

УДК 537.323

Іванова Л.Д.¹, Петрова Л.І.¹, Гранаткіна Ю.В.¹, Леонтєв В.Г.¹, Іванов А.С.²,
Варламов С.А.², Прилепо Ю.П.², Сичьов А.М.², Чуйко А.Г.², Башков І.В.²

¹Федеральна державна бюджетна установа науки Інститут металургії
й матеріалознавства ім. А.А. Байкова Російської академії наук,
Ленінський просп., 49, Москва, 119991, Росія;

²ОАО «Корпорація НПО «РІФ», вул. Дорожня, 17/2,
Воронеж, 394062, Росія

СПІНІНГУВАННЯ РОЗПЛАВУ – ПЕРСПЕКТИВНИЙ МЕТОД ОДЕРЖАННЯ МАТЕРІАЛІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ТЕЛУРИДІВ ВІСМУТУ Й СУРМИ

Пропоновану працю присвячено одержанню й дослідженню пресованих дрібнокристалічних матеріалів на основі твердого розчину $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ р- типу провідності з порошку, приготовленого спінінгуванням розплаву. Вивчено вплив режимів спінінгування розплаву (температури й швидкості обертання диска, чистоти інертного газу, використаного в камері) на розміри й морфологію порошоків, структуру гарячепресованих зразків і їх термоелектричні властивості. Досліджено механічні властивості при випробуваннях на стиск і вигин зразків, отриманих різними методами. Термоелектричні властивості матеріалів: коефіцієнт термоерс, теплопровідність виміряні за кімнатної температури й в інтервалі 100 – 700 К. Для зразків, спресованих з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву, максимальне значення термоелектричної ефективності ZT становило ~ 1.3, у той час як для матеріалів, виготовлених іншими методами, ZT не перевищує 1.1. Це виявилось можливим завдяки значному зменшенню складової теплопровідності й збільшенню коефіцієнта термоЕРС зразків, отриманих з використанням методу спінінгування розплаву.

Ключові слова: тверді розчини телуридів вісмуту й сурми, спінінгування розплаву, растрова електронна мікроскопія, механічні властивості, термоелектричні властивості.

This work is concerned with fabrication and study of pressed fine-crystalline materials based on p-type $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ solid solution of melt spun powder. The effect of melt spinning conditions (temperature and disc rotation rate, purity of inert gas used in the chamber) on the dimensions and morphology of powders, the structure of hot-pressed samples and their thermoelectric properties has been studied. Mechanical properties of samples obtained by different methods were studied during compression and bending tests. Thermoelectric properties of materials, namely thermoelectric coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity were measured at room temperature and in the range of 100 to 700 K. For samples pressed of melt spun powder the maximum value of thermoelectric figure of merit ZT was ~ 1.3, whereas for materials prepared by other methods ZT does not exceed 1.1. It became possible due to considerable reduction of lattice component of thermal conductivity and increase of thermoelectric coefficient of samples obtained by melt spinning method.

Key words: bismuth and antimony telluride solid solutions, melt spinning, scanning electron microscopy, mechanical properties, thermoelectric properties.

Вступ

Термоелектричні перетворювачі енергії нині широко застосовуються в багатьох галузях науки і техніки. Особливо актуальним є завдання підвищення ефективності термоелектричних пристроїв. Крім традиційних шляхів підвищення ефективності термоелектричних матеріалів, а саме, легування, пошук нових матеріалів, великий інтерес виявляється до дослідження впливу структури відомих термоелектричних матеріалів на їхні термоелектричні властивості, у яких значне збільшення термоелектричної ефективності (ZT) можливе за рахунок їх нанотекстурованія. Фізичні основи підґрунтя такого збільшення ZT обумовлені змінами енергетичного спектра носіїв заряду й фононів у матеріалах. Немало дослідників [1 – 5] вважає, що підвищення ZT матеріалів може бути досягнуте за рахунок таких механізмів: додаткового розсіювання фононів на границях зерен, тунелювання носіїв між наноструктурними елементами й енергетичної фільтрації носіїв на потенціальних бар'єрах між нанозернами. Додаткове розсіювання фононів на границях нанозерен за невеликого зниження рухливості носіїв заряду відбувається в тому випадку, якщо розміри зерен будуть менші від довжини вільного пробігу електронів, а це значить менші 10 – 20 нм. Згідно з теоретичними оцінками, імовірність тунелювання електронів термоелектричного матеріалу стає досить великою із проміжками між зернами майже декількох нанометрів. При цьому фонони не можуть тунелювати через вакуумний проміжок і перестають брати участь у процесах теплопровідності. У наноструктурованих матеріалах може відбуватися зміна структури електронних зон і можливе виникнення енергетичної фільтрації носіїв, коли носії заряду з високою енергією будуть долати границю між нанозернами практично не розсіюючись. Зменшення ймовірності розсіювання на границях нанозерен зі збільшенням енергії носіїв призводить до збільшення термоЕРС. Теорія прогнозує збільшення ZT нанорозмірного термоелектричного матеріалу до 3.5 у випадку, якщо будуть реалізовані всі три механізми збільшення добротності [1 – 5]. Дотепер об'ємні термоелектричні матеріали з розмірами зерна на рівні 10 – 20 нанометрів і з вакуумними зазорами між зернами 1 – 2 нм ще не отримані. Є експериментальні роботи, в яких представлені дані про матеріали з дрібнодисперсною структурою, з $ZT = 1.2 - 1.4$ [6 – 9].

Матеріали на основі твердого розчину системи $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ застосовуються для виготовлення гілок p – типу провідності термоелектричних холодильників і генераторів різного призначення. У пропонованій праці використано методику виготовлення дрібнокристалічних пресованих зразків зазначеного вище твердого розчину з порошку, отриманого методом спінінгування розплаву. Цей метод розроблений і застосовується для одержання швидко загартованих порошків і тонких стрічок аморфних, композитних і магнітних металевих сплавів [10]. Термоелектричні матеріали на основі твердих розчинів халькогенідів сурми й вісмуту методом спінінгування були вперше отримані в Сухумському фізико – технічному інституті, про що було повідомлено 1988 року в Ужгороді на VII Всесоюзній конференції "Хімія й технічне застосування халькогенідів" [11 – 13]. Останнім часом з'явилися роботи, у яких показано перспективність застосування цього методу для одержання нанорозмірних порошків [14-17] зазначених вище матеріалів. З використанням комбінації методів спінінгування розплаву й плазмово – іскрового спікання порошків були отримані матеріали твердих розчинів халькогенідів вісмуту й сурми p- типу провідності з термоелектричною ефективністю $ZT \sim 1.0$ й r-типу провідності з $ZT \sim 1.5$.

Методика експерименту

Зразки твердого розчину телуридів вісмуту й сурми одержували гарячим пресуванням з порошку, приготовленого методом спінінгування. Цей спосіб полягає в одержанні дрібних часток сплавів шляхом надшвидкого охолодження розплаву на поверхні обертового холодного диска. Попередньо сплавленний злиток нагрівали до температури, яка на 30 – 50 К перевищує температуру плавлення матеріалу. Струмін розплаву діаметром 1 – 1.5 мм виливався на поверхню водоохолоджуваного диска, що обертається із частотою від 900 до 1500 об/хв, що забезпечувало швидкість охолодження ~ 106 К/с. Процес здійснювали в атмосфері аргону за надлишкового тиску 0.2 МПа. З отриманих порошоків холодним пресуванням були приготовлені брикети, які потім піддавали гарячому пресуванню на повітрі або у вакуумі за температури 350⁰С і тиску 5 МПа. Зразки відпалювали в різних середовищах в атмосфері інертного газу, у струмні водню й на повітрі від 4 до 24 годин за 280, 300 і 350⁰С.

Морфологію й розміри часток порошку, отриманого спінінгуванням розплаву, і структуру відколів гарячо пресованих зразків вивчали на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) (LEO 1420). Рентгенографічне дослідження порошоків проводили на дифрактометрі ДРОН- УМ (Cu K α -випромінювання) із графітовим монохроматором. Якісний і кількісний рентгенофазовий аналіз порошоків, отриманих спінінгуванням розплаву, проведений з використанням програми XRAYAN і міжнародної бази даних PDF (The Power Diffraction File). Механічні властивості (межі міцності, ступінь деформації, подовження) зразків, що мають однакові розміри й форму, отриманих різними методами, досліджували з деформаціями на стиск і вигин за кімнатної температури на установці INSTRON-5800 зі швидкістю деформування $v_{def} \sim 1$ мм/хв. Термоелектричні властивості зразків: коефіцієнт термоЕРС, питомі електропровідність і теплопровідність вимірювали за кімнатної температури і в інтервалі 100 – 700 К. Граткову складову теплопровідності визначали як $\kappa_p = \kappa - \kappa_{el}$, де $\kappa_{el} = A\sigma T$ (A – число Лоренца, T – температура навколишнього середовища). Коефіцієнт термоелектричної ефективності матеріалів розраховували за формулою $Z = \alpha^2 \gamma / \kappa$.

Результати і їх обговорення

Порошки твердого розчину телуридів вісмуту й сурми були отримані за різних режимів спінінгування розплаву. У той час, як для порошоків, приготовлених за традиційною технологією здрібнювання злитків у кульовому млинку, характерна значна окисленість на повітрі, то на поверхні часток, одержуваних методом спінінгування розплаву, окислів не спостерігали. Склади порошоків аналізувалися за допомогою рентгенофазового методу. Установлено, що зберігається кристалічна структура порошоків, а їх склади за основними компонентами відповідають складам вихідної шихти. Дифрактограма одного з порошоків і результати її ідентифікування наведено на рис. 1. Аналіз даної рентгенограми й порівняння отриманих результатів з міжнародною базою даних PDF показали, що основна частина піків за інтенсивністю, кутами відбиття й міжплощинними відстанями збігається з відповідними характеристиками для твердого розчину $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, що має наступні параметри гексагональних ґраток: $a = 0.42852_{(1)}$ нм $c = 3.04916_{(13)}$ нм. Крім того, на рентгенограмі були наявні лінії, які можна віднести до спектра телуру, кількість якого оцінено як $\sim 3\%$ від загального обсягу. Таким чином, установлено, що

досліджений порошок має склад $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ і містить надлишок Te , який додавався у вихідний злиток.

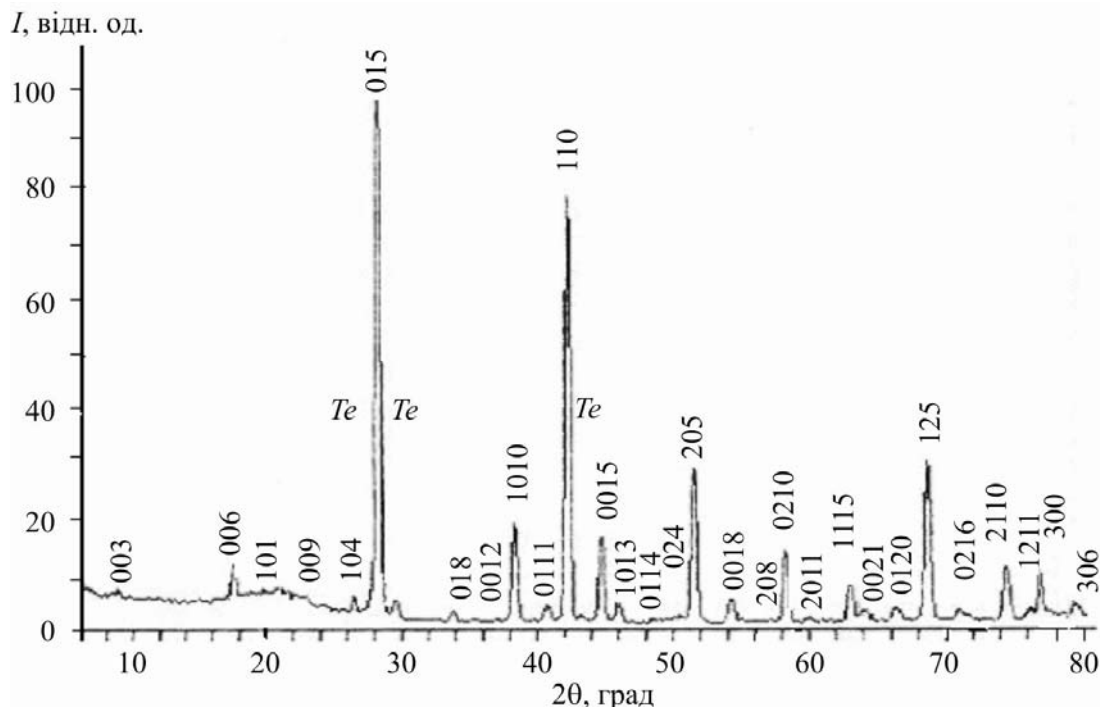


Рис. 1. Дифрактограма порошку, отриманого спінінгуванням розплаву твердого розчину $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$.

РЕМ зображення порошоків, отриманих спінінгуванням розплаву й здрібнюванням у кульовому млині, і відколів гарячо пресованих зразків, показано на рис. 2. Порошок, отриманий спінінгуванням розплаву, мав досить великі частки у формі пластин розміром від одиниць до сотень мікронів (рис. 2 а, б, в). Однак на відколі зразка після гарячого пресування цього порошку розміри зерен значно менше, ніж розміри часток вихідного порошку, їх максимальні розміри не перевищували десятків мікронів (рис. 2 г, д), хоча відомо, що за гарячого пресування зерна в зразках укрупнюються за рахунок рекристалізації. Дослідження часток порошку із великим збільшенням (рис. 2 б, в) показало, що пластинки порошку складаються з тонких лусочок, розташованих своєю плоскою стороною перпендикулярно до охолоджуваної поверхні диска. Товщина лусочок становить від одиниць до сотень нанометрів, довжина – кілька мікронів. Розміри лусочок залежать від величини градієнта кристалізації (температури диска, на який потрапляє розплав). З гарячим пресуванням частки порошку розпадаються на дрібні лусочки, з яких і формуються зерна зразків. При цьому залишається пластинчаста форма зерен у структурі зразків (рис. 2 г, д). Порошок, отриманий здрібнюванням у кульовому млині, містить як великі частки (до декількох сотень), мікронів, так і дрібні (розміром менше мікрона), які мають округлі краї (рис. 2 е, ж). У зразках, спресованих з таких порошоків (рис. 2 з, и), зберігається шарувата структура, властива цим матеріалам, але в об'ємі розподіл зерен за розмірами більш неоднорідний у порівнянні зі зразками, спресованими з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву.

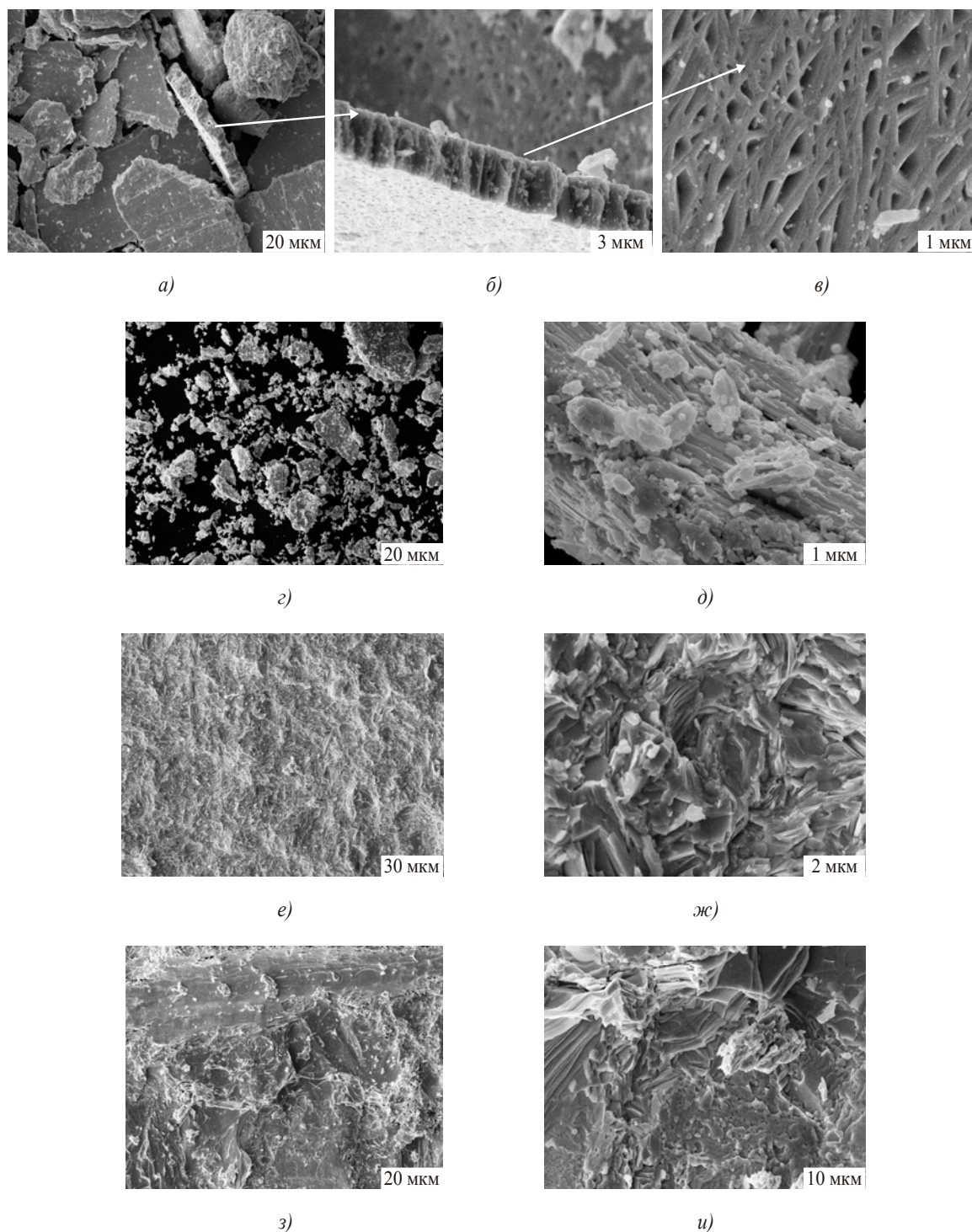


Рис. 2. РЕМ зображення порошків, отриманих спінігуванням розплаву складу $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ (а, б, в) і здрібнюванням зливка в кульовому млині (е, ж), і відколів гарячепресованих зразків з порошків, отриманих спінігуванням розплаву (г, д) і здрібнюванням у млині (з, и).

На рис. 3 показані діаграми деформацій від навантаження при стискуванні (рис. 3 а) і вигині (рис. 3 б) матеріалів твердих розчинів теллуридів вісмуту і сурми, приготованих різними методами.

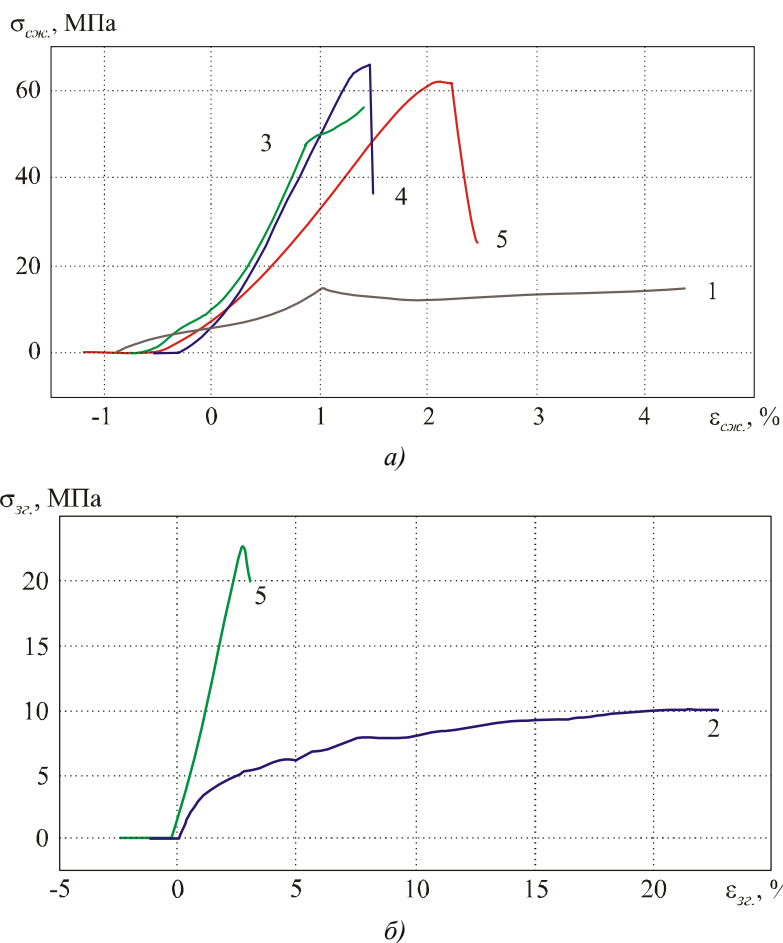


Рис. 3. Залежності деформації від напруження під час стиску (а) і вигину (б) зразків, одержаних різними методами (номери кривих відповідають номерам зразків таблиці 2), деформованих зі швидкістю інформації $v_{деф} = 1$ мм/хв.

У таблиці 1 наведені межі міцності ($\sigma_B^{cж}$, σ_B^{3z}) й деформації (ϵ_B^{ct} , ϵ_B^{3z}) зразків, отримані з діаграм деформацій.

Таблиця 1

Максимально допустимі деформації ($\epsilon_B^{cж}$, ϵ_B^{13z}) і межі міцності ($\sigma_B^{cж}$, σ_B^{13z}) при випробуваннях на стиск і вигин зразків, отриманих різними методами

№ п/п	Спосіб отримання	СТИСК		ВИГИН	
		$\epsilon_B^{cж}$, %	$\sigma_B^{cж}$, МПа	ϵ_B^{13z} , %	σ_B^{13z} , МПа
1	Метод Чохральського, лег. Se	4.7	15		
2	Зонна плавка			22.7	10
3	Екструзія	1.4	48		
4	Гаряче пресування (злиток, подріблений в млинку)	1.5	67		
5	Гаряче пресування (порошок після спінінгування розплаву)	2.5	62	2.7	23

Встановлено, що гарячо пресовані зразки з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву цих твердих розчинів, мають досить високі межі міцності у деформаціях стиском і вигином. Руйнування таких зразків крихке, відбувається за деформації 2.5 – 2.7%. Межі міцності 62 МПа за стиску й 23 МПа за вигину. Зразки, отримані методом Чохральського й зонною плавкою, мали нижчі межі міцності на стиск (зразок № 1) і вигин (зразок № 2), однак вони пластичності і руйнування відбувається за рахунок зрушення шарів по площинах спайності. У таких зразках досить рано виникали тріщини, кількість яких із подальшим збільшенням навантаження збільшувалася, але зразки на відміну від пресованих зразків не розсипалися.

Дослідження термоелектричних властивостей – коефіцієнта термоЕРС, питомих електропровідності й теплопровідності – гарячепресованих зразків з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$, дало можливість визначити оптимальні умови й режими одержання порошків і об'ємних зразків з високою термоелектричною ефективністю. Результати досліджень за кімнатної температури термоелектричних властивостей зразків залежно від режимів термообробки, розмірів часток порошку й швидкості обертання диска, на який потрапляє розплав, наведено в таблицях 2, 3 і на рис. 4.

Установлено необхідність проведення термообробки зразків. Відпал зразків можна робити в інертній атмосфері, в атмосфері водню (при 350⁰С) або на повітрі (при 280⁰С). Це дає можливість збільшити їхню термоелектричну ефективність. Невідпалені зразки мали різну концентрацію носіїв заряду: значення коефіцієнтів термоЕРС зразків були ~ 230 мкВ/К (№ 1 і № 2), ~ 220 мкВ/К (№ 3) і 200 мкВ/К (№ 4 і № 5) (таблиця 2) і Z за кімнатної температури.

Таблиця 2

Термоелектричні властивості: α , σ , κ и Z при кімнатній температурі матеріалів в залежності від умов спінінгування розплаву і термообробки пресованих зразків

№ обр.	Розмір частинок, мм	Швидкість об. диска, об/мин	Відпал			α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa \times 10^3$, Вт/см К	$Z \times 10^3$, К ⁻¹
			T, °С	атм.	Час, ч				
1	0.5 – 0.064	900	–	–	–	234	509	10.9	2.6
			350	H ₂	4	220	764	10.8	3.4
2	0.5 – 0.064	900	–	–	–	232	523	10.2	2.5
			350	Ar	4	218	762	11.0	3.3
3	< 0.064	900	–	–	–	222	556	11.0	2.5
			350	H ₂	4	221	600	9.6	3.0
4	без розсіву	1500	–	–	–	204	657	11.0	2.5
			350	H ₂	4	219	768	11.2	3.3
5	без розсіву	1500	–	–	–	203	681	11.0	2.5
			280	возд.	14	216	654	9.8	3.1

Після відпалу α усіх цих зразків склали величину ~ 220 мкВ/К. При цьому зросла σ ,

теплопровідність майже не змінилася. Можливо, за рахунок термообробки відбулося вирівнювання концентрації носіїв заряду й упорядкування нерівноважної структури. У результаті відпалу впродовж 4 годин за 350⁰С або 14 годин за 280⁰С на повітрі (рис. 4) отримане збільшення Z на 10 – 20%. Зміна швидкості обертання диска (з 900 до 1500 об/хв) майже не збільшила Z цих зразків за кімнатної температури.

Таблиця 3

Термоелектричні властивості: α , σ , κ , κ_p і Z за кімнатної температури матеріалів, відпалених 24 години 300⁰С в атмосфері аргону, залежно від розмірів часток порошку, отриманого спінінгуванням розплаву (№ 6, № 7) і подрібнюванням зливка в кульовому млині (№ 8, № 9)

№ Обр.	Швидкість об. диска, об/хв	Розмір частинок, мм	α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa \times 10^3$, Вт/см К	$\kappa_p \times 10^3$, Вт/см К	$Z \times 10^3$, К ⁻¹
6	1500	0.5 – 0.064	226	626	9.1	6.2	3.5
7	1500	< 0.064	240	580	9.0	6.3	3.5
8	–	0.5 – 0.064	203	800	11.2	7.4	2.9
9	–	0.5 – 0.064	194	1030	14.6	9.6	2.6

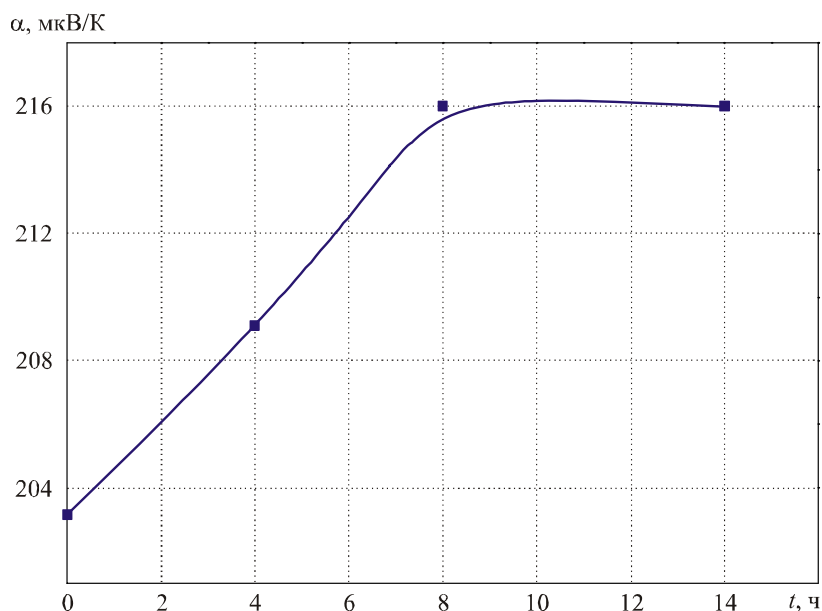


Рис. 4. Залежність коефіцієнта термоЕРС від часу відпалу за 280⁰С на повітрі зразків з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву.

Щоб визначити вплив розміру часток порошку, отриманого спінінгуванням, на Z матеріалів із цього порошку (таблиця 3, № 6 і № 7) порівняно з матеріалами, отриманими з

порошку, подрібненого в млині (таблиця 3, № 8 і № 9) були досліджені ці зразки, відпалені 24 години за 600 К в атмосфері аргону. За кімнатної температури термоелектрична ефективність зразків № 6 і 7 становить $(3.5 \pm 0.2) 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, що суттєво вище, ніж у зразків № 8 і № 9, для яких $Z = (2.8 \pm 0.2) 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Термоелектричні характеристики: α , u , κ , κ_p і Z за кімнатної температури зразків твердого розчину телуридів вісмуту й сурми із близькими значеннями концентрації носіїв заряду (величиною α), отриманих різними методами, наведено в таблиці 4.

Таблиця 4

Термоелектричні властивості матеріалів в залежності від методів одержання за кімнатної температури.

№ п/п	Метод отримання зразків	α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa \times 10^3$, Вт/см К	$\kappa_p \times 10^3$, Вт/см К	$Z \times 10^3$, K^{-1}
1	Метод Чохральського, лег. Se	200	1060	13.5	8.5	3.1
2	Зонна плавка	200	1200	16.0	10.2	3.0
3	Екструзія	208	960	12.9	8.2	3.2
4	Гаряче пресування, злиток подріблений в млинку	200	700	10.2	6.8	2.75
5	Гаряче пресування, порошок після сплінін розплаву	212	780	10.0	6.3	3.5
6	Горячее пресування порошок після сплінін розплаву	230	587	9.4	6.7	3.3

В гарячо пресованих зразках з порошків, отриманих здрібнюванням злитків у кульовому млині й спінінгуванням розплаву, спостерігалось зниження як загальної, так і ґраткової складової теплопровідності, у порівнянні з іншими зразками. Крім цього, зразки з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву, мали більш високий коефіцієнт термоЕРС, завдяки чому їх Z вище, чим у зразків, отриманих іншими методами. Гарячо пресований зразок з $\alpha = 212$ мкВ/К з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву, має Z на $\sim 30\%$ вище, чим Z зразка того ж складу з порошку, отриманого здрібнюванням злитка в кульовому млині і на 15% вище, чим Z зразка з тією ж концентрацією носіїв заряду, отриманого екструзією.

Температурні залежності термоелектричних властивостей (α , u , k , Z і ZT) в інтервалі 100 – 700 К гарячепресованих зразків, з порошків, отриманих спінінгуванням розплаву телуридів вісмуту й сурми при різних умовах спінінгування (№ 2, № 6, № 7), і з порошків, подрібнених у кульовому млині (№ 9), представлені на рис. 5. Для одержання порошків використовували злиток того самого складу твердого розчину. Зразки було відпалено 24 години при 300°C в атмосфері аргону. Матеріали з порошків різної крупності, отримані спінінгуванням розплаву (№ 6 і № 7, таблиця 2), мали максимальне значення $ZT = 1.32$ і 1.2. Для гаряче пресованого зразка (№ 9, таблиця 3), отриманого з порошку, подрібненого

в кульовому млині, максимальне значення ZT не перевищувало 0.8. В основному збільшення термоелектричної ефективності зразків з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву, відбувалося за рахунок низької теплопровідності ґратки й більш високого значення коефіцієнта термоЕРС, що привело до зростання ZT на $\sim 30\%$.

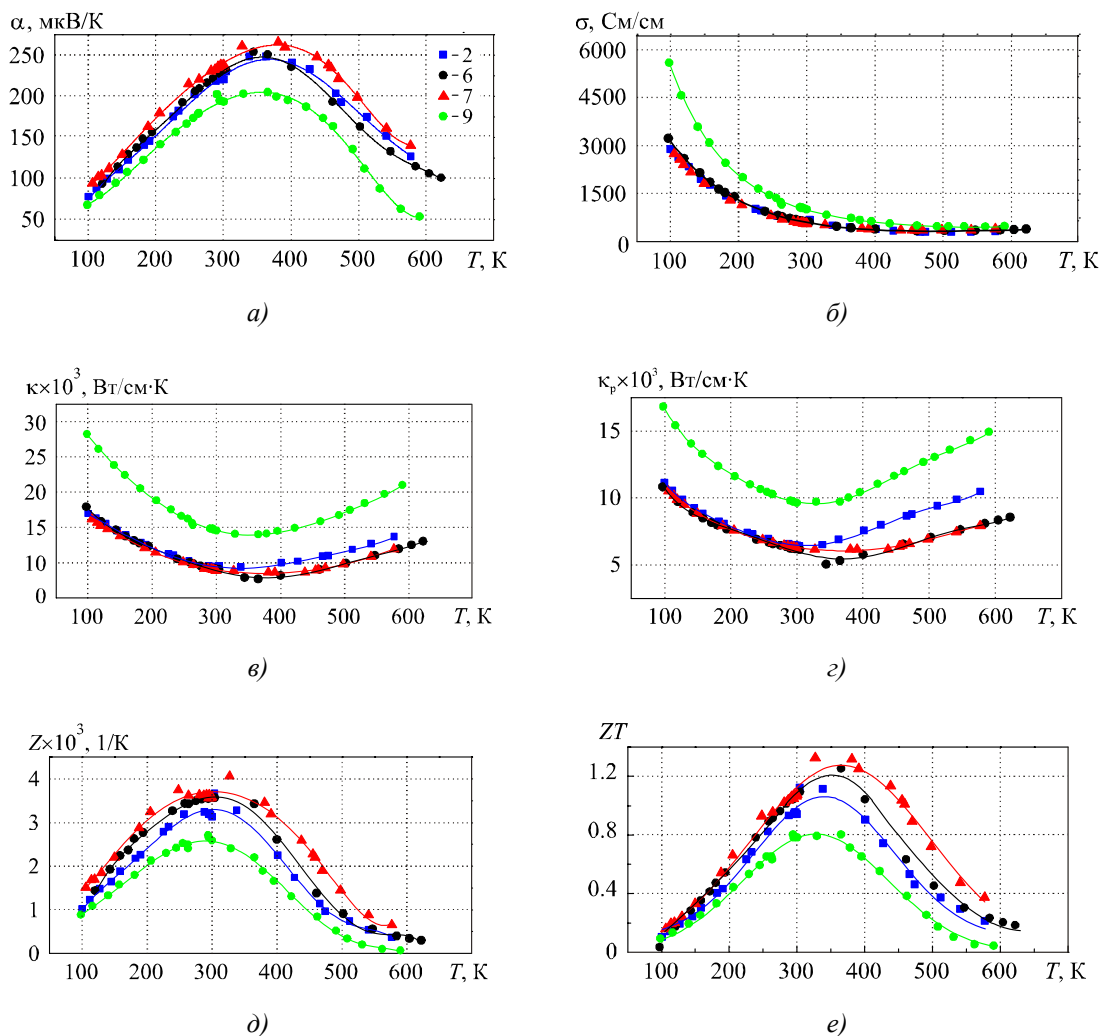


Рис. 5. Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС (а), електропровідності (б), загальної (в) й ґраткової теплопровідності (г), коефіцієнта термоелектричної ефективності (д) и ZT (е) зразків з порошків, отриманих спінінгуванням розплаву (№ 2, № 6, № 7) й подрібнених в кульовому млині (№ 9) (номери кривих відповідають номерам зразків таблиць 2 й 3).

Висновки

Вивчено вплив режимів спінінгування розплаву на розміри й морфологію часток порошків твердого розчину $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ р- типу провідності. Досліджено термоелектричні й механічні властивості матеріалів зазначеного вище твердого розчину, отриманих різними методами. Знайдені оптимальні умови одержання зразків з використанням методу спінінгування розплаву з коефіцієнтом термоелектричної ефективності $Z = (3.5 \pm 0.2) 10^{-3} K^{-1}$ за кімнатної температури й $ZT \sim 1.3$.

Порівнянно зі звичайно використовуваними матеріалами, отриманими методами спрямованої кристалізації або екструзією, у гарячо пресованих зразках на основі розчину телуридів вісмуту й сурми з порошку, приготовленого спінінгуванням розплаву, суттєво знижується ґраткова складова теплопровідності й збільшується коефіцієнт термоЕРС, що призводить до збільшення термоелектричної ефективності матеріалу на ~ 15%.

Роботу виконано за фінансової підтримки РФФІ (проект № 01109-а).

Література

1. P.J. Lin-Chung and T.I. Reinecke, Thermoelectric Figure of Merit of Composite Superlattice Systems, *Physical Review B* 51(19), 13244-13247 (1995).
2. L.D. Hicks, T.C. Harman and M.S. Dresselhaus, Use of Quantum-Well Superlattices to Obtain a High Figure of Merit from Nonconventional Thermoelectric Materials, *Appl. Phys. Lett.* 63(23), 3230-3232 (1993).
3. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Effect of Quantum-well Structure on Thermoelectric Figure of Merit, *Physical Review B* 47(19), 2727-12731 (1993).
4. R.G. Yang and G. Chen, Thermal Conductivity Modeling of Periodic Two-Dimensional Nanocomposites, *Phys. Rev. B* 69, 195316/1-10 (2004).
5. Булат Л.П., Пшенай-Северин Д.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Драбкин И.А., Пивоваров Г.И., Бублик В.Т., Табачкова Н.Ю. О пределе термоэлектрической добротности в объемных нанокристаллических структурах на основе теллурида висмута // Термоэлектрики и их применения: Доклады XII Межгосударственного семинара (ноябрь 2010 г.) – Санкт-Петербург: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, – 2010. – С. 41.
6. Yi Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen and Z. Ren, Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in p-Type Nanostructured Bismuth Antimony Tellurium Alloys Made from Elemental Chunks, *Nano Letters* 8, 2580/1-4 (2008).
7. B. Poudel, Q. Hao, Yi Ma, Y.C. Lan, A. Minnich, Yu Bo, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X.Y. Chen, Y.M. Lui, M.S. Dresselhaus, G.G. Chen, Z. Ren, High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys, *Science* 320(5876), 634-638 (2008).
8. Объемные наноструктурные термоэлектрики на основе теллурида висмута / Л.П. Булат, В.Т. Бублик, И.А. Драбкин [и др.] // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 70 – 75.
9. M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R.G. Yang, H. Lee, D.Z. Wang, Z.F. Ren, J.P. Fleurial and P. Gogna, New Directions For Low-Dimensional Thermoelectric Materials, *Adv.Mater.* 19, 1043-1053 (2007).
10. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – Изд. 2-е. М.: Наука-Физматмет. – 2007. – 416 с.
11. Структура сплава $(Bi, Sb)_2Te_3$, полученного закалкой жидкого состояния / О.Ш. Гогишвили, Г.Г. Кононов, С.П. Криворучко [и др.] // VII Всесоюзная конференция «Химия и техническое применение халькогенидов» – Ужгород. – 1988. – С. 367.
12. Получение сплавов на основе халькогенидов висмута и сурьмы методом сверхбыстрого охлаждения расплавов / О.Ш. Гогишвили, С.П. Лалыкин, С.П. Криворучко [и др.] // VII Всесоюзная конференция «Химия и техническое применение халькогенидов» –

Ужгород. – 1988. – С. 368.

13. Свойства горячепрессованных образцов сплава $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$, полученного высокоскоростной закалкой / О.Ш. Гогишвили, С.П. Криворучко, И.И. Овсянко [и др.] // VII Всесоюзная конференция «Химия и техническое применение халькогенидов» – Ужгород. – 1988. – С. 372.
14. S. Wang, W. Xie, H. Lie and X. Tang, Enhanced Performances of Melt Spun $Bi_2(Te, Se)_3$ for *n*-type Thermoelectric Legs, *Intermetallics* 19, 1024-1031 (2011).
15. W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang and T. Tritt, Unique Nanostructures and Enhanced Thermoelectric Performance of Melt-Spun *BiSbTe* Alloys, *J. Appl. Phys.* 94, 102111/1-3 (2009).
16. W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang and T. Tritt, High Thermoelectric Performance *BiSbTe* Alloy with Unique Low-Dimensional Structure, *J. Appl. Phys.* 105, 113713/1-8 (2009).
17. W. Xie, J. He, H. Kang, X. Tang., S. Zhu, M. Laver, S. Wang, J. Copley, C. Brown, Q. Zhang and T. Tritt, Identifying the Specific Nanostructures Responsible for the High Thermoelectric Performance of $(Bi, Sb)_2Te_3$ Nanocomposites, *Nano Lett.* 10, 3283-3289 (2010).

Надійшла до редакції 25.06.2012.