

**Щенников В.В., Коробейников И.В., Воронцов Г.В.**

Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18,  
Екатеринбург, 620990, Россия

## **УВЕЛИЧЕНИЕ ФАКТОРА МОЩНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАВЛЕНИЯ**

*Рассмотрена задача создания термоэлемента с улучшенными характеристиками за счет использования воздействия высокого давления. Осуществлен отбор термоэлектрических материалов *p*- и *n*-типа, термоэлектрические характеристики которых под воздействием давления улучшаются. Измерения проведены на автоматизированной установке с использованием как алмазных, так и твердосплавных наковален. Полученные результаты для некоторых составов указывают на принципиальную возможность создания термоэлектрического элемента, характеристики которого улучшаются в одинаковом для *p*- и *n*-ветвей диапазоне давлений. Оценено увеличение параметра мощности термоэлемента при конкретных значениях приложенного давления относительно нормальных условий. Рассмотрены различные варианты использования высокого давления в термоэлектрических устройствах.*

**Ключевые слова:** термоэлемент, высокие давления, соединения на основе  $Bi_2Te_3$ , термоэлектрическая мощность.

*The objective of creating a thermoelectric element with improved characteristics using high-pressure impact is considered. The search for *p*- and *n*-type thermoelectrics whose thermoelectric parameters are improved under pressure has been performed. The measurements have been carried out using an automated set-up with both diamond and hard alloy anvils. The results obtained for some compounds indicate the possibility of creating a thermoelectric element containing both *n*- and *p*-type legs with enhanced characteristics within the same pressure range. The power factor of the element has been estimated for specific values of applied pressure with respect to normal conditions. Various alternatives of using high pressure in thermoelectric devices have been discussed.*

**Key words:** thermoelement, high pressures,  $Bi_2Te_3$  based compounds, thermoelectric power.

### **Введение**

Улучшение термоэлектрических (ТЭ) параметров, а именно, параметра мощности  $\alpha = S^2/\rho$  и коэффициента добротности  $Z = S^2/(\rho\lambda)$ , где  $S$  – термоЭДС,  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, к настоящему времени является основной задачей исследования ТЭ материалов [1, 2]. Среди основных материалов для высококачественных низкотемпературных термоэлементов теллурид висмута является наиболее перспективным. Причем наравне с традиционными соединениями *n*-типа на основе  $Bi_2Te_3$  в термоэлектрической индустрии востребованы также материалы *p*-типа с подобной структурой [3-6]. ТЭ параметры  $Bi_2Te_3$  обычно оптимизируются посредством «технологических факторов» таких как (I) легирование и ионное замещение [5-8], (II) модификация мезоструктуры

(наноструктурирование, сверхрешетки, квантовые точки и квантовые проволоочки) [3, 9-15] и (III) изменение условий синтеза [15-18]. Не прекращается также поиск альтернативных ТЭ материалов среднетемпературного диапазона [19]. В последнее время было обнаружено улучшение ТЭ свойств у  $p$ - $Bi_2Te_3$  под воздействием высокого давления [20, 21].

В данной работе проведены измерения термоЭДС  $S$  и электрического сопротивления  $R$  у тройных и четверных халькогенидов на основе кристаллов  $Bi_2(Sb_2)Te_3$ , имеющих высокие исходные ТЭ параметры при нормальных условиях. Целью работы является поиск возможностей увеличения исходных ТЭ параметров ( $\alpha$ ,  $Z$ ) как у кристаллов  $n$ -типа, так и у кристаллов  $p$ -типа для создания высокоэффективного термоэлемента.

## Детали эксперимента

Зависимости  $S(P)$  и  $R(P)$  получены с использованием автоматизированной установки высокого давления, позволяющей одновременно измерять несколько характеристик микрообразца при высоком давлении [22]. Для создания высокого давления использовались камеры с двумя различными типами наковален: наковальни Бриджмена, изготовленные из синтетических алмазов, с рабочим диаметром  $d \sim 0.6$  мм и наковальни тороидальной формы, изготовленные из карбида вольфрама, с рабочим диаметром центрального полусферического углубления у наковален  $d \sim 1$  мм [23, 24].

Таблица 1

*ТЭ параметры образцов при нормальных условиях*

№	Вещество	ТермоЭДС $S$ , мкВ·К <sup>-1</sup>	Электропроводность $\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Мощность $\alpha$ , 10 <sup>-5</sup> Вт·см <sup>-1</sup> ·К <sup>-2</sup>
2	$Bi_2Te_{2.73}Se_{0.27}$	-227	938	4.83
3	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	-225	882	4.47
4	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.09}S_{0.09}$	-216	987	4.60
6	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	205	1216	5.11
7	$Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$	209	998	4.36
8	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	220	1037	5.02

Образец размером  $200 \times 200 \times 30$  мкм<sup>3</sup> и  $200 \times 200 \times 250$  мкм<sup>3</sup> помещался в отверстие контейнера из литографского камня для камеры с наковальнями Бриджмена (тороидальными наковальнями) [23, 24]. Величина давления в камере определялась с точностью  $\sim 10\%$  по калибровочной кривой «усилие-давление», построенной по регистрации фазовых переходов в  $Bi$ ,  $PbS$ ,  $PbSe$ ,  $CdSe$ , и т.д. [25]. Прикладываемое усилие определялось по показаниям цифрового динамометра с тензорезистивными датчиками [23]. Обладая высокой электрической проводимостью, наковальни использовались также в качестве электрических контактов к образцу. При измерениях термоЭДС нагревалась верхняя наковальня. Разность температур вдоль образца  $\Delta T$  определялась в фиксированных точках наковален с использованием медно-константановых термопар. Расчеты температурного распределения в системе «наковальня-

контейнер-образец» представлены в [22, 25]. Для каждого образца было проведено несколько (до 5-ти) циклов измерений при повышении/снижении давления.

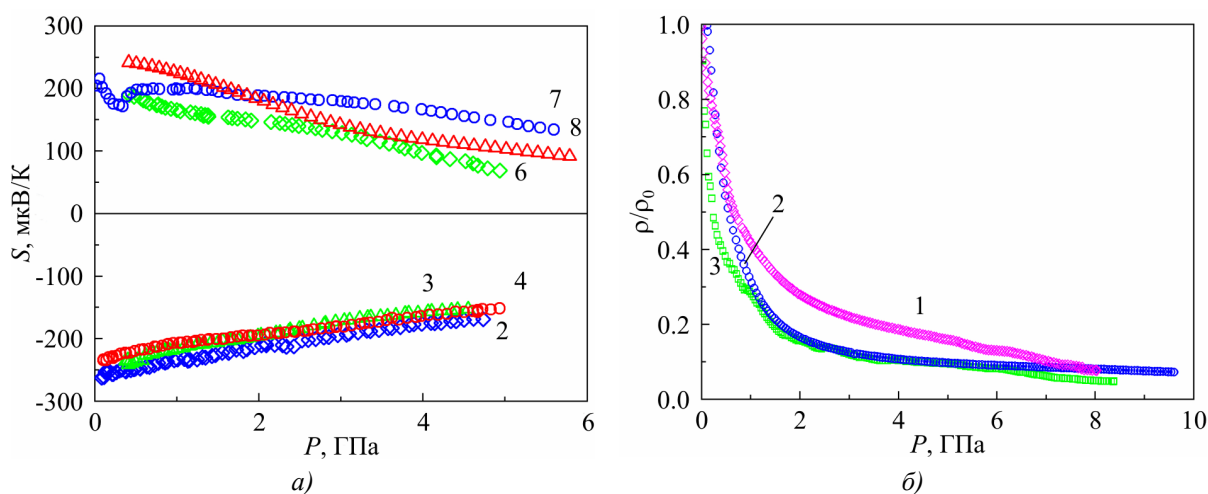


Рис. 1. Зависимость термоЭДС  $S$  (а) и относительного сопротивления  $\rho/\rho_0$  (б) от давления  $P$  для образцов, представленных в таблице 1. Номера кривых соответствуют номерам образцов [26].

### Результаты термоэлектрических испытаний и обсуждение

Для исследований были взяты тройные и четверные кристаллические соединения  $p$ - и  $n$ -типов на основе  $\text{Bi}_2(\text{Sb}_2)\text{Te}_3$ , имеющие высокие ТЭ параметры при нормальных условиях (см. таблицу 1). Характеристики образцов приведены в таблице 1. Поскольку известно, что  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и соединения на его основе испытывают структурный фазовый переход при давлении выше 6 – 8 ГПа [27, 28], верхний предел прикладываемого давления был ограничен значениями  $\sim 5$  – 6 ГПа для проверки обратимости ТЭ свойств с изменением давления.

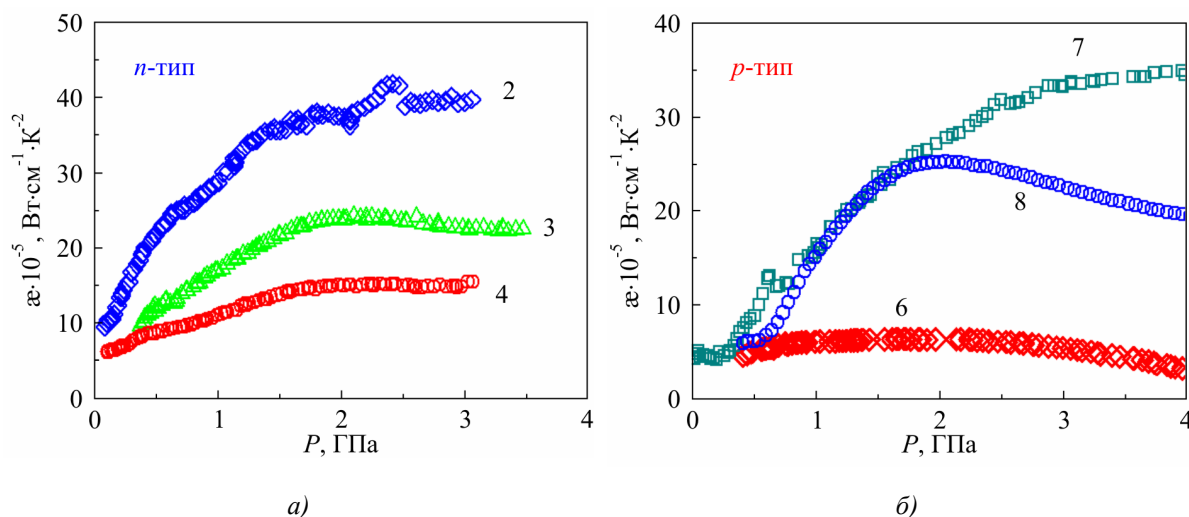


Рис. 2. Зависимости параметра мощности  $\alpha$  для образцов 2, 3, 4 (а) и 6, 7, 8 (б), представленных в таблице 1. Номера кривых соответствуют номерам образцов [26].

Постепенное уменьшение величины термоЭДС  $S$  (в абсолютных значениях) при повышении давления наблюдалось как для образцов  $n$ -типа, так и для образцов  $p$ -типа (рис. 1). Электрическое сопротивление уменьшается также при увеличении давления, как в случае

двойного соединения  $Bi_2Te_3$  (рис. 1) [20]. Расчетные значения параметра мощности, полученные с использованием экспериментальных данных  $S(P)$  и  $R(P)$  для соединений  $p$ -типа, имеют немонотонную зависимость давления  $P$  с максимумом в диапазоне  $\sim 2 - 4$  ГПа (рис. 2), в то время как для соединений  $n$ -типа достигают максимальных значений при  $\sim 2$  ГПа и далее не меняются с увеличением давления (см. рис. 2). Немонотонная зависимость  $\alpha$  от  $P$  очевидно связана с изменением электронной структуры под давлением [20, 27-29]. Беря во внимание экспериментальные результаты, представляется возможным подбор пары соединений  $p$ - и  $n$ -типов, имеющих максимальные значения  $\alpha$  в одном диапазоне давления, как например: образцы № 2 – 4 ( $n$ -тип) и образец № 7 ( $p$ -тип) при  $\sim 3 - 5$  ГПа, или образцы № 2 – 4 ( $n$ -тип) и образец № 8 ( $p$ -тип) при  $\sim 2$  ГПа, и образцы № 2 – 4 ( $n$ -тип) и образец № 6 ( $p$ -тип) при  $\sim 2 - 3.5$  ГПа. Наибольшие значения  $\alpha$  достигаются у пары “образцы 3 или 4 ( $n$ -тип) – образец 7 ( $p$ -тип)” вблизи  $P \sim 4$  ГПа (см. рис. 2). Циклы декомпрессии указывают на обратимость эффекта повышения параметра мощности с увеличением давления. Таким образом, изготовление высокоэффективного термоэлемента, состоящего из  $p$ - и  $n$ -ветвей, представляется возможным за счет сохранения давления  $\sim 2 - 4$  ГПа в небольшом устройстве или сжатых пленках. Вариант автономной камеры высокого давления с наковальнями из синтетических алмазов, используемой для испытаний в магнитных полях [21], может стать подходящим устройством, поскольку искусственные алмазы обладают как превосходной теплопроводностью, так и высокой электропроводностью, и позволяют подводить тепловой поток и осуществлять электрическое соединение в термоэлементе.

Наблюдаемое увеличение параметра мощности под давлением связано с умеренным уменьшением абсолютного значения  $S$  и более быстрым падением электрического сопротивления. В двойном соединении  $Bi_2Te_3$  ширина запрещенной зоны  $E_g = 0.17$  эВ уменьшается с ростом давления, что объясняет поведение  $S$  и  $R$ . В тройных и четверных халькогенидах на основе  $Bi_2(Sb_2)Te_3$  значение  $E_g$  немного изменено за счет химического замещения в решетке, что приводит к достижению «оптимальной» ширины запрещенной зоны [21] (и таким образом наибольших ТЭ параметров) при иных значениях  $P$  (рис. 2).

Из общего выражения для электропроводности ( $\sigma$ ) и термоЭДС  $S: \sigma = \int \sigma(E)(-\partial f / \partial E) dE$  и  $S = (k / |e|) \int [(E - E_F) / (kT)] [\sigma(E) / \sigma] (-\partial f / \partial E) dE$ , ( $f$  – функция распределения,  $E_F$  – энергия Ферми,  $E$  – энергия электронов,  $k$  – константа Больцмана и  $e$  – заряд электрона) можно получить уравнение для коэффициента Зеебека полупроводника с одной дополнительной дырочной зоной [20]:

$$\frac{S}{k / |e|} = \left\{ \sum_i \frac{\sigma_{pi} - \sigma_{ni}}{\sigma} \times (r + 2) + \sum_i \frac{(\sigma_{pi} - \sigma_{ni})}{\sigma} \frac{E_g}{2kT} + \frac{3}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} + \frac{\Delta E_v}{kT} \frac{\sigma_{p2}}{\sigma} \right\}, \quad (1)$$

где  $\sigma = \Sigma(\sigma_{ni} + \sigma_{pi})$  – общая проводимость,  $r$  – параметр рассеяния носителей. Индекс  $i$  соответствует электронной и дырочной зонам, а также дополнительной дырочной зоне ( $i = 2$ ). Согласно недавним вычислениям [30] самая верхняя валентная зона у  $Bi_2Te_3$  ориентирована вдоль направления  $Z-U$  в зоне Бриллюэна и превышает вторую зону по энергии на  $\Delta E_v \approx 3.8$  мэВ ( $\Delta E_v \approx 40$  мэВ в [31]). Вторая валентная зона играет важную роль в достижении высоких значений ТЭ свойств как в бинарном соединении  $Bi_2Te_3$  [20, 29], так и в тройных и четверных халькогенидах на основе  $Bi_2Te_3$ . Энергетическая щель между дырочными зонами  $\Delta E_v$  растет с давлением ( $dE_v / dP \sim +30$  мэВ/ГПа [32]), тогда как ширина запрещенной зоны уменьшается с коэффициентом  $-20/60$  мэВ/ГПа до/после  $P \sim 3$  ГПа [28]. Поскольку приложение давления ведет к уменьшению ширины запрещенной зоны, и таким образом, к увеличению концентрации

носителей заряда, то это в итоге приводит к возрастанию собственной проводимости. Представленное уравнение позволяет объяснить сложное поведение термоЭДС в зависимости от давления для этих составов.

Интересно также сделать оценку для изменения добротности  $ZT$  под давлением (где  $T$  – температура). В нормальных условиях для  $n$ - и  $p$ -материалов добротность  $ZT \approx 0.9$ . Экспериментальные данные изменения теплопроводности при высоких давлениях 1.6 – 10 ГПа для соединений  $Bi_2Te_3$  и  $Sb_2Te_3$  указывают на максимальное увеличение теплопроводности  $\lambda$  в два раза при давлении до 4 ГПа [33-35]. Таким образом, можно грубо оценить достигаемые значения добротности для исследованных образцов как  $ZT \approx 3$ . Эта величина близка к величине добротности в лучших объемных термоэлектрических материалах на основе  $Bi_2(Sb_2)Te_3$  [1-3]. Такая оценка до некоторой степени может быть завышена в силу неизвестного вклада электронной составляющей теплопроводности у исследованных образцов, которая должна увеличиваться из-за сильного уменьшения сопротивления.

### Испытания термоэлемента высокого давления

Авторами данной работы был создан и испытан термоэлемент высокого давления. Принципиальная схема такого устройства представляет собой миниатюрную камеру высокого давления с наковальнями типа Бриджмена из изолирующего материала – нитрида бора (рис. 3). Ветви  $p$ -типа и  $n$ -типа данного термоэлемента, изготовленные из образцов № 8 и № 2 (таблица 1), заложены в контейнер подобный тому, который использовался в описанных выше экспериментальных установках (рис. 3). Диаметр рабочей поверхности наковален 2.0 мм. Электрические контакты к каждой ветви термоэлемента и к электрическим выходам всего термоэлемента были выполнены из тонких бронзовых ленточек. В соответствии с экспериментальными данными, представленными на рис. 2, наибольший параметр мощности для данного термоэлемента достигается при давлении 2 – 3 ГПа. Устройство имеет прижимную гайку, которая дает возможность сохранения высокого давления после снятия усилия с термоэлемента.

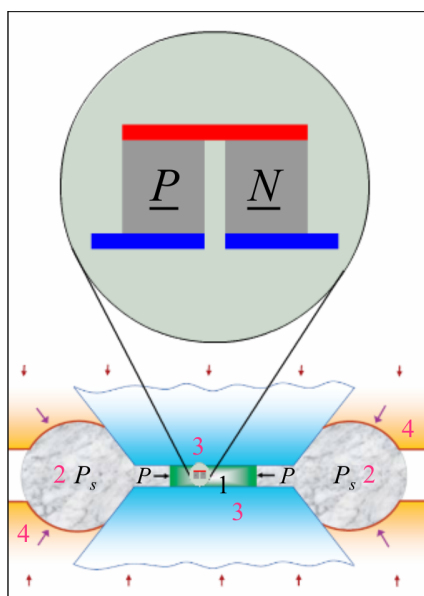


Рис. 3. Принципиальная схема термоэлемента высокого давления: 1 – термоэлемент, 2 – контейнер, 3 – наковальни, 4 – плунжеры.

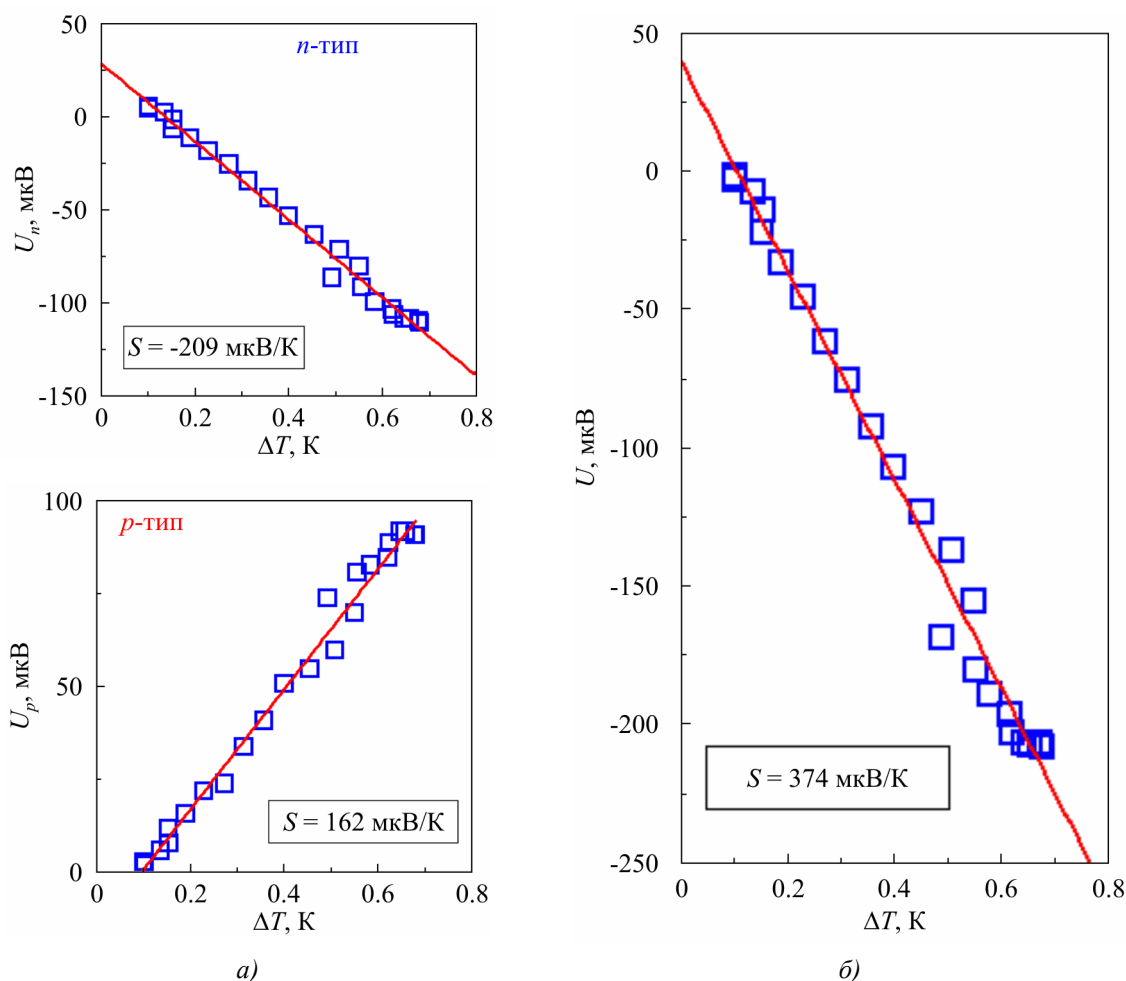


Рис. 4. Экспериментальные данные ТЭ испытаний для каждой ветви (а) и для целого термоэлемента (б) при давлении  $P \sim 2.5$  ГПа. Графики представляют экспериментальные зависимости ТЭ сигнала от разности температур (отмечены квадратиками). Коэффициент Зеебека  $S$  определялся из линейного наклона зависимости (прямые линии).

Высокое ( $\sim 2.5$  ГПа) давление в термоэлектрическом устройстве создавалось с помощью гидравлического пресса, после чего давление фиксировалось для ТЭ испытаний. Результаты ТЭ испытаний позволили оценить ТЭ параметр мощности термоэлемента высокого давления (рис. 4). По данным зависимостей электрического сопротивления (не показано) и термоЭДС от давления (рис. 4) обнаружено увеличение ТЭ параметра мощности в  $3.4 \pm 0.9$  раза для каждой ветви и для целого термоэлемента (рис. 4). По сведениям авторов испытание термоэлемента под давлением до  $\sim 2.5$  ГПа проведено впервые.

## Заключение

Приложение давления ведет к существенному увеличению ТЭ эффективности  $p$ - и  $n$ -образцов тройных и четверных халькогенидов на основе  $Bi_2(Sb_2)Te_3$ , имеющих высокие исходные ТЭ параметры при нормальных условиях. Величина эффекта превышает значения, полученные ранее [36].

Была создана модель термоэлемента, испытанная при давлении  $\sim 2.5$  ГПа. Достигнуто

увеличение термоэлектрического параметра мощности в  $3.4 \pm 0.9$  раза для каждой ветви и для термоэлемента в целом. Существует несколько путей сохранения высоких давлений в нормальных условиях: I) миниатюрные наковальни из синтетических алмазов (нитрида бора), II) давление в напряженных пленках, III) создание давления посредством температурного градиента за счет применения материалов с высоким коэффициентом температурного расширения (вода при низких температурах, некоторые полимеры, и т.д.).

Следует отметить, что поиск высоких ТЭ параметров обычно ограничен нормальным давлением. Однако на данный момент лучшие показатели у известных термоэлектриков достигаются отнюдь не при нормальной температуре. Так для некоторых соединений на основе  $Bi_2Te_3$  диапазон оптимальных температур лежит ниже комнатной температуры, а для соединений на основе  $PbTe$  и сплавов  $SiGe$  оптимальные значения ТЭ параметров достигаются при куда более высоких температурах  $\sim 600 - 1000$  К. Модификация химического состава этих веществ не приводит к сдвигу оптимального температурного диапазона к нормальной температуре. Используя данную аналогию можно предположить, что для упомянутых материалов оптимальный диапазон давлений, соответствующий наибольшим ТЭ параметрам, также может лежать далеко от нормальных условий (атмосферном  $P$ ), и с такой точки зрения существенное повышение параметра мощности под давлением, полученное в данной работе для термоэлемента, не выглядит столь неожиданным.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РАН (проект № 01.2.006 13394), УрО РАН в рамках программы "Вещество при высоких плотностях энергии" Президиума РАН (проект 12-П-2-1004), Министерства образования и науки России (контракт 14.518.11.7020) и программы ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 13-2-032-ЯЦ).

## Литература

1. F.J. DiSalvo, Thermoelectric Cooling and Power Generation, *Science* 285, 703 – 706(1999).
2. T.M. Tritt, Holey and Unholey Semiconductors, *Science* 283, 804 – 805(1999).
3. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B.O. Quinn, Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figures of Merit, *Nature* 413, 597 – 602 (2001).
4. X.F. Tang, W.J. Xie, H. Li, W.Y. Zhao, Q.J. Zhang, M. Niino, Preparation and Thermoelectric Transport Properties of High-Performance  $p$ -type  $Bi_2Te_3$  with Layered Nanostructure, *Appl. Phys. Lett.* 90, 012102 (2007).
5. D.-Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M.G. Kanatzidis,  $CsBi_4Te_6$ : A High-Performance Thermoelectric Material for Low-Temperature Applications, *Science* 287, 1024 – 1027 (2000).
6. D.A. Polvani, J.F. Meng, N.V.C. Shekar, J. Sharp, J.V. Badding, Large Improvement in Thermoelectric Properties in Pressure-Tuned  $p$ -type  $Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te_3$ , *Chem. Mater.* 13, 2068 – 2071 (2001).
7. G.F. Wang, T. Cagin, Investigation of Effective Mass of Carriers in  $Bi_2Te_3Sb_2Te_3$  Superlattices via Electronic Structure Studies on its Component Crystals, *Appl. Phys. Lett.* 89, 152101 (2006).
8. Лукьянова Н. Анализ термоэлектрической эффективности твердых растворов  $n-(Bi, Sb)_2(Te, Se, S)_3$  в рамках модели с изотропным механизмом рассеяния. / Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов // ФТТ. – 2000. – № 42. – С. 1985 – 1991.
9. M.P. Singh, C.M. Bhandari, Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride Quantum Wires, *Solid State Commun.* 127, 649 – 654 (2003).

10. X.B. Zhao, X.H. Ji, Y.H. Zhang, T.J. Zhu, J.P. Tu, and X.B. Zhang, Bismuth Telluride Nanotubes and the Effects on the Thermoelectric Properties of Nanotube-Containing Nanocomposites, *Appl. Phys. Lett.* 86, 062111 (2005).
11. J.H. Zhou, C.J. Jin, J.H. Seol, X.G. Li, and L. Shi, Thermoelectric Properties of Individual Electrodeposited Bismuth Telluride Nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 87, 133109 (2005).
12. S. Lee, P. Allmen, Tight-Binding Modeling of Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride, *Appl. Phys. Lett.* 88, 022107 (2006).
13. G.E. Bulman, E. Siivola, B. Shen, R. Venkatasubramanian, Large External  $\Delta T$  and Cooling Power Densities in Thin-Film  $Bi_2Te_3$ -Superlattice Thermoelectric Cooling Devices, *Appl. Phys. Lett.* 89, 122117 (2006).
14. B. Yang, Z.H. Han, Temperature-Dependent Thermal Conductivity of Nanorod-Based Nanofluids, *Appl. Phys. Lett.* 89, 083111 (2006).
15. H.L. Ni, X.B. Zhao, T.J. Zhu, X.H. J, and J.P. Tu, Synthesis and Thermoelectric Properties of  $Bi_2Te_3$  Based Nanocomposites, *J. Alloys Compd.* 397, 317 – 321 (2005).
16. O. Yamashita, S. Tomiyoshi, and K.J. Makita, Bismuth Telluride Compounds with High Thermoelectric Figures of Merit, *Appl. Phys.* 93, 368 – 374 (2003).
17. J. Walachova, R. Zeipl, J. Zelinka, V. Malina, M. Pavelka, M. Jelinek, V. Studnicka, P. Lostak, High Room-Temperature Figure of Merit of Thin Layers Prepared by Laser Ablation from  $Bi_2Te_3$  Target, *Appl. Phys. Lett.* 87, 081902 (2005).
18. T.C. Su, P.W. Zhu, H.A. Ma, G.Z. Ren, L.X. Chen, W.L. Guo, Y. Iami, and X.P. Jia, Electrical Transport and High Thermoelectric Properties of  $PbTe$  Doped with  $Bi_2Te_3$  Prepared by HPHT, *Solid State Commun.* 138, 580 – 584 (2006).
19. N.D. Lowhorn, T.M. Tritt, E.E. Abbott, and J.W. Kolis, Enhancement of the Power Factor of the Transition Metal Pentatelluride  $HfTe_5$  by Rare-Earth Doping, *Appl. Phys. Lett.* 88, 022101 (2006).
20. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, G.V. Vorontsov, A.Y. Manakov, A.Y. Likhacheva, and V.A. Kulbachinskii, Giant Improvement of Thermoelectric Power Factor of  $Bi_2Te_3$  under Pressure, *J. Appl. Phys.* 104, 53713 (2008).
21. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, High-Pressure Routes in the Thermoelectricity or How one Can Improve a Performance of Thermoelectrics., *Chem Mater* 22, 635 – 647 (2010).
22. V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, A.Y. Derevskov, and V.V. Shchennikov Jr, Automated Portable High-Pressure Setup for Study of Phase Transitions in Solids, *J. Phys. Chem. Solids* 67, 2203 – 2209 (2006).
23. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, Observation of a New High-Pressure Semimetal Phase of  $GaAs$  from Pressure Dependence of the Thermopower, *J. Phys.: Condens. Matter* 18, L551 (2006).
24. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, Pressure-Tuned Colossal Improvement of Thermoelectric Efficiency of  $PbTe$ , *Appl. Phys. Lett.* 90, 122103 (2007).
25. V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, and A.V. Bazhenov, A Composite High-Pressure Cell with Sintered Diamond Insets for Study of Thermoelectric and Thermomagnetic Properties in a Range up to 30 GPa: Application to  $Pr$  and  $PbTe$ , *J. Phys. Chem. Solids* 69, 2315 – 2324 (2008).
26. Термоэлектрические свойства трех- и четырехкомпонентных соединений на основе  $Bi_2Te_3$  при высоком давлении / В.В. Щенников, И.В. Коробейников, Г.В. Воронцов [и др.] // Сборник докладов XIII Семинара: “Термоэлектрики и их применения”, 13-14 ноября 2012 г., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия, С. 162 – 167.



27. S.V. Ovsyannikov, Yu.A. Grigor'eva, G.V. Vorontsov, L.N. Luk'yanova, V.A. Kutasov, and V.V. Shchennikov, Thermoelectric Properties of  $p$ - $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$  Solid Solutions under Pressure, *Phys. Solid State* 54, 261 – 266 (2012).
28. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута ( $Bi_2Te_3$ ) / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – Москва: Наука, 1972. – 320 с.
29. B.M. Askerov, *Electron Transport Phenomena in Semiconductors* (Singapore, World Scientific, 1994), 416 p.
30. S.J. Youn, A.J. Freeman, First-Principles Electronic Structure and its Relation to Thermoelectric Properties of  $Bi_2Te_3$ , *Phys. Rev. B* 63, 085112 (2001).
31. T.J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J.V. Badding, and J.O. Sofo, Transport Coefficients from First-Principles Calculations, *Phys. Rev. B* 68, 125210 (2003).
32. Влияние давления на энергетический спектр  $Bi_2Te_3$  / В.А. Кульбачинский, Н.Е. Клокова, Я. Хорак, П. Лоштяк, С.А. Азоу, Г.А. Миронова // ФТТ. – 1989. – № 31. – С. 205 – 208.
33. A.A. Averkin, Z.Z. Zhabarov, and L.S. Stilbans, Influence of Hydrostatic Pressure on Thermal Conductivity of Semiconducting Materials, *Sov. Phys. Semicond.* 5, 1954 – 1956 (1972).
34. N. Sakai, T. Kajiwara, K. Takemura, S. Minomura, and Y. Fujii, Pressure-Induced Phase Transition in  $Sb_2Te_3$ , *Solid State Commun.* 40, 1045 – 1047 (1981).
35. M.K. Jacobsen, S.V. Sinogeikin, R.S. Kumar, and A.L. Cornelius, High Pressure Transport Characteristics of  $Bi_2Te_3$ ,  $Sb_2Te_3$ , and  $BiSbTe_3$ , *J. Phys. Chem. Solids* 73, 1154 – 1158 (2010).
36. L.G. Khvostantsev, A.I. Orlov, N.K. Abrikosov, T.E. Svechnikova, S.N. Chizhevskaya, Thermoelectric Properties and Phase Transitions in  $Bi_2Te_3$  Under Hydrostatic Pressure up to 9 GPa and Temperature up to 300 °C, *Phys. Status Solidi A* 71, 49 – 53 (1982).

Поступила в редакцию 18.05.2013.