

УДК 537.323

Иванова Л.Д.<sup>1</sup>, Петрова Л.И.<sup>1</sup>, Гранаткина Ю.В.<sup>1</sup>, Леонтьев В.Г.<sup>1</sup>, Иванов А.С.<sup>2</sup>,  
Варламов С.А.<sup>2</sup>, Прилепо Ю.П.<sup>2</sup>, Сычев А.М.<sup>2</sup>, Чуйко А.Г.<sup>2</sup>, Башков И.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
Ленинский просп., 49, Москва, 119991, Россия;

<sup>2</sup>ОАО «Корпорация НПО «РИФ», ул. Дорожная, 17/2,  
Воронеж, 394062, Россия

### СПИННИНГОВАНИЕ РАСПЛАВА – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ТЕЛЛУРИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ

---

*Данная работа посвящена получению и исследованию прессованных мелкокристаллических материалов на основе твердого раствора  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  p-типа проводимости из порошка, приготовленного спиннингованием расплава. Изучено влияние режимов спиннингования расплава (температуры и скорости вращения диска, чистоты инертного газа, используемого в камере) на размеры и морфологию порошков, структуру горячепрессованных образцов и их термоэлектрические свойства. Исследованы механические свойства при испытаниях на сжатие и изгиб образцов, полученных различными методами. Термоэлектрические свойства материалов: коэффициент термоЭДС, электропроводность, теплопроводность измерены при комнатной температуре и в интервале 100 – 700 К. Для образцов, спрессованных из порошка, полученного спиннингованием расплава, максимальное значение термоэлектрической эффективности ZT составило ~ 1.3, в то время как для материалов, изготовленных другими методами ZT не превышает 1.1. Это оказалось возможным благодаря значительному уменьшению решеточной составляющей теплопроводности и увеличению коэффициента термоЭДС образцов, полученных с использованием метода спиннингования расплава.*

**Ключевые слова:** твердые растворы теллуридов висмута и сурьмы, спиннингование расплава, растровая электронная микроскопия, механические свойства, термоэлектрические свойства.

*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.

## Введение

Термоэлектрические преобразователи энергии в настоящее время находят широкое применение в целом ряде областей науки и техники. Особенно актуальной является задача повышения эффективности термоэлектрических устройств. Помимо традиционных путей повышения эффективности термоэлектрических материалов, а именно, легирование, поиск новых материалов, большой интерес представляет исследование влияния структуры известных термоэлектрических материалов на их термоэлектрические свойства, в которых значительное увеличение термоэлектрической эффективности ( $ZT$ ) возможно за счет их нанотекстурирования. Физические основы такого увеличения  $ZT$  обусловлены изменениями энергетического спектра носителей заряда и фононов в наноструктурированных материалах. Ряд исследователей [1-5] полагает, что повышение  $ZT$  наноструктурированных материалов может быть достигнуто за счет следующих механизмов: дополнительного рассеяния фононов на границах зерен, туннелирования носителей между наноструктурными элементами и энергетической фильтрации носителей на потенциальных барьерах между нанозернами. Дополнительное рассеяние фононов на границах нанозерен при небольшом снижении подвижности носителей заряда происходит в том случае, если размеры зерен будут меньше длины свободного пробега электронов, а это значит меньше 10 – 20 нм. Согласно теоретическим оценкам, вероятность туннелирования электронов термоэлектрического материала становится достаточно большой при зазорах между зернами порядка нескольких нанометров. При этом фононы не могут туннелировать через вакуумный зазор и перестают участвовать в процессах теплопроводности. В наноструктурированных материалах может происходить изменение структуры электронных зон и возможно возникновение энергетической фильтрации носителей, когда носители заряда с высокой энергией будут преодолевать границу между нанозернами, практически не рассеиваясь. Уменьшение вероятности рассеяния на границах нанозерен с увеличением энергии носителей приводит к увеличению термоЭДС. Теория предсказывает увеличение  $ZT$  наноразмерного термоэлектрического материала до 3.5 в случае, если будут реализованы все три механизма увеличения добротности [1-5]. До настоящего времени объемные термоэлектрические материалы с размерами зерна на уровне 10 – 20 нанометров и с вакуумными зазорами между зернами 1 – 2 нм еще не получены. Есть экспериментальные работы, в которых представлены данные о материалах с мелкодисперсной структурой, с  $ZT = 1.2 - 1.4$  [6-9].

Материалы на основе твердого раствора системы  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$  применяются для изготовления ветвей  $p$ -типа проводимости термоэлектрических холодильников и генераторов различного назначения. В данной работе использована методика изготовления мелкокристаллических прессованных образцов указанного выше твердого раствора из порошка, полученного методом спиннингования расплава. Этот метод разработан и применяется для получения быстро закаленных порошков и тонких лент аморфных, композитных и магнитных металлических сплавов [10]. Термоэлектрические материалы на основе твердых растворов халькогенидов сурьмы и висмута методом спиннингования были впервые получены в Сухумском физико-техническом институте, о чем было доложено в 1988 году в Ужгороде на VII Всесоюзной конференции «Химия и техническое применение халькогенидов» [11-13]. В последнее время появились работы, в которых показана перспективность применения этого метода для получения наноразмерных порошков [14-17] указанных выше материалов. С использованием комбинации методов спиннингования расплава

и плазменно-искрового спекания порошков были получены материалы твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы *n*-типа проводимости с термоэлектрической эффективностью  $ZT \sim 1.0$  [14] и *p*-типа проводимости с  $ZT \sim 1.5$  [16, 17].

### Методика эксперимента

Образцы твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы получали горячим прессованием из порошка, приготовленного методом спиннингования расплава. Этот способ заключается в получении мелких частиц сплавов путем сверхбыстрого охлаждения расплава на поверхности вращающегося холодного диска. Предварительно сплавленный слиток нагревали до температуры на 30 – 50 К превышающей температуру плавления материала. Струя расплава диаметром 1 – 1.5 мм выливалась на поверхность водоохлаждаемого диска, вращающегося с частотой от 900 до 1500 об/мин, что обеспечивало скорость охлаждения  $\sim 10^6$  К/с. Процесс проводили в атмосфере аргона при избыточном давлении 0.2 МПа. Из полученных порошков холодным прессованием были приготовлены брикеты, которые затем подвергали горячему прессованию на воздухе или в вакууме при температуре 350 °С и давлении 5 МПа. Образцы отжигали в разных средах: в атмосфере инертного газа, в токе водорода и на воздухе от 4 до 24 часов при 280, 300 и 350 °С.

Морфологию и размеры частиц порошка, полученного спиннингованием расплава, и структуру сколов горячепрессованных образцов изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) (LEO 1420). Рентгенографическое исследование порошков проводили на дифрактометре ДРОН-УМ (*Cu K $\alpha$* -излучение) с графитовым монохроматором. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ порошков, полученных спиннингованием расплава, проведен с использованием программы XRAYAN и международной базы данных PDF (The Power Diffraction File). Механические свойства (пределы прочности, степень деформации, удлинение) образцов, имеющих одинаковые размеры и форму, полученных различными методами, исследовали при деформациях на сжатие и изгиб при комнатной температуре на установке INSTRON-5800 со скоростью деформирования  $v_{def} \sim 1$  мм/мин. Термоэлектрические свойства образцов: коэффициент термоЭДС ( $\alpha$ ), удельные электропроводность ( $\sigma$ ) и теплопроводность ( $\kappa$ ) измеряли при комнатной температуре и в интервале 100 – 700 К. Решеточную составляющую теплопроводности определяли как  $\kappa_p = \kappa - \kappa_{эл}$ , где  $\kappa_{эл} = A\sigma T$  ( $A$  – число Лоренца,  $T$  – температура окружающей среды). Коэффициент термоэлектрической эффективности материалов рассчитывали по формуле  $Z = \alpha^2\sigma/\kappa$ .

### Результаты и их обсуждение

Порошки твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы были получены при различных режимах спиннингования расплава. В то время как для порошков, приготовленных по традиционной технологии измельчения слитков в шаровой мельнице, характерна значительная окисляемость на воздухе, на поверхности частиц, получаемых методом спиннингования расплава, окислов не наблюдали. Составы порошков анализировались с помощью рентгенофазового анализа. Установлено, что сохраняется кристаллическая структура порошков, а их составы по основным компонентам отвечают составам исходной шихты. Дифрактограмма одного из порошков и результаты ее индирования приведены на рис. 1.

Анализ данной рентгенограммы и сравнение полученных результатов с международной

базой данных PDF показали, что основная часть пиков по интенсивности, углам отражения и межплоскостным расстояниям совпадает с соответствующими характеристиками для твердого раствора  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ , имеющего следующие параметры гексагональной решетки:  $a = 0.42852_{(1)}$  нм и  $c = 3.04916_{(13)}$  нм. Кроме того, на рентгенограмме присутствовали линии, которые можно отнести к спектру теллура, количество которого оценено как  $\sim 3\%$  от общего объема. Таким образом, установлено, что исследованный порошок имеет состав  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  и содержит избыток  $Te$ , который вводился в исходный слиток.

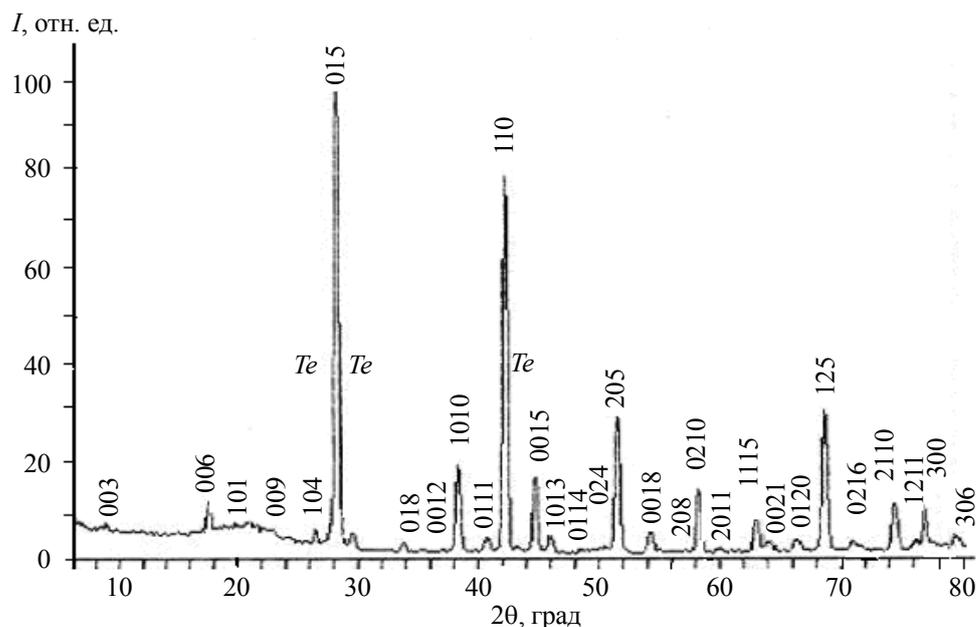


Рис. 1. Дифрактограмма порошка, полученного спиннингованием расплава твердого раствора  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ .

РЭМ изображения порошков, полученных спиннингованием расплава и измельчением в шаровой мельнице, и сколов горячепрессованных образцов, представлены на рис. 2.

Порошок, полученный спиннингованием расплава, имел довольно крупные частицы в форме пластин размером от единиц до сотен микрон (рис. 2 а, б, в). Однако, на сколе образца после горячего прессования этого порошка размеры зерен значительно меньше, чем размеры частиц исходного порошка, их максимальные размеры не превышали десятков микрон (рис. 2 г, д), хотя известно, что при горячем прессовании зерна в образцах укрупняются за счет рекристаллизации. Исследование частиц порошка при большом увеличении (рис. 2 б, в) показало, что пластинки порошка, состоят из тонких чешуек, расположенных своей плоской стороной перпендикулярно охлаждаемой поверхности диска. Толщина чешуек составляет от единиц до сотен нанометров, длина – несколько микрон. Размеры чешуек зависят от величины градиента кристаллизации (температуры диска, на который попадает расплав). При горячем прессовании частицы порошка распадаются на мелкие чешуйки, из которых и формируются зерна образцов. При этом остается пластинчатая форма зерен в структуре образцов (рис. 2 з, д). Порошок, полученный измельчением в шаровой мельнице содержит как крупные частицы до нескольких сотен микрон, так и мелкие, размером меньше микрона, которые имеют округлые края (рис. 2 е, ж). В образцах, спрессованных из таких порошков (рис. 2 з, и), сохраняется слоистая структура, свойственная этим материалам, но в объеме распределение зерен по

размерам более неоднородное, по сравнению с образцами, спрессованными из порошка, полученного спиннингованием расплава.

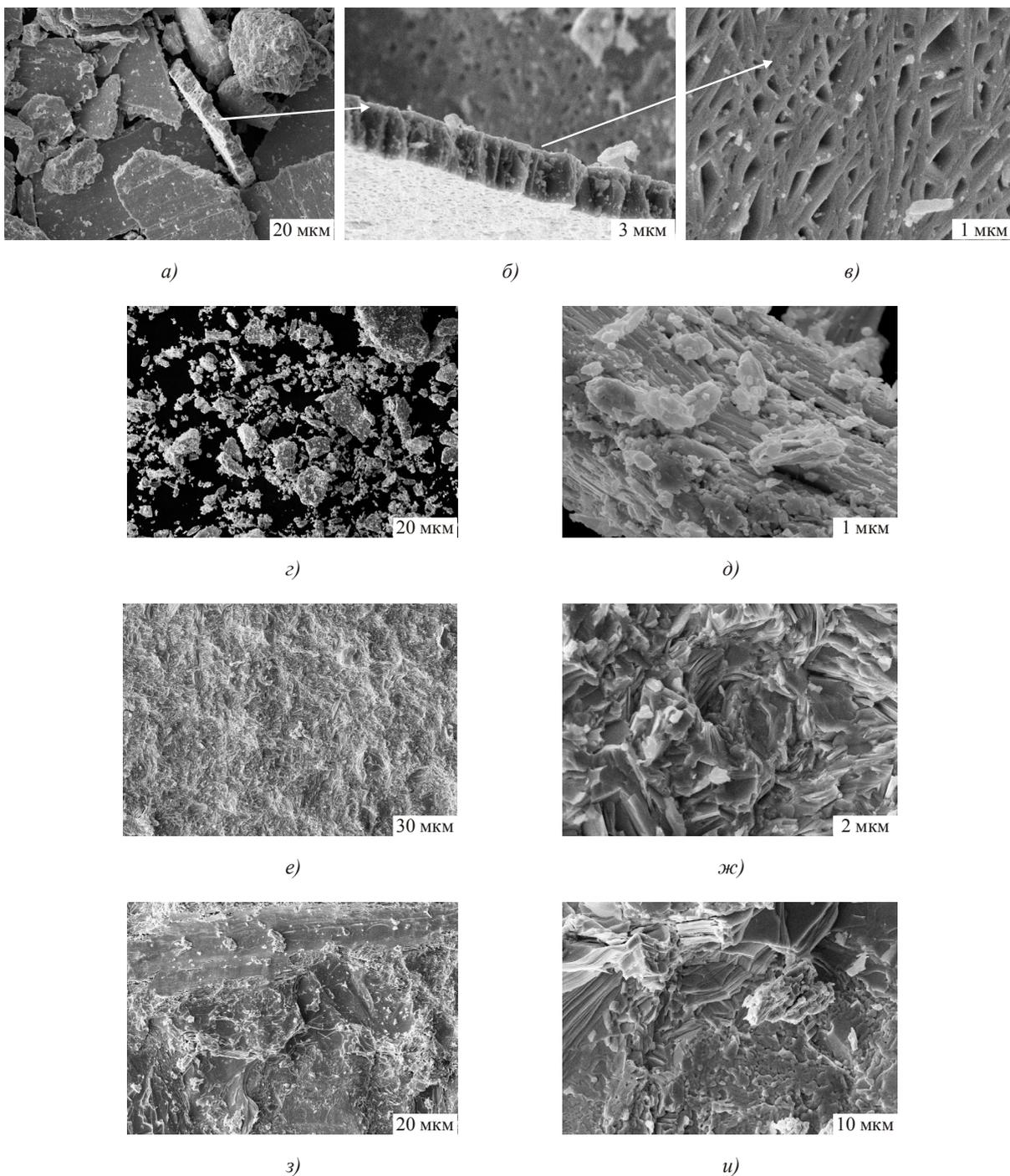


Рис. 2. РЭМ изображения порошков, полученных спиннингованием расплава  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  (а, б, в) и измельчением слитка в шаровой мельнице (е, ж) и сколов горячепрессованных образцов из порошков, полученных спиннингованием расплава (з, д) и измельчением в мельнице (з, и).

На рис. 3 показаны диаграммы деформаций от нагрузки при сжатии (рис. 3 а) и изгибе (рис. 3 б) материалов твердых растворов теллуридов висмута и сурьмы, приготовленных различными методами.

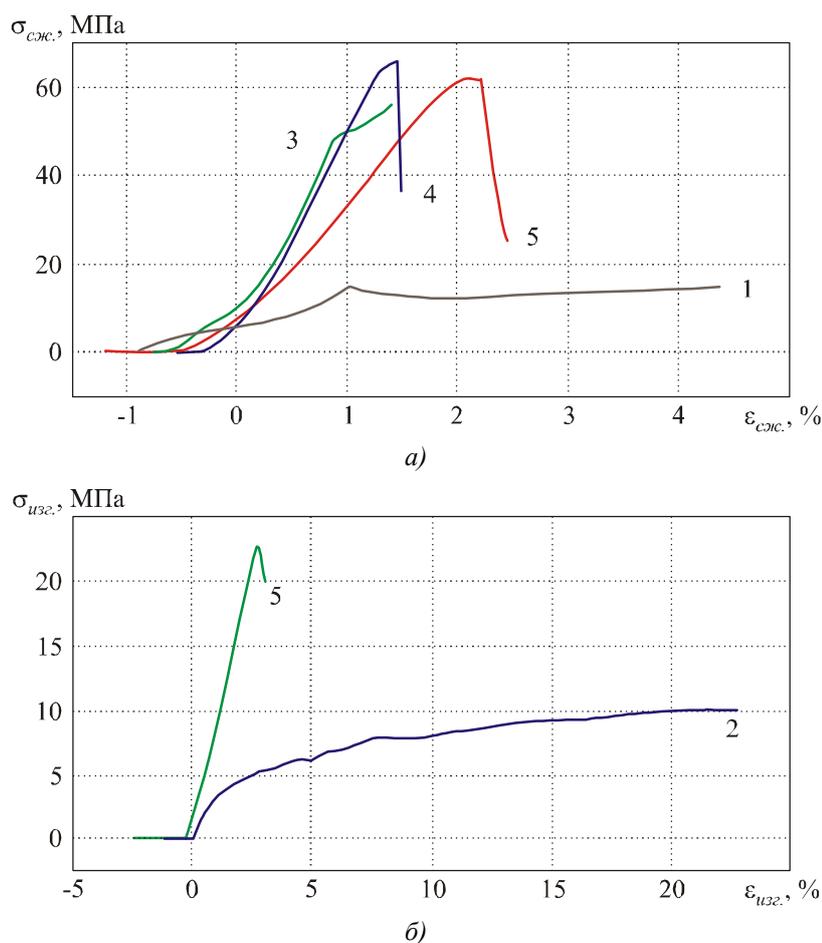


Рис. 3. Зависимости деформации от напряжения при сжатии (а) и изгибе (б) образцов, полученных различными методами (номера кривых соответствуют номерам образцов таблицы 2), деформированных со скоростью деформации  $v_{деф} = 1$  мм/мин.

В таблице 1 приведены пределы прочности ( $\sigma_B^{сж}$ ,  $\sigma_B^{изг}$ ) и деформации ( $\epsilon_B^{сж}$ ,  $\epsilon_B^{изг}$ ) образцов, полученные из диаграмм деформаций.

Таблица 1

Максимально допустимые деформации ( $\epsilon_B^{сж}$ ,  $\epsilon_B^{изг}$ ) и пределы прочности ( $\sigma_B^{сж}$ ,  $\sigma_B^{изг}$ ) при испытаниях на сжатие и изгиб образцов, полученных различными методами

№ п/п	Способ получения	сжатие		изгиб	
		$\epsilon_B^{сж}$ , %	$\sigma_B^{сж}$ , МПа	$\epsilon_B^{изг}$ , %	$\sigma_B^{изг}$ , МПа
1	Метод Чохральского, лег. Se	4.7	15		
2	Зонная плавка			22.7	10
3	Экструзия	1.4	48		
4	Горячее прессование (слиток, измельчен в мельнице)	1.5	67		
5	Горячее прессование (порошок после спиннингования расплава)	2.5	62	2.7	23

Установлено, что горячепрессованные образцы из порошка, полученного спиннингованием расплава этих твердых растворов, имеют достаточно высокие пределы прочности при деформациях сжатием и изгибом. Разрушение таких образцов хрупкое, происходит при деформации 2.5 – 2.7%. Пределы прочности составили 62 МПа при сжатии и 23 МПа при изгибе. Образцы, полученные методом Чохральского и зонной плавкой, имели наиболее низкие пределы прочности на сжатие (образец № 1) и изгиб (образец № 2), однако, они более пластичные, и разрушение происходит за счет сдвига слоев по плоскостям спайности. В таких образцах довольно рано возникали трещины, количество которых при дальнейшем увеличении нагрузки увеличивалось, но образцы не рассыпались, в отличие от прессованных образцов.

Исследование термоэлектрических свойств – коэффициента термоЭДС, удельных электропроводности и теплопроводности – горячепрессованных образцов из порошка, полученного спиннингованием расплава  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ , позволило определить оптимальные условия и режимы получения порошков и объемных образцов с высокой термоэлектрической эффективностью. Результаты исследований при комнатной температуре термоэлектрических свойств образцов в зависимости от режимов термообработки, размеров частиц порошка и скорости вращения диска, на который попадает расплав, приведены в таблицах 2.3 и на рис. 4.

Установлена необходимость проведения термообработки образцов. Отжиг образцов можно проводить в инертной атмосфере, в атмосфере водорода (при 350 °С) или на воздухе (при 280 °С). Это позволяет увеличить их термоэлектрическую эффективность. Не отожженные образцы имели различную концентрацию носителей заряда: значения коэффициентов термоЭДС образцов были ~ 230 мкВ/К (№ 1 и № 2), ~ 220 мкВ/К (№ 3) и 200 мкВ/К (№ 4 и № 5) (таблица 2).

*Таблица 2*

*Термоэлектрические свойства:  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$  и  $Z$  при комнатной температуре материалов в зависимости от условий спиннингования расплава и термообработки прессованных образцов*

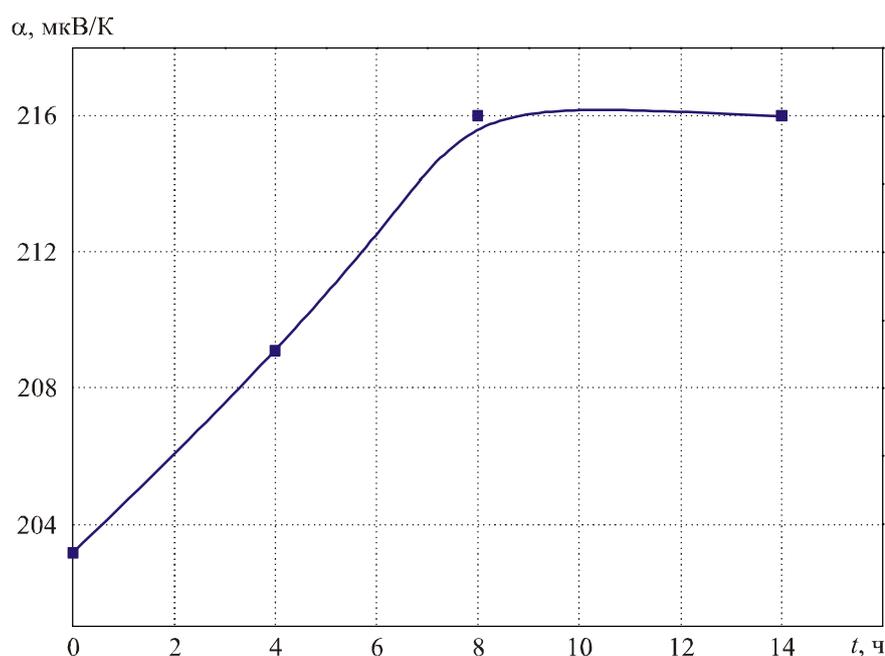
№ обр.	Размер частиц, мм	Скорость вр. диска, об/мин	отжиг			$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , См/см	$\kappa \times 10^3$ , Вт/см К	$Z \times 10^3$ , К <sup>-1</sup>
			T, °С	атм.	время, ч				
1	0.5 – 0.064	900	–	–	–	234	509	10.9	2.6
			350	H <sub>2</sub>	4	220	764	10.8	3.4
2	0.5 – 0.064	900	–	–	–	232	523	10.2	2.5
			350	Ar	4	218	762	11.0	3.3
3	< 0.064	900	–	–	–	222	556	11.0	2.5
			350	H <sub>2</sub>	4	221	600	9.6	3.0
4	без рассева	1500	–	–	–	204	657	11.0	2.5
			350	H <sub>2</sub>	4	219	768	11.2	3.3
5	без рассева	1500	–	–	–	203	681	11.0	2.5
			280	возд.	14	216	654	9.8	3.1

После отжига  $\alpha$  всех этих образцов составили величину  $\sim 220$  мкВ/К. При этом возросла  $\sigma$ , теплопроводность почти не изменилась. Возможно, за счет термообработки произошло выравнивание концентрации носителей заряда и упорядочение неравновесной структуры. В результате отжига в течение 4 часов при 350 °С или 14 часов при 280 °С на воздухе (рис. 4) получено увеличение  $Z$  на 10–20%. Изменение скорости вращения диска (с 900 до 1500 об/мин) почти не увеличило  $Z$  этих образцов при комнатной температуре.

*Таблица 3*

*Термоэлектрические свойства:  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $\kappa_p$  и  $Z$  при комнатной температуре материалов, отожженных 24 часа при 300 °С в атмосфере аргона, в зависимости от размеров частиц порошка, полученного спиннингованием расплава (№ 6, № 7) и измельчением слитка в шаровой мельнице (№ 8, № 9)*

№ обр.	Скорость вр. диска, об/мин	размер частиц, мм	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , См/см	$\kappa \times 10^3$ , Вт/см К	$\kappa_p \times 10^3$ , Вт/см К	$Z \times 10^3$ , К <sup>-1</sup>
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. Зависимость коэффициента термоЭДС от времени отжига при 280 °С на воздухе образцов из порошка, полученного спиннингованием расплава.*

Чтобы определить влияние размера частиц порошка, полученного спиннингованием, на  $Z$  материалов из этого порошка (таблица 3, № 6 и № 7) в сравнении с материалами, полученными из порошка, измельченного в мельнице (таблица 3, № 8 и № 9) были исследованы эти образцы, отожженные 24 часа при 600 К в атмосфере аргона. При комнатной температуре термоэлектрическая эффективность образцов № 6 и 7 составила  $(3.5 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  что существенно выше, чем у образцов № 8 и № 9, для которых  $Z = (2.8 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Термоэлектрические характеристики:  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $\kappa_p$  и  $Z$  при комнатной температуре образцов твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы с близкими значениями концентрации носителей заряда (величиной  $\alpha$ ), полученных разными методами, приведены в таблице 4.

Таблица 4

Термоэлектрические свойства:  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $\kappa_p$  и  $Z$  при комнатной температуре материалов в зависимости от методов получения

№ п/п	Метод получения образцов	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , См/см	$\kappa \times 10^3$ , Вт/см К	$\kappa_p \times 10^3$ , Вт/см К	$Z \times 10^3$ , $\text{K}^{-1}$
1	Метод Чохральского, лег. Se	200	1060	13.5	8.5	3.1
2	Зонная плавка	200	1200	16.0	10.2	3.0
3	Экструзия	208	960	12.9	8.2	3.2
4	Горячее прессование, слиток измельчен в мельнице	200	700	10.2	6.8	2.75
5	Горячее прессование, порошок после спиннин. расплава	212	780	10.0	6.3	3.5
6	Горячее прессование, порошок после спиннин. расплава	230	587	9.4	6.7	3.3

В горячепрессованных образцах из порошков, полученных измельчением слитков в шаровой мельнице и спиннингованием расплава, наблюдалось снижение как общей, так и решеточной составляющей теплопроводности, по сравнению с другими образцами. Кроме этого, образцы из порошка, полученного спиннингованием расплава, имели более высокий коэффициент термоЭДС, благодаря чему их  $Z$  выше, чем у образцов, полученных другими методами. Горячепрессованный образец с  $\alpha = 212$  мкВ/К из порошка, полученного спиннингованием расплава, имеет  $Z$  на  $\sim 30\%$  выше, чем  $Z$  образца того же состава из порошка, полученного измельчением слитка в шаровой мельнице, и на  $15\%$  выше, чем  $Z$  образца с той же концентрацией носителей заряда, полученного экструзией.

Температурные зависимости термоэлектрических свойств ( $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $Z$  и  $ZT$ ) в интервале 100 – 700 К горячепрессованных образцов, из порошков, полученных спиннингованием расплава теллуридов висмута и сурьмы при разных условиях спиннингования (№ 2, № 6, № 7),

и из порошков, измельченных в шаровой мельнице (№ 9), представлены на рис. 5. Для получения порошков использовали слиток одного и того же состава твердого раствора. Образцы были отожжены 24 часа при 300 °С в атмосфере аргона. Материалы из порошков разной крупности, полученных спиннингованием расплава (№ 6 и № 7, таблица 2), имели максимальное значение  $ZT = 1.32$  и 1.2. Для горячепрессованного образца (№ 9, таблица 3), полученного из порошка, измельченного в шаровой мельнице, максимальное значение  $ZT$  не превышало 0.8. В основном увеличение термоэлектрической эффективности образцов из порошка, полученного спиннингованием расплава, происходило за счет низкой теплопроводности решетки и более высокого значения коэффициента термоЭДС, что привело к увеличению  $ZT$  на ~ 30%.

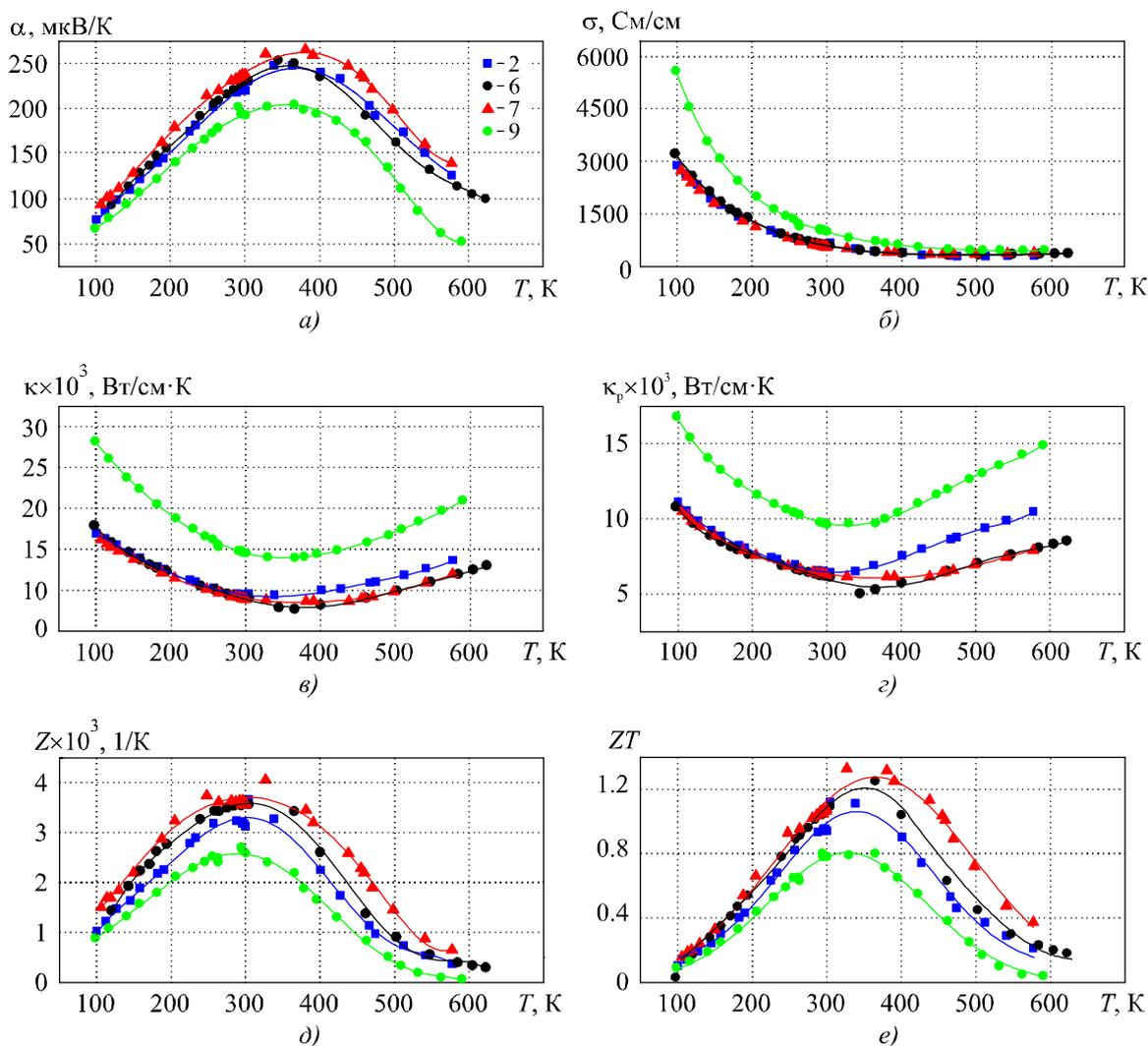


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента термоЭДС (а), электропроводности (б), общей (в) и решеточной теплопроводности (г), коэффициента термоэлектрической эффективности (д) и  $ZT$  (е) образцов из порошков, полученных спиннингованием расплава (№ 2, № 6, № 7) и измельченных в шаровой мельнице (№ 9) (номера кривых соответствуют номерам образцов таблиц 2 и 3).

## Выводы

Изучено влияние режимов спиннингования расплава на размеры и морфологию частиц порошков твердого раствора  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$   $p$ -типа проводимости. Исследованы термоэлектрические и механические свойства материалов указанного выше твердого раствора, полученных различными методами. Найдены оптимальные условия получения образцов с использованием метода спиннингования расплава с коэффициентом термоэлектрической эффективности  $Z = (3.5 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при комнатной температуре и  $ZT \sim 1.3$ . По сравнению с обычно используемыми материалами, полученными методами направленной кристаллизации или экструзией, в горячепрессованных образцах на основе твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы из порошка, приготовленного спиннингованием расплава, существенно снижается решеточная составляющая теплопроводности и увеличивается коэффициент термоЭДС, что приводит к увеличению термоэлектрической эффективности материала на  $\sim 15\%$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №11-08-01109-а).

## Литература

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., Пшеная-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).

Поступила в редакцию 25.06.2012.