УДК 621.362.2

Михайловский В.Я., Кузь Р.В., Лысько В.В., Максимук Н.В., Мочернюк Р.Н.

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРНЫЕ МОДУЛИ ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ *n-InSe* и *p-PbTe* ДЛЯ ДИАПАЗОНА РАБОЧИХ ТЕМПЕРАТУР 30 – 500 °С

Приведены результаты компьютерных и экспериментальных исследований термопарных генераторных модулей из материалов на основе InSe и PbTe для использования в термоэлектрических преобразователях энергии, температура горячей стороны которых достигает ~ 500 °C. Применением компьютерных методов, базирующихся на теории оптимального управления, определены оптимальные условия, достижения максимальной мощности и КПД модулей из InSe и PbTe. Проектирование произведено с учетом температурных зависимостей параметров материалов, тепловых и электрических потерь на контактах и коммутации модуля.

Ключевые слова: компьютерное проектирование, генераторные модули, эффективность, термоэлемент.

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.

Введение

Для создания односекционных генераторных модулей на уровень горячих температур 500 °С традиционно используют материалы на основе *n-PbTe* и *p-GeTe-AgSbTe* (*TAGS*) [1, 2]. Максимальная эффективность таких модулей находится в пределах 8 - 8.5 % [3]. Однако сдерживающим фактором для их массового применения является высокая стоимость исходных компонентов *TAGS* [4]. В связи с этим актуальными становятся исследования, направленные на создание термоэлектрических модулей из других материалов [5-8].

Среди альтернативных термоэлектрических материалов для работы в среднетемпературном диапазоне привлекают внимание исследователей материалы на основе *InSe* обладающие низкой теплопроводностью и высокими значениями коэффициента Зеебека [9]. Кроме того стоимость индия и селена примерно в 3-4 раза ниже стоимости компонентов *TAGS*: германия, теллура, серебра и сурьмы [10]. Однако в большинстве случаев *InSe* применяют в виде тонких пленок для изготовления фотоэлектрических устройств. Результаты разработки и создания термоэлементов на основе объемных материалов *InSe* в литературе отсутствуют.

Целью данной работы является компьютерное проектирование и создание термоэлектрических модулей из материалов на основе *n-InSe – p-PbTe* и экспериментальные исследования их характеристик.

Физическая модель термоэлектрического генераторного модуля и ее описание

Термоэлектрический генераторный модуль состоит из серии одинаковых пар термоэлектрических ветвей, соединенных между собой электрически (последовательно) и термически (параллельно). Учитывая это, в данной работе для проектирования термоэлектрического генераторного модуля рассматривается одна структурная единица модуля – термоэлемент. Модель термоэлемента приведена на рис. 1. Она содержит ветви *n*- и *p*-типа проводимости (1), коммутационные медные пластины (2), изоляционные керамические пластины (3). В модели учтен контактный слой (4) между ветвями и коммутационными пластинами. Горячая и холодная поверхности термоэлемента находятся при постоянных температурах T_{hot} и T_{cold} соответственно.



Рис. 1. Модель термоэлемента. 1 – ветви термоэлемента, 2 – коммутационные пластины, 3 – керамика, 4 – контактные слои.

Параметры термоэлектрических материалов, электрической коммутации и коммутационных пластин: $\alpha_n(T)$, $\alpha_p(T)$ – коэффициенты термоЭДС материалов ветвей *p*- и *n*-типов проводимости; $\sigma_n(T)$, $\sigma_p(T)$ – удельная электропроводность материалов ветвей; $\kappa_n(T)$, $\kappa_p(T)$ – удельная теплопроводность материалов ветвей; $\sigma_{con}(T)$, $\kappa_{con}(T)$ – электропроводность и теплопроводность материала коммутации; $\kappa_{ins}(T)$ – удельная теплопроводность керамической пластины, являются функциями температуры T.

Контакты термоэлектрических ветвей с коммутационными пластинами характеризуются контактным электрическим сопротивлением, величина которого $r_c(T)$ также является функцией температуры. Объем между ветвями заполнен воздухом с теплопроводностью κ_{air} . В нем происходит теплообмен между горячей и холодной керамическими пластинами.

Максимальная эффективность термоэлектрического модуля определяется выражением

$$\eta = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \varphi , \qquad (1)$$

где Q_c , Q_h – внешние потоки тепла на холодной и горячей поверхностях генераторного модуля соответственно. Функцию $\phi = \frac{Q_c}{Q_h}$ можно рассматривать как минимизирующий функционал поставленной задачи. Далее необходимо осуществить переход к эквивалентному логарифмическому функционалу $J = \ln \phi$:

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

$$q_c = \frac{Q_c}{nI}, \ q_h = \frac{Q_h}{nI}.$$
 (3)

где q_c , q_h – удельные потоки тепла соответственно на холодных и горячих спаях термоэлемента, n – количество термоэлементов, I – сила тока проходящего через термоэлемент.

Для вычисления граничных потоков тепла q_c и q_h , используется система четырех дифференциальных уравнений неравновесной термодинамики

$$\frac{dT(x)}{dx} = -\frac{\alpha(T)j}{\kappa(T)}T(x) - \frac{j}{\kappa(T)}q(x)
\frac{dq(x)}{dx} = \frac{\alpha(T)^{2}j}{\kappa(T)}T(x) + \frac{\alpha(T)j}{\kappa(T)}q(x) + \frac{j}{\sigma(T)} \begin{cases}, \quad (4) \end{cases}$$

где x – безразмерная координата, $0 \le x \le 1$, $j_{n,p} = \frac{ll}{s_{n,p}}$ – удельная плотность тока в ветвях

термоэлементов, индексы *n*, *p* – относятся к электронной и дырочной проводимости веток термоэлемента, соответственно. Граничные условия для системы (4) имеют вид:

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

где потери вследствие перепадов температур на керамических и коммутационных пластинах δT_c и δT_h определяются [11] с учетом различия параметров материалов керамики и коммутации на холодной и горячей сторонах

$$\delta T_{c} = -\frac{q_{c}}{l\left(\frac{1}{j^{n}} + \frac{1}{j^{p}}\right)} \left(\frac{d_{ins}}{\kappa_{ins}(T_{cold})K_{ins}} + \frac{d_{con}}{\kappa_{con}(T_{cold})K_{con}}\right),$$

$$\delta T_{h} = -\frac{q_{h}}{l\left(\frac{1}{j^{n}} + \frac{1}{j^{p}}\right)} \left(\frac{d_{ins}}{\kappa_{ins}(T_{hot})K_{ins}} + \frac{d_{con}}{\kappa_{con}(T_{hot})K_{con}}\right).$$
(6)

Здесь K_{ins} , K_{con} – коэффициенты заполнения керамических и коммутационных пластин.

Выражения для потоков тепла q_h и q_c с учетом зависимости от температуры электрического контактного сопротивления примут вид

$$q_{h} = \sum_{n,p} \left[q^{n,p}(1) + \frac{j^{n,p}}{l} r_{c}(T_{hol}) \right] + q_{con}^{h},$$

$$q_{c} = \sum_{n,p} \left[q^{n,p}(0) + \frac{j^{n,p}}{l} r_{c}(T_{cold}) \right] - q_{con}^{c}.$$
(7)

Для нахождения удельного потока тепла Джоуля $q_{con}^{h,c}$, выделяющегося в коммутационной

пластине, использовано выражение [12]

$$q_{con}^{h} = \frac{2I^{2}r_{c}(T_{hot})}{d_{con}} \left(K_{con} - \frac{2}{3}\right), \ q_{con}^{c} = \frac{2I^{2}r_{c}(T_{cold})}{d_{con}} \left(K_{con} - \frac{2}{3}\right).$$
(8)

Потоки тепла q_h и q_c зависят от удельной плотности тока $j_{n,p}$. Задача заключается в определении таких значений плотности тока $j_{n,p}$, при которых обеспечивается минимум функционала *J*. При этом КПД термоэлемента достигает наибольшего значения.

Теория оптимального управления [13, 14] дает решение поставленной задачи. Оно реализуется численным методом последовательных приближений и позволяет находить оптимальную плотность генерируемого тока для обеспечения максимального КПД термоэлектрического преобразователя энергии. Выбором геометрических размеров и числом термоэлементов могут быть достигнуты заданное напряжение и мощность термоэлектрического генераторного модуля. Сложность оптимизационной задачи требует привлечения компьютерных методов для ее решения.

Результаты проектирования модулей из материалов на основе InSe – PbTe

Модули с использованием In₄Se₃

Компьютерное проектирование и оптимизация термоэлектрических модулей InSe - PbTe проводилось с учетом температурных зависимостей параметров термоэлектрических материалов, полученных в процессе синтеза исходных компонентов с последующим горячем прессованием синтезированных материалов для интервала температур горячей стороны 450 - 500 °C, холодной 30 - 90 °C.

Для *p*-ветви термоэлемента выбран материал на основе *PbTe*, легированный натрием, поскольку в интервале температур 400 - 500 °C добротность *PbTe* довольно высока (рис. 2). Следует отметить, что выбор *PbTe* мотивирован еще и хорошо отработанной технологией получения образцов, однако это не исключает возможности использования в термоэлементе других среднетемпературных материалов *p*-типа проводимости.







Экспериментальные температурные зависимости термоэлектрических параметров материалов на основе *InSe* и *PbTe* (рис. 2 – 5) получены на автоматизированном оборудовании Алтек-10001, разработанном в Институте термоэлектричества [15].



*Рис. 4. Зависимость теплопроводности n-In*₄*Se*₃ *и p-PbTe от температуры.*



Как видно из рис. 2, величина α для In_4Se_3 имеет довольно высокое значение и с увеличением температуры проходит через максимум (370 мкВ/К) при температурах 225 – 250 °C. При рабочих температурах модуля 400 – 500 °C значение α для In_4Se_3 слабо изменяется и находится на уровне 300 мкВ/К. Электропроводность *n*- In_4Se_3 при 20 °C очень низка, возрастает с увеличением температуры и при 500 °C достигает 40 Ом⁻¹см⁻¹. Теплопроводность *n*- In_4Se_3 , наоборот, уменьшается с ростом температуры и при 500 °C составляет приблизительно 0.35·10⁻³ K⁻¹.

Коэффициент Зеебека для *p-PbTe* также довольно высокий и при 400 - 500 °C принимает значения в пределах 250 - 260 мкВ/К. Электропроводность *p-PbTe* при этих температурах составляет 200 - 220 Ом⁻¹см⁻¹. Теплопроводность проходит через минимум и при 500 °C достигает значения 1.9 Вт/см·К.

Электрическая мощность модулей на основе описанных выше материалов (p-PbTe, n- In_4Se_3) в зависимости от площади поперечного сечения ветвей для различных значений исходного напряжения представлена на рис. 6.



Рис.6. Зависимость электрической мощности модуля из материалов In₄Se₃ – PbTe от площади поперечного сечения ветвей для различных значений исходного напряжения T_h = 500 °C, T_c = 30 °C, h = 5.5 мм.







Рис.8. Оптимальный тепловой поток (Q) для получения заданной электрической мощности (P) модуля из материалов на основе $In_4Se_3 - PbTe$, $T_h = 500$ °C, $T_c = 30$ °C, h = 5.5 мм.

При мощности модуля на уровне 1 Вт и напряжений модуля 0.5 В; 1.0 В; 1.5 В площадь поперечного сечения ветви составляет соответственно 68, 30 и 18 мм² (рис. 6). При этом для получения напряжения на уровне 1 В в заданных интервалах температур холодной и горячей сторон необходимо 8 термоэлементов (рис. 7). Соответственно для 2 В нужно 16 термоэлементов и т.д. Величины тепловых потоков, необходимых для получения заданных электрических мощностей, приведены на рис. 8. Видно, что для генерирования 1 Вт электрической мощности тепловой поток на горячей стороне модуля должен составлять 65 – 70 Вт.





Рис.9. Зависимость КПД (η) модуля из In₄Se₃ – PbTe от температуры холодной стороны при различных температурах горячей стороны модуля.

Рис.10. Зависимость электрической мощности модуля из In₄Se₃ – PbTe от температуры горячей стороны.

Нетипичная зависимость получена при исследовании влияния температуры холодной стороны на КПД модуля. Как видно из рис. 9, при увеличении температуры холодной стороны наблюдается рост КПД. При этом электрическая мощность модуля, особенно при высоких температурах (~500 °C), очень слабо зависит от температуры холодной стороны (рис. 10).

Такая зависимость обусловлена тем, что при низких температурах холодной стороны модуля наблюдается несогласование термоэлектрических параметров α , σ , к образцов In_4Se_3 и *PbTe*. Поэтому термоэлектрический материал на холодной стороне модуля работает в условиях, далеких от оптимальных. С увеличением температуры в образцах In_4Se_3 теплопроводность существенно уменьшается и приблизительно на порядок возрастает электропроводность

(рис. 3, 4), что обеспечивает более высокое значение Z при повышенных температурах холодной стороны модуля. Зависимость проходит через максимум, и дальнейшее повышение температуры холодной стороны (в данном случае более 160 °C) снижает КПД.

Модули с использованием других соединений на основе InSe

Как видно из приведенных результатов исследований, КПД модуля из материалов на основе InSe - PbTe (рис. 2 – 5) является довольно низким, по сравнению с другими модулями, традиционно использующимися в среднетемпературном диапазоне [16]. Одним из способов улучшения эффективности такого модуля является повышение термоэлектрической добротности In_4Se_3 путем оптимизации состава и использования эффективных легирующих примесей. В частности, в работе [17] показано, что для монокристалла $In_4Se_{2.35}$, выращенного методом Бриджмена, максимальное значение ZT составляет 1.48 при температуре 432 °C. В [18] легированием Cl повышена добротность до 1.53, в [19] введением Pb и Sn – до 1.4 при 427 °C. Используя термоэлектрические параметры соединений In_4Se_3 приведенные в роботах [17 – 19] (рис. 11) как исходные данные, авторами данной статьи методом оптимального управления рассчитан КПД модулей (рис. 12), где материалами p-ветвей является PbTe, а n-ветвей – $In_4Se_{2.35}, In_4Se_{2.67}Cl_{0.03}$ и $In_4Pb_{0.01}Sn_{0.04}Se_3$.



Рис. 11. Температурные зависимости коэффициента термоЭДС (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и добротности (г) материалов на основе In₄Se₃ [17 – 19].

Максимальный КПД (8%) при постоянной температуре горячей стороны и изменении температуры холодной показал модуль из *p-PbTe* и *n-In*₄*Se*_{2.67}*Cl*_{0.03} (рис. 12). Для модуля, где в качестве *n*-ветви использован *In*₄*Se*₃, легированный *Pb* и *Sn*, максимум КПД смещен в сторону высоких температур и составляет ~ 6.6% при $T_c = 90$ °C. Это обусловлено несогласованием термоэлектрических параметров (в основном σ) материалов *PbTe* и *In*₄*Pb*_{0.01}*Sn*_{0.04}*Se*₃ (рис. 11, δ). Дальнейшее снижение КПД до 5.1% вызвано уменьшением рабочего перепада температур, даже несмотря на то, что добротность *In*₄*Pb*_{0.01}*Sn*_{0.04}*Se*₃ возрастает (рис. 11, ϵ).

Нетипичная зависимость получена при исследовании КПД модуля из *p*-*PbTe* и *n*-*In*₄Se_{2.35} от изменения температуры холодной стороны (рис. 12). Увеличение T_c приводит к повышению КПД, который достигает своего максимума 4.83% при температуре 210 °C. Такая зависимость обусловлена неоптимальными режимами работы материала на холодной стороне и низкими значениями добротности материала *In*₄Se_{2.35} в области низких температур (рис. 11, *г*).

На рис. 13 приведена зависимость КПД термоэлектрических модулей на основе *PbTe* и соединений *InSe* от температуры горячей стороны.



Рис. 12. Зависимость КПД (η) термоэлектрических модулей из материалов: 1 – p-PbTe – n-In₄Se_{2.67}Cl_{0.03}, 2 – p-PbTe – n-In₄Se_{2.32}I_{0.03}, 3 – p-PbTe – n-In₄Se_{2.35} от температуры холодной стороны. Температура горячей стороны 500 °C.



Рис. 13. Зависимость ККД (η) термоэлектрических модулей из материалов: 1 – p-PbTe – n-In₄Se_{2.67}Cl_{0.03}, 2 – p-PbTe – n-In₄Se_{2.32}I_{0.03}, 3 – p-PbTe – n-In₄Se_{2.35} от температуры горячей стороны. Температура холодной стороны 30 °C.

По всей видимости, при увеличении температуры горячей стороны КПД модуля увеличивается и достигает уровня 8% и 6% для $PbTe-In_4Se_{2.67}Cl_{0.03}$ и $PbTe-In_4Pb_{0.01}Sn_{0.04}Se_3$ соответственно. При температуре холодной стороны 30 °С максимальный КПД для модуля $p-PbTe - n-In_4Se_{2.35}$ составляет 1.5%, что свидетельствует о неэффективности использования этого материала в паре с p-PbTe в традиционных генераторных модулях.

Результаты экспериментальных исследований модулей на основе In₄Se₃ – PbTe

На основе проведенных расчетов разработан ряд вариантов конструкций термоэлектрических модулей из материалов p-PbTe и $n-In_4Se_3$ электрической мощностью 0.5-5 Вт (таблица).

Электрическая коммутация ветвей *PbTe* и *In*₄*Se*₃ осуществлялась серебряными

пластинами методом диффузной сварки. В качестве антидиффузионных слоев для PbTe и In_4Se_3 использованы *Co* и *Fe*, переходных слоев для PbTe – смесь *CoTe* и PbTe, а для In_4Se_3 – смесь *CoTe* и In_4Se_3 [20].

<u>Таблица</u>

Электрическая	Электрическое	Тепловой	Сечение	Количество	Габаритные
мощность,	напряжение,	поток,	ветви,	пар	размеры,
Вт	В	Вт	MM ²	ветвей	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

Геометрические и электрические параметры модулей на основе $PbTe - In_4Se_3$ при последовательном соединении ветвей ($T_2 = 500$ °C, $T_x = 30$ °C)

Для модулей мощностью 0.5 Вт количество ветвей увеличивали от 4 до 50, при этом поперечное сечение ветви соответственно уменьшалось от $5.6 \times 5.6 \text{ мм}^2$ до $1.5 \times 1.5 \text{ мм}^2$. Габаритные размеры модуля находились в пределах от 11.7×19.7 до $14.2 \times 23.3 \text{ мм}^2$. Для модулей мощностью 5 Вт поперечное сечение ветвей необходимо увеличивать при их постоянной высоте. Максимальные габариты модуля мощностью 5 Вт и напряжением 5.6 В составляли $50 \times 65 \times 7.8 \text{ мм}^2$.

Использование дешевых термоэлектрических материалов и простой технологии открывает перспективу широкого использования модулей на основе – *InSe–PbTe* для термоэлектрических преобразователей энергии для диапазона рабочих температур 30 – 500 °C.

Выводы

- 1. С использованием методов теории оптимального управления осуществлено компьютерное проектирование и определена эффективность генераторных модулей из материалов на основе *n-InSe-p-PbTe* в диапазоне температур 30 500 °C. Показано, что максимальная эффективность термоэлектрических модулей составляет 8% для *p-PbTe-n-In*₄*Se*_{2.67}*Cl*_{0.03} и 6.6% для *p-PbTe-n-In*₄*Pb*_{0.01}*Sn*_{0.04}*Se*₃.
- 2. Впервые создан термоэлектрический генераторный модуль на основе *n-In*₄Se₃-*p-PbTe* для диапазона рабочих температур 30 500 °C и экспериментально подтверждены результаты теоретических расчетов.
- 3. Термоэлектрические модули из материалов на основе *n-InSe-p-PbTe*, *n-PbTe* и *p-GeTe-AgSbTe* характеризуются близкими значениями эффективности. Однако себестоимость модулей из *n-InSe-p-PbTe* меньше, в чем заключается их преимущество для использования в среднетемпературном диапазоне.

Литература

- 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. Струтинская Л.Т. Проектирование секционных модулей на основе *PbTe/TAGS* для термоэлектрических генераторов. / Л.Т. Струтинская, В.Р. Билынский-Слотило, В.Я. Михайловский // Физика и химия твердого тела. 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.
- Анатычук Л.И. Установка для измерения свойств полупроводникового термоэлектрического материала/ Л.И. Анатычук, Н.В. Гаврылюк, В.В. Лысько // Термоэлектричество. – 2010, №3. С. 41-49.
- 16. Вихор Л.Н. Оптимизация материалов и оценка характеристик генераторных модулей для рекуператоров теплоты / Л.Н. Вихор, В.Я. Михайловский, Р.М. Мочернюк // Физика и химия твердого тела. – 2014. – № 1. – Т. 15. – 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.
- J.-S.Rhyee, K.Ahn, K.H.Lee, H.S.Ji, J.-H.Shim. Enhancement of the thermoelectric figure-ofmerit 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*₄*Pb*_x*Sn*_y*Se*₃. Adv. Mater. 2013, 25, 4800.
- 20. Патент (UA) № 79960 МПК H01L 35/00 Способ изготовления термоэлектрического элемента, содержащего *n-In*₄Se₃ / Михайловский В.Я., Мочернюк Р.М., Kim Sang II, Lee Kyuhyoung Опубл. 13.05.2013, бюл.№9 Заявка u2012 12353 от 29.10.12.

Поступила в редакцию 19.12.2014.