

Термоэлектрическая эффективность низкотемпературных генераторных материалов и возможности её повышения

А.В. Симкин*, А.В. Бирюков, Н.И. Решников, О.Н. Иванов

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов», ул. Победы, 85, 308015 Белгород, Россия

(Получено 29.08.2013; опубликовано online 31.01.2014)

В работе изучены термоэлектрические свойства полупроводникового материала на основе твёрдого раствора теллурида висмута изготовленного методом экструзии, имеющего высокие механические свойства. Используя полученные данные о значениях термоэлектрических параметров ветвей, рассчитаны коэффициенты полезного действия термоэлектрической батареи плоской конструкции в рабочих температурных режимах. Рассмотрены пути повышения эффективности термоэлектрического преобразования за счёт применения в качестве материала ветвей объёмных наноструктурированных термоэлектриков на основе теллурида висмута.

Ключевые слова: Термоэлектрическая батарея, Термоэлектрический генератор, Полупроводниковая ветвь, Теллурид висмута, Термоэлектрическая добротность, ТермоЭДС, Решеточная теплопроводность.

PACS numbers: 72.20.Pa, 73.63.Bd, 81.07.Bc

1. ВВЕДЕНИЕ

Основные термоэлектрические эффекты – Зеебека, Пельтье и Томсона — были открыты в первой половине XIX в. К тому же времени относятся первые попытки изготовления термоэлектрических генераторов (ТЭГ) для получения электрической энергии. Прямое преобразование энергии в ТЭГ основано на использовании термоэлектрических эффектов, проявляющихся в том, что градиент температуры в твердом теле вызывает диффузию носителей тока (в полупроводнике — электронов и дырок) и, наоборот, движение носителей тока сопровождается выделением или поглощением тепла [1].

Термоэлектрические преобразователи энергии обладают уникальными сочетаниями конструктивных и эксплуатационных характеристик, таких, как отсутствие движущихся деталей, высокая надежность, возможность эксплуатации в течение нескольких лет без обслуживания или при минимальном периодическом обслуживании, возможность использования теплоты от любых источников тепловой энергии, способность работы не зависимо от пространственного положения и вида окружающей среды. Энергетические установки небольшой мощности с применением термоэлектрических батарей (ТЭБ) нашли применение не только в космических аппаратах, работающих на большом удалении от солнца, но и в труднодоступных районах земли для питания средств телеметрии, связи, а также подзарядки аккумуляторов в различных автономных системах электропитания.

В ближайшем будущем ТЭГ должны найти широкое применение в решении проблемы превращения паразитного тепла, выделяемого при работе машин, в электрическую энергию. В частности, ожидается, что преобразование отводимого от двигателей внутреннего сгорания автомобиля тепла в электрический ток для питания бортового оборудования приведёт к экономии 20-25 % топлива [2].

2. ДОБРОТНОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Простейшее термоэлектрическое устройство – термоэлемент, состоит из соединённых полупроводников (ветвей) *n*- и *p*- типа проводимостей (см. Рис. 1). Соединяя последовательно электрически и параллельно термически цепочки термоэлементов, они образуют ТЭБ. Нагревая одну сторону ТЭБ и охлаждая другую, в электрической цепи ТЭБ с полезной нагрузкой возникает электрический ток за счёт согласованного, однонаправленного движения основных носителей зарядов, переносящих избыточную тепловую энергию от нагретой стороны к охлаждённой.

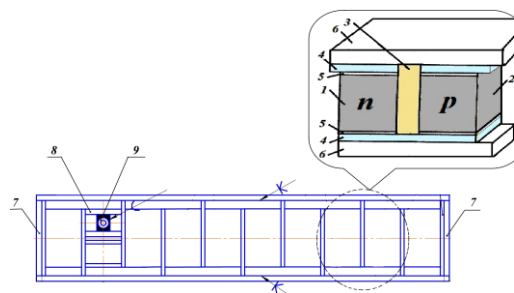


Рис. 1 – Схематическое изображение ТЭБ, увеличенный сегмент - термоэлемент: 1 – ветвь *n*-типа проводимости; 2 – ветвь *p*-типа проводимости; 3 – стеклотекстолитовая кассета; 4 – коммутационные шины; 5 – барьерное покрытие; 6 – керамические теплопереходы; 7 – изоляционное покрытие; 8 – электрический контакт; 9 – электрический провод

Эффективность работы ТЭБ зависит в первую очередь от эффективности (добротности) термоэлектрического материала [3], из которого изготовлены ветви термоэлементов. Мерой добротности термоэлектрического материала служит безразмерный коэффициент Z_T

* simkin_andrey@mail.ru

$$Z_T = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\chi} \cdot T, \tag{1}$$

где T – абсолютная температура, α – коэффициент термоЭДС материала, σ – его электропроводность, а χ – теплопроводность.

Эффективность транспорта основных носителей определяет числитель выражения (1), оно максимально для легированных полупроводников с концентрацией основных носителей порядка $10^{19} \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Причина в том, что, не смотря на более низкую по сравнению с металлами электропроводность, полупроводники могут иметь существенно большие значения коэффициента термоЭДС. Для металлов коэффициент термоЭДС редко превышает $1.5 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$, а для полупроводников эти значения могут достигать $10^3 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ при комнатной температуре [2].

Одновременно с высокими значениями термоЭДС и электропроводности эффективный термоэлектрический материал должен обладать низкой теплопроводностью. Теплопроводность полупроводников включает две основные составляющие – решеточную и электронную, которые отражают распределение тепла в твердом веществе соответственно фононами и электронами проводимости. Усилить рассеяние фононов и, соответственно, понизить решеточную теплопроводность можно посредством увеличения массы атомов, а так же созданием неоднородностей, фазовых границ или резонансных систем [2].

3. СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

В настоящее время известно большое количество материалов, обладающих термоэлектрическими свойствами (см. Рис. 2). Однако для практического использования в ТЭГ могут быть пригодны термоэлектрические материалы, способные преобразовывать тепло в электричество с КПД выше 0,1 % при разности температур между горячим и холодным спаями термоэлементов порядка $450\text{-}600 \text{ К}$ [4].

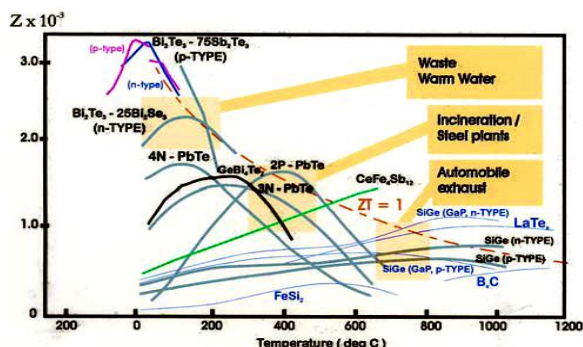


Рис. 2 – График зависимости термоэлектрической добротности от температуры для разных термоэлектрических материалов [5]

Материалы на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 обладают наилучшими термоэлектрическими свойствами в интервале температур $200\text{-}600 \text{ К}$. Однако, термоэлектрическая добротность таких материалов достаточно мала ($ZT \approx 1$), что обуславливает низкое

значение коэффициента полезного действия термоэлектрических устройств на основе теллурида висмута, и существенно ограничивает их масштабное коммерческое применение.

Ведение в Bi_2Te_3 сурьмы или селена позволило заметно снизить теплопроводность и получить для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ и $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ значения ZT , приближающиеся к 1. Варьированием состава при синтезе и технологией изготовления удаётся управлять не только термоэлектрическими свойствами этих материалов, но и физико-механическими, играющими важнейшую роль в вопросе надёжности работы изготовленных ТЭБ.

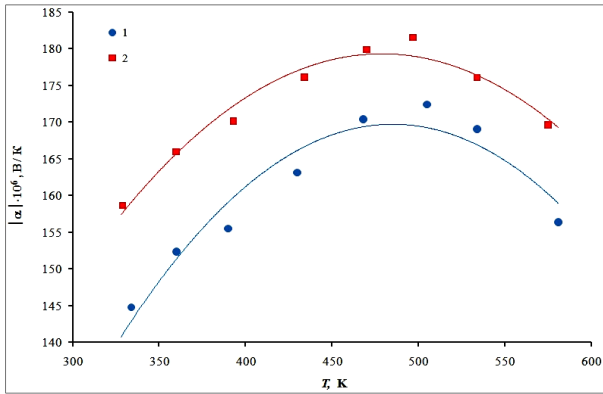
Выбору способа изготовления материала ветвей, в значительной мере определяющего механические и термоэлектрические свойства, была посвящена работа авторов [6]. Изучались образцы полупроводниковых ветвей из низкотемпературного термоэлектрического материала на основе твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ n -типа проводимости и $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ p -типа проводимости. Исследовались ветви, серийно выпускаемые российскими производителями термоэлектрических материалов. По результатам [6] для изготовления ТЭБ повышенной надёжности [7] наиболее подходящими по механическим свойствам является материал изготовленный методом экструзии. Ветви формы параллелепипеда, необходимые для изготовления ТЭБ плоского типа (см. Рис. 1), вырезаются из экструдированных стержней квадратного сечения. Электроэрозионный метод резки позволяет получать необходимое качество контактных поверхностей ветвей [8, 9].

На Рис. 3 показаны соответственно температурная зависимость термоЭДС α , электропроводности σ и теплопроводности χ . Линии, изображённые на графиках Рис. 3, соответствуют аппроксимирующим кривым полиномом второй степени, уравнения которых использовались при расчёте характеристик проектируемых плоских ТЭБ методом средних параметров [1, 4, 10].

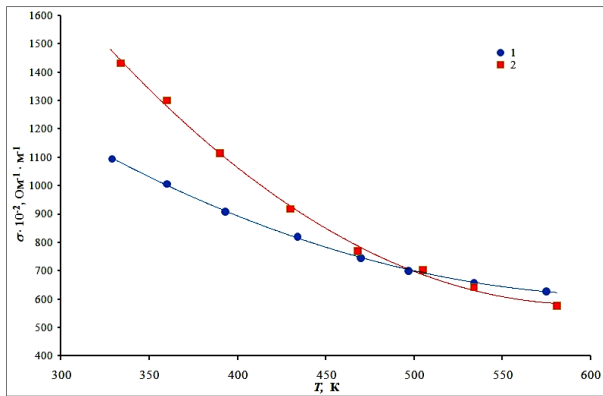
В диапазоне температур от 300 К до 523 К наблюдается стабильная тенденция к снижению электропроводности с температурой (см. Рис. 3б) при одновременном возрастании термоЭДС (см. Рис. 3а).

В этом интервале температур концентрация основных носителей заряда практически не меняется. Однако подвижность основных носителей и её снижение с температурой обуславливают падение электропроводности, что характерно для интерметаллических материалов. Стабилизация электропроводности в области 500 К свидетельствует о снятии вырождения с возможным ростом парциального вклада в эффект электропереноса неосновных носителей заряда. Об этом говорит также тенденция снижения термоЭДС в этой температурной области [11].

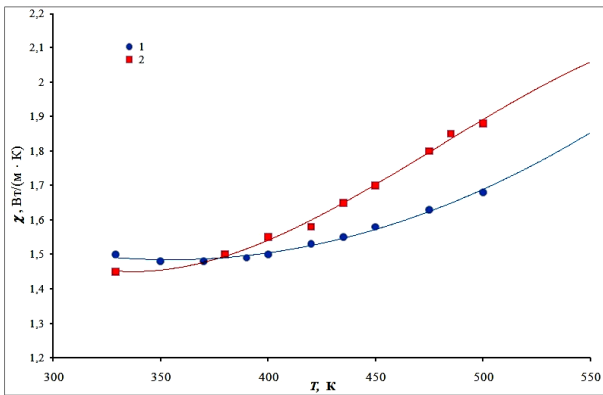
Теплопроводность использованных термоэлектрических материалов с ростом температуры после 250 К изменяется незначительно до области собственной проводимости. Вклад электронной теплопроводности в области примесной проводимости составляет $30\text{-}40 \%$ от общей теплопроводности и незначительно изменяется в интервале температур $200\text{-}500 \text{ К}$. Выше 350 К (см. Рис. 3в) наблюдается увеличение теплопроводности, связанное с ростом биполярного теплопереноса [11-13].



а



б



в

Рис. 3 – Температурные зависимости: коэффициента термоЭДС α (а); электропроводности σ (б); коэффициента теплопроводности χ (в) термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 n- (1) и p- типа (2) проводимости полученных методом экструзии

Рассмотренный термоэлектрический материал с высокими механическими характеристиками, выпускаемый серийно, имеет максимальные значения добротности всего лишь $ZT = 0,7$ при температуре 400 К.

Максимальный теоретический достижимый КПД, который может обеспечить термоэлемент рассчитывается по [1, 4, 10, 14]:

$$\eta = \frac{T_G - T_X}{T_G} \cdot \frac{[1 + 0,5Z_{T\Theta}(T_G + T_X)]^{0,5} - 1}{[1 + 0,5Z_{T\Theta}(T_G + T_X)]^{0,5} + T_X/T_G}, \quad (2)$$

где T_G, T_X – температуры по горячей и холодной сторонам ТЭБ соответственно; а $Z_{T\Theta}$ – добротность термоэлемента [1, 14]:

$$Z_{T\Theta} = \frac{\alpha_{cp}^2 \cdot \sigma_{cp}}{\chi_{cp} \cdot (1 + \varepsilon_\chi) \cdot (1 + m_p)}, \quad (3)$$

где $\alpha_{cp}, \sigma_{cp}, \chi_{cp}$ – средние значения между среднеинтегральными термоЭДС, электропроводностью и теплопроводностью соответственно; ε_χ – коэффициент, учитывающий утечки тепла по защитным покрытиям и элементам конструкции; m_p – коэффициент, учитывающий электрические сопротивления переходных слоёв, коммутационных шин и контактов [1].

$$\alpha_{cp} = \frac{\int_{T_X}^{T_G} \alpha_n(T) dT + \int_{T_X}^{T_G} \alpha_p(T) dT}{2 \cdot (T_G - T_X)}, \quad (4)$$

где $\alpha_p(T), \alpha_n(T)$ – функции коэффициента термоЭДС от температуры (см. Рис. 3а) материалов p-типа и n-типа проводимости соответственно.

Значения σ_{cp}, χ_{cp} вычисляются аналогично (4) с использованием уравнений полиномов второй степени аппроксимирующих кривых Рис. 3б и Рис 3в соответственно.

В (2) первый множитель – КПД обратимого цикла Карно, а второй учитывает снижение его за счёт необратимых потерь, обусловленных конечной теплопроводностью термоэлектрического материала χ и эффектом Джоуля [1, 4, 10, 14].

В реальных конструкциях, в том числе в представленной на Рис. 1, существуют дополнительные потери:

- падение напряжения за счёт наличия электрического сопротивления барьерных слоёв, коммутационных шин и контактов, а также выделения на этих элементах конструкции Джоулева тепла. Коэффициент m_p , учитывающий в (3) эти потери, может достигать $m_p \approx 0,1$;

- утечки тепла по решётчатому каркасу и герметизирующему покрытию по периметру, а так же наличие паразитных тепловых сопротивлений на

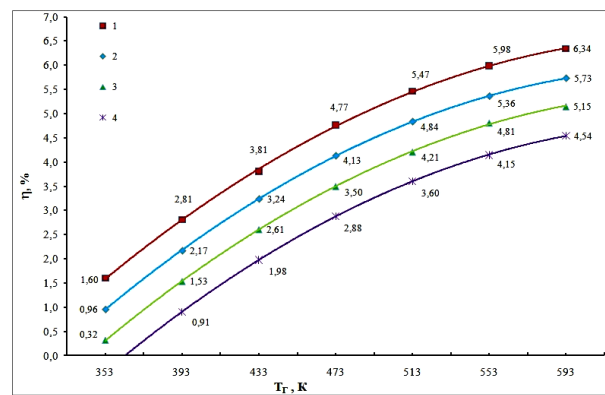


Рис. 4 – Температурные зависимости теоретически рассчитанного КПД исходя из свойств термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 , полученных методом экструзии от температуры T_G по горячей стороне и T_X : 1 – $T_X = 303$ К; 2 – $T_X = 323$ К; 3 – $T_X = 343$ К; 4 – $T_X = 363$ К

подкоммутационных слоях, коммутационных шинах, керамических теплопереходах и пр. Расчёты показывают, что коэффициент ε_{χ} , учитывающий в (3) эти потери, может достигать $\varepsilon_{\chi} \approx 0,07$;

Вычисленные по (3) значения, исходя из свойств материалов ветвей (см. Рис. 3), сведены в температурные зависимости, изображённые на Рис. 4.

4. НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

КПД термоэлемента, а значит и ТЭБ и ТЭГ в целом (см. Рис. 5) зависит в первую очередь от добротности термоэлектрического материала ветвей. Именно поэтому увеличение термоэлектрической добротности материалов является одним из приоритетных направлений исследований в области термоэлектричества. Несмотря на достаточно активные исследования в лабораториях разных стран мира, до конца XX века в лучших термоэлектрических материалах при комнатных температурах удавалось получить лишь $ZT = 1,0$.

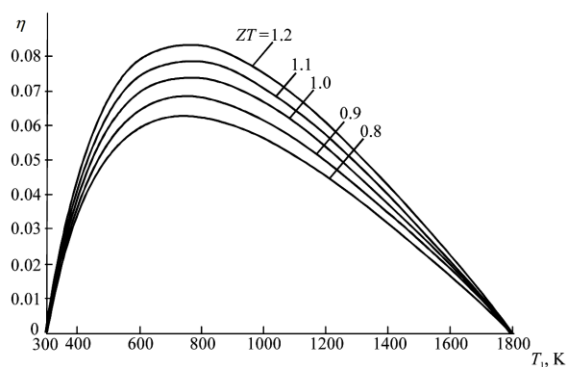


Рис. 5 – Зависимость КПД односекционного ТЭГ от температуры горячей стороны ТЭБ при $T_c = 300$ К [15]

Интерес к наноструктурированным низкотемпературным термоэлектрическим материалам на основе теллурида висмута обусловлен значительным увеличением термоэлектрической добротности Z этих материалов по сравнению с кристаллическими.

Самые лучшие опубликованные результаты о получении лабораторных образцов с добротностью ZT до 2-4 наноструктур на квантовых ямах и квантовых точках не были воспроизведены ни в одной лаборатории мира [16]. С другой стороны, создание таких сверхрешеток требует применения очень дорогих и сложных технологий. Поэтому особый интерес представляет создание нанотермоэлектриков, допускающих их массовое производство. Такими относительно простыми и дешевыми технологиями могут стать получение объёмных нанокристаллических материалов

– путём механоактивационной обработки в шаровых мельницах [17-24];

– быстрой закалки расплава [25, 26] с возможным дополнительным измельчением [25]

с последующим:

– горячим прессованием [17-20, 24, 26];

– искровым плазменным спеканием (методом spark plasma sintering – SPS) [22, 23, 25];

– горячим экструдированием [21, 27].

В литературе [16] приводятся три механизма, способствующих увеличению термоэлектрической добротности при использовании объёмных наноструктур:

– дополнительное рассеяние фононов на границах нанозёрен;

– энергетическая фильтрация носителей вследствие наличия потенциальных барьеров между нанозёрнами;

– тунелирование электронов между наноструктурными элементами.

В объёмных наноструктурах на основе твёрдого раствора Bi_2Te_3 с размерами нанозёрен $\sim (10-20)$ нм решёточная теплопроводность под действием механизма дополнительного рассеяния фононов на границах нанозёрен может уменьшиться на (20-30) % по сравнению с исходным материалом.

Потенциальные барьеры между нанозёрнами могут сильно энергетически влиять на длины свободного пробега носителей вблизи уровня химического потенциала. Тогда может возникнуть энергетическая фильтрация [16], то есть носители с энергией выше энергии ферми будут преодолевать границу между нанозёрнами, практически не рассеиваясь. Уменьшение вероятности рассеяния носителей на границах с увеличением энергии носителей приводит к увеличению термоЭДС. При условии взаимной компенсации уменьшения электропроводности и теплопроводности решетки возможное увеличение термоэлектрической добротности может составлять (20-40) %.

Для осуществления механизма тунелирования электронов между наноструктурными элементами уже недостаточно лишь наличия нанозёрен с размерами $\sim (10-20)$ нм, но и необходим вакуумный зазор $\sim (1-2)$ нм между ними. Основная причина увеличения термоэлектрической эффективности – высокие значения термоЭДС при нулевой теплопроводности фононов в барьере. Теоретические оценки [28] показывают, что при возможности создания таких структур с вакуумным зазором между зёрнами, удастся увеличить безразмерную термоэлектрическую добротность ZT до 3,0-3,5 по сравнению с исходным термоэлектриком.

Создание вакуумного зазора $\sim (1-2)$ нм между зёрнами для реализации туннельного механизма роста добротности и соответствующего устранения фоновой теплопроводности вряд ли удастся добиться механоактивационной обработкой с последующим горячим прессованием. Исследование методами электронной микроскопии не обнаружило никаких зазоров между нанозёрнами, ни вакуумных, ни окисных [16].

Реализация перечисленных механизмов увеличения добротности в нано-термоэлектрике на основе твёрдого раствора Bi_2Te_3 могла бы привести к росту ZT до 3,5 при комнатной температуре [28], но для этого первично необходимы малые размеры нанозёрен $\sim (10-20)$ нм. Технологически довольно трудно создать такую структуру. Причиной является рост размеров исходных наночастиц вследствие рекристаллизации при горячем прессовании либо других видах компактирования при температурах 600-750 К. Рекристаллизация вызывает рост размеров зёрен свыше 100 нм [16].

Создать вакуумные, окисные, либо другие зазоры между зёрнами $\sim (1-2)$ нм пока так же не удастся. Но объёмная наноструктура с размерами зёрен $\sim (10-20)$ нм даже без реализации туннельного механизма устранения фононной теплопроводности позволит ожидать увеличения ZT до 1,5 [16]. По литературным данным [16] некоторого сокращения размеров зёрен (в 2-3 раза) в противодействии рекристаллизации можно добиться в нанокompозитах, когда к исходной матрице добавляются нановключения, имеющие слоистую структуру. Но размеры зёрен всё равно не могут достигнуть необходимой величины $< (10-20)$ нм.

5. ВЫВОДЫ

Несмотря на известные преимущества термоэлектрического преобразования энергии, ему присущ серьёзный недостаток - относительно низкая эффективность. Рост мощности и КПД термоэлектрических генераторов определяется кроме перепада температур величиной Z - добротностью материалов ветвей термоэлементов. Термоэлектрические устройства могли бы совершить переворот в решении ряда задач, если бы их эффективность достигла значений $ZT = 1,5-2,0$.

Рассмотренный термоэлектрический материал с высокими механическими характеристиками [6], выпускаемый серийно, имеет максимальные значения добротности всего лишь $ZT = 0,7$ при температуре 400 К. При этом максимальный КПД термоэлектрической батареи рассчитанный по (2) с учётом конструктивных потерь составляет 6,34 % при $T_H = 593$ К и $T_X = 303$ К.

Особый интерес в перспективном существенном увеличении добротности представляет создание объёмных термоэлектрических наноструктур с применением достаточно технологичной и недорогой методики. Примером такой технологии является создание объёмных наноструктурированных образцов термоэлектриков с использованием механоактивационной обработки исходных материалов. В таких наноструктурированных термоэлектриках на основе соединений $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ p -типа были получены значения $ZT = 1,4$ при $T = 373$ К и $ZT = 1,2$ при комнатной температуре [29]. Если удастся создать термоэлементы из ветвей обоих типов проводимости

имеющих $ZT = 1,4$ при температурах 400-500 К то следует ожидать повышения КПД простых в изготовлении односекционных ТЭГ до 9 %. Дальнейшее увеличение эффективности возможно при использовании каскадных термобатарей и ТЭБ с сегментированными ветвями [1, 4, 10], а также конструкций ТЭГ с использованием секционных схем, где в каждой секции - свой рабочий диапазон температур и свои ТЭБ, оптимизированные для этого диапазона температур.

Однако, проблема разрастания зёрен наноструктур при рекристаллизации ставит под сомнение возможность использования ветвей из наноструктурированного материала в генераторных ТЭБ. В рабочем режиме ветви помимо высокого ($T_X = 300$ К, $T_H = 600$ К) температурного воздействия, испытывают значительные механические напряжения обусловленные не только наличием температурного изменения геометрии конструкции, но и наличием пружинного стягивания системы нагреватель-ТЭБ-радиатор. В таких условиях, как и при горячем прессовании возникает рекристаллизация и соответственно уменьшение ZT .

В связи с этим весьма перспективным являются композиционные объёмные наноматериалы, где наноразмерные зёрна (~ 30 нм) покрыты слоями молекул [20] термостойких диэлектрических материалов. В таких материалах, по-видимому, удастся избежать значительного роста зёрен при рекристаллизации, и возможна реализация туннельного механизма устранения фононной теплопроводности, т.е. значительный рост эффективности термоэлектрических материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, Госконтракт №8095р/12669 от 18.06.2010 г., финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, с использованием приборной базы Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Белгородского государственного национального исследовательского университета.

Thermoelectric Figure of Merit of Low-temperature Generator Materials and Possibilities to Improve It

A.V. Simkin, A.V. Biryukov, N.I. Repnikov, O.N. Ivanov

Belgorod State National Research University, Center for collective use of scientific equipment «Diagnostics of structure and properties of nanomaterials», 85, Pobedy Str., 308015 Belgorod, Russia

The thermoelectric properties of semiconductor material based on the bismuth telluride solid solution manufactured by the extrusion method, which has high mechanical properties, are studied in the work. Using the obtained values of thermoelectric semiconductor parameters, the coefficients of efficiency of generator thermopile of a flat design in the working temperature range are calculated. The ways to improve the efficiency of thermoelectric conversion through the use of bulk nanostructured thermoelectric materials based on bismuth telluride are considered.

Keywords: Generator thermopile, Thermoelectric generator, Semiconductor leg, Bismuth telluride, Thermoelectric figure of merit, EMF, Lattice thermal conductivity.

Термоелектрична ефективність низькотемпературних генераторних матеріалів, можливості її підвищення

А.В. Сімкін, А.В. Бірюков, М.І. Репников, О.М. Іванов

Белгородський державний національний дослідницький університет, Центр колективного користування науковим обладнанням «Діагностика структури і властивостей наноматеріалів», вул. Перемоги 85, 308015 Білгород, Росія

В роботі вивчені термоелектричні властивості напівпровідникового матеріалу на основі твердого розчину телуриду вісмуту виготовленого методом екструзії, що має високі механічні властивості. Використовуючи отримані значення термоелектричних параметрів гілок, обчислені коефіцієнти корисної дії термоелектричної батареї плоскої конструкції в робочих температурних режимах. Розглянуто шляхи підвищення ефективності термоелектричного перетворення за рахунок застосування в якості матеріалу гілок об'ємних наноструктурованих термоелектрики на основі телуриду вісмуту.

Ключові слова: Термоелектрична батарея, Термоелектричний генератор, Напівпровідникова галузь, Телурид вісмуту, Термоелектрична добротність, Термоерс, Граткова теплопровідність.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. О.В. Марченко, А.П. Капшин, В.И. Лозбин, М.З. Максимов, *Методы расчета термоэлектрических генераторов* (Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН: 1995).
2. А.В. Шевельков, *Успехи химии* **77** № 1, 3 (2008) (A.V. Shevelkov, *Russ. Chem. Rev.* **77** No 1, 1 (2008)).
3. А.Ф. Иоффе, *Полупроводниковые термоэлементы* (Москва: Изд-во АН СССР: 1956).
4. Б.С. Поздняков, Е.А. Коптелов, *Термоэлектрическая энергетика* (Москва: Атомиздат: 1974).
5. D.M. Rowe, *Int. J. Innov. Energ. Syst. Power.* No 1, 13 (2006).
6. А.В. Симкин, А.В.Бирюков, Н.И. Репников, О.Н. Иванов, *XIII Межгосударственный семинар – Термоэлектрики и их применение*, 134 (Санкт-Петербург: 2012).
7. А.В. Симкин, А.В.Бирюков, Н.И. Репников, О.Н. Иванов, *Термоэлектричество* № 3, 86 (2013).
8. А.В. Бирюков, Н.И. Репников, О.Н. Иванов, А.В. Симкин, *Термоэлектричество* № 3, 36 (2011).
9. А.В. Симкин, А.В.Бирюков, Н.И. Репников, О.Н. Иванов, *Термоэлектричество* № 2, 13 (2012).
10. А.С. Охотин, А.А. Ефремов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский, *Термоэлектрические генераторы* (Москва: Атомиздат.: 1971).
11. Ю.И. Штерн *Материалы электронной техники.* № 2, 73 (2008).
12. А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, Р.П. Боровикова, В.А. Симонов, *Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей* (Москва: Наука: 1974).
13. Э.М. Лукишер, А.Л. Вайнер, М.Н. Сомкин, В.Ю. Водолагин, *Термоэлектрические охладители* (Москва: Радио и связь: 1983).
14. А.И. Бурштейн, *Физические основы расчёта полупроводниковых термоэлектрических устройств* (Москва: Гос. Изд-во физ.-мат. лит.: 1962).
15. Л.И. Анатыхчук, В.Я. Михайловский, *Термоэлектричество* №4, 9 (2007).
16. Л.П. Булат, Д.А. Пшеннай-Северин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Ю.Н. Пархоменко, И.А. Драбкин, Г.И. Пивоваров, В.Т. Бублик, Н.Ю. Табачкова, *XII Межгосударственный семинар – Термоэлектрики и их применение*, 41 (Санкт-Петербург: 2010).
17. Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Ю.Н. Пархоменко, Д.А. Пшеннай-Северин, Г.И. Пивоваров, Н.Ю. Табачкова, *ФТТ* **53** № 1, 29 (2011). (L.P. Bulat, I.A. Drabkin, V.V. Karataev, V.B. Osvenskii, Y.N. Parkhomenko, D.A. Pshenai-Severin, G.I. Pivovarov, N.Y. Tabachkova, *Phys. Solid State* **53**, 29 (2011)).
18. Л.П. Булат, Д.А. Пшеннай-Северин, *ФТТ* **52** № 3, 452 (2010) (L.P. Bulat, D.A. Pshenai-Severin, *Phys. Solid State* **52**, 485 (2010)).
19. Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Д.А. Пшеннай-Северин, *ФТТ* **52** № 9, 1712 (2010) (L.P. Bulat, I.A. Drabkin, V.V. Karataev, V.B. Osvenskii, D.A. Pshenai-Severin, *Phys. Solid State* **52**, 1836 (2010)).
20. В.А. Кульбачинский, В.Т. Кытин, В.Д. Бланк, С.Т. Буга, М.Ю. Попов, *ФТП*, **45** №9, 1241 (2011) (V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, V.D. Blank, S.G. Buga, M.Y. Popov, *Semiconductors* **45**, 1194 (2011)).
21. В. Абрютин, С. Нестеров, В. Романько, А. Холопкин, *Наноматериалы* № 1, 24 (2010).
22. В.Т. Бублик, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, М.Г. Лаврентьев, В.Б. Освенский, Л.П. Булат, Г.И. Пивоваров, А. И. Сорокин, Н.Ю. Табачкова, *XIII Межгосударственный семинар – Термоэлектрики и их применение*, 70 (Санкт-Петербург: 2012).
23. В.Т. Бублик, И.А. Драбкин, В.Б. Освенский, Г.И. Пивоваров, А. И. Сорокин, Н.Ю. Табачкова, *XIII Межгосударственный семинар – Термоэлектрики и их применение*, 75 (Санкт-Петербург: 2012).
24. Г.И. Пивоваров, В.Д. Бланк, В.Т. Бублик, Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, В.М. Прохоров, А. И. Сорокин, Н.Ю. Табачкова, *XIII Межгосударственный семинар – Термоэлектрики и их применение*, 94 (Санкт-Петербург: 2012).
25. Л.П. Булат, В.Б. Освенский, Ю.Н. Пархоменко, Д.А. Пшеннай-Северин, *ФТТ* **54** № 11, 2036 (2012) (L.P. Bulat, V.B. Osvenskii, Y.N. Parkhomenko, D.A. Pshenai-Severin, *Phys. Solid State* **54**, 2165 (2012)).
26. Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.Г. Леонтьев, А.С. Иванов, С.А. Варламов, Ю.П. Прилепо, А.М. Сычев, А.Г. Чуйко, И.В. Башков, , *XIII Межгосударственный семинар – Термоэлектрики и их применение*, 60 (Санкт-Петербург: 2012).
27. М.Г. Лаврентьев, В.Б. Освенский, М.В. Меженный, А.И. Простомологов, В.Т. Бублик, Н.Ю. Табачкова, *XIII Межгосударственный семинар – Термоэлектрики и их применение*, 34 (Санкт-Петербург: 2012).
28. А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, А.Н. Лагарьков, *ФТП* **46** № 5, 677 (2012). (A.A. Snarskii, A.K. Sarychev, I.V. Bezsudnov, A.N. Lagarkov, *Semiconductors* **46**, 659 (2012)).
29. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Science* **320**, 634 (2008).