

**Кожемякин Г.Н.¹, Скипидаров С.Я.², Крутов Ю.М.¹, Паращенко А.Н.¹,
Иванов О.Н.³, Соклакова О.Н.³**

¹Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля,
кв. Молодежный, 20 А, Луганск, 91034, Украина;

²ЗАО «СКТБ «НОРД», компании Ferrotec Corp., Песчаный карьер, 3,
Москва, 109383, Россия;

³Белгородский государственный университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ТЕЛЛУРИДЫ ВИСМУТА И СУРЬМЫ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТЕПЛООВОГО НАСОСА

Исследована микроструктура твердых растворов теллуридов висмута и сурьмы p- и n-типа, полученных методом горячей экструзии. Показано, что слитки экструдированных термоэлектрических материалов состояли из нанокристаллов размером от 8 до 30 нм. Измерены термоэлектрические параметры экструдированных наноматериалов и рассмотрено влияние на их величину микроструктуры. Из данных наноматериалов были получены p- и n-типа ветви для изготовления термоэлектрических модулей. Исследована эффективность термоэлектрических модулей, работающих как термоэлектрические тепловые насосы в области температур от +10 до +45 °С. Для измерения коэффициента преобразования термоэлектрических модулей были разработаны два метода. Максимальное значение коэффициента преобразования достигало 6.8 – 8.2 для передачи тепла термоэлектрическим модулем при потреблении электрической энергии мощностью 0.75 Вт. Увеличение электрической мощности до 40 Вт способствовало уменьшению коэффициента преобразования термоэлектрических модулей до 1.8.

Ключевые слова: термоэлектричество; теллуриды висмута и сурьмы; нанокристаллы; тепловой насос; коэффициент преобразования; передача тепла.

The microstructure of p- and n-type bismuth and antimony telluride solid solutions prepared by hot extrusion was investigated. It was shown that the ingots of extruded thermoelectric materials consisted of nanocrystals as big as 8 to 30 nm. The thermoelectric parameters of extruded nanomaterials were measured and microstructure effect on their value was considered. These nanomaterials were used to produce p- and n-type legs to manufacture thermoelectric modules. The efficiency of thermoelectric modules operating as thermoelectric heat pumps in the temperature range of +10 to +45 °C was investigated. Two methods were developed for the measurement of conversion factor of thermoelectric modules. Maximum value of conversion factor reached 6.8 to 8.2 for heat transfer by thermoelectric module at electric power consumption 0.75 W. Electric power increase to 40 W contributed to reduction of conversion factor of thermoelectric modules to 1.8.

Key words: thermoelectricity; bismuth and antimony tellurides; nanocrystals; heat pump; conversion factor; heat transfer.

Введение

Известно, что тепловые насосы более эффективны, чем электронагревательные элементы для нагрева в области температур от +10 °С до +40 °С [1]. Тепловые насосы (ТН) должны иметь высокую эффективность для обогрева помещений при этих температурах. Типичные воздушные ТН имеют коэффициент преобразования 3 – 4 в случае использования для обогрева помещений при мягком климате. Однако при снижении температуры окружающей среды до –18 °С эффективность ТН уменьшается до 1.0. Испаряющиеся компрессионные рефрижераторные устройства могут использоваться для ТН геотермальных систем. Такие ТН имеют движущиеся части, ограниченный срок службы и создают шумы. Кроме того, для их работы применяют хладагенты, наносящие вред окружающей среде.

Термоэлектрические тепловые насосы (ТТН) также могут иметь высокий коэффициент преобразования (КП) в специальных условиях, но без вышеуказанных недостатков [2-5]. КП ТТН должен быть больше 5 в области комнатных температур для коммерческого применения в качестве нагревателя. Эффективность преобразования энергии зависит от величины термоэлектрической (ТЭ) добротности $ZT = S^2 \sigma T / k$, где Z – добротность, S – термоЭДС, σ – электропроводность, T – абсолютная температура и k – коэффициент теплопроводности. Последние результаты исследований [6, 7, 8] наноструктурированных кристаллических слитков $Bi_x Sb_{2-x} Te_3$ p -типа показали, что благодаря уменьшению теплопроводности значение ZT увеличилось от 1.0 до 1.2 при комнатной температуре. С другой стороны, ZT для n -типа $Bi_2 Te_{3-x} Se_x$ имеет невысокое значение около 0.85, которое уменьшает эффективность прибора. Результаты этих исследований показали перспективный путь увеличения добротности ZT ТЭ материалов и эффективность ТЭ приборов. Следует отметить, что неполная информация в научной литературе о ТТН недостаточно четко определяет перспективность применения их для отопительных систем.

Целью настоящей работы является изучение структурного совершенства экструдированных образцов твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, влияние структуры на термоэлектрические свойства и коэффициент преобразования в области комнатных температур. В этой статье мы представляем новые результаты исследования микроструктуры, термоэлектрических свойств и КП термоэлектрических модулей, созданных на основе наноструктурированных p - и n -типа ветвей, которые могут применяться в качестве нагревателей в области температур от +17 до +45 °С.

1. Методика эксперимента

Для изготовления ветвей термоэлементов применяли метод экструзии. Висмут, сурьму, теллур и селен чистоты (99.99 %) предварительно расплавили и закристаллизовали перед экструзией в форме слитков p -типа $(Bi_2 Te_3)_x - (Sb_2 Te_3)_{1-x}$ ($x \approx 0.26$ мол.%) и n -типа $(Bi_2 Se_3)_x - (Bi_2 Te_3)_{1-x}$ ($x \approx 0.06$ мол.%). Методом горячей экструзии были получены слитки этих твердых растворов диаметром 30 мм по технологии СКТБ «Норд». Из слитков были вырезаны образцы в виде дисков толщиной 2 мм перпендикулярно направлению оси слитка для изучения их микроструктуры. Поверхности дисков шлифовали и полировали абразивом $Al_2 O_3$ с зернистостью от 200 мкм до 40 мкм, соответственно. После промывки в дистиллированной воде образцы травили в 50 % HNO_3 при температуре около 50 °С в течение 10 – 15 мин.

На подготовленной поверхности образцов экструдированных ТЭ материалов p - и n -типа под оптическим микроскопом не были обнаружены микрокристаллы типичные для поликристаллов.

Поэтому морфологию микроструктуры образцов изучали под сканирующим электронным микроскопом (SEM “Quanta-600 Н”). Образцы для измерения термоЭДС, удельного электросопротивления, коэффициента теплопроводности и концентрации носителей заряда вырезали из слитков в форме параллелепипедов размерами $3 \times 4 \times 23 \text{ мм}^3$ с ориентацией параллельно и перпендикулярно их большей грани к оси слитка. На большей их боковой грани в углублениях диаметром 0.3 мм и глубиной 0.4 мм крепили железо-константановые термопары, диаметр проволок которых составлял около 100 мкм.

Экструзированные *p*- и *n*-типа слитки диаметром 30 мм были разрезаны на ветви термоэлементов размерами $1.6 \times 1.6 \times 1.6 \text{ мм}^3$, из которых изготовили в СКТБ «Норд» термоэлектрические модули (ТМ) серии ТМ-127-1.4-6.0 с габаритными размерами $40 \times 40 \times 3.8 \text{ мм}^3$.

Исследована эффективность передачи тепла этими ТМ. КП измерен двумя методами в условиях, близких к адиабатическим. Схематическое изображение измерения первым методом с использованием двух медных пластин представлено на рис. 1. Тепло поступало и передавалось через холодный и горячий теплопереходы размерами $40 \times 40 \times 0.7 \text{ мм}^3$, являющиеся контактными поверхностями ТМ. Тепловой поток, проходящий через модуль, был измерен посредством двух медных пластин размерами $40 \times 40 \times 10 \text{ мм}^3$.

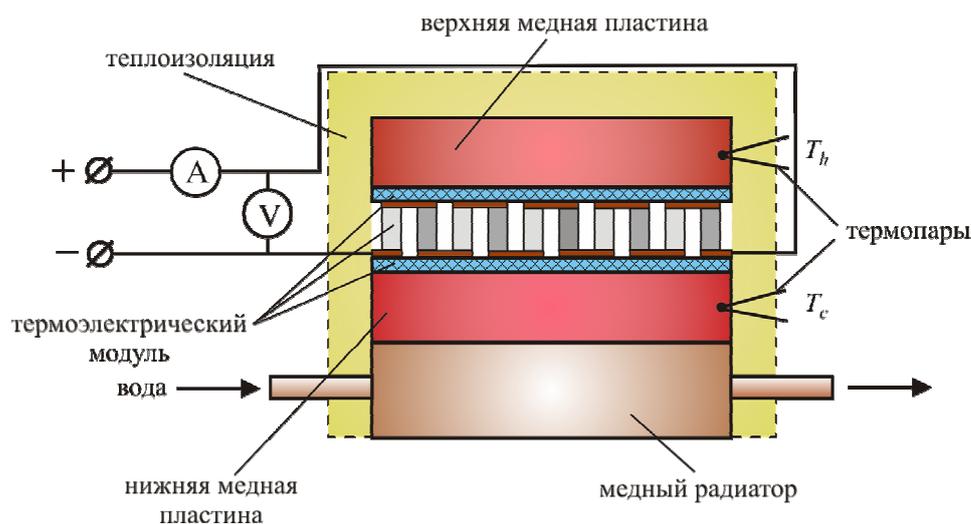


Рис. 1. Схематическое изображение устройства для измерения КП методом с двумя медными пластинами.

Две поверхности каждой медной пластины предварительно механически отполировали абразивом Al_2O_3 размером 40 мкм. Для надежного теплового контакта между керамическими теплопереходами ТМ и поверхностями медных пластин наносили пасту BeO . Температуру медных пластин измеряли хромель-алюмелевыми термопарами с диаметром проволоки 0.5 мм, которые закрепляли в отверстиях диаметром 1.0 мм и глубиной 1.5 мм на их боковых поверхностях. Медный радиатор с проточной холодной водой закрепляли под нижней поверхностью охлаждаемой медной пластины. Температура горячей верхней медной пластины поддерживалась постоянной в течение эксперимента благодаря охлаждаемому медному радиатору. ТМ и медные пластины теплоизолировали минеральной ватой. Такая конструкция устройства обеспечивала измерение максимального перепада температуры на ТМ с потребляемой электрической мощностью до 45 Вт.

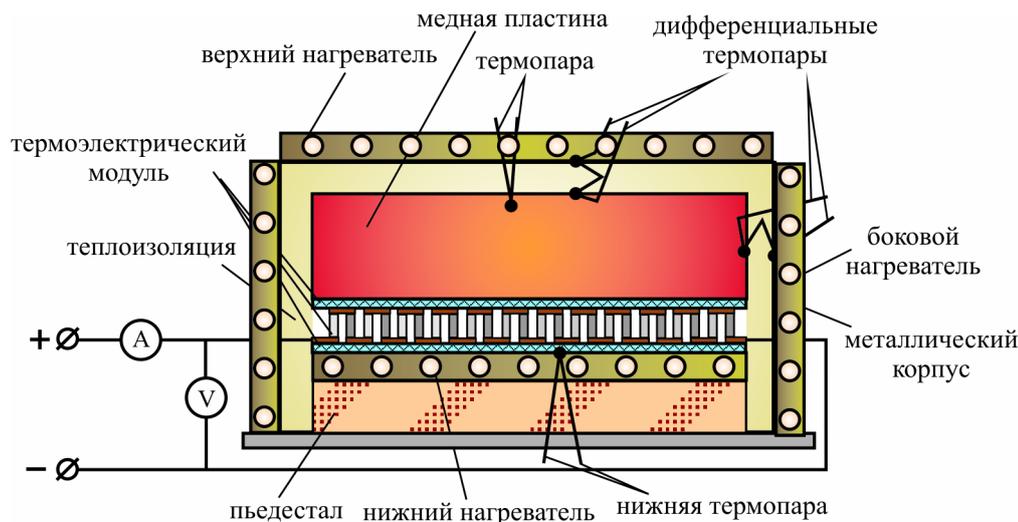


Рис. 2. Схема устройства измерения КП для метода с применением медной пластины и нагревателя.

Во втором методе измерения КП определяли передачу тепла ТМ от электрического нагревателя к медной пластине. Для этого было разработано устройство, представленное на рис. 2. ТМ фиксировали на электрическом нагревателе площадью $40 \times 40 \text{ мм}^2$ и 2 мм толщиной. Нижняя поверхность электрического нагревателя опиралась на пьедестал, изготовленный из материала с низким коэффициентом теплопроводности. Для измерения теплового потока использовали одну медную пластину размером $40 \times 40 \times 10 \text{ мм}^3$ и массой 174 г. Эта медная пластина была зафиксирована на верхнем теплопереходе ТМ в качестве поглотителя тепла, переданного ТМ. Надежный тепловой контакт между верхним теплопереходом ТМ и медной пластиной осуществляли с помощью пасты *BeO*. Температуру медной пластины измеряли медь-константановой термопарой с диаметром проволок 0.1 мм, помещенной в отверстие диаметром 0.3 мм и глубиной 1 мм на боковой поверхности этой пластины. Воздушное пространство между медной пластиной, ТМ, электрическим нагревателем и металлическим корпусом было заполнено минеральной ватой для теплоизоляции. Тепловые потоки от пяти поверхностей медной пластины и ТМ компенсировались двумя внешними нагревателями (боковым и верхним). Равенство температуры между поверхностями медной пластины и стенками металлического корпуса контролировали медь-константановыми дифференциальными термопарами. КП измеряли через 15 – 20 с после включения ТМ.

2. Структура материалов и их термоэлектрические свойства

На рис. 3 показаны фотографии морфологии структуры образцов *p*-типа, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

В образцах *p*-типа при небольшом увеличении $40000\times$ наблюдались равномерно распределенные кристаллиты и поры, имеющие размеры 20 – 260 нм и 60 – 260 нм, соответственно (рис. 3, а). Средний размер кристаллитов составлял 150 нм, пор – 130 нм. Форма кристаллитов и пор была близка к сферической. При большем увеличении в $100000\times$ и $200000\times$ морфология структуры имела подобный вид (рис. 3, б, в). Однако наблюдались более мелкие нанокристаллы размером около 10 нм. Мелкие нанокристаллы группировались в более крупные с размерами 50 – 80 нм, 100 – 130 нм и 300 нм. Самые крупные поры имели размер около 1 мкм (рис. 3, г).

В образцах *n*-типа наблюдалась иная картина (рис. 4). Микроструктура представляла собой жгуты волокон, ориентированные друг относительно друга под разными углами (рис. 4, а). Жгуты волокон сворачивались под углами $120^\circ - 180^\circ$ и в местах их изгиба наблюдались пустоты размером от 1 до 5 мкм. Поперечный размер волокон был близок к 40 мкм (рис. 4, б). Тонкие волокна объединялись в более крупные толщиной в несколько мкм и длиной несколько десятков мкм. При большем увеличении видно, что волокна состоят из мелких нанокристаллов с размерами 8 – 30 нм (рис. 4, в, г). Нанокристаллы, кроме волокон формировали более крупные кристаллы со средними размерами 60 нм, 120 нм и 300 нм. Однако поры в образцах *n*-типа имели большие размеры, чем в образцах *p*-типа.

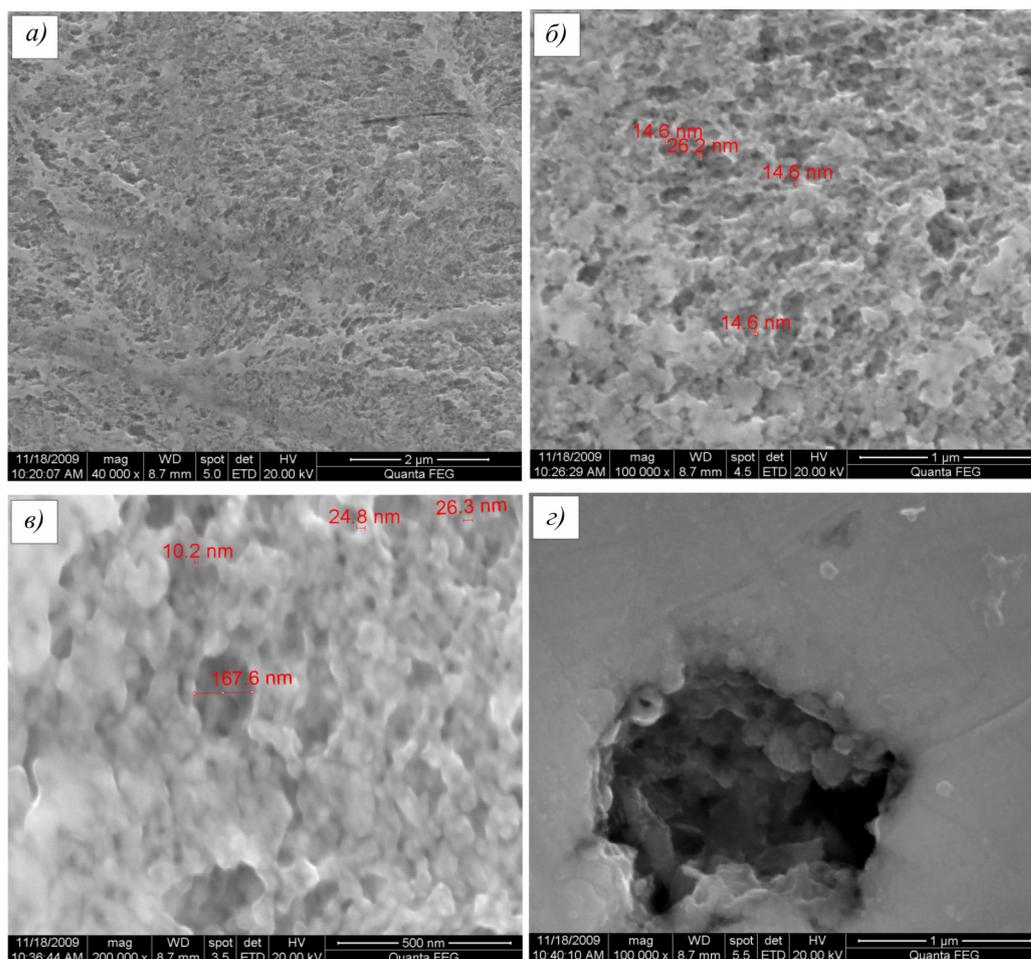


Рис. 3. Фотографии морфологии микроструктуры термоэлектрического материала *p*-типа $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x\text{-(Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ ($x \approx 0.26$ mol.%), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Термоэлектрическую эффективность наноструктурированных термоэлектрических материалов определяли методом раздельного измерения термоЭДС, удельного электросопротивления и теплопроводности. Удельное электросопротивление измеряли в изотермических условиях, а термоЭДС при градиенте температуры вдоль образца около 1 К/см. Коэффициент теплопроводности измеряли в поперечно-адиабатических условиях с градиентом температуры вдоль образца 0.5 К/см, а концентрацию носителей – с помощью эффекта Холла в магнитном поле с индукцией 0.24 Тл. Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1

Термоэлектрические свойства экструзированных материалов

Параметры	$(Bi_2Te_3)_x-(Sb_2Te_3)_{1-x}$ p-типа	$(Bi_2Se_3)_x-(Bi_2Te_3)_{1-x}$ n-типа
ТермоЭДС, α , мкВ/К	224	225
Удельное электросопротивление, $\sigma \times 10^{-5}$, Ом·м	0.95	1.06
Коэффициент теплопроводности k , Вт/(м·К)	1.6	1.7
Термоэлектрическая эффективность $Z \times 10^{-3}$, К ⁻¹	3.3	2.8
Подвижность носителей заряда, $\mu_n \times 10^4$, см ² /В·с	2.7	1.5
Концентрация носителей заряда n , 10^{18} см ⁻³	2.2	4.0

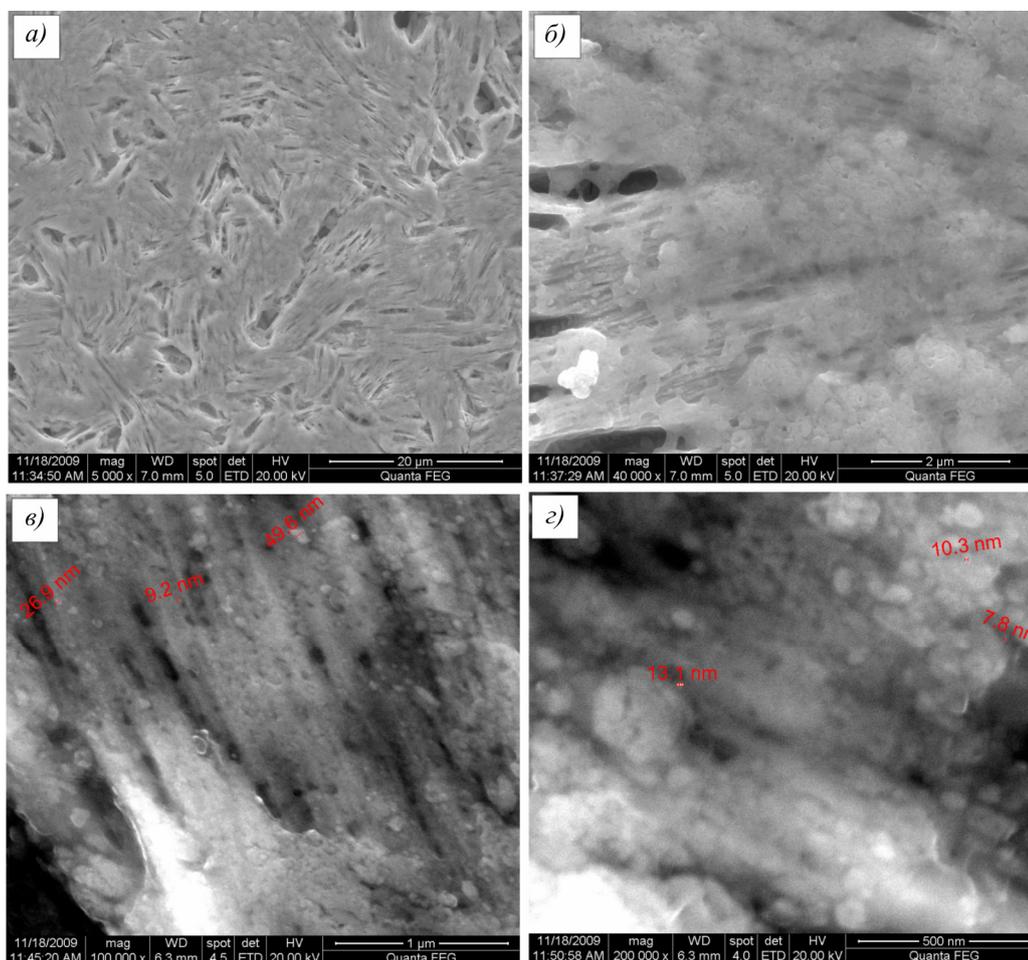


Рис. 4. Фотографии морфологии микроструктуры термоэлектрического материала n-типа $(Bi_2Se_3)_x-(Bi_2Te_3)_{1-x}$ ($x \approx 0.06$ mol.%), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Данные результаты исследований показали, что ориентация образцов относительно оси слитка не влияла на величину измеренных параметров, в отличие от результатов работы [9].

Это может быть обусловлено различием технологий получения материалов и их структурой. Следует отметить тот факт, что термоэлектрическая эффективность наноструктурированного материала n -типа меньше эффективности материала p -типа. Кроме того, более низкая подвижность и большая концентрация носителей заряда способствуют повышению удельного электросопротивления и теплопроводности, хотя и незначительному, но снижающему ТЭ эффективность этого твердого раствора на 15 %. Сравнивая картины микроструктур исследованных материалов, можно отметить, что на снижение ТЭ эффективности и подвижности носителей заряда в n -типе наноструктурированного материала, вероятно, влияют волокнистая структура, хаотично ориентированная в пространстве, и наличие больших пор с размерами до 5 мкм.

3. Измерение коэффициента преобразования

3.1. Метод с двумя медными пластинами

Коэффициент преобразования ТМ методом с двумя медными пластинами рассчитывали, с учетом экспериментальных данных, следующим образом. Для этого применяли уравнения, описывающие ТЭ процессы в ТМ. При тепловом равновесии теплота эффекта Пельтье и половина джоулевой теплоты ТМ равны тепловому потоку от горячей к холодной поверхности прибора [10]. Это тепловое равновесие соответствует постоянному потоку тепла при максимальной разности температур ($T_h - T_c$) и может быть описано как

$$\alpha_m \cdot T_h \cdot I + 0.5 \cdot R_m \cdot I^2 - k_m \cdot (T_h - T_c) = 0, \quad (1)$$

где α_m – термоЭДС ТМ; T_h – температура горячей поверхности ТМ; T_c – температура холодной поверхности ТМ; I – электрический ток, протекающий через ТМ; R_m – электрическое сопротивление ТМ; k_m – коэффициент теплопроводности ТМ.

Напряжение U на ТМ может быть рассчитано из равенства [9]

$$U = \alpha_m \cdot (T_h - T_c) + I \cdot R_m, \quad (2)$$

где α_m , k_m , R_m являются температурно-зависимыми от T_h и T_c . Эти зависимости можно описать уравнениями

$$\alpha_m = \alpha_1 + \alpha_2 \cdot T + \alpha_3 \cdot T^2 \quad T_h - T_c = 0; \quad (3)$$

$$\alpha_m = (\alpha_m(T_h) - \alpha_m(T_c)) / (T_h - T_c) \quad T_h - T_c \neq 0; \quad (4)$$

$$R_m = R_1 + R_2 \cdot T + R_3 \cdot T^2 \quad T_h - T_c = 0; \quad (5)$$

$$R_m = (R_m(T_h) - R_m(T_c)) / (T_h - T_c) \quad T_h - T_c \neq 0; \quad (6)$$

$$k_m = k_1 + k_2 \cdot T + k_3 \cdot T^2 \quad T_h - T_c = 0; \quad (7)$$

$$k_m = (k_m(T_h) - k_m(T_c)) / (T_h - T_c) \quad T_h - T_c \neq 0. \quad (8)$$

Решение уравнений (1) и (2), совместно с уравнениями (3 – 8) позволяют определить α_m , R_m , и k_m из проведенной серии экспериментов. В каждом эксперименте измеряли ΔT_{\max} при постоянном T_h и изменении напряжения и тока. Полученные значения позволили определить α_m , R_m , и k_m с погрешностью менее 3 %.

Тепло N_h , переданное ТМ, рассчитывали по уравнению (1) в равновесных условиях. КП ТМ η определяли как [2, 11]

$$\eta = \frac{N_h}{U \cdot I}. \quad (9)$$

Значения КП при температурах холодной поверхности $T_c = 273$ К и $T_c = 323$ К в первом эксперименте представлены на рисунках 5 и 6.

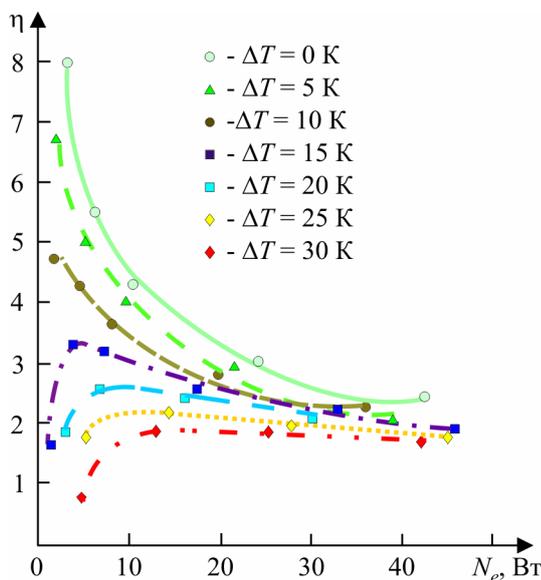


Рис. 5. Зависимость КП η от электрической мощности N_e при температуре $T_c = 273$ К.

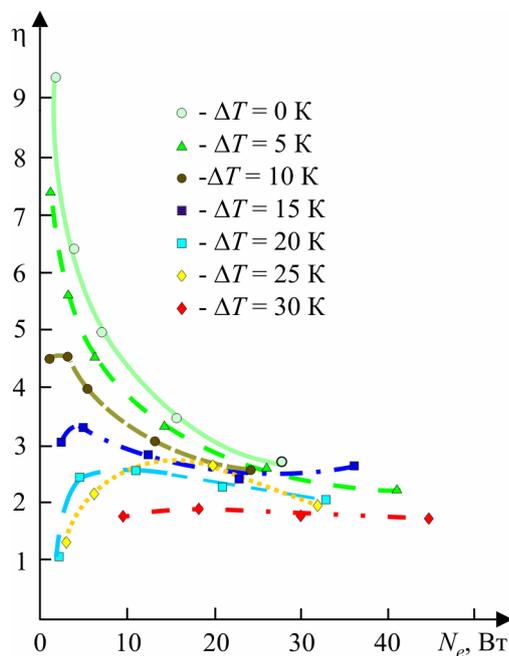


Рис. 6. Зависимость коэффициента преобразования η от электрической мощности N_e при температуре $T_c = 323$ К.

Наблюдалось уменьшение КП с увеличением мощности и перепада температуры при данных значениях T_c . Для $T_c = 323$ К КП возрастал при перепаде температуры до 10 К. Максимальное значение КП $\eta = 9.3$ наблюдалось при затраченной электрической мощности $N_e = 2$ Вт и $\Delta T = 0$. Минимальное значение КП составляло 1.8 при $N_e = 40$ Вт и $\Delta T = 30^\circ\text{К}$.

3.2. Метод с одной медной пластиной и нагревателем

В данном методе тепло, переданное ТМ медной пластине, определяли при повышении ее температуры в течение 10 с. Этот период времени изменения температуры намного превышал время распространения тепла в медной пластине ($t \ll 1$ с). Количество теплоты, переданное медной пластине N_h , рассчитывали по соотношению [12]:

$$N_h = \frac{cm(T_2 - T_1)}{t}, \quad (10)$$

где c – теплоемкость меди; m – масса медной пластины; T_1 и T_2 – температуры медной пластины в первую и десятую секунды измерения. КП во втором методе рассчитывали согласно уравнению (9).

Во втором эксперименте КП измеряли для трех значений электрической мощности ТМ. Переданную медной пластине энергию измеряли и рассчитывали согласно равенству (10) и использовали для расчета КП по равенству (9). Результаты измерений для области температур от +17 °С до +45 °С представлены на рис. 7. Минимальная и максимальная тепловая мощность уменьшалась от 5 Вт до 4.8 Вт и от 21.6 Вт до 14.1 Вт при затраченной электрической мощности от $N_e = 0.75$ Вт до $N_e = 7.6$ Вт соответственно. Перепад температуры ΔT между горячей и холодной поверхностями ТМ изменялся от 4 до 18 градусов. КП этого термомодуля достигал 8. Следует отметить достаточно хорошее совпадение результатов измерения КП термомодуля двумя методами.

Однако ТЭ материалы, применяемые для изготовления ТМ, имели ТЭ добротность $ZT \approx 1$ при комнатной температуре. В данных экспериментах мы использовали ТЭ наноматериалы с размерами нанокристаллов 8 – 30 нм. Наноструктурированные твердые растворы $(Bi_2Te_3)_x-(Sb_2Te_3)_{1-x}$ p -типа, обладают более высокой термоэлектрической эффективностью в сравнении с материалом n -типа. Поэтому одним из путей повышения эффективности работы ТМ является повышение термоэлектрической добротности твердых растворов n -типа $(Bi_2Se_3)_x-(Bi_2Te_3)_{1-x}$. Результаты проведенных исследований указывают на следующие возможности повышения эффективности наноструктурированных ТМ.

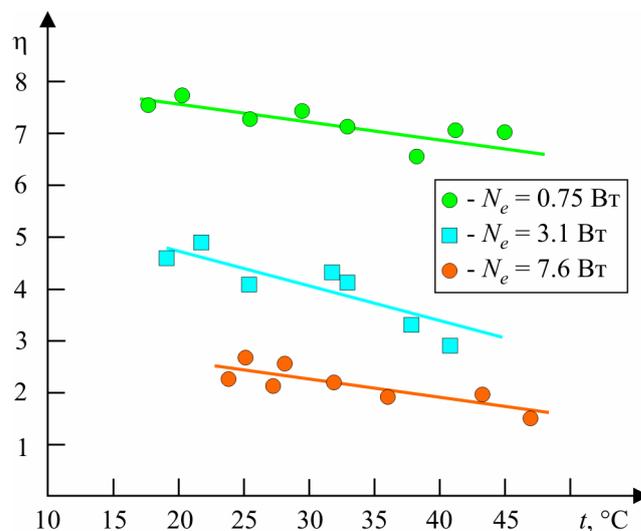


Рис. 7. Зависимость коэффициента преобразования от температуры T_h для трех значений электрической мощности N_e .

Во-первых, кроме известного способа снижения коэффициента теплопроводности за счет уменьшения размеров нанокристаллов до единиц нанометров [7, 13, 14], перспективным является разработка технологических условий метода экструзии с целью повышения структурного совершенства материалов. Уменьшение размеров пор и структурированная в определенном направлении ориентация волокон в *n*-типе наноматериала, на наш взгляд, могут обеспечить повышение добротности. Во-вторых, легирование твердых растворов с целью повышения термоэлектрических свойств и влияния на структурное совершенство наноструктурированных материалов.

Выводы

Изучена морфология микроструктуры экструдированных слитков *p*- и *n*-типа ТЭ материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы. Экструдированные ТЭ материалы имели нанокристаллическую структуру. Нанокристаллы в образцах *p*-типа имели сферическую форму с размерами от 8 до 30 нм, которые объединялись в кластеры размерами от 60 до 300 нм. Между кристаллитами наблюдались поры размером до 1 мкм. Нанокристаллы в образцах *n*-типа также имели подобную сферическую форму и размеры, но формировали волокна толщиной 30 – 60 нм. Волокна объединялись в жгуты длиной до нескольких десятков мкм, имея различную ориентацию и изгибаясь на 120 – 180°. В них наблюдались поры размерами 1 – 5 мкм. Нанокристаллы, кроме волокон, формировали более крупные кристаллиты со средними размерами 60 нм, 120 нм и 300 нм.

С помощью метода раздельного измерения термоЭДС, удельного электросопротивления и теплопроводности установлено, что термоэлектрическая добротность экструдированных нанокристаллических материалов *p*-типа составляет $Z = 3.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, а *n*-типа – $Z = 2.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Меньшая величина добротности материала *n*-типа может быть обусловлена более низкой подвижностью и высокой концентрацией носителей заряда, чем в материале *p*-типа.

Измерен КП ТМ, изготовленных из экструдированных твердых растворов теллуридов. Для этого были разработаны два метода измерения. В первом методе уравнения, описывающие ТЭ процессы в термомодулях, использованы для расчета ТЭ и электрических параметров: термоЭДС, коэффициента теплопроводности, а также электрического тока, электрического сопротивления и напряжения на ТМ. Во втором методе КП измеряли в условиях работы ТМ в качестве ТН. Эти методы показали высокую эффективность ТМ для передачи тепла в температурной области от +17 до +45 °С. Максимальный КП достигал 6.8 – 8.2 для передачи тепла при электрической мощности 0.75 – 2 Вт и перепаде температуры 4 – 5 градусов. Однако увеличение электрической мощности до 40 Вт и перепада температур до 30° уменьшало КП до 1.8.

Эти результаты продемонстрировали возможность применения ТМ для нагрева, а также необходимость увеличения добротности ТЭ материалов. ТЭ эффективность ТМ может быть значительно повышена за счет уменьшения размеров нанокристаллов до единиц нанометров, улучшения совершенства структуры и легирования экструдированных нанотермоэлектрических материалов. Компактность, бесшумность и высокая эффективность с учетом применения новых нанотехнологий будут способствовать более широкому применению ТЭ преобразователей энергии в новых нагревательных системах.

Благодарность. Авторы благодарят др. А. Чурилова за полезную дискуссию.

Литература

1. S.W. Angrist, Direct Energy Conversion, 3d ed. (Boston, Allyn and Bacon Inc., 1976), 518p.
2. D.M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics (Boca Raton, CRC Press, 2010), 701p.
3. A.J. Mortlock, Simplified Experiment Demonstrating Interstitial Diffusion in Alpha Iron, *Am. J. Phys.* 33, 1033 – 1035 (1965).
4. S.B. Riffat, X. Ma, Thermoelectrics: a Review of Present and Potential Applications, *Appl. Therm. Eng.* 23, 913 – 935 (2003).
5. L. Chen, J. Li, and F.J. Sun, Heat Transfer Effect on Optimal Performance of Two-Stage Thermoelectric Heat Pumps, *Journal of Mechanical Engineering Science* 221, 1635 – 1641 (2007).
6. B.C. Sales, Smaller Is Cooler, *Science* 295, 1248 – 1249 (2002).
7. A. Majumdar, Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures, *Science* 303, 777 – 778 (2004).
8. Q. Zhang, Q. Zhanga, S. Chen, W. Liu, K. Lukas, X. Yan, X. Wang, D. Wang, C. Opeil, G. Chen, and Z. Ren, Suppression of Grain Growth by Additive in Nanostructured *p*-type Bismuth Antimony Tellurides, *Nano Energy* 1, 183 – 189 (2012).
9. Анизотропия термоэлектрических свойств наноструктурированного материала *p*-типа на основе $(Bi, Sb)_2Te_3$ / И.А. Драбкин, В.Б. Освенский, Ю.Н. Пархоменко [и др.] // Термоэлектричество. – 2013. – № 3. – С. 37 – 49.
10. Thermoelectric Technical Reference – Mathematical Modeling of TEC Modules. *FerroTec*.: <http://www.ferrotec.com> (2009).
11. A.F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (London: Infosearch, 1957), 188p.
12. Тофимова Т.И. Курс физики. / Т.И. Тофимова. – Москва: Высшая школа, 1990. – 478 с.
13. M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.P. Fleurial, and P. Gogna, New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials, *Adv. Mater.* 19, 1043 – 1053 (2007).
14. Булат Л.П. Влияние фононной теплопроводности на термоэлектрическую добротность объемных наноструктурных материалов с туннельными контактами. / Л.П. Булат, Д. Коссаковский, Д.А. Пшеная-Северин. – Термоэлектричество. – 2013. – № 2. – С. 372 – 44.

Поступила в редакцию 09.04.2013.