УДК 621.362.2

**Михайловський В.Я., Кузь Р.В., Лисько В.В.,
Максимук М.В., Мочернюк Р.М.**

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ГЕНЕРАТОРНІ МОДУЛІ З МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ *n-InSe* та *p-PbTe* ДЛЯ ДІАПАЗОНУ РОБОЧИХ ТЕМПЕРАТУР 30-500°С

Наведено результати комп'ютерних та експериментальних досліджень термопарних генераторних модулів з матеріалів на основі InSe та PbTe для використання у термоелектричних перетворювачах енергії, рівень температур гарячої сторони яких досягає ~ 500°С. Шляхом застосування комп'ютерних методів, що ґрунтуються на теорії оптимального керування, визначено оптимальні умови, за яких досягається максимальна потужність та ККД модулів з InSe та PbTe. Проектування здійснено з урахуванням температурних залежностей параметрів матеріалів, теплових і електричних втрат на контактах і комутації модуля.
Ключові слова: комп'ютерне проектування, генераторні модулі, ефективність, термоелемент.

This paper gives the results of computer and experimental studies of thermocouple generator modules of InSe and PbTe-based materials to be used in thermoelectric power converters for the hot temperature level ~ 500°C. Computer methods based on optimal control theory are used to determine optimal conditions whereby maximum power and efficiency of InSe and PbTe is achieved. Design is performed with regard to temperature dependences of material parameters, thermal and electric losses on the contacts and module interconnects.
Key words: computer design, generator modules, efficiency, termoelement.

Вступ

Для створення односекційних генераторних модулів на рівні гарячих температур 500 °С традиційно використовують матеріали на основі *n-PbTe* та *p-GeTe-AgSbTe* (*TAGS*) [1, 2]. Максимальна ефективність таких модулів знаходиться в межах 8-8.5 % [3]. Проте стримуючим фактором для їх масового застосування є висока вартість вихідних компонентів *TAGS* [4]. У зв'язку з цим актуальними стають дослідження, спрямовані на створення термоелектричних модулів з інших матеріалів [5-8].

Серед альтернативних термоелектричних матеріалів для роботи в середньотемпературному діапазоні матеріали на основі *InSe* привертають увагу дослідників завдяки низькій теплопровідності і високому коефіцієнту Зеєбека [9]. Крім того вартість індію та селену приблизно в 3-4 рази є нижчою за вартість компонентів *TAGS*: германію, телуру, срібла та сурми [10]. Однак у більшості випадків *InSe* застосовують у вигляді тонких плівок для виготовлення фотоелектричних пристроїв. Результати розробки і створення термоелементів на основі об'ємних матеріалів *InSe* в літературі відсутні.

Мета нашої роботи – комп'ютерне проектування і створення термоелектричних модулів з матеріалів на основі *n-InSe – p-PbTe* та експериментальні дослідження їх характеристик.

Фізична модель термоелектричного генераторного модуля та її опис

Термоелектричний генераторний модуль складається із серії однакових пар термоелектричних віток, які з'єднані між собою електрично – послідовно і термічно – паралельно. Враховуючи це, у цій роботі для проектування термоелектричного генераторного модуля розглядається одна структурна одиниця модуля – термоелемент. Модель термоелемента наведено на рис. 1. Вона містить вітки *n*- та *p*-типу провідності (1), комутаційні мідні пластини (2), ізоляційні керамічні пластини (3). В моделі враховано контактний шар (4) між вітками та комутаційними пластинами. Гаряча і холодна поверхні термоелемента знаходяться за постійних температур T_{hot} і T_{cold} відповідно.

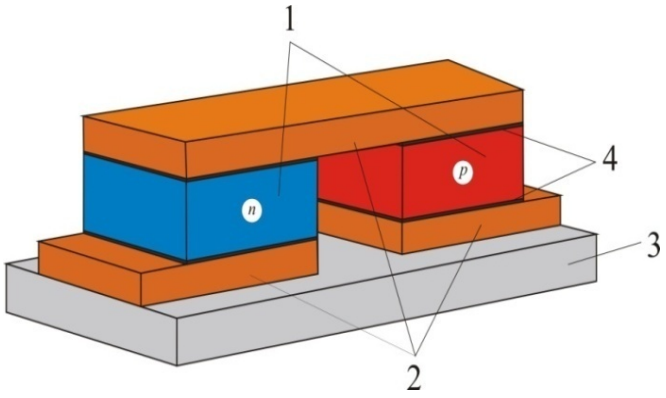

Рис. 1. Модель термоелемента.
1 – вітки термоелемента, 2 – комутаційні пластини, 3 – кераміка,
4 – контактні шари.

Параметри термоелектричних матеріалів, електричної комутації і комутаційних пластин є функцією температури. $\alpha_n(T)$, $\alpha_p(T)$ – коефіцієнти термоЕРС матеріалів віток *p*- і *n*- типів провідності. $\sigma_n(T)$, $\sigma_p(T)$ – питома електропровідність матеріалів віток; $\kappa_n(T)$, $\kappa_p(T)$ – питома теплопровідність матеріалів віток; $\sigma_{con}(T)$, $\kappa_{con}(T)$ – електропровідність і теплопровідність матеріалу комутації; $\kappa_{ins}(T)$ – питома теплопровідність керамічної пластини.

Контакти термоелектричних віток з комутаційними пластинами характеризуються величиною контактного електричного опору $r_c(T)$, яка також є функцією температури. Об'єм між вітками заповнений повітрям з теплопровідністю κ_{air}. У цьому повітряному просторі відбувається теплообмін між гарячою і холодною керамічними пластинами.

Максимальна ефективність термоелектричного модуля описується таким виразом

$$\eta = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \varphi, \tag{1}$$

де Q_c, Q_h – зовнішні потоки тепла на холодній і гарячій поверхнях генераторного модуля відповідно. Функцію $\varphi = \frac{Q_c}{Q_h}$ можна розглядати як мінімізуючий функціонал поставленого завдання. Далі необхідно здійснити перехід до еквівалентного логарифмічного функціоналу $J = \ln\varphi$,

$$J = \ln q_c - \ln q_h, \tag{2}$$

де

$$q_c = \frac{Q_c}{nI}, \quad q_h = \frac{Q_h}{nI}, \tag{3}$$

q_c, q_h – питомі потоки тепла відповідно на холодних і гарячих спаях термоелемента, n – кількість термоелементів, I – сила струму, що проходить через термоелемент.

Для обчислення граничних потоків тепла q_c і q_h, використовується система чотирьох диференційних рівнянь нерівноважної термодинаміки

$$\left.\begin{aligned} \frac{dT(x)}{dx} &= -\frac{\alpha(T)\,j}{\kappa(T)}T(x) - \frac{j}{\kappa(T)}q(x) \\ \frac{dq(x)}{dx} &= \frac{\alpha(T)^2\,j}{\kappa(T)}T(x) + \frac{\alpha(T)\,j}{\kappa(T)}q(x) + \frac{j}{\sigma(T)} \end{aligned}\right\}_{n,p}, \tag{4}$$

де x – безрозмірна координата, $0 \le x \le 1$, $j_{n,p} = \dfrac{Il}{s_{n,p}}$ – питома густина струму у вітках термоелементів, індекси n, p – відносяться до електронної та діркової провідності віток термоелемента, відповідно.. Граничні умови для системи (4) мають вигляд:

$$T(0) = T_{cold} + \delta T_c, \quad T(1) = T_{hot} - \delta T_h, \tag{5}$$

де втрати в перепадах температур на керамічних і комутаційних пластинах δT_c і δT_h визначаються [11] з урахуванням різниці параметрів матеріалів кераміки і комутації на холодній і гарячій сторонах:

$$\left.\begin{aligned} \delta T_c &= -\frac{q_c}{l\left(\dfrac{1}{j^n}+\dfrac{1}{j^p}\right)}\left(\frac{d_{ins}}{\kappa_{ins}(T_{cold})K_{ins}} + \frac{d_{con}}{\kappa_{con}(T_{cold})K_{con}}\right), \\ \delta T_h &= -\frac{q_h}{l\left(\dfrac{1}{j^n}+\dfrac{1}{j^p}\right)}\left(\frac{d_{ins}}{\kappa_{ins}(T_{hot})K_{ins}} + \frac{d_{con}}{\kappa_{con}(T_{hot})K_{con}}\right). \end{aligned}\right\}, \tag{6}$$

де K_{ins}, K_{con} – коефіцієнти заповнення керамічних і комутаційних пластин.

Вирази для потоків тепла q_h і q_c з урахуванням залежності електричного контактного опору від температури набудуть вигляд:

$$\left.\begin{aligned} q_h &= \sum_{n,p}\left[q^{n,p}(1) + \frac{j^{n,p}}{l}r_c(T_{hot})\right] + q^h_{con}, \\ q_c &= \sum_{n,p}\left[q^{n,p}(0) + \frac{j^{n,p}}{l}r_c(T_{cold})\right] - q^c_{con}. \end{aligned}\right\}, \tag{7}$$

де для знаходження питомого тепла Джоуля $q^{h,c}_{con}$, що виділяється в комутаційній пластині, використано вираз [12]:

$$q^h_{con} = \frac{2I^2 r_c(T_{hot})}{d_{con}}\left(K_{con} - \frac{2}{3}\right),\ q^c_{con} = \frac{2I^2 r_c(T_{cold})}{d_{con}}\left(K_{con} - \frac{2}{3}\right). \tag{8}$$

Потоки тепла q_h і q_c залежать від питомої густини струму $j_{n,p}$. Задача полягає у визначенні таких значень густини струму $j_{n,p}$, за яких забезпечується мінімум функціоналу J. При цьому ККД термоелемента досягає найбільшого значення.

Теорія оптимального керування [13, 14] дає рішення поставленої задачі. Воно реалізується чисельним методом послідовних наближень і дає можливість знаходити оптимальну густину генерованого струму для забезпечення максимального ККД термоелектричного перетворювача енергії.

Вибором геометричних розмірів і числом термоелементів можуть бути досягнуті задана напруга і потужність термоелектричного генераторного модуля. Складність оптимізаційної задачі уможливлює її розв'язування комп'ютерними методами.

Результати комп'ютерного проектування модулів з матеріалів на основі *InSe – PbTe*

Модулі з використанням In_4Se_3

Комп'ютерне проектування й оптимізація термоелектричних модулів In_4Se_3 – *PbTe* здійснювалося з урахуванням температурних залежностей термоелектричних матеріалів, отриманих шляхом синтезу вихідних компонентів та методом гарячого пресування синтезованих матеріалів для інтервалу температур гарячої сторони 450-500 °С, холодної 30-90 °С.

За *p*-вітку термоелемента вибрано матеріал на основі *PbTe*, легований натрієм, оскільки в інтервалі температур 400-500ºС добротність *PbTe* є досить високою (рис. 2). Слід зазначити, що вибір *PbTe* мотивований ще й добре відпрацьованою технологією отримання зразків. Проте це не виключає можливості використання у термоелементі інших середньотемпературних матеріалів *p*-типу провідності.

Експериментальні температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів на основі *InSe* і *PbTe* (рис. 2-5) отримано на автоматизованому обладнанні Алтек-10001, розробленому в Інституті термоелектрики [15].

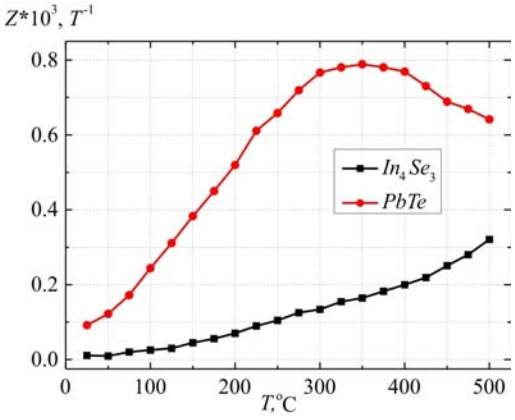

Рис. 2. Залежність добротності n-In_4Se_3 і p-PbTe від температури.

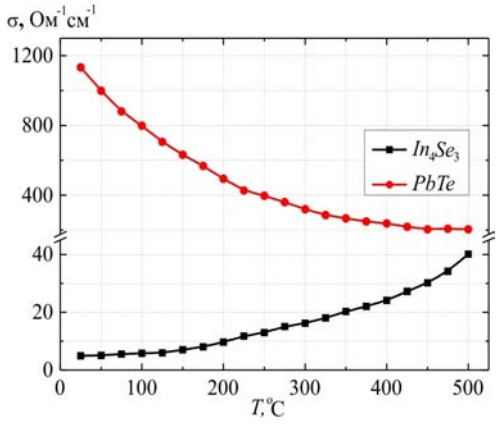

Рис. 3. Залежність електропровідності n-In_4Se_3 і p-PbTe від температури.

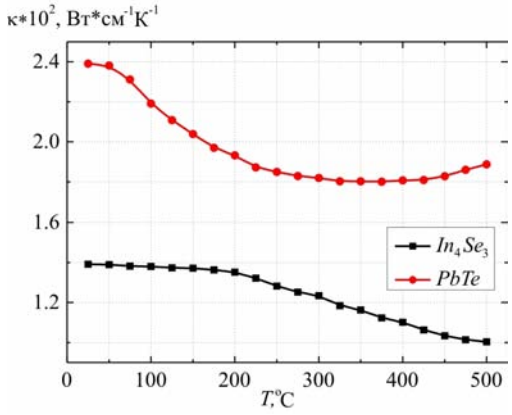

Рис. 4. Залежність теплопровідності n-In_4Se_3 і p-PbTe від температури.

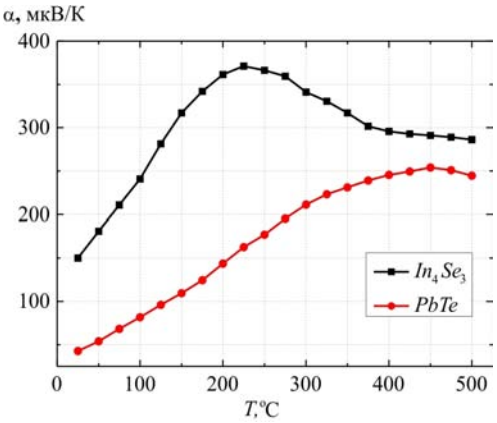

Рис. 5. Залежність коефіцієнта Зеебека n-In_4Se_3 і p-PbTe від температури.

Як видно з рис. 2, величина α для In_4Se_3 має досить високе значення й зі збільшенням температури проходить через максимум (370 мкВ/К) за температур 225-250 ºС. За робочих температур модуля 400-500 ºС значення α для In_4Se_3 мало змінюється й знаходиться на рівні 300 мкВ/К. Електропровідність *n*-In_4Se_3 при 20 ºС дуже низька, зростає зі збільшенням температури й за 500ºС досягає 40 $Ом^{-1}см^{-1}$. Теплопровідність *n*-In_4Se_3 навпаки зменшується з ростом температури й за 500 ºС становить 1.0 Вт/см К. Розрахована термоелектрична добротність *n*-In_4Se_3 за 500 ºС знаходиться на рівні $0.35 \cdot 10^{-3}$ $К^{-1}$.

Коефіцієнт Зеєбека для *p-PbTe* також досить високий і за 400-500ºС знаходиться в межах 250-260 мкВ/К. Електропровідність *p-PbTe* за цих температур становить 200-220 $Ом^{-1}см^{-1}$. Теплопровідність проходить через мінімум і за 500 ºС досягає значення 1.9 Вт/см·К.

Електричну потужність модулів з описаних вище матеріалів (*p-PbTe*, *n*-In_4Se_3) залежно від площі поперечного перерізу віток для різних значень вихідної напруги показано на рис. 6.

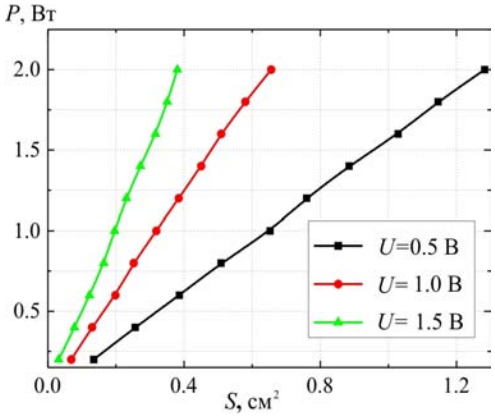

Рис.6. Залежність електричної потужності модуля з матеріалів In_4Se_3–PbTe від площі поперечного перерізу віток для різних значень вихідної напруги T_h=500°C, T_c=30 °C, h=5.5 мм.

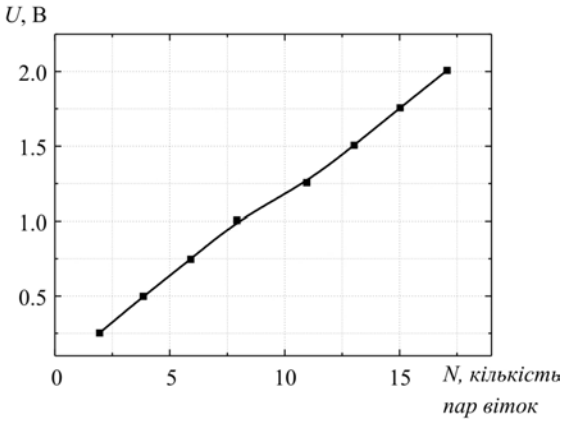

Рис.7. Залежність вихідної напруги модуля з матеріалів на основі In_4Se_3–PbTe від кількості пар віток у модулі, T_h=500 °C, T_c=30 °C, h=5.5 мм.

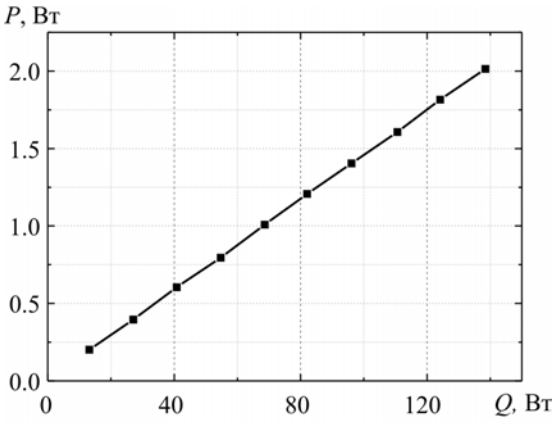

Рис.8. Оптимальний тепловий потік (Q) для одержання заданої електричної потужності (P) модуля з матеріалів на основі In_4Se_3–PbTe, T_h=500 °C, T_c=30 °C, h=5.5 мм.

За потужності модуля на рівні 1 Вт і напруг модуля 0.5 В; 1,.0 В; 1.5 В площа поперечного перерізу вітки становить відповідно 68, 30 і 18 $мм^2$ (рис. 6). При цьому для одержання напруги на рівні 1 В в заданому інтервалі температур холодної й гарячої сторони необхідно 8 термоелементів (рис. 7). Відповідно для 2 В потрібно 16 термоелементів і т.д. Величини теплових потоків, необхідних для одержання заданих електричних потужностей, наведено на рис. 8. Видно, що для генерування 1 Вт електричної потужності тепловий потік на гарячій стороні модуля повинен становити 65-70 Вт.

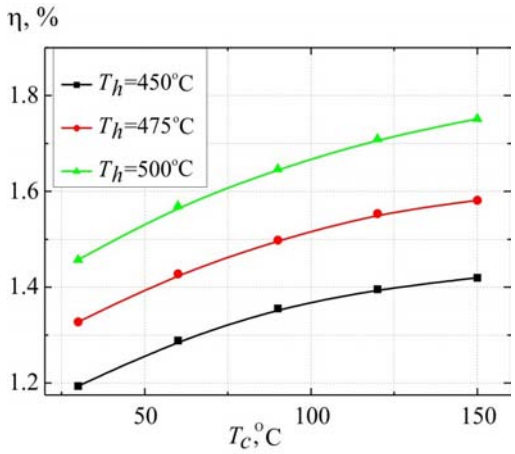

Рис.9. Залежність ККД модуля з In_4Se_3 – PbTe від температури холодної сторони за різних температур гарячої сторони модуля.

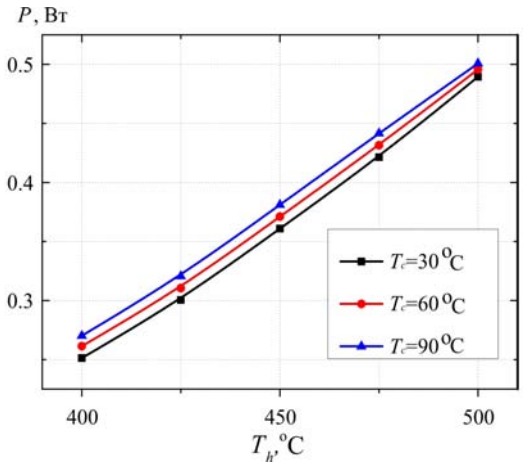

Рис.10. Залежність електричної потужності модуля з In_4Se_3 – PbTe від температури гарячої сторони.

Нетипова залежність отримана при дослідженні впливу температури холодної сторони на ККД модуля. Як видно з рис. 9, зі збільшенням температури холодної сторони спостерігається зростання величини ККД. При цьому електрична потужність модуля, особливо за високих температур (~500 °C), дуже мало залежить від температури холодної сторони (рис. 10).

Така залежність обумовлена тим, що за низьких температур холодної сторони модуля спостерігається неузгодженість термоелектричних параметрів α, σ, κ зразків In_4Se_3 і *PbTe*. Тому термоелектричний матеріал на холодній стороні модуля працює в умовах, далеких від оптимальних. Зі збільшенням температури в зразках In_4Se_3 теплопровідність суттєво зменшується і приблизно на порядок зростає електропровідність (рис. 3, 4), що забезпечує більш високе значення *Z* за підвищених температур холодної сторони модуля. Залежність проходить через максимум, і подальше підвищення температури холодної сторони (у даному випадку більше 160 °C) знижує ККД.

Модулі з використанням інших сполук на основі *InSe*

Як видно з наведених результатів досліджень, ККД модуля з матеріалів на основі *InSe-PbTe* (рис. 2-5) є досить низьким порівняно з іншими модулями, що традиційно використовуються в

середньотемпературному діапазоні [16]. Один із способів покращення ефективності такого модуля – підвищення термоелектричної добротності In_4Se_3 шляхом оптимізації складу і використання ефективних легуючих домішок. Зокрема в роботі [17] показано, що для монокристалу $In_4Se_{2.35}$, вирощеного методом Бріджмена, максимальне значення *ZT* становить 1.48 за температури 432 °С. У [18] легуванням *Cl* підвищено добротність до 1.53, в [19] введенням *Pb* і *Sn* – до 1.4 при 427°С. Використовуючи термоелектричні параметри сполук In_4Se_3 наведені в роботах [17 – 19] (рис. 11) як вихідні дані, авторами цієї статті методом оптимального керування розраховано ККД модулів (рис. 12), де *p*-віткою є *PbTe*, *n*-віткою – $In_4Se_{2.35}$, $In_4Se_{2.67}Cl_{0.03}$ та $In_4Pb_{0.01}Sn_{0.04}Se_3$.

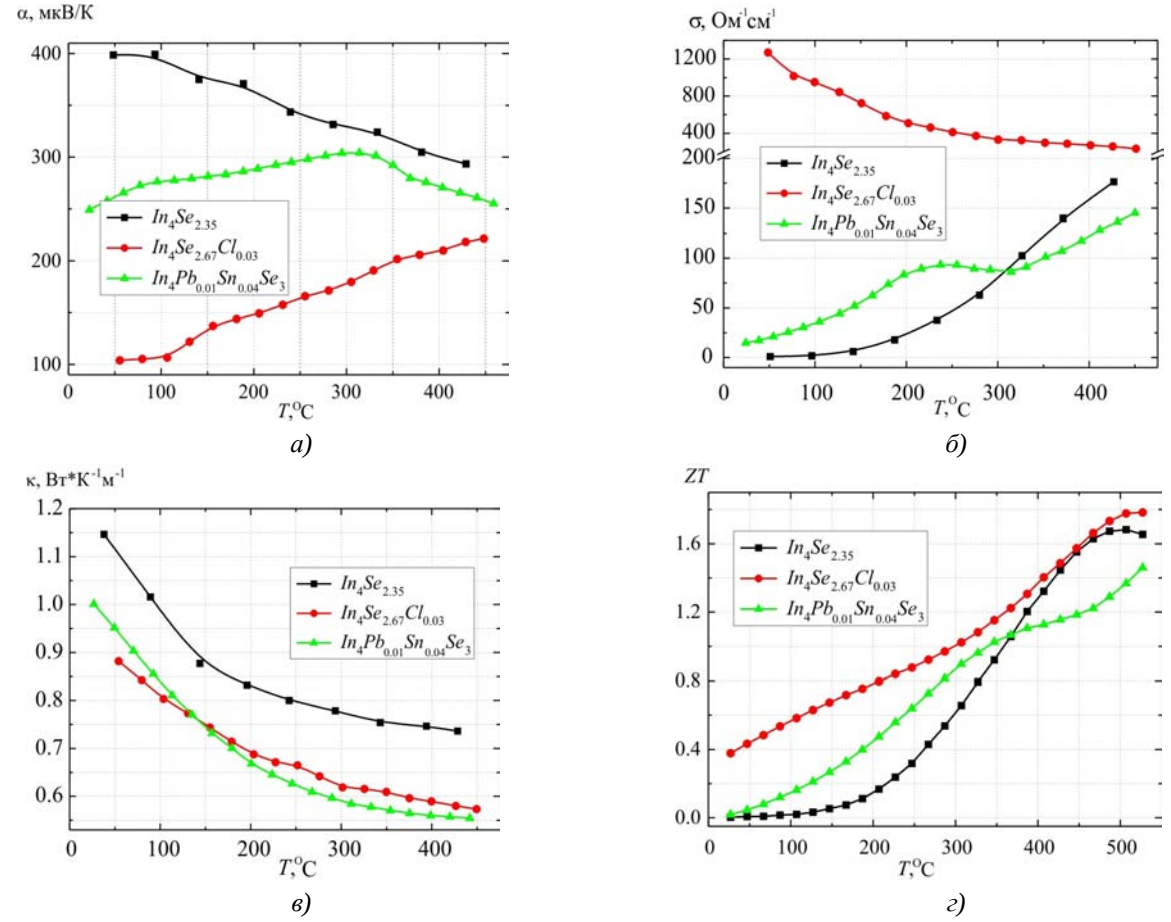

Рис. 11. Температурні залежності коефіцієнту термоЕРС (а), електропровідності (б), теплопровідності (в) та добротності (г) матеріалів на основ іIn_4Se_3 [17 – 19].

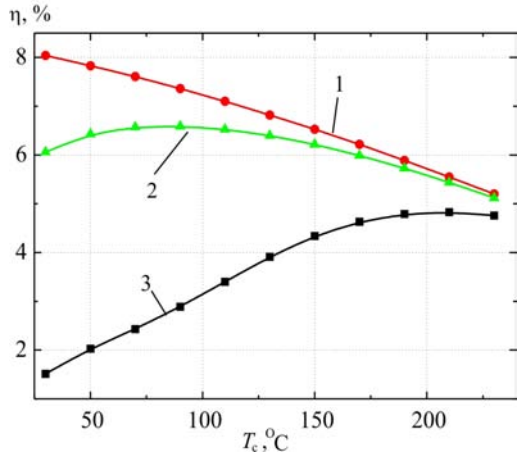

Рис. 12. Залежність ККД термоелектричних модулів з матеріалів: 1 – p-PbTe – n-$In_4Se_{2.67}Cl_{0.03}$, 2 – p-PbTe – n-$In_4Se_{2.32}I_{0.03}$, 3 – p-PbTe – n-$In_4Se_{2.35}$ від температури холодної сторони. Температура гарячої сторони 500 °С.

Максимальний ККД η=8 % за постійної температури гарячої сторони і змінних холодної показав модуль з *p- PbTe* і *n- $In_4Se_{2.67}Cl_{0.03}$* (рис. 12). Для модуля, де за *n-* вітку використано In_4Se_3 легований *Pb* і *Sn*, максимум ККД зміщений у сторону вищих температур і становить ~ 6.6% за T_c= 90°C. Це зумовлено неузгодженістю термоелектричних параметрів (в основному σ) матеріалів *PbTe* та $In_4Pb_{0.01}Sn_{0.04}Se_3$ (рис. 11 б). Подальше зниження η до 5.1% спричинене зменшенням робочого перепаду температур, навіть незважаючи на те, що добротність $In_4Pb_{0.01}Sn_{0.04}Se_3$ зростає (рис. 11 *г*).

Нетипова залежність отримана під час дослідження ККД модуля з *p-PbTe* і *n-$In_4Se_{2.35}$* від зміни температури холодної сторони (рис. 12). Збільшення T_c призводить до підвищення ККД, що досягає свого максимуму 4.83% за температури 210 °C. Така залежність η зумовлена неоптимальними режимами роботи матеріалу на холодній стороні і низькими значеннями добротності матеріалу $In_4Se_{2.35}$в області низьких температур (рис. 11 *г*).

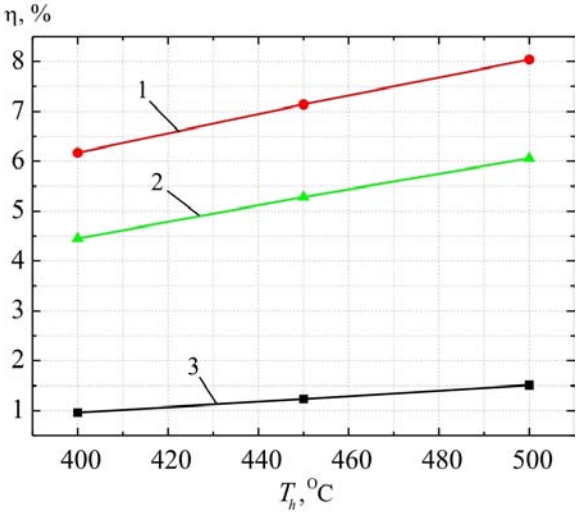

Рис. 13. Залежність ККД термоелектричних модулів з матеріалів: 1 – p-PbTe – n-$In_4Se_{2.67}Cl_{0.03}$, 2 – p-PbTe – n-$In_4Se_{2.32}I_{0.03}$, 3 – p-PbTe – n-$In_4Se_{2.35}$ від температури гарячої сторони. Температура холодної сторони 30 °C

На рис. 13 наведено залежність ККД термоелектричних модулів на основі *PbTe* і сполук *InSe* від температури гарячої сторони.

Як видно, за збільшенням температури гарячої сторони ККД модуля збільшується і досягає рівня 8% і 6% для *PbTe-$In_4Se_{2.67}Cl_{0.03}$* та *PbTe- $In_4Pb_{0.01}Sn_{0.04}Se_3$* відповідно. При температурі холодної сторони 30 °C максимальне ККД для модуля *p-PbTe – n-$In_4Se_{2.35}$* становить 1.5%, що робить неефективним використання цього матеріалу в парі з *p- PbTe* у традиційних генераторних модулях.

Результати експериментальних досліджень модулів на основі In_4Se_3 – PbTe

На основі проведених розрахунків розроблено низку варіантів конструкцій термоелектричних модулів із матеріалів *p- PbTe* і *n- In_4Se_3* електричною потужністю 0.5-5 Вт (табл. 1).

Електрична комутація віток *PbTe* і In_4Se_3 здійснювалась срібними пластинами методом дифузійного зварювання. За антидифузійні шари для *PbTe* і In_4Se_3 використано *Co* і *Fe*, за перехідні шари для *PbTe* суміш *Co-Te* і *PbTe*, а для In_4Se_3 суміш *Co-Te* і In_4Se_3 [20].

Для модулів потужністю 0.5 Вт кількість віток збільшували від 4 до 50, при цьому поперечний переріз вітки відповідно зменшувався від 5.6×5.6 мм до 1.5×1.5 мм. Габаритні розміри модуля знаходились у межах від 11.7×19.7 до 14.2×23.3 мм. Для модулів потужністю 5 Вт поперечний переріз віток необхідно збільшувати за їх незмінної висоти. Максимальні габарити модуля потужністю 5 Вт і напругою 5.6 В складали 50×65×7.8 мм.

Таблиця 1

Геометричні та електричні параметри модулів на основі PbTe - In_4Se_3 за послідовного з'єднання віток ($T_г$ = 500 °C, $T_х$ = 30 °C)

Електрична потужність, Вт	Електрична напруга, В	Тепловий потік, Вт	Переріз вітки, мм^2	Кількість пар віток	Габаритні розміри, мм
0.5	0.5	34.2	5.6×5.6	4	11.7×19.7×7.8
	1.0		4×4	8	17.5×25.5×7.8
	5.6		1.5×1.5	50	19.5×27.5×7.8
	3.2		1.6×1.6	28	14.2×23.3×6.3
3	0.5	205.4	13.8×13.8	4	28.1×36.1×7.8
	1		9.8×9.8	8	40.7×48.7×7.8
	8.8		3.1×3.1	78	46.3×50.7×7.8
	1		7.2×7.2	8	30.3×38.3×6.3
	5.6		2.9×2.9	50	33.5×41.5×6.3
5	3.2	342.4	6.7×6.7	28	49.9×65.1×7.8
	5.6		3.7×3.7	50	41.5×49.5×6.3

Використання дешевих термоелектричних матеріалів і простої технології зумовлює перспективу широкого використання модулів на основі – *InSe-PbTe* для термоелектричних перетворювачів енергії на рівень робочих температур 30-500°C.

Висновки

1. З використанням методів теорії оптимального керування здійснено комп'ютерне проектування та визначено ефективність генераторних модулів з матеріалів на основі *n-InSe–p-PbTe* у діапазоні температур 30 – 500 °C. Показано, що максимальна ефективність термоелектричних модулів становить 8% для *p-PbTe–n-*$In_4Se_{2.67}Cl_{0.03}$ і 6.6% для *p-PbTe–n-*$In_4Pb_{0.01}Sn_{0.04}Se_3$.
2. Вперше створено термоелектричний генераторний модуль на основі *n-*In_4Se_3*–p-PbTe* для діапазону робочих температур 30-500 °C та експериментально підтверджено результати теоретичних розрахунків.
3. Термоелектричні модулі з матеріалів на основі *n-InSe–p-PbTe* і *n-PbTe* та *p-GeTe-AgSbTe* характеризуються близькими значеннями ефективності. Однак модулі з *n-InSe–p-PbTe* мають нижчу собівартість, що надає їм перевагу для використання у середньотемпературному діапазоні.

Література

1. Z.H. Dughaish. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation // Physica

B, 322, pp. 205-223 (2002).
2. E.A. Skrabek, D.S. Trimmer. Properties of the general TAGS system. // in CRC Handbook of Thermoelectrics, Eds. D.M. Rowe, pp.267-275, CRC Press, Boca Raton, FL (1995).
3. Струтинська Л.Т. Проектування секційних модулів на основі *PbTe/TAGS* для термоелектричних генераторів. / Л.Т. Струтинська, В.Р. Білинський-Слотило, В.Я. Михайловський // Фізика і хімія твердого тіла.-2012.- №4.-Т13.-С.1032-1036.
4. Mineral commodity summaries 2012 / U.S. Geological Survey. Reston: Virginia, 2012. 198 p.
5. Singh D.J. Electronic Transport in Old and New Thermoelectric Materials / D.J. Singh // Science of Advanced Materials. Vol.3. 2011. P.561-570.
6. High-performance nanostructured thermoelectric materials / J.-F. Li, W.-Sh. Liu [etc] // NPG Asia Mater. Vol.2, No.4. 2010. P.152-158.
7. Tritt T.M. Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications / T.M. Tritt // Annual Review of Materials Research. Vol.41. 2011. P.433-448.
8. Snyder G.J. Complex thermoelectric materials / G.J. Snyder, E.s. Toberer // Nature Materials. Vol.7. 2008. P.105-114.
9. Ju-Hyuk Yim et al. / Thermoelectric properties of indium-selenium nanocomposites prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering // Journal of Electronic Materials.-2012.-Vol. 41.-№ 6.-P.1354-1359.
10. http://www.infogeo.ru/metalls/worldprice/.
11. Анатычук Л.И. Компьютерное проектирование каскадных модулей для генераторов / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор // Термоэлектричество. – 2002. – №4. – С. 19 – 27.
12. Анатычук Л.И. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. – / Л.И. Анатычук, В.А Семенюк // Черновцы: Прут, 1992. – 264 с.
13. Вихор Л.Н. Компьютерное проектирование термоэлектрических генераторных модулей / Л.Н. Вихор // Термоэлектричество. – 2005. – №2. – С. 62-70.
14. Анатычук Л. И., Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. – / Л.И. Анатычук // К.: Наукова думка, 1979. – 766 с.
15. Анатичук Л.І. Установка для вимірювання властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу/ Л.І. Анатичук, М.В. Гаврилюк, В.В. Лисько // Термоелектрика. – 2010, №3. С. 41-49.
16. Вихор Л.М. Оптимізація матеріалів та оцінка характеристик генераторних модулів для рекуператорів тепла / Л.М. Вихор, В.Я. Михайловський, Р.М. Мочернюк // Фізика і хімія твердого тіла.-2014.- №1.-Т15.-С.206-213.
17. J.-S.Rhyee, K.H.Lee, S.M.Lee, E.Cho, S.I.Kim, E.Lee, Y.S. Kwon, J.H.Shim, G.Kotliar. Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in $In_4Se_{3-\delta}$ crystals.– Nature2009, 459, 965.
18. J.-S.Rhyee, K.Ahn, K.H.Lee, H.S.Ji, J.-H.Shim. Enhancement of the thermoelectric figure-of-merit in a wide temperature range in $In_4Se_{3-x}Cl_{0.03}$ bulkcrystals. –Adv. Mater. 2011, 23, 2191.
19. Z.-S.Lin, L.Chen, L.-M.Wang, J.-T.Zhao, L.-M.Wu. A promising mid-temperature thermoelectric material candidate: *Pb/Sn*-codoped $In_4Pb_xSn_ySe_3$. – Adv. Mater. 2013, 25, 4800.
20. Патент (UA) № 79960 МПК H01L 35/00 Спосіб виготовлення термоелектричного елемента, що містить n-In_4Se_3 / Михайловський В.Я., Мочернюк Р.М., Kim Sang Il, Lee Kyuhyoung – Опубл. 13.05.2013, бюл.№9 Заявка u2012 12353 від 29.10.12.

Надійшла до редакції 19.12.2014