Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. Том 45, №1, 2018 Herald of Daghestan State Technical University.Technical Sciences. Vol.45, No.1, 2018 <u>http://vestnik.dgtu.ru/</u>ISSN (Print) 2073-6185 ISSN (On-line) 2542-095X

Для цитирования: Авилов Е.С., Коржуев М.А., Кретова М.А. Экспресс - методики анализа характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2018; 45 (1): 49-59. DOI:10.21822/2073-6185-2018-45-1-49-59 For citation: Avilov E.S., Korzhuev M.A., Kretova M.A. Express methods for analysing thermoelectric materials and converter characteristics. Herald of Daghestan State Technical University. Technical Sciences. 2018; 45 (1): 49-59. (In Russ.) DOI:10.21822/2073-6185-2018-45-1-49-59

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ, МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ

УДК: 621.36

DOI: 10.21822/2073-6185-2018-45-1-49-59

ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Авилов Е.С.², Коржуев М.А.¹, Кретова М.А.³

¹⁻³ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, ¹⁻³119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, Россия, ¹e-mail: korzhuev@imet.ac.ru, ²e-mail: avilov@imet.ac.ru, ³e-mail:kretova@imet.ac.ru

Резюме. Цель. В последнее время отмечено резкое повышения интереса исследователей к термоэлектричеству (ТЭ) и его приложениям. Предложены новые конструкции термоэлектрических преобразователей (ТЭП), получено большое число новых термоэлектрических материалов (ТЭМ) с термоэлектрической добротностью $Z = \alpha 2 \sigma/k$, повышенной методом нанотехнологий (HT). (Здесь α , $\sigma u k$ - коэффициент термо-э.д.с., удельные электропроводность и теплопроводность). В результате возникла необходимость резкого повышения производительности труда исследователей, работающих в ТЭ отрасли, в особенности при определении характеристик термоэлектрических материалов и термоэлектрических преобразователей, а также при обработке возросшего объема литературных данных. Целью настоящей работы является разработка комплекса методик экспресс-анализа характеристик термоэлектрических материалов и термоэлектрических преобразователей, позволяющая повысить производительность труда исследователей, работающих в ТЭ отрасли. Метод. Проблема решалась путем подбора известных и создания новых методик исследования ТЭМ и ТЭП, в основе которых лежат нестационарные принципы измерений и компьютерные расчеты. Результат. Результатом работы было расширение возможностей известных методов термозонда и Хармана, используемых для измерений параметра Z и его составляющих (α , σ и k). Метод Хармана в работе распространен на многокаскадные модули и допускает пассивную компенсацию тепловых потерь при измерениях на воздухе (включение термопар (ТП) «голова к голове»). Разработаны методики оценки ширины запрещенной зоны Eg TЭM по кривым Z= f (Т), а также расчета ТЭП с использованием правила Ленца. Предложен метод диагностики фазы «фононное стекло - электронный кристалл» ($\Phi C \Im K$) (1~ $\lambda ph/a << \lambda e/a$) путем определения средних длин свободного пробега фононов λph и электронов λe . (Здесь a = 3 нм – кратчайшее межатомное расстояние). Развит метод автоэлектрохимического легирования термоэлектрических материалов, а также диагностики наноструктур (НС) путем определения зависимостей «физическое свойство – период идентичности ξ HC». Приведены примеры использования разработанных методик для анализа характеристик термоэлектрических материалов и термоэлектрических преобразователей. Вывод. Показана возможность резкого повышения производительности труда исследователей, работающих в ТЭ отрасли.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы; экспресс-методики получения и анализа характеристик; метод Хармана; ширина запрещенной зоны; правила Ленца; диагностика наноструктур

TECHNICAL SCIENCE POWER, METALLURGICAL AND CHEMICAL MECHANICAL ENGINEERING

EXPRESS METHODS FOR ANALYSING THERMO-ELECTRIC MATERIALS AND CONVERTER CHARACTERISTICS

Evgeniy S. Avilov², Mikhail A. Korzhuev¹, Marina A. Kretova³ ¹⁻³A.A.Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of RAS, ¹⁻³49, Leninskiy Ave., Moscow 119991, Russia, ¹e-mail: korzhuev@imet.ac.ru, ²e-mail: avilov@imet.ac.ru,³e-mail:kretova@imet.ac.ru

Abstract Objectives. Recently, there has been a sharp increase in research interest in thermoelectricity (TE) and its applications. New designs for thermoelectric converters (TEC) are being proposed and a large number of new thermoelectric materials (TEM) with a thermoelectric figure of merit $Z = \alpha 2 \sigma / k$ enhanced by the nanotechnological (NT) method are obtained. (Here α , σ and k are the coefficient of thermal electromotive force (EMF), the specific electrical conductivity and the thermal conductivity, respectively). As a result, the need for a sharp increase in the labour productivity of researchers working in the thermoelectric (TE) industry has emerged, especially when determining the characteristics of thermoelectric materials and thermoelectric converters, as well as when processing an increased volume of literature data. The aim of the present work is to develop a set of methods for rapid analysis of the characteristics of thermoelectric materials and thermoelectric converters, allowing the labour productivity of researchers working in the TE industry to be increased. Methods. The problem was solved by selecting well-known methods for studying TEM and TEC, based on nonstationary measurement principles and computer calculations, as well as creating new methods. Results. The result of the work was an expansion of the capabilities of the established thermal probe and Harman methods used to measure the Z parameter and its components (α , σ and k). The Harman method is expanded to multistage modules, allowing for the passive compensation of thermal losses when measuring in air (the switching of thermocouples (TP) in "head to head" mode). Methods for estimating the Eg – the band gap width of the TEM – according to the curves Z = f(T), as well as the calculation of the TEC using the Lenz rule, are developed. A method is proposed for diagnosing the "phonon glass electron crystal" (PGEC) phase $(1 \sim \lambda ph / a \ll \lambda e / a)$ by determining the mean free paths of phonons λph and electrons λe . (Here, a = 3 nm is the shortest interatomic distance). The method of autoelectrochemical alloying of thermoelectric materials, as well as diagnostics of nanostructures (NS), is developed by determining the "physical property-NS identity period ξ " dependencies. Examples of the developed technique using for analysing the characteristics of thermoelectric materials and thermoelectric converters are given. Conclusion The possibility of a sharp increase in the labour productivity of researchers working in the TE industry is indicated.

Acknowledgment. The work was carried out according to the state task No. 007-00129-18-00.

Keywords: thermoelectric materials, express methods of obtaining and analysing characteristics, Harman method, band gap width, Lenz rule, diagnostics of nanostructures

Введение. В последнее время существенно возрос интерес исследователей к прямому преобразованию тепловой энергии в электрическую, осуществляемое с помощью термоэлектрических преобразователей (ТЭП) [1-4]. В настоящее время исследованиями в области термоэлектричества (ТЭ) занимаются около 900 научных и коммерческих организаций, и более 2000 специалистов из 62 стран мира [5-6]. Существенно увеличилось число вновь синтезированных термоэлектрических материалов (ТЭМ), в том числе наноструктур (НС) с термоэлектрической добротностью

$$ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot T/\kappa., \tag{1}$$

повышенной методами нанотехнологий (HT) [7 – 10]. (Здесь α – дифференциальная термо-э.д.с., $\sigma = \rho^{-1}$ и к= к_{ph}+ к_e - удельные электропроводность и теплопроводность, ρ -

удельное сопротивление, к_е и к_{ph} – электронная и фононная (решеточная) составляющие теплопроводности, T – абсолютная температура)

Предложены новые конструкции ТЭП, используемые, в частности, для кондиционирования помещений, в телефонии, компьютерных технологиях, медицине и др. [4-5, 11]. В результате общее число научных публикаций по ТЭ в мире достигло значительной величины (по оценкам > 3000 в год), что затрудняет их углубленное изучение специалистами. Кроме того, в связи с возрастанием конкуренции в ТЭ отрасли, возникла также необходимость в более тщательной проверке достоверности литературных данных, особенно результатов работ, имеющих коммерческую направленность.¹

Отсюда следует необходимость резкого повышения производительности труда исследователей, работающих в ТЭ отрасли, как при определении характеристик ТЭМ и ТЭП, так и при обработке возросшего объема литературных данных. В настоящее время эта проблема решается специалистами путем создания новых экспресс - методик исследования ТЭМ и ТЭП, в основе которых лежат нестационарные принципы измерений и компьютерные расчеты [4-5].

Постановка задачи. Целью настоящей работы была краткое описание экспресс методик, разработанных в последнее время в Лаборатории полупроводниковых материалов ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН для анализа характеристик ТЭМ и ТЭП. Описанные методики включают измерение характеристик ТЭМ и ТЭП (1 и 2), оценку ширины запрещенной зоны E_g ТЭМ (3), электрохимическую диагностику и автоэлектрохимическое легирование образцов (4), диагностику фазы фононное стекло – электронный кристалл (ФСЭК) (5), оптимизацию характеристик НС путем изменения параметра их наноидентичности ξ (размеров кристаллического зерна, периода сверхструктур и т.п.) (6) а также использование правила Ленца (ПЛ) для расчетов ТЭП (7). Приводятся примеры использования разработанных методик, даны оценки эффективности их применения. Для характеристики эффективности методик использованы индексы А1 и А2, отвечающие повышению производительности труда исследователей до 10 и более 10 раз соответственно.

Методы исследования. Комплекс экспресс - методик для исследования ТЭМ и ТЭП

1. Метод термозонда (A1). Метод термозонда традиционно используется в ТЭ при определении типа проводимости ТЭМ, а также для проверки образцов на однородность [1, 14]. В использованной модификации (рис.1) метод позволят определить абсолютную величину и знак термо-э.д.с. α ТЭМ путем последовательного сравнения исследуемого образца с эталоном. Для расчетов используется формула

$$\alpha_1 = \alpha_2 U_1 / U_2. \tag{2}$$

(Здесь α₁ и U₁ – дифференциальная и интегральная термо-э.д.с. исследуемого образца, α₂ и U₂ – соответствующие характеристики эталона).



Рис. 1. Схема изменрения термо-э.д.с. α методом микрозонда. 1 – образец; 2 – эталон; 3 – термозонд (Cu); 4 – нагреватель; 5 – микровольтметр; 6 - массивный блок (Cu)

Fig. 1. Scheme of variation of thermo-emf. α by the microprobe method. 1 - sample; 2 - standard; 3 - thermosonde (Cu); 4 - heater; 5 - microvoltmeter; 6 - massive block (Cu)

¹ Так, например, значения $ZT \sim 2$, приведенные в работах [7-8] для сверхрешеток с квантовыми ямами и квантовыми точками, «не были затем воспроизведены ни в одной из лабораторий мира» [12]. Работы по автомобильным термоэлектрическим генераторам (АТЭГ), проводившиеся на протяжении последних 10 лет в ряде стран мира, не имели успеха вследствие неучета термодинамических ограничений АТЭГ [5, 13].

Тип проводимости исследуемого образца 1 (рис.1) определяется по известному типу проводимости эталона 2 путем сравнения знаков U₁ и U₂.² Время единичного измерения α составляет около 1 мин, точность измерений $\delta \alpha$.~ 10%. (в случае, если определение α производится по 10- 20 экспериментальным точкам). По величине α определяется энергия Ферми E_F TЭM, а при известной концентрации носителей тока n(p) в образцах - также и эффективные массы плотности состояний - m_d/m₀ = $\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3} / (2E_Fm_0)$. (Здесь \hbar = 1,0542.10⁻²⁷ эрг/с – постоянная Планка, m₀ = 9,1. 10⁻²⁸ г – масса свободного электрона) [15, 16].

2. Модификации метода Хармана (А1). Для экспрессных оценок величины термоэлектрической добротности $Z = \alpha^2/(\rho k)$ ТЭМ и ее составляющих (α , ρ , k) широко применяется метод Хармана (табл.1) [14]. Метод основан на термодинамическом соотношении Херлингера - Бриджмена $\delta R = (R_a - R_i)/R_i = (R_{//} - R_a)/R_a = ZT_1$, которое справедливо для образцов ТЭМ (п- и р-типа проводимости), отдельных термопар, а также последовательно соединенных N одинаковых термопар (N= 1, 2, 3...) (рис.2) [14]. (Здесь $R_a = R_{//}$ - «адиабатическое» и $R_i = R_a$ - «изотермическое» сопротивления, измеренные на постоянном и переменном токе, α , $\rho = \sigma^{-1}$, k и σ - коэффициент термо-э.д.с., удельные электросопротивление, теплопроводность и электропроводность, I- рабочий ток, S=a·b- поперечное сечение, a, b и l- ширина, длина и высота образца; $\Delta T = T_1 - T_0$; T_1 , T_0 и $\overline{T} = (T_1 + T_0)/2$ - температура верхнего и нижнего концов образца, а также его средняя температура соответственно) [14].

Таблица 1. Основные расчетные формулы метода Хармана [14, 17]	
Table 1. The main calculation formulas of the Harman method [14, 17] ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	

Параметр	ZT	α.	ρ	k	ΔΤ
Parameter					
Расчетная формула	(R _{//} -R _~)/ R _~	$I(R_{//}-R_{\sim})/\Delta T$	R~S/1	Ial $\overline{T}/\Delta T$	$ZT_{1}^{2}/2$
The calculation formula					



Рис.2. Схемы тепловой коммутации однокаскадных (а) и двухкаскадных модулей (b, c) при измерениях методом Хармана. Включение каскадов: b – (↑↑), c – (↓↑) [17].

Fig.2. Thermal switching circuits for single-stage (a) and two-stage modules (b, c) when measured by the Harman method. Inclusion of cascades: b - (↑↑), c - (↓ ↑) [17].

Соотношения (табл.1) используют для получения характеристик ТЭМ и ТЭП, при этом переход ТЭМ \leftrightarrow ТЭП осуществляется заменой: $\alpha \leftrightarrow \alpha_p - \alpha_n$; $\rho \leftrightarrow \rho_p + \rho_n$; $k \leftrightarrow k_p + k_n$. (Здесь индексами n и p отмечены характеристики электронной и дырочной ветвей термопар) [14].

В [17] метод Хармана был распространен на многокаскадные модули и неоднородные ветви термопар. Подход [17] основан на применимости метода Хармана к однородным участкам неоднородных ветвей и к отдельным ступеням многокаскадных модулей с различным числом термопар (N) (рис.2b и 2c). В модифицированном методе [17] производится раздельное измерение отклика Хармана R=f(t) (здесь t - время) от однородных участков неоднородных ветвей и от отдельных ступеней многокаскадных модулей. Полученные характеристики суммируются по термоэлектрическому контуру, в результате получаются характеристики неоднородных ветвей и многокаскадных модулей в целом. Согласно [17], при встречном

² Во многих современных работах знак α и тип проводимости ТЭМ авторами не приводятся.

включении (↑↓) двух одинаковых модулей (рис.2с) происходит частичная компенсация тепловых потерь на рабочих стыках ступеней, что можно использовать для повышения точности измерений ZT на воздухе, например, при контроле качества ТЭП в процессе их массового производства (табл.2).

Таблица 2. Безразмерная добротност	ъ ZT батарей «Sel	en», измеренная разл	ичными методами [17]
Table 2. The dimensionless quality fa	ctor of ZT batteries	s "Selen", measured by	y various methods [17]

				ZT (T= 300 K)				
	Тип	Заводской	Число	Паспорт Passport	Мет	Метод Хармана Z _H .10 ³ , K ^{-1*} The Harman Method		
N⁰	батареи A type batteries	батареи Factory number batteries	термопар, Number Thermocouples N	ZT=2ΔT / T ₁ **	Без комп.* without compensation for heat losses	Комп. тепловых потерь* heat loss compensation	Встречное включение батарей (↑↓)* Counter inclusion batteries	
1	Q ₅₋₁ II	117	6	0,63	0,49	0,61	0,58	
2	Q ₅₋₁ II	92	6	0,64	0,51	0,62	0,59	
3	Q ₃₋₄ II	342	21	0,63	0,47	0,61	0,55	
4	Q ₃₋₄ II	347	21	0,62	0,47	0,61	0,54	

* – Измерения на воздухе с/ без компенсации тепловых потерь, ** – измерения в вакууме.

* - Measurements in air with / without compensation for thermal losses, ** - measurements in vacuum.

3. Оценка ширины запрещенной зоны E_g ТЭМ (А1). В настоящее время синтезированы новые группы ТЭМ с повышенными значениями термоэлектрической добротности ZT~ 1-2, величина E_g которых точно не определена [10, 18]. Между тем, с величиной E_g связано положение (ZT)_{max} на шкале температур и соответственно температурный интервал работы ТЭМ и ТЭМ [18]. В связи с этим, возникает необходимость оценок величины E_g новых ТЭМ различными методами.

Таблица 3. Оценки ширины запрещенной зоны E_g ТЭМ по известной температуре T_{max} [19, 20] Table 3. Estimates of the width of the band gap of the Eg TEM at a known temperature Tmax [19, 20]

Класс материала	Составы образцов и тип проводимости	(ZT) _{max}	T _{max} , K	E _g , эВ
Скутерудиты	p, n - Co_4Sb_{12}	0,,2	480	0, 3
	p, n - $Yb_{0.19}Co_4Sb_{12}$	1, 2	> 680	> 0, 4
Клатраты	n- Ba ₈ Ga ₁₆ Ge ₃₀	1, 4	> 800	> 0, 5
Фазы Геслера	p-TiNiSn	0, 45	650	$0, 4_5$
	n- Zr _{0.25} Hf _{0.25} Ti _{0.5} NiSn _{1-y} Sb _y	1, 4	700	0, 4
Фазы Цинтля	$p-Yb_{14}MnSb_{11}$	1, 0	1200	1, 0
Слоистые сплавы	n- $Ge_2Bi_{10}Te_{17}$	0,16	340	0,13
Шелимовой -	p- $Ge_4Bi_2Te_7$	0,14	300	0,11
Карпинского и др.	p- $SnBi_6Te_{10}$	> 0,13	370	0,13

В табл. 3 приведены примеры оценок E_g ряда новых ТЭМ по температуре T_{max} , определенной исходя из положения (ZT)_{max} на кривых ZT = f(T) [19]. Примеры использования разработанной методики применительно к более широкому кругу ТЭМ приведены в [20].

4. Электрохимическая диагностика и автоэлектрохимическое легирование ТЭМ (АЭХЛ) (А2). В [21] были изучены процессы интеркаляции меди в Ван-дер-Ваальсовы (VdW) щели слоистых тройных сплавов (TC) семейства [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m [(Bi, Sb)₂(Te,Se)₃]_n (m, n= 0, 1, 2...), изменяющие электрические, механические и другие физические свойства образцов. Использовали электрохимические ячейки (ЭХЯ) < X / аq. CuSO₄/ Cu > (рис.3).

(Здесь X – исследуемый образец ТЭМ, ад. CuSO₄ – насыщенный раствор медного купороса в воде, Си – медный электрод).

По знаку э.д.с. $E = -(\mu_{Cu}^{X} - \mu_{Cu}^{0})/(Ze)$, измеренной на электродах разомкнутой ЭХЯ, определяли возможность интеркаляции меди в сплавы [(+) на образце - да; (-) – нет]. (Здесь $\mu_{Cu}^{r_X}$ и μ_{Cu}^{0} – электрохимические потенциалы атомов меди в исследуемых образцах (X) и в металлической меди, Ze – заряд, переносимой ионом меди Cu²⁺ в электролите (Z= 2), е элементарный заряд) [21].





Рис.3. Общий вид электрохимической ячейки $< X / \Im / Cu >$ (a) и ее электрическая схема при работе в режиме короткого замыания (b). (Случай $\mu_{Cu}^X < \mu_{Cu}^0$). Fig.3. General view of the electrochemical cell $\langle X / \Im / Cu \rangle$ (a) and its electrical circuit when operating in the short-circuiting mode (b). (The case $\mu_{Cu}^{X} < \mu_{Cu}^{0}$).

АЭХЛ медью проводили в течение t= 100 ч в короткозамкнутых ЭХЯ (рис. 3b). Количество меди ΔN_{Cu} , интеркалированной в образцы и обладающей донорными свойствами, определяли по изменению термо-э.д.с. α. образца Величина ΔN_{Cu} оказалась зависящей от относительной объемной плотности щелей D_{VdW} ~ 1/ s в TC. (Здесь s – средняя слойность пакетов).



Рис.4. Зависимости относительной объемной плотности щелей VdW (а) и концентрации интеркалированной меди ΔN_{Cu} , (b) от средней толщины слоевых пакетов ξ_1 в TC. Сплавы: 1 -GeTe - Bi₂Te₃; 2 - GeTe - Sb₂Te₃; 3 - SnTe -Bi₂Te₃; 4 - PbTe -Bi₂Te₃ u 5 - PbSe - Bi₂Se₃ (T= 300 K). [21].

Fig.4. Dependences of the relative bulk density of the gaps VdW (a) and the concentration of intercalated copper ΔN_{Cu} , (b) on the average thickness of the layer packets ξ_1 in the TS. Alloys: 1 -GeTe - Bi₂Te₃; 2 - GeTe - Sb₂Te₃; 3 - SnTe -Bi₂Te₃; 4 - PbTe -Bi₂Te₃ и 5 - PbSe - Bi₂Se₃ (T= 300 К). [21].

На рис. 4 показано изменения относительной объемной плотности щелей D_{VdW} в TC (a), а также концентрации интеркалированной меди ΔN_{Cu} , (b) в зависимости от средней толщины ξ1. Обнаружено пропорциональное слоевых пакетов снижение концентрации интеркалированной меди ΔN_{Cu} при уменьшении относительной объемной плотности щелей

Ван-дер-Ваальса D_{VdW} , сопровождающим рост слойности пакетов s и их толщины ξ_1 (рис.4b). Методика позволяет путем сверхбыстрого АЭХЛ медью изменять параметры n (p) и E_F образцов, что, в свою очередь, дает возможность исследовать структуру краев зон проводимости и валентной зоны исследуемых ТЭМ [21].

5. Диагностика фазы фононное стекло - электронный кристалл (ФСЭК) ТЭМ (А2). Фаза «фононное стекло – электронный кристалл» (ФСЭК) характеризуется одновременно низкими значениями κ_{ph} , свойственными аморфным материалам, и высокими значениями σ , свойственными кристаллам, что может приводить к увеличению ZT ТЭМ до 1,5–2,5 [1, 6]. Условие образования фазы ФСЭК в ТЭМ имеет вид $1 \sim \lambda_{ph}/a \ll \lambda_e/a$ (Здесь $\lambda_{ph} = 3 \kappa_{ph}/C V u \lambda_e$ = $v_F < \tau > = \hbar (3\pi^2 n/N^2)^{1/3} \mu/e$ – средние длины свободного пробега фононов и электронов в образцах, C= C_{mol} d/ M – теплоемкость единицы объема, C_{mol} – молярная теплоемкость, d плотность, M - молекулярная масса, V – скорость звука; v_F и $<\tau > = \tau_0 E^{r-\frac{1}{2}}$ – скорость и среднее по энергии E время релаксации электронов, r – параметр рассеяния, τ_0 – множитель, не зависящий от энергии, n – концентрация носителей, N=(m_d/m_c)^{3/2} – число экстремумов в зоне, m_c, m_d и μ - эффективные массы проводимости, плотности состояний и подвижность электронов, е- элементарный заряд, a – кратчайшее межатомное расстояние) [18, 22-23].

На рис. 5 приведены примеры использования метода диагностики фазы ФСЭК применительно к тройным сплавам (TC) семейства [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m [(Bi, Sb)₂(Te,Se)₃]_n (m, n= 0, 1, 2...)[23]. (Штрихами (кресты) на рис. 5 и далее отмечены характеристики сплавов Bi₂Te₃, пунктиром – общие статистические линейные тренды исследуемых зависимостей).



Рис. 5. Отношение средних длин свободного пробега фононов и электронов λ_{ph} / λ_e от состава (a), а также λ_e / а от периода сверхструктуры ξ_2 (b). (*T*= 300 K).

(Обозначения – см. подпись к рис.4).

Fig. 5. The ratio of the mean free paths of phonons and electrons λ_{ph} / λ_e on the composition (a), and also λ_e / a on the period of the superstructure $\xi_{,2}$ (b). (*T*= 300 K). (Legend - see the caption to Fig. 4).

Слоистые кристаллы TC представляют собой «естественные» наноструктуры с дискретным наноспектром $\xi = \xi_1; \xi_2, (3\text{десь } \xi_1 \sim 1-3 \text{ нм} - \text{толщина слоевых пакетов}; \xi_2 \sim 3-18 \text{ нм} - период сверхструктуры вдоль тригональной оси <math>\overline{3}$ кристаллов) [24]. Исследование параметров λ_{ph}/a и λ_e/a показало, что фаза ФСЭК в TC вырождается $(1 \sim \lambda_{ph}/a \sim \lambda_e/a)$ (рис.5а) [25, 26]. Причиной вырождения является резкое снижение λ_e/a при переходе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \rightarrow \text{TC}$ (рис.5b). В результате при переходе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \rightarrow \text{TC}$ также наблюдается резкое уменьшение $ZT = 0,7-0,8 \rightarrow 0,1-0,2$ (рис. 6а).

Таким образом, было установлено, что увеличение параметра ZT ТЭМ возможно только в невырожденной фазе Φ СЭК [24]. В [18] были сделаны оценки предельных значений ZT= $f(E_g)$, которые можно достичь для невырожденной фазы Φ СЭК ТЭМ в различных интервалах температур.



Рис. 6. Зависимости термоэлектрической добротности ZT от параметра $\xi_{,2}$ до (а) и после оптимизации концентрации носителей тока в TC (пересчет) (b) n(p): а - (2- 5)· 10²⁰ см⁻³; b - ~1· 10¹⁹ см⁻³ (T= 300 K). (Обозначения – см. подпись к рис.4) [24].

Fig. 6. Dependences of the thermoelectric figure of merit ZT on the parameter ξ_2 to (a) and after optimizing the carrier concentration in the TS (recalculation) (b). n(p): a - (2- 5)· 10²⁰ cm⁻³; b - ~1· 10¹⁹ cm⁻³ (T= 300 K). (Legend - see the caption to Fig. 4) [24].

6. Оптимизации характеристик НС ТЭМ (А2). В работах [18, 22-24] был предложен метол оптимизации характеристик HC ТЭМ путем варьирования ИХ периодов наноидентичности ξ. Результаты применения метода [11, 22] к TC семейства [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m [(Bi, Sb)₂(Te,Se)₃]_n (m, n= 0, 1, 2...) показаны на рис. 6. Было обнаружено, что ZT TC в вырожденной фазе ФСЭК не зависит от периода идентичности сверхструктуры ξ_{.2} (рис.6а) [25-26]. Это позволило объяснить снижение ZT TC действием другого фактора - высокой концентрацией носителей тока в TC (n, p ~ (2-5).10²⁰ см⁻³), существенно превышающей оптимальную концентрацию для кристаллов типа Bi₂Te₃ (n, p ~ 1·10¹⁹ см⁻³) (T= 300 K) [26]. На рис.6b показаны результаты пересчета значений ZT TC к оптимальной концентрации n, p ~ 1·10¹⁹ см⁻³. ³ Согласно рис.6b, пересчитанные величины ZT_{opt} TC возрастают с ростом ξ_{,2}, причем наибольшие значения ZT_{opt} ~ 1,4 наблюдаются при $\xi_{,2}$ ~ 10- 20 нм (сплавы GeTe -Bi₂Te₃), что находится в согласии с теоретическими оценками [1, 6].

К сожалению, достижение на практике столь высоких значении $ZT_{opt} \sim 1,4$ в исследованных сплавах представляется проблематичным из-за трудностей получения TC с низкой концентрацией носителей тока n(p) ~1 · 10¹⁹ см⁻³ [24].

7. Использование правила Ленца (ПЛ) для расчетов ТЭП (А2). Правило достижения режима максимальной мощности (W_{max}) в изолированных электрических цепях - $M = R/r_i = 1$, впервые получил академик СПб АН Э. Х. Ленц (1875) (см. рис.7, левая часть) [27]. Для изолированных тепловых цепей ПЛ имеет тот же вид - $\Psi = \zeta/\zeta_i = 1$ (рис.7, правая часть) [28]. Однако при работе ТЭП его электрические и тепловые цепи вступают во взаимодействие (показано стрелками на рис.5), что требует их дополнительной оптимизации. (Здесь R–электрические сопротивления полезной нагрузки, r_i - сумма внутреннего электрического сопротивления источника тока и подводящих проводов, U - напряжение; I - электрический ток; Q - тепловой поток; ΔT - перепад температур; ζ и ζ_i - тепловые сопротивления полезной нагрузки, а также источника тепла и теплообменников, $M_0=(1+Z T)^{1/2}$ [28]. При работе ТЭП в режиме максимальной мощности (W_{max}) условия оптимизации имеют следующий вид: для электрических цепей - $R/r=M_0$, и для тепловых цепей - $\zeta/\zeta_i = M_0$ (рис.7) [28].

³ Пересчет производился по формуле $Z \sim (m_d/m_c) (n, p)^{-2/3} \kappa_{ph}^{-1} T$ (здесь m_d и m_c – эффективные массы плотности состояний и проводимости) в приближении m_d , $m_c \kappa_{ph}$ = const.



Рис.7. Изолированные электрическая (а) и тепловая (b) цепи ТЭП и их совместная работа в режиме W_{max} (показана стрелками) (c). Fig.7. Isolated electrical (a) and thermal (b) circuits of TICs and their joint operation in *Wmax* mode

(shown by arrows) (c).

В [28-29] показано, что представленные соотношения можно использовать для экспресс - расчетов ТЭП. В [13, 29] низкая эффективность АТЭГ была объяснена трудностями теплообмена на границе «выхлопные газы – АТЭГ» и следующими из них термодинамическими ограничениями, определяемыми действием правила Ленца.

Обсуждение результатов. В настоящей работе описан комплекс методик экспрессанализа характеристик ТЭМ и ТЭП, позволяющая существенно повысить производительность труда исследователей как при измерении параметров ТЭМ и ТЭП, так и при обработке полученных результатов. Согласно оценкам авторов, при использовании разработанных экспресс-методик эффективность измерения характеристик ТЭМ и ТЭП может быть повышена до ~ 10 раз (A1), а эффективность соответствующей теоретической обработки полученных результатов и анализа литературных данных –более, чем в 10 раз (A2). Приведенные оценки эффективности разработанных методик носят оценочный характер и могут меняться в широких пределах в зависимости от конкретной задачи, решаемой исследователем.

Вывод. Разработаны экспресс - методики получения и анализа характеристик ТЭМ и ТЭП, позволяющие существенно повысить производительность труда исследователей, работающих в термоэлектрической отрасли.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

Библиографический список:

1. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid H.J. Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Developments. Berlin: Springer. 2001. 293 p.

2. Kaumoto C.K., Mori T. Thermoelectric Nanomaterials. Berlin: Springer. 2013. 387 p.

3. Goldsmid H. J.. Introduction to Thermoelectricity. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 2016. 278 p.

4. Анатычук Л.И. Вступитальное слово на XIV Международном форуме по термоэлектричеству (17-20 мая 2011, Москва) // Термоэлектричество. 2011. №2. С.89- 93.

5. Филин С.О. XVII Международный термоэлектрический форум (17-20 мая 2017, Белфаст) // Холодильный бизнес. 2017. №6. С. 36- 39.

6. Slack G. New materials and performance limits for thermoelectric cooling // CRC Handbook of Thermoelectrics. Ed.: Rowe D.M. N.Y. Boca Raton. 1995. P. 407- 440.

7. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices. Science. 2002. V. 297. P. 2229- 2232.

8. Ventkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit // Nature. 2001. V. 413 (6856). P. 597- 602.

9. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials // Nature Materials. 2008.V.7. P.105-114.

10. Sootsman J. R., Xhung D. Y., Kanatzidis M.G. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials. Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V.47. P.8616- 8639.

11. Сгибнев И.В., Копылов А.П. Термоэлектричество // Энергия: экономика, техника, экология. 2017. № 12. С.31-36.

12. Булат Л.П., Пшенай-Северин Д.А., Драбкин И.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Бланк В.Д., Пивоваров Г.И., Бублик В.Т., Табачкова Н.Ю. Механизмы увеличения термоэлектрической эффективности в объемных наноструктурных поликристаллов // Термоэлектричество. 2011. № 1. С.14-19.

13. Коржуев М.А., Свечникова Т.Е. Термодинамические ограничения полезной мощности автомобильных термоэлектрических генераторов и перспективы их использования на транспорте // Термоэлектричество. 2013. №3. С.58-75.

14. Harman T.C., Honig J..M.. Thermoelectric and Thermomagnetic effects and applications. N.Y.: Mc-Grow Hill. 1967. 378 p.

15. Авилов Е. С., Коржуев М. А., Кретова М. А., Михайлова А. Б. Термоэлектрическая добротность и магнитотворная способность "естественных" наноструктур PbBi₂(Te_{1-x}Se_x)_{4+δ} и PbBi₄(Te_{1-x}Se_x)_{7+δ} // Перспективные материалы. 2015. № 12. С.15-26.

16. Коржуев М.А., Катин И.В., Кретова М.А., Авилов Е.С. Особенности зонной структуры слоистых кристаллов семейства $[(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m [(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3]_n (m, n=0,)$

1, 2...). // Термоэлектрики и их применения. СПб.: Изд-во ВВМ. 2017. С.57-63.

^{17.} Korzhuev M. A., Avilov E. S., Nichezina I. Yu. Nonstandard Harman response at the separate measurement of stages of multicascade thermoelectric modules // JEMS. 2011. V.40. №5. P. 733-737.

18. Коржуев М.А. Термоэлектрические наноструктуры. За и против // Термоэлектричество. 2013. №5. С.11- 24.

19. Киселева Н.Н., Дударев В.А., Коржуев М.А. База данных по ширине запрещенной зоны неорганических веществ и материалов // Материаловедение. 2015. №7. С.3-8.

20. Кретова М.А., Коржуев М.А. Оценка ширины запрещенной зоны ряда новых термоэлектрических материалов // ФТП. 2017. Т.51. №7. С. 940- 943.

21. Кретова М.А., Коржуев М.А., Авилов Е.С. Электрохимические исследования процессов легирования медью слоистых кристаллов семейства [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)] _{*m*} [(Bi, Sb)₂(Te,Se)₃] _{*n*} (*m*, *n*= 0, 1, 2...).// ФТП. 2017. Т.51. №7. С. 937 -939.

22. Korzhuev M. A., Katin I.V. Diagnostics of the phase "phonon glas – electron crystals" (PGEC) in thermoelectric materials // Physics, chemistry and application of nanostructures. New Jersey - London: Word Scientific. 2015. P. 107-110.

23. Коржуев М.А., Катин И.В. Вырождение фазы «фононное стекло-электронный кристалл (ФСЭК) в слоистых кристаллах семейства [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)] *m* [(Bi,

References

1. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid H.J. Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Developments. Berlin: Springer; 2001. 293 p.

2. Kaumoto C.K., Mori T. Thermoelectric Nanomaterials. Berlin: Springer; 2013. 387 p.

3. Goldsmid H. J. Introduction to Thermoelectricity. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2016. 278 p.

4. Anatychuk L.I. Vstupital'noe slovo na XIV Mezhdunarodnom forume po termoelektrichestvu (17-20 maya 2011, Moskva). Termoelektrichestvo. 2011;2:89 - 93. [Anatychuk L.I. An introductory word at the XIV International Forum on Thermoelectricity (May 17-20, 2011, Moscow). Journal of Thermoelectricity. 2011;2:89 - 93. (in Russ.)]

5. Filin S.O. XVII Mezhdunarodnyi termoelektricheskii forum (17-20 maya 2017, Belfast). Kholodil'nyi biznes. 2017;6:36 - 39. [Filin S.O. XVII International Thermoelectric Forum (May 17-20, 2017, Belfast). Refrigeration business. 2017;6:36 - 39. (In Russ.)]

6. Slack G. New materials and performance limits for thermoelectric cooling. CRC Handbook of Thermoelectrics. (Ed. Rowe D.M.). N.Y., Boca Raton; 1995. P. 407 - 440.

7. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices. Science. 2002;297:2229 - 2232.

8. Ventkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. Nature. 2001;413(6856):597 - 602.

9. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials. Nature Materials. 2008;7:105 - 114.

10. Sootsman J.R., Xhung D.Y., Kanatzidis M.G. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials. Angew. Chem. Int. Ed. 2009;47:8616 - 8639.

11. Sgibnev I.V., Kopylov A.P. Termoelektrichestvo. Energiya: ekonomika, tekhnika, ekologiya. 2017;12:31 - 36. [Sgibnev I.V., Kopylov A.P. Thermoelectricity. Energy: economics, technology, ecology. 2017;12:31 - 36. (In Russ.)]

12. Bulat L.P., Pshenai-Severin D.A., Drabkin I.A., Karataev

Sb)₂(Te,Se)₃] _{*n*} (*m*, *n*= 0, 1, 2...) // Термоэлектрики и их применения. СПб.: Изд-во ВВМ. 2017. С.134-139.

24. Коржуев М.А., Катин И.В., Кретова М.А., Авилов Е.С. Об устойчивости «искусственных» и «естественных» наноструктур термоэлектрических материалов на основе Bi₂Te_{3.} // Термоэлектрики и их применения. СПб.: Изд-во BBM. 2017. С.51- 56.

25. Коржуев М.А., Михайлова А.Б., Кретова М.А., Авилов Е.С. Анализ кристаллической структуры сплавов семейства [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)] _m [(Bi, Sb)₂(Te,Se)₃] _n (m, n= 0, 1, 2...) в рамках теории плотнейших шаровых упаковок // ФТП. 2017. Т.51. №8. С. 1011- 1013.

26. Коржуев М.А., Катин И.В., Кретова М.А., Авилов Е.С. Термоэлектрические свойства и магнитотворная способность термопар на основе «естественных» наноструктур - слоистых кристаллов семейства [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_{*m*} [(Bi, Sb)₂(Te,Se)₃]_{*n*} (*m*, *n*= 0, 1, 2...). // Термоэлектрики и их применения. СПб.: Изд-во BBM. 2017. С.146-151

27. Ленц Э.Х. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР. 1950. С.361-449.

28. Коржуев М.А. Правило Ленца для термоэлектрических преобразователей энергии, работающих в режиме максимальной мощности» // Термоэлектрики и их применения. СПб: ПИЯФ. 2015. С.447- 452.

29. Коржуев М.А. Использование правила Ленца для экспресс- расчетов тепловых и электрических цепей термоэлектрических модулей // Термоэлектрики и их применения.. СПб.: Изд-во BBM. 2017. С.226-231.

V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Blank V.D., Pivovarov G.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu. Mekhanizmy uvelicheniya termoelektricheskoi effektivnosti v ob"emnykh nanostrukturnykh polikristallov. Termoelektrichestvo. 2011;1:14 - 19. [Bulat L.P., Pshenai-Severin D.A., Drabkin I.A., Karataev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Blank V.D., Pivovarov G.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu. Mechanisms of increasing thermoelectric efficiency in tridimesional nanostructured polycrystals. Journal of Thermoelectricity. 2011;1:14 - 19. (In Russ.)]

13. Korzhuev M.A., Svechnikova T.E. Termodinamicheskie ogranicheniya poleznoi moshchnosti avtomobil'nykh termoelektricheskikh generatorov i perspektivy ikh ispol'zovaniya na transporte. Termoelektrichestvo. 2013;3:58 - 75. [Korzhuev M.A., Svechnikova T.E. Thermodynamic limitations of the useful power of automotive thermoelectric generators and the prospects for their use in transport. Journal of Thermoelectricity. 2013;3:58 - 75. [In Russ.)]

14. Harman T.C., Honig J.M. Thermoelectric and Thermomagnetic effects and applications. N.Y.: Mc-Grow Hill; 1967. 378 p.

15. Avilov E.S., Korzhuev M.A., Kretova M.A., Mikhailova A.B. Termoelektricheskaya dobrotnost' i magnitotvornaya sposobnost' "estestvennykh" nanostruktur PbBi₂(Te_{1-x}Se_x)_{4+ δ} i PbBi₄(Te_{1-x}Se_x)_{7+ δ}. Perspektivnye materialy. 2015;12:15 - 26. [Avilov E.S., Korzhuev M.A., Kretova M.A., Mikhailova A.B. The thermoelectric figure of merit and the magnetic capacity of the "natural" nanostructures of PbBi₂(Te_{1-x}Se_x)_{4+ δ} and PbBi₄(Te_{1-x}Se_x)_{7+ δ}. Perspektivnye Materialy. 2015;12:15 - 26. [Avilov E.S., Korzhuev M.A., Kretova M.A., Mikhailova A.B. The thermoelectric figure of merit and the magnetic capacity of the "natural" nanostructures of PbBi₂(Te_{1-x}Se_x)_{4+ δ} and PbBi₄(Te_{1-x}Se_x)_{7+ δ}. Perspektivnye Materialy. 2015;12:15 - 26. [In Russ.)]

16. Korzhuev M.A., Katin I.V., Kretova M.A., Avilov E.S. Osobennosti zonnoi struktury sloistykh kristallov semeistva [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m[(Bi, Sb)₂(Te,Se)₃]_n (m, n= 0, 1, 2...). Termoelektriki i ikh primeneniya. SPb.: Izd-vo VVM; 2017. S.57-63. [Korzhuev M.A., Katin I.V., Kretova M.A., Avilov E.S. Features of the band structure of layered crystals of the family [(Ge, Sn, Pb) (Te, Se)]_m[(Bi, Sb)₂(Te, Se)₃]_n (m, n = 0, 1, 2 ...). Thermoelectrics and their applications. SPb.: Izd-vo VVM; 2017. P.57-63. (In Russ.)] 17. Korzhuev M.A., Avilov E.S., Nichezina I.Yu. Nonstandard Harman response at the separate measurement of stages of multicascade thermoelectric modules. JEMS. 2011;40(5):733-737.

18. Korzhuev M.A. Termoelektricheskie nanostruktury. Za i protiv. Termoelektrichestvo. 2013;5:11 - 24. [Korzhuev M.A. Thermoelectric nanostructures. Pros and cons. Journal of Thermoelectricity. 2013;5:11 - 24. (in Russ.)]

19. Kiseleva N.N., Dudarev V.A., Korzhuev M.A. Baza dannykh po shirine zapreshchennoi zony neorganicheskikh veshchestv i materialov. Materialovedenie. 2015;7:3 - 8. [Kiseleva N.N., Dudarev V.A., Korzhuev M.A. Database on the bandgap width of inorganic substances and materials. Materialovedenie. 2015;7:3 - 8. (In Russ.)]

20. Kretova M.A., Korzhuev M.A. Otsenka shiriny zapreshchennoi zony ryada novykh termoelektricheskikh materialov. FTP. 2017;51(7):940 - 943. [Kretova M.A., Korzhuev M.A. Estimation of the width of the forbidden band of a number of new thermoelectric materials. Fizika i technika poluprovodni-

kov. 2017;51(7):940 - 943. (In Russ.)] 21. Kretova M.A., Korzhuev M.A., Avilov E.S. Elektrokhimicheskie issledovaniya protsessov legirovaniya med'yu sloistykh kristallov semeistva [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m[(Bi, Sb)₂(Te,Se)₃]_n (m, n= 0, 1, 2...). FTP. 2017;51(7):937 -939. [Kretova M.A., Korzhuev M.A., Avilov E.S. Electrochemical studies of the copper doping of layered crystals of $[(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m[(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3]_n$ (m, n= 0, 1, 2...) family. Fizika i technika poluprovodnikov. 2017;51(7):937 -939. (In Russ.)]

22. Korzhuev M.A., Katin I.V. Diagnostics of the phase "phonon glas - electron crystals" (PGEC) in thermoelectric materials. Physics, chemistry and application of nanostructures. New Jersey - London: Word Scientific; 2015. P. 107-110.

23. Korzhuev M.A., Katin I.V. Vyrozhdenie fazy "fononnoe steklo-elektronnyi kristall" (FSEK) v sloistykh kristallakh semeistva [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m[(Bi, Sb)₂(Te,Se)3]_n (m, n=0, 1, 2...). Termoelektriki i ikh primeneniya. SPb.: Izd-vo VVM; 2017. S.134 - 139. [Korzhuev M.A., Katin I.V. The degeneracy of the phase "phonon glass-electronic crystal" (PGEC) in layered crystals of the [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m[(Bi, Sb)₂(Te,Se)₃]_n (m, n= 0, 1, 2 ...) family. Thermoelectrics and their applications. SPb.: Izd-vo VVM; 2017. P.134 - 139. (In Russ.)]

24. Korzhuev M.A., Katin I.V., Kretova M.A., Avilov E.S. Ob ustoichivosti "iskusstvennykh" i "estestvennykh" nanostruktur termoelektricheskikh materialov na osnove Bi2Te3. Termoel-

ektriki i ikh primeneniya. SPb.: Izd-vo VVM; 2017. S.51 - 56. [Korzhuev M.A., Katin I.V., Kretova M.A., Avilov E.S. On the stability of "artificial" and "natural" nanostructures of thermoelectric materials based on Bi2Te3. Thermoelectrics and their applications. SPb.: Izd-vo VVM; 2017. S.51 - 56. (In Russ.)] 25. Korzhuev M.A., Mikhailova A.B., Kretova M.A., Avilov E.S. Analiz kristallicheskoi struktury splavov semeistva [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]m[(Bi, Sb)2(Te,Se)3]n (m, n= 0, 1, 2...) v ramkakh teorii plotneishikh sharovykh upakovok. FTP. 2017;51(8):1011 - 1013. [Korzhuev M.A., Mikhailova A.B., Kretova M.A., Avilov E.S. Analysis of the crystal structure of the alloys of the [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]m[(Bi, Sb)2(Te,Se)3]n (m, n=0, 1, 2...) family in the frames of theory of dense sphere packing. Fizika i technika poluprovodnikov. 2017;51(8):1011 -1013. (In Russ.)]

26. Korzhuev M.A., Katin I.V., Kretova M.A., Avilov E.S. Termoelektricheskie svoistva i magnitotvornaya sposobnosť termopar na osnove "estestvennykh" nanostruktur - sloistykh kristallov semeistva [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m[(Bi, Sb)₂(Te,Se)₃]_n (m, n= 0, 1, 2...). Termoelektriki i ikh primeneniya. SPb.: Izdvo VVM; 2017. S.146 - 151. [Korzhuev M.A., Katin I.V., Kretova M.A., Avilov E.S. Thermoelectric properties and magnetic capacity of thermocouples based on "natural" nanostructures - layered crystals of the [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m[(Bi, Sb)₂(Te,Se)₃]_n (m, n= 0, 1, 2...) family. Thermoelectrics and their applications. SPb.: Izd-vo VVM; 2017. P.146 -151. (In Russ.)]

27. Lents E.Kh. Izbrannye trudy. M.: Izd-vo AN SSSR; 1950. S.361 - 449. [Lents E.Kh. Selected works. M.: Izd-vo AN SSSR; 1950. P.361 - 449. (In Russ.)]

28. Korzhuev M.A. Pravilo Lentsa dlya termoelektricheskikh preobrazovatelei energii, rabotayushchikh v rezhime maksimal'noi moshchnosti. Termoelektriki i ikh primeneniya. SPb: PIYaF; 2015. S.447- 452. [Korzhuev M.A. The Lenz rule for thermoelectric energy converters operating in maximum power mode. Thermoelectrics and their applications. SPb: PIYaF; 2015. P.447- 452. (In Russ.)]

29. Korzhuev M.A. Ispol'zovanie pravila Lentsa dlya ekspress - raschetov teplovykh i elektricheskikh tsepei termoelektricheskikh modulei. Termoelektriki i ikh primeneniya. SPb.: Izd-vo VVM; 2017. S.226-231. [Korzhuev M.A. Using the Lenz rule for express calculations of thermal and electrical circuits of thermoelectric modules. Thermoelectrics and their applications. SPb.: Izd-vo VVM; 2017. P.226-231. (In Russ.)]

Сведения об авторах:

Коржуев Михаил Александрович – ведущий научный сотрудник, кандидат физико-математических наук. Авилов Евгений Семенович - ведущий научный сотрудник, кандидат технических наук.

Кретова Марина Анатольевна - научный сотрудник.

Information about the author:

Mikhail A. Korzhuev - Leading Researcher, Cand. Sci.(Physical-Mathematical).

Evgeniy S. Avilov - Leading Researcher, Cand. Sci.(Technical).

Marina A. Kretova – Researcher.

Конфликт интересов

Conflict of interest. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. The authors declare no conflict of interest. **Received** 02.02.2018. Поступила в редакцию 02.02.2018. Принята в печать 05.03.2018. Accepted for publication 05.03.2018.