: a high production rate method for producing Bi<sub>0,5</sub>Sb<sub>1,5</sub>Te<sub>3</sub> nanoparticles with enhanced thermoelectric performance / P.K. Nguyen [et al.] // *Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 23. – P. 415604–415604-7.
- [48] 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.
- [49] Costescu, R.M. Ultra-low thermal conductivity in W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminates / R.M. Costescu [et al.] // *Science*. – 2004. – Vol. 303. – P. 989–990.
- [50] Sootsman, J.R. Large enhancements in the thermoelectric power factor of bulk PbTe at high temperature by synergistic nanostructuring / J.R. Sootsman [et al.] // *Angew. Chem.* – 2008. – Vol. 120. – P. 8746–8750.
- [51] Hsu, K.F. Cubic AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub>: bulk thermoelectric materials with high figure of merit / K.F. Hsu [et al.] // *Science*. – 2004. – Vol. 303. – P. 818–821.
- [52] Zhao, L.D. High performance thermoelectrics from earth-abundant materials: enhanced figure of merit in PbS by second phase nanostructure / L.D. Zhao [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – P. 20476–20487.
- [53] Zhang, Q. High figure of merit and natural nanostructure in Mg<sub>2</sub>Si<sub>0,4</sub>Sn<sub>0,6</sub> based thermoelectric materials / Q. Zhang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93. – P. 102109–102109-3.
- [54] Su, X.L. Structure and transport properties of double-doped CoSb<sub>2,75</sub>Ge<sub>0,25-x</sub>Te<sub>x</sub> (x = 0.125–0.20) with in situ nanostructure / X.L. Su [et al.] // *Chem. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – P. 2948–2955.
- [55] Han, M.K. Formation of Cu nanoparticles in layered Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and their effect on ZT enhancement / M.K. Han [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 11365–11370.
- [56] Иванова, Л.Д. Спиннингование расплава – перспективный метод получения материалов твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы / Л.Д. Иванова // *Термоэлектричество*. – 2013. – № 1. – С. 34–45.
- [57] Wang, H.Z. Transmission electron microscopy study of Pb-depleted disks in PbTe-based alloys / H.Z. Wang [et al.] // *J. Mater. Res.* – 2011. – Vol. 26. – P. 912–916.
- [58] Liu, W.S. Recent advances in thermoelectric nano composites / W.S. Liu [et al.] // *Nano Energy*. – 2012. – Vol. 1. – P. 42–56.
- [59] He, J.Q. On the origin of increased Phonon scattering in nanostructured PbTe based thermoelectric materials / J.Q. He [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – P. 8669–8675.
- [60] Biswas, K. Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit / K. Biswas [et al.] // *Nature Chem.* – 2011. – Vol. 3. – P. 160–166.
- [61] Poudeu, P.F.P. High thermoelectric figure of merit and nanostructuring in bulk p-type Na<sub>1-x</sub>Pb<sub>m</sub>Sb<sub>y</sub>Te<sub>m+2</sub> / P.F.P. Poudeu [et al.] // *Angew. Chem.* – 2006. – Vol. 118. – P. 3919–3923.

- [62] Pei, Y.Z. High thermoelectric performance in PbTe due to large nanoscale Ag<sub>2</sub>Te precipitates and La doping / Y.Z. Pei [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – Vol. 21. – P. 241–249.
- [63] Liu, W.S. Improvement of thermoelectric performance of CoSb<sub>3-x</sub>Te<sub>x</sub> skutterudite compounds by additional substitution of IV-group elements for Sb / W.S. Liu [et al.] // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – P. 7526–7531.
- [64] Wang, H. High performance Ag<sub>0.8</sub>Pb<sub>18+x</sub>SbTe<sub>20</sub> thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering / H.Wang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* 88. – 2006. – Vol. 88. – P. 092104–092104-3.
- [65] Zhou, M. Nanostructured AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>m+2</sub> system bulk materials with enhanced thermoelectric performance / M. Zhou, J.F. Li, T. Kita // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 4527–4532.
- [66] He, Q.Y. The great improvement effect of pores on ZT in Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Sb<sub>3</sub> system / Q.Y. He [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93. – P. 042108–042108-3.
- [67] Mingo, N. ‘Nanoparticles-in-alloy’ approach to efficient thermoelectrics: silicides in SiGe / N. Mingo [et al.] // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9. – P. 711–715.
- [68] Kim, W. Phonon scattering cross section of polydispersed spherical nanoparticles / W. Kim, A. Majumdar // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 99. – P. 084306–084306-7.
- [69] Pei, Y.Z. Combination of large nanostructure and complex band structure for high performance lead telluride / Y.Z. Pei [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – Vol. 4. – P. 3640–3645.
- [70] Girard, S.N. High performance Na-doped PbTe-PbS thermoelectric materials: electronic density of states modification and shape-controlled nano structures / S.N. Girard [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – P. 16588–16597.
- [71] Ito, M. Thermoelectric properties of Fe<sub>0.98</sub>Co<sub>0.02</sub>Si<sub>2</sub> with ZrO<sub>2</sub> and rare-earth oxide dispersion by mechanical alloying / M. Ito, T. Tada, S. Katsuyama // *J. Alloys Compounds.* – 2003. – Vol. 350. – P. 296–302.
- [72] Ito, M. Thermoelectric properties of β-FeSi<sub>2</sub> with electrically insulating SiO<sub>2</sub> and conductive TiO dispersion by mechanical alloying / M. Ito, T. Tanaka, S. Hara // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 11. – P. 6215–6209.
- [73] Huang, X.Y. Thermoelectric performance of ZrNiSn/ZrO<sub>2</sub> composite / X.Y. Huang, Z. Xu, L.D. Chen // *Solid State Commun.* – 2004. – Vol. 130. – P. 181–185.
- [74] He, Z.M. Nano ZrO<sub>2</sub>/CoSb<sub>3</sub> composites with improved thermoelectric figure of merit / Z.M. He [et al.] // *Nanotechnology.* – 2007. – Vol. 18. – P. 235602–235602-5.
- [75] Li, J.F. Effect of nano-SiC dispersion on thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> polycrystals / J.F. Li, J. Liu // *Phys. Status Solidi.* – 2006. – Vol. 203. – P. 3768–3773.
- [76] Park, D. Thermoelectric energy-conversion characteristics of n-type Bi<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub> nanocomposites processed with carbon nanotube dispersion / D. Park, M. Kim, T. Oh // *Curr. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 11. – P. S41–S45.
- [77] Li, F. Thermoelectric properties of n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based nanocomposite fabricated by spark plasma sintering / F. Li [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2011. – Vol. 509. – P. 4769–4773.
- [78] Popov, M. C<sub>60</sub>-doping of nanostructured Bi–Sb–Te thermoelectric / M. Popov [et al.] // *Phys. Status Solidi.* – 2011. – Vol. 208. – P. 2783–2789.
- [79] Kulbachinskii, V.A. Composites of Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> nanocrystals and fullerene molecules for thermoelectricity / V.A. Kulbachinskii [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2012. – Vol. 193. – P. 64–70.
- [80] Zhao, X.Y. Synthesis of Yb<sub>y</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites and their thermoelectric properties / X.Y. Zhao [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – P. 092121–092121-3.
- [81] Панин, Ю.В. Влияние наноразмерного оксидного наполнителя на свойства халькогенидов висмута p-типа проводимости / Ю.В. Панин [и др.] // *Вестник ВГТУ.* – 2017. – № 5. – С. 151–156.
- [82] Li, H. Preparation and thermoelectric properties of highperformance Sb additional Yb<sub>0.2</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12+y</sub> bulk materials with nano structure / H. Li [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92. – P. 202114–202114-3.
- [83] Liu, W. Thermoelectric property studies on Cu-doped n-type Cu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> nanocomposites / W. Liu [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2011. – Vol. 1. – P. 577–587.
- [84] Ji, X.H. Improved thermoelectric performance in polycrystalline p-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> via alkalimetal salt hydrothermal nanocoating treatment approach / X.H. Ji [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 104. – P. 034907–034907-6.
- [85] Hicks, L.D. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus // *Phys. Rev.* – 1993. – Vol. 47. – P. 12727–12731.
- [86] Heremans, J.P. Thermopower enhancement in PbTe with Pb precipitates / J.P. Heremans, C.M. Thrush, D.T. Morelli // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98. – P. 063703–063703-6.
- [87] Paul, B. Embedded Ag-rich nanodots in PbTe: enhancement of thermoelectric properties through energy filtering of the carriers / B. Paul, A. Kumar V, P. Banerji // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 108. – P. 064322–064322-5.
- [88] Zide, J.M. Thermoelectric power factor in semiconductors with buried epitaxial semimetallic nanoparticles / J.M. Zide [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87. – P. 112102–112102-3.
- [89] Xiong, Z. Effects of nano-TiO<sub>2</sub> dispersion on the thermoelectric properties of filled-skutterudite Ba<sub>0.22</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> / Z. Xiong [et al.] // *Solid State Sci.* – 2009. – Vol. 11. – P. 1612–1616.

- [90] Xiong, Z. High thermoelectric performance of  $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{yGaSb}$  nanocomposites originating from scattering electrons of low energy / Z. Xiong [et al.] // *Acta Mater.* – 2010. – Vol. 58. – P. 3995–4002.
- [91] Xie, W.J. Simultaneously optimizing the independent thermoelectric properties in (Ti, Zr, Hf) (Co, Ni) Sb alloy by in situ forming InSb nano-inclusions / W.J. Xie // *Acta Mater.* – 2010. – Vol. 58. – P. 4705–4713.
- [92] Ko, D.K. Enhanced thermopower via carrier energy filtering in solution-processable Pt-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanocomposites / Dong-Kyun Ko, Yijin Kang, Christopher B. Murray // *Nano Lett.* – 2011. – Vol. 11. – P. 2841–2844.
- [93] Zhang, Y. Silver-based intermetallic heterostructures in Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films with enhanced thermoelectric power factors / Y. Zhang [et al.] // *Nano Lett.* – 2012. – Vol. 12. – P. 1075–1080.
- [94] Kim, S.I. Enhancement of Seebeck coefficient in Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> with high-density tellurium nano-inclusions / S.I. Kim [et al.] // *Appl. Phys. Express.* – 2011. – Vol. 4. – No. 9. – P. 091801 091801-3.
- [95] Lee, K. H. Enhancement of thermoelectric figure of merit for Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> by metal nanoparticle decoration / K.H. Lee [et al.] // *J. Electro. Mater.* – 2012. – Vol. 41. – P. 1165–1169.
- [96] Ohta, H. Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO<sub>3</sub> / H. Ohta [et al.] // *Nature Mater.* – 2007. – Vol. 6. – P. 129–134.
- [97] Hicks, L.D. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L.D. Hicks [et al.] // *Phys. Rev.* – 1996. – Vol. 53. – P. R10493–R10496.
- [98] Harman, T.C. Nanostructured thermoelectric materials / T.C. Harman [et al.] // *J. Electron. Mater.* – 2005. – Vol. 34. – P. L19–L22.
- [99] Heremans, J. P. Thermopower enhancement in lead telluride nanostructures / J. P. Heremans, C. M. Thrush, and D. T. Morelli // *Phys. Rev.* – 2004. – Vol. 70. – P. 115334–115334-5.
- [100] Dresselhaus, M.S. New directions for nanoscale thermoelectric materials research / M. S. Dresselhaus [et al.] // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2006. – Vol. 886. – P. 3–12.
- [101] Ravich, Y.I. Selective carrier scattering in thermoelectric materials // Y.I. Ravich. *CRC Handbook of Thermoelectrics* / D.M. Rowe [et al.]; ed. by D.M. Rowe. – CRC Press, Boca Raton, 1995. – P. 407–440.
- [102] Zide, J.M.O. Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/ In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.28</sub>Al<sub>0.19</sub>As superlattices / J.M.O. Zide [et al.] // *Phys. Rev.* – 2006. – Vol. 74. – P. 205335–205335-5.
- [103] Kishimoto, K. Influences of potential barrier scattering on the thermoelectric properties of sintered n-type PbTe with a small grain size / K. Kishimoto, K. Yamamoto, T. Koyanagi // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 42. – P. 501–508.
- [104] Homm, G. Thermoelectric measurements on sputtered ZnO/ZnS multilayers / G. Homm [et al.] // *J. Electron. Mater.* – 2010. – Vol. 39. – P. 1504–1509.
- [105] Mahan, G.D. Theory of conduction in ZnO varistors / G.D. Mahan, L.M. Levinson, H.R. Philipp // *J. Appl. Phys.* – 1979. – Vol. 50. – P. 2799–2812.
- [106] Popescu, A. Model of transport properties of thermoelectric nanocomposite materials / A. Popescu [et al.] // *Phys. Rev.* – 2009. – Vol. 79. – P. 205302 – 205302-7.
- [107] Jones, R. E. Electrical, thermoelectric, and optical properties of strongly degenerate polycrystalline silicon films / R. E. Jones, S. P. Wesolowski // *J. Appl. Phys.* – 1984. – Vol. 56. – P. 1701 – 1706.
- [108] Seto, J.Y.W. The electrical properties of polycrystalline silicon films / J.Y.W. Seto // *J. Appl. Phys.* – 1975. – Vol. 46. – P. 5247–5254.
- [109] Kishimoto, K. Temperature dependence of the Seebeck coefficient and the potential barrier scattering of n-type PbTe films prepared on heated glass substrates by rf sputtering / K. Kishimoto, M. Tsukamoto, T. Koyanagi // *Journal of Applied Physics.* – 2002. – Vol. 92. – P. 5331–5339.
- [110] Faleev, S.V. Theory of enhancement of thermoelectric properties of materials with nano-inclusions / S.V. Faleev, F. Léonard // *Phys. Rev.* – 2008. – Vol. 77. – P. 214304–214304-9.
- [111] Li, H. High performance In<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> thermoelectric materials with in situ forming nanostructured InSb phase / H. Li [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – P. 102114–102114-3.
- [112] Liu, D.W. Effect of SiC nanodispersion on the thermoelectric properties of p-type and n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based alloys / D.W. Liu [et al.] // *J. Electron. Mater.* – 2011. – Vol. 40. – P. 992–998.
- [113] Dresselhaus, M.S. *New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials* / M.S. Dresselhaus [et al.] // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P. 1043–1053.
- [114] Vedernikov, M.V. Experimental thermopower of quantum wires / M.V. Vedernikov [et al.] // in: *Proceedings of the International Conference on Thermoelectric.* – 2001. – Vol. 19. – P. 361 – 363.
- [115] Lin, Y.M. Transport properties of Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> alloy nanowires synthesized by pressure injection / Y.M. Lin [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79. – P. 2403–2405.
- [116] Dresselhaus, M.S. *Nanowires* / M.S. Dresselhaus [et al.] // *Springer Handbook of Nanotechnology* Ed. Bharat Bhushan – Berlin Heidelberg:Springer-Verlag, 2010. – P. 113–160.
- [117] Bandaru, P.R. Electrical properties and applications of carbon nanotube structures / P.R. Bandaru // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* – 2007. – Vol. 7. – P. 1239–1267.
- [118] Jain, A.L. Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony / A.L. Jain // *Alloys Phys. Rev.* – 1959. – Vol. 114. – P. 1518–1528.

- [119] Марков, О.И. Градиентно-варизонные сплавы висмут-сурьма / О. И. Марков // Успехи прикладной физики. – 2014. – Т. 2. – № 5. – С. 447–452.
- [120] Rabin, O. Anomalous high thermoelectric figure of merit in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires by carrier pocket alignment / O. Rabin, Y.-M. Lin, M.S. Dresselhaus // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79. – P. 81–83.
- [121] Ketterer, B. Mobility and carrier density in p-type GaAs nanowires measured by transmission Raman spectroscopy / B. Ketterer, E. Uccelli, A.F. Morral // *Nanoscale.* – 2012. – Vol. 4. – P. 1789–1793.
- [122] Ponseca, C.S. Bulk-like transverse electron mobility in an array of heavily n-doped InP nanowires probed by terahertz spectroscopy / C.S. Ponseca [et al.] // *Phys. Rev. B* – 2014. – Vol. 90. – P. 85405–85405-7.
- [123] Störmer, H.L. Electronic properties of modulation-doped GaAs- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  superlattices / H.L. Störmer [et al.] // *Physics of Semiconductors* ed. by B. L. H. Wilson Inst. Phys., Bristol. – 1979. – P. 557–560.
- [124] Нанoeлектроника: теория и практика: учебник / В.Е. Борисенко [и др.]. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013 – 366 с.
- [125] Pfeiffer, L. Electron mobilities exceeding  $10^7 \text{ cm}^2/\text{V s}$  in modulation doped GaAs / L. Pfeiffer [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. – Vol. 55. – P. 1888–1890.
- [126] Yu, P. Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties* / P. Yu, M. Cardona. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. – 793p.
- [127] Walukiewicz, W. Electron mobility in modulation-doped heterostructures / W. Walukiewicz [et al.] // *Phys. Rev.* – 1984. – Vol. 30. – P. 4571–4582.
- [128] Kato, H. Thermoelectric quantum-dot superlattices with high ZT / H. Kato [et al.] // *Proceedings of the 17th International Conference on Thermoelectrics.* – 1998. – P. 253–256.
- [129] Sun, X. Experimental Study of the effect of the quantum well structures on the thermoelectric figure of merit in  $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  system / X. Sun [et al.] // *Proceedings of the 18th International Conference on Thermoelectrics.* – 1999. – P. 369–374.
- [130] Zebarjadi, M. Power factor enhancement by modulation doping in bulk nanocomposites / M. Zebarjadi [et al.] // *Nano Lett.* – 2011. – Vol. 11. – P. 2225–2230.
- [131] Yu, B. Enhancement of thermoelectric properties by modulation doping in silicon germanium alloy nanocomposites / B. Yu [et al.] // *Nano Lett.* – 2012. – Vol. 12. – P. 2077–2082.
- [132] Lan, Y.C. Enhancement of thermoelectric figure of merit by a bulk nanostructuring approach / Y.C. Lan [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – Vol. 20. – P. 357–376.
- [133] Narayan, V. Unconventional metallicity and giant thermopower in a strongly interacting two-dimensional electron system / V. Narayan [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2012. Vol. 86. – P. 125406–125406-7.
- [134] Machida, Y. Colossal Seebeck coefficient of hopping electrons in  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  / Y. Machida [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – Vol. 116. – P. 087003–087003-5.
- [135] Литвинова, К.И. Термоэлектрические свойства скуттерудитов  $\text{Ce}_x\text{Nd}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  / К.И. Литвинова [и др.] // *ФТП.* – 2017. – Т. 51. – Вып. 7. – С. 966–969.
- [136] Khovaylo, V.V. Rapid preparation of  $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  with a record-breaking  $\text{ZT} = 1.5$ : the role of the In overfilling fraction limit and Sb overstoichiometry / V.V. Khovaylo [et al.] // *J. Mater. Chem. A* – 2017. – Vol. 5 – P. 3541–3546.
- [137] Suekuni, K. Cu-S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium temperatures / K. Suekuni, T. Takabatake // *APL Materials.* – 2016. – Vol. 4. – P. 104503–104503-11.
- [138] Kurochka, K.V. Investigation of electrical properties of glassy  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}(\text{S}+\text{CNT})_3$  ( $x = 0.4; 0.5; 0.6$ ) at temperature range from 10 to 300K / K.V. Kurochka, N.V. Melnikova // *Solid State Ionics.* – 2017. – Vol. 300. – P. 53–59.
- [139] Аплеснин, С.С. Исследование электрических и термоэлектрических свойств сульфидов  $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  / С.С. Аплеснин [и др.] // *ФТТ.* – 2016. – Т. 58. – № 1. – С. 21–26.
- [140] Liu, Z. Enhanced thermoelectric performance of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  by synergistical action of bromine substitution and copper nanoparticles / Z. Liu [et al.] // *Nano Energy.* – 2015. – Vol. 13. – P. 554–562.
- [141] Du, X. Enhanced thermoelectric performance of chloride doped bismuth sulfide prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering / X. Du, F. Cai, X. Wang // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2014. – Vol. 587. – P. 6–9.
- [142] Иванов, Ю.В. Термоэдс латтинжеровской жидкости / Ю.В. Иванов, О.Н. Урюпин // *Физика и техника полупроводников.* – 2019. – Т. 53. – № 5. – С. 648–653.

## References

- [1] Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 2008;(7):105–114.
- [2] Fitriani F, Ovik R., Long B.D., Barma M.C., Riaz M, Sabri M.F.M., Said S.M., Saidur R. A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016;(64):635–659.
- [3] Zebarjadi M., Esfarjani K., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications. *Energy Environ. Sci.*, 2012;(5):5147–5162.
- [4] Martín-González M., Caballero-Calero O., Díaz-Chao P. Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013;(24):288–305.
- [5] Shevelkov A.V. Chemical aspects of the design of thermoelectric materials. *Russian Chemical Reviews*, 2008;77(1):1–19.



- [6] Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. Current trends in the physics of thermoelectric materials. *Physics-USpekhi*, 2010;53(8):789–803.
- [7] Riffat S., Ma X. Thermoelectrics: a review of present and potential applications. *Applied Thermal Engineering*, 2003;(23):913–935.
- [8] Heremans J.P. Low-dimensional thermoelectricity. *Acta Physica Polonica A*, 2005;108(4):609–634.
- [9] Ezzahri Y., Zeng G., Fukutani K., Bian Z., Shakouri A. Comparison of thin film microrefrigerators based on Si/SiGe superlattice and bulk SiGe. *J. Microelectronics*, 2008;39:981–991.
- [10] Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001;431:597–602.
- [11] Venkatasubramanian R., Colpitts T., Watko E., Lamvik M., El-Masry N. MOCVD of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and their superlattice structures for thin-film thermoelectric applications. *Journal of Crystal Growth*, 1997;(1–4):170721–817.
- [12] Funahashi R., Matsubara I. Thermoelectric properties of Pb- and Ca-doped (Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> whiskers. *Appl. Phys. Lett.*, 2001;79(3):362–365.
- [13] Ivanova L.D., Granatkina Yu.V., Malchev A.G., Nikhezina I.Yu., Emel'yanov M.V. Materials based on solid solutions of bismuth and antimony tellurides formed by rapid melt crystallization methods. *Semiconductors*, 2019;53(5):652–656.
- [14] Lin H., Bozin E.S., Billinge S.J.L., Quarez E., Kanatzidis M.G. Nanoscale clusters in the high performance thermoelectric AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>m+2</sub>. *Phys. Rev. B*, 2005;72(174113):1–7.
- [15] Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E. Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *Science*, 2002;297:2229–2232.
- [16] Tavkhelidze A. Large enhancement of the thermoelectric figure of merit in a ridged quantum well. *Nanotechnology*, 2009;20:405401–405401-6.
- [17] Boukai A.I., Bunimovich Y., Tahir-Kheli J., Yu J.-K., Goddard W.A., Heath J.R. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature Letters*, 2008;451:168–171.
- [18] Hochbaum A.I., Chen R., Delgado R.D., Liang W., Garnett E.C., Najarian M., Majumdar A., Yang P. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature Letters*, 2008;451:163–167.
- [19] Keyani J., Stacy A.M. Assembly and measurement of a hybrid nanowire-bulk thermoelectric device. *Appl. Phys. Lett.*, 2006;89(23):233106–233106-3.
- [20] Baranskiy P.I., Gaydar S.P. On the way from myths to realities in mastering high-performance thermoelectric converters based on the achievements of nanophysics and nanotechnologies. *Journal of thermoelectricity*, 2007;(2):46–53.
- [21] Ioffe A.F. *Poluprovodnikovye termoelementy*. Moscow: Izd-vo AN USSR, 1960; p. 188.
- [22] Gridnev S.A., Kalinin Yu.E., Makagonov V.A., Shuvaev A.S. Promising thermoelectric materials (Perspektivnie termoelectricheskie materialy). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2013;(1/2):117–125 (in Russ.)
- [23] Bulat L.P., Drabkin I.A., Osvensky V.B., Pivovarov G.I. On thermoelectric properties of materials with nanocrystalline structure. *Journal of thermoelectricity*, 2008;(4):26–31.
- [24] Bulat L.P., Pshenai-Severin D.A., Drabkin I.A., Karataev V.V., Osvensky V.B., Parkhomenko Y.N., Blank V.D., Pivovarov G.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Y. Mechanisms of improvement of thermoelectric efficiency in bulk nanostructured polycrystals. *Journal of thermoelectricity*, 2011;(1):13–18.
- [25] Bulat L.P., Bochkov L.V., Nefedova I.A., Akhiska R. Nanostructuring as a way to increase the efficiency of thermoelectrics (Nanostrukturirovanie kak sposob povysheniya effektivnosti termoelektrikov). *Sci.Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt.*, 2014;(4):48–56 (in Russ.).
- [26] Pichanusakorn P., Bandaru P. Nanostructured thermoelectric. *Material Science and Engineering R*, 2010;67:19–63.
- [27] Thermoelectrics handbook: macro to nano edited by D.M. Rowe. New York: Taylor & Francis Group. LLC, 2006; 954 p.
- [28] Koh Y.K., Gahill D.G. Frequency dependency of the thermal conductivity of semiconductor alloys. *Phys. Rev.*, 2007;5:075207–075207-5.
- [29] Minnich A.J., Johnson J.A., Schmidt A.J., Esfarjani K., Dresselhaus M.S., Nelson K.A., Chen G. Thermal conductivity spectroscopy technique to measure phonon mean free paths. *Phys. Rev. Lett.*, 2011;107:095901–095901-4.
- [30] Cahill D.G., Ford W.K., Goodson K.E., Mahan G.D., Majumdar A., Maris H.J., Merlin R., Phillpot S.R. Nanoscale thermal transport. *J. Appl. Phys.*, 2003;93:793–818.
- [31] Nan C.W., Birringer R. Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals: a simple model. *Phys. Rev.*, 1998;57:8264–8268.
- [32] Ma Yi, Heijl R. Palmqvist A.E.C. Composite thermoelectric materials with embedded nanoparticles. *J Mater Sci.*, 2013;48:2767–2778.
- [33] Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D., Muto A., Va D. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, 2008;320:634–638.
- [34] Ma Y., Hao Q., Poudel B., Lan Y., Yu B., Wang D., Chen G., Ren Z. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks. *Nano Lett.*, 2008;8:2580–2584.
- [35] Xie W., Tang X., Yan Y., Zhang Q., Tritt T.M. High thermoelectric performance BiSbTe alloy with unique low-dimensional structure. *J. Appl. Phys.*, 2009;105:113713–113713-8.
- [36] Xie W., Tang X., Yan Y., Zhang Q., Tritt T.M. Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of meltspun BiSbTe alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 2009;94:102111–102111-3.

- [37] Dirmyer M.R., Martin J., Nolas G.S., Sen A., Badding J.V. Thermal and electrical conductivity of size-tuned bismuth telluride nanoparticles. *Small*, 2009;5:933–937.
- [38] Mehta R.J., Zhang Y., Karthik C., Singh B., Siegel R.W., Borca-Tasciuc T., Ramanath G. A new class of doped nanobulk high-figure-of merit thermoelectrics by scalable bottom-up assembly. *Nature Mater.*, 2012;11:233–240.
- [39] Son J.S., Choi M.K., Han M.K., Park K., Kim J.-Y., Lim S.J., Oh M., Kuk Y., Park C., Kim S.-J., Hyeon T. n-type nanostructured thermoelectric materials prepared from chemically synthesized ultrathin Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanoplates. *Nano Lett.*, 2012;12:640–647.
- [40] Joshi G., Lee H., Lan Y., Wang X., Zhu G., Wang D., Gould R.W., Cuff D.C., Tang M.Y., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys. *Nano Lett.*, 2008;8:4670–4674.
- [41] Wang X.W., Lee H., Lan Y.C., Zhu G.H., Joshi G., Wang D.Z., Yang J., Muto A.J., Tang M.Y., Klatsky J., Song S., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z.F. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 2008;93:193121–193121-3.
- [42] He J., Sootsman J.R., Girard S.N., Zheng J.-C., Wen J., Zhu Y., Kanatzidis M.G., Dravid V.P. On the origin of increased phonon scattering in nanostructured PbTe based thermoelectric materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010;132:8669–8675.
- [43] Girard S.N., He J., Li C., Moses S., Wang G., Uher C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. In situ nanostructure generation and evolution within a bulk thermoelectric material to reduce lattice thermal conductivity. *Nano Lett.*, 2010;10:2825–2831.
- [44] Johnsen S., He J., Androulakis J., Dravid V.P., Todorov I., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. Nanostructures boost the thermoelectric performance of PbS. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011;133:3460–3470.
- [45] Schiering G., Claudio T., Theissmann R., Stein N., Petermann N., Becker A., Denker J., Wiggers H., Hermann R.T., Schmechel R. Nanocrystalline silicon compacted by spark-plasma sintering: Microstructure and thermoelectric properties. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2010;1267:1267-DD01-09.
- [46] Salemi M., Toprak M.S., Fiameni S., Boldrini S., Battiston S., Famengo A., Stingaciu M., Johnsson M., Muhammed M. Spark plasma sintering and thermoelectric evaluation of nanocrystalline magnesium silicide (Mg<sub>2</sub>Si). *J Mater Sci.*, 2013;48:1940–1946.
- [47] Nguyen P.K., Lee K.H., Moon J., Kim S.I., Ahn K.A., Chen L.H., Lee S.M., Chen R.K., Jin S., Berkowitz A.E. Spark erosion: a high production rate method for producing Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> nanoparticles with enhanced thermoelectric performance. *Nanotechnology*, 2012;23:415604–415604-7.
- [48] Gorsky P.V., Mikhilchenko V.P. On the issue of the mechanism for increasing the thermoelectric figure of merit of the bulk nanostructured materials. *Journal of thermoelectricity*, 2013;(5):5–9.
- [49] Costescu R.M., Cahill D.G., Fabreguette F.H., Sechrist Z.A., George S.M. Ultra-low thermal conductivity in W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminates. *Science*, 2004;303:989–990.
- [50] Sootsman J.R., Kong H., Uher C., D'Angelo J.J., Wu C.-I., Hogan T.P., Caillat T., Kanatzidis M.G. Large enhancements in the thermoelectric power factor of bulk PbTe at high temperature by synergistic nanostructuring. *Angew. Chem.*, 2008;120:8746–8750.
- [52] Zhao L.-D., Lo S.-H., He J., Li H., Biswas K., Androulakis J., Wu C.-I., Hogan T.P., Chung D.-Y., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. High performance thermoelectrics from earth-abundant materials: enhanced figure of merit in PbS by second phase nanostructure. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011;133:20476–20487.
- [53] Zhang Q., He J., Zhu T.J., Zhang S.N., Zhao X.B., Tritt T.M. High figure of merit and natural nanostructure in Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub> based thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett.*, 2008;93:102109–102109-3.
- [54] Su X., Li H., Wang G., Chi H., Zhou X., Tang X., Zhang Q., Uher C. Structure and transport properties of double-doped CoSb<sub>2.75</sub>Ge<sub>0.25-x</sub>Te<sub>x</sub> (x = 0.125-0.20) with in situ nanostructure. *Chem. Mater.*, 2011;23:2948–2955.
- [55] Han M.-K., Ahn K., Kim H., Rhyee J.-S., Kim S.-J. Formation of Cu nanoparticles in layered Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and their effect on ZT enhancement. *J. Mater. Chem.*, 2011;21:11365–11370.
- [56] Ivanova L.D. Melt spinning as a promising method for preparation of bismuth and antimony telluride solid solution materials. *Journal of thermoelectricity*, 2013;(1):31–40.
- [57] Wang H., Zhang Q., Yu B., Wang H., Liu W., Chen G., Ren Z. Transmission electron microscopy study of Pb-depleted disks in PbTe-based alloys. *J. Mater. Res.*, 2011;26:912–916.
- [58] Liu W., Yan X., Chen G., Ren Z. Recent advances in thermoelectric nano composites. *Nano Energy*, 2012;1:42–56.
- [59] He J., Sootsman J.R., Girard S.N., Zheng J.-C., Wen J., Zhu Y., Kanatzidis M.G., Dravid V.P. On the origin of increased Phonon scattering in nanostructured PbTe based thermoelectric materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010;132:8669–8675.
- [60] Biswas K., He J., Zhang Q., Wang G., Uher C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit. *Nature Chem.*, 2011;3:160–166.
- [61] Poudeu P.F.P., D'Angelo J., Downey A.D., Short J.L., Hogan T.P., Kanatzidis M.G. High thermoelectric figure of merit and nanostructuring in bulk p-type Na<sub>1-x</sub>Pb<sub>m</sub>Sb<sub>y</sub>Te<sub>m+2</sub>. *Angew. Chem.*, 2006;118:3919–3923.
- [62] Pei Y., Lench-Falk J., Toberer E.S., Medlin D.L., Snyder G.J. High thermoelectric performance in PbTe due to large nanoscale Ag<sub>2</sub>Te precipitates and La doping. *Adv. Funct. Mater.*, 2011;21:241–249.

[63] Liu W.-S., Zhang B.-P., Zhao L.-D., Li J.-F. Improvement of thermoelectric performance of  $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$  skutterudite compounds by additional substitution of IV-group elements for Sb. *Chem. Mater.*, 2008;20:7526–7531.

[64] Wang H., Li J.-F., Nan C.-W., Zhou M. 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;88:092104–092104-3.

[65] Zhou M., Li J.F., Kita T. Nanostructured  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$  system bulk materials with enhanced thermoelectric performance. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008;130:4527–4532.

[66] He Q., Hu S., Tang X., Lan Y., Yang J., Wang X., Ren Z., Hao Q., Chen G. The great improvement effect of pores on ZT in  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$  system. *Appl. Phys. Lett.*, 2008;93:042108–042108-3.

[67] Mingo N., Hauser D., Kobayashi N.P., Plissonnier M., Shakouri A. ‘Nanoparticles-in-alloy’ approach to efficient thermoelectrics: silicides in SiGe. *Nano Lett.*, 2009;9:711–715.

[68] Kim W., Majumdar A. Phonon scattering cross section of polydispersed spherical nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 2006;99:084306–084306-7.

[69] Pei Y., Heinz N.A., LaLonde A., Snyder G.J. Combination of large nanostructure and complex band structure for high performance lead telluride. *Energy Environ. Sci.*, 2011;4:3640–3645.

[70] Girard S.N., He J., Zhou X., Shoemaker D., Jaworski C.M., Uher C., Dravid V.P., Heremans J.P., Kanatzidis M.G. High performance Na-doped PbTe-PbS thermoelectric materials: electronic density of states modification and shape-controlled nano structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011;133:16588–16597.

[71] Ito M., Tada T., Katsuyama S. Thermoelectric properties of  $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$  with  $\text{ZrO}_2$  and rare-earth oxide dispersion by mechanical alloying. *J. Alloys Compounds*, 2003;350:296–302.

[72] Ito M., Tanaka T., Hara S. Thermoelectric properties of  $\beta\text{-FeSi}_2$  with electrically insulating  $\text{SiO}_2$  and conductive TiO dispersion by mechanical alloying. *J. Appl. Phys.*, 2004;11:6215–6209.

[73] Huang X.Y., Xu Z., Chen L.D. Thermoelectric performance of  $\text{ZrNiSn/ZrO}_2$  composite. *Solid State Commun*, 2004;130:181–185.

[74] He Z., Stiewe C., Platzek D., Karpinski G., Müller E., Li S., Toprak M., Muhammed M. Nano  $\text{ZrO}_2/\text{CoSb}_3$  composites with improved thermoelectric figure of merit. *Nanotechnology*, 2007;18:235602–235602-5.

[75] Li J.F., Liu J. Effect of nano-SiC dispersion on thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  polycrystals. *Phys. Status Solidi*, 2006;203:3768–3773.

[76] Park D., Kim M., Oh T. Thermoelectric energy-conversion characteristics of n-type  $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$  nanocomposites processed with carbon nanotube dispersion. *Curr. Appl. Phys.* 2011;11:S41–S45.

[77] Li F., Huang X., Sun Z., Ding J., Jiang J., Jiang W., Chen L. Thermoelectric properties of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based nanocomposite fabricated by spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.*, 2011;509:4769–4773.

[78] Popov M., Buga S., Vysikaylo P., Stepanov P., Skok V., Medvedev V., Tatyannin E., Denisov V., Kirichenko A., Aksenenkov V., Blank V. C60-doping of nanostructured Bi–Sb–Te thermoelectric. *Phys. Status Solidi*, 2011;208:2783–2789.

[79] Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Popov M.Yu., Buga S.G., Stepanov P.B., Blank V.D. Composites of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  nanocrystals and fullerene molecules for thermoelectricity. *J. Solid State Chem.*, 2012;193:64–70.

[80] Zhao X.Y., Shi X., Chen L.D., Zhang W.Q., Bai S.Q., Pei Y.Z., Li X.Y. Synthesis of  $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$  composites and their thermoelectric properties. *Appl. Phys. Lett.*, 2006;89:092121–092121-3.

[81] Panin Yu.V., Ilyashev I.S., Kalinin Yu.E., Kamynin A.A., Korolev K.G. Nanosized oxide filler influence on the properties of p-type conductivity bismuth chalcogenides (Vliyanie nanorazmernogo oksidnogo napolnitelya na svoystva khal'kogenidov vismuta p-tipa provodimosti). *Bulletin of the Voronezh State Technical University*, 2017;(6):151–156 (in Russ.)

[82] Li H., Tang X., Su X., Zhang Q. Preparation and thermoelectric properties of high performance Sb additional  $\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12+y}$  bulk materials with nano structure. *Appl. Phys. Lett.*, 2008;92:202114–202114-3.

[83] Liu W.-S., Zhang Q., Lan Y., Chen S., Yan X., Zhang Q., Wang H., Wang D., Chen G., Ren Z. Thermoelectric property studies on Cu-doped n-type  $\text{Cu}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  nanocomposites. *Adv. Energy Mater.* 2011;1:577–587.

[84] Ji X., He J., Su Z., Gothard N., Tritt T.M. Improved thermoelectric performance in polycrystalline p-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  via alkali metal salt hydrothermal nanocoating treatment approach. *J. Appl. Phys.*, 2008;104:034907–034907-6.

[85] Hicks L.D., Dresselhaus M.S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev.*, 1993;47:12727–12731.

[86] Heremans J.P., Thrush C.M., Morelli D.T. Thermopower enhancement in PbTe with Pb precipitates. *J. Appl. Phys.*, 2005;98:063703–063703-6.

[87] Paul B., Kumar V. A., Banerji P. Embedded Ag-rich nanodots in PbTe: enhancement of thermoelectric properties through energy filtering of the carriers. *J. Appl. Phys.*, 2010;108:064322–064322-5.

[88] Zide J.M., Klenov D.O., Stemmer S., Gossard A.C. Thermoelectric power factor in semiconductors with buried epitaxial semimetallic nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 2005;87:112102–112102-3.

[89] Xiong Z., Chen X., Zhao X., Bai S., Huang X., Chen L. Effects of nano- $\text{TiO}_2$  dispersion on the thermoelectric properties of filled-skutterudite  $\text{Ba}_{0.22}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ . *Solid State Sci.*, 2009;11:1612–1616.

[90] Xiong Z., Chen X., Huang X., Bai S., Chen L. High thermoelectric performance of  $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{GaSb}$



- nanocomposite originating from scattering electrons of low energy. *Acta Mater.*, 2010;58:3995–4002.
- [91] Xie W.J. Simultaneously optimizing the independent thermoelectric properties in (Ti, Zr, Hf) (Co, Ni) Sb alloy by in situ forming InSb nanoinclusions. *Acta Mater.*, 2010;58:4705–4713.
- [92] Ko D.-K., Kang Y., Murray C. B. Enhanced thermopower via carrier energy filtering in solution-processable Pt-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanocomposites. *Nano Lett.*, 2011;11:2841–2844.
- [93] Zhang Y., Snedaker M.L., Birkel C.S., Mubeen S., Ji X., Shi Y., Liu D., Liu X., Moskovits M., Stucky G.D. Silver-based intermetallic heterostructures in Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films with enhanced thermoelectric power factors. *Nano Lett.*, 2012;12:1075–1080.
- [94] Kim S.I., Ahn K., Yeon D.-H., Hwang S., Kim H.-S., Lee S.M., Lee K.H. Enhancement of Seebeck coefficient in Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> with high-density tellurium nanoinclusions. *Appl. Phys. Express*, 2011;4(9):091801–091801-3.
- [95] Lee K.-H., Kim H.-S., Kim S.-I., Lee E.-S., Lee S.-M., Rhyee J.-S., Jung J.-Y., Kim I.-H., Wang Y., Koumoto K. Enhancement of thermoelectric figure of merit for Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> by metal nanoparticle decoration. *J. Electron. Mater.*, 2012;41:1165–1169.
- [96] Ohta H., Kim S.W., Mune Y., Mizoguchi T., Nomura K., Ohta S., Nomura T., Nakanishi Y., Ikuhara Y., Hirano M., Hosono H., Koumoto K. Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO<sub>3</sub>. *Nature Mater.*, 2007;6:129–134.
- [97] Hicks L.D., Harman T.C., Sun X., Dresselhaus M.S. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev.*, 1996;53:R10493–R10496.
- [98] Harman T.C., Walsh M.P., laforge B.E., Turner G.W. Nanostructured thermoelectric materials. *J. Electron. Mater.*, 2005;34:L19–L22.
- [99] Heremans J.P., Thrush C.M., Morelli D.T. Thermopower enhancement in lead telluride nanostructures. *Phys. Rev.*, 2004;70:115334–115334-5.
- [100] Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R.G., Lee H., Wang D.Z., Ren Z.F., Fleurial J.P., Gogna P. New directions for nanoscale thermoelectric materials research. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2006;886:3–12.
- [101] Ravich Y.I. Selective carrier scattering in thermoelectric materials. CRC Handbook of Thermoelectrics. In: CRC Press, Boca Raton, 1995; pp. 407–440.
- [102] Zide J.M.O., Vashaee D., Bian Z.X., Zeng G., Bowers J.E., Shakouri A., Gossard A.C. Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.28</sub>Al<sub>0.19</sub>As superlattices. *Phys. Rev.*, 2006;74:205335–205335-5.
- [103] Kishimoto K., Yamamoto K., Koyanagi T. Influences of potential barrier scattering on the thermoelectric properties of sintered n-type PbTe with a small grain size. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003;42:501–508.
- [104] Homm G., Piechotka M., Kronenberger A., Laufer A., Gather F., Hartung D., Heiliger C., Meyer B.K., Klar P.J., Steinmüller S.O., Janek J. Thermoelectric measurements on sputtered ZnO/ZnS multilayers. *J. Electron. Mater.*, 2010;39:1504–1509.
- [105] Mahan G.D., Levinson L.M., Philipp H.R. Theory of conduction in ZnO varistors. *J. Appl. Phys.*, 1979;50:2799–2812.
- [106] Popescu A., Woods L.M., Martin J., Nolas G.S. Model of transport properties of thermoelectric nanocomposite materials. *Phys. Rev.*, 2009;79:205302–205302-7.
- [107] Jones R. E., Wesolovski S. P. Electrical, thermoelectric, and optical properties of strongly degenerate polycrystalline silicon films. *J. Appl. Phys.*, 1984;56:1701–1706.
- [108] Seto, J.Y.W. The electrical properties of polycrystalline silicon films. *J. Appl. Phys.*, 1975;46:5247–5254.
- [109] Kishimoto K., Tsukamoto M., Koyanagi T. Temperature dependence of the Seebeck coefficient and the potential barrier scattering of n-type PbTe films prepared on heated glass substrates by rf sputtering. *Journal of Applied Physics*, 2002;92:5331–5339.
- [110] Faleev S.V., Léonard F. Theory of enhancement of thermoelectric properties of materials with nanoinclusions. *Phys. Rev.*, 2008;77:214304–214304-9.
- [111] Li H., Tang X., Zhang Q., Uher C. High performance In<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> thermoelectric materials with in situ forming nanostructured InSb phase. *Appl. Phys. Lett.*, 2009;94:102114–102114-3.
- [112] Liu D.-W., Li J.-F., Chen C., Zhang B.-P. Effect of SiC nanodispersion on the thermoelectric properties of p-type and n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based alloys. *J. Electron. Mater.*, 2011;40:992–998.
- [113] Dresselhaus M. S., Chen G., Tang M. Y., Yang R. G., Lee H., Wang D. Z., Ren Z. F., Fleurial J.-P., Gogna P. New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Adv. Mater.*, 2007;19:1043–1053.
- [114] Vedernikov M.V., Uryupin O.N., Goltsman B.M., Ivanov Yu.V., Kumzerov Yu.A. Experimental thermopower of quantum wires. in: *Proceedings of the International Conference on Thermoelectric*, 2001;19:361–363.
- [115] Lin Y.-M., Sun X., Dresselhaus M.S. Transport properties of Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> alloy nanowires synthesized by pressure injection. *Appl. Phys. Lett.*, 2001;79:2403–2405.
- [116] Dresselhaus M. S., Lin Y.-M., Rabin O., Black M.R., Kong J., Dresselhaus G. Nanowires. Springer Handbook of Nanotechnology. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010; pp. 113–160.
- [117] Bandaru P.R. Electrical properties and applications of carbon nanotube structures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007;7:1239–1267.
- [118] Jain A.L. Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony. *Alloys Phys. Rev.*, 1959;114:1518–1528.
- [119] Markov O. I. Gradient variband alloys of bismuth-antimony. *Advances in Applied Physics*, 2014;2(5):447–452.
- [120] Rabin O., Lin Y.-M., Dresselhaus M.S. Anomalously high thermoelectric figure of merit in Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>

nanowires by carrier pocket alignment. *Appl. Phys. Lett.*, 2001;79:81–83.

[121] Ketterer B., Uccelli E., Morral A.F. Mobility and carrier density in p-type GaAs nanowires measured by transmission Raman spectroscopy. *Nanoscale*, 2012;4:1789–1793.

[122] Ponceca C.S., Němec H., Wallentin J., Anttu N., Beech J.P., Iqbal A., Borgström M., Pistol M.-E., Samuelson L., Yartsev A. Bulk-like transverse electron mobility in an array of heavily n-doped InP nanowires probed by terahertz spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 2014;90:85405–85405-7.

[123] Stormer H.L., Dingle R., Gossard A.C., Wiegmann W., Logan R. Electronic properties of modulation-doped GaAs-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As superlattices. *Physics of Semiconductors*, 1979;557–560.

[124] Borisenko V.E., Vorobjova A.I., Danilyuk A. L., Outkina E. A. Nanoelectronics: Theory and Practice: textbook., Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii, 2013; 366 p.

[125] Pfeiffer L., West K.W., Stormer H.L., Baldwin K.W. Electron mobilities exceeding 107 cm<sup>2</sup>/V s in modulation doped GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 1989;55:1888–1890.

[126] Yu P., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010; 793 p.

[127] Walukiewicz W., Ruda H.E., Lagowski J., Gatos H.C. Electron mobility in modulation-doped heterostructures. *Phys. Rev.*, 1984;30:4571–4582.

[128] Kato H., Yamamoto A., Takimoto M., Ohta T., Sakamoto K., Miki K., Whitlow L., Kamisako K., Matsui T. Thermoelectric quantum-dot superlattices with high ZT. Proceedings of the 17th International Conference on Thermoelectrics, 1998; pp. 253–256.

[129] Sun X., Cronin S.B., Liu J., Wang K.L., Koga T., Dresselhaus M.S., Chen G. Experimental Study of the effect of the quantum well structures on the thermoelectric figure of merit in Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> system. *Proceedings of the 18th International Conference on Thermoelectric*, 1999;369–374.

[130] Zebbarjadi M., Joshi G., Zhu G., Yu B., Minnich A., Lan Y., Wang X., Dresselhaus M., Ren Z., Chen G. Power factor enhancement by modulation doping in bulk nanocomposites. *Nano Lett.*, 2011;11:2225–2230.

[131] Yu B., Zebbarjadi M., Wang H., Lukas K., Wang H., Wang D., Opeil C., Dresselhaus M., Chen G., Ren Z. Enhancement of thermoelectric properties by

modulation doping in silicon germanium alloy nanocomposites. *Nano Lett.*; 2012;12:2077–2082.

[132] Lan Y., Minnich A.J., Chen G., Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure of merit by a bulk nanostructuring approach. *Adv. Funct. Mater.*, 2010;20:357–376.

[133] Narayan V., Pepper M., Griffiths J., Beere H., Sfigakis F., Jones G., Ritchie D., Ghosh A. Unconventional metallicity and giant thermopower in a strongly interacting two-dimensional electron system. *Phys. Rev. B.*, 2012;86:125406–125406-7.

[134] Machida Y., Lin X., Kang W., Izawa K., Behnia K. Colossal Seebeck coefficient of hopping electrons in (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 2016;116:087003–087003-5.

[135] Litvinova K.I., Voronin A.I., Gorshenkov M.V., Karpenkov D.Y., Novitskii A.P., Khovaylo V.V. Thermoelectric properties of Ce<sub>x</sub>Nd<sub>y</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> skutterudites. *Semiconductors*, 2017;51(7):928–931.

[136] Khovaylo V.V., Korolkov T.A., Voronin A.I., Gorshenkov M.V., Burkov A.T. Rapid preparation of In<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> with a record-breaking ZT = 1.5: the role of the In overfilling fraction limit and Sb overstoichiometry. *J. Mater. Chem. A*, 2017;5:3541–3546.

[137] Suekuni K., Takabatake T. Cu–S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium temperatures. *APL Materials*, 2016;4:104503–104503-11.

[138] Kurochka K.V., Melnikova N.V. Investigation of electrical properties of glassy AgGe<sub>1+x</sub>As<sub>1-x</sub>(S+CNT)<sub>3</sub> (x = 0.4; 0.5; 0.6) at temperature range from 10 to 300K. *Solid State Ionics*, 2017;300:53–59.

[139] Aplesnin S.S., Romanova O.B., Galyas A.I., Sokolov V.V. Study of electrical and thermoelectrical properties of sulfides Tm<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>. *Physics of the solid state*, 2016;58(1):19–24.

[140] Liu Z., Pei Y., Geng H., Zhou J., Meng X., Cai W., Liu W., Su J. Enhanced thermoelectric performance of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> by synergistical action of bromine substitution and copper nanoparticles. *Nano Energy*, 2015;13:554–562.

[141] Du X. Enhanced thermoelectric performance of chloride doped bismuth sulfide prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014;587:6–9.

[142] Ivanov Yu.V., Uryupin O.N. Thermoelectric power of a luttinger liquid. *Semiconductors*, 2019;53(5):641–646.

Транслитерация по BSI

