

Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, М.О. Галушак<sup>2</sup>, О.С. Криницький<sup>2</sup>, О.М. Матківський<sup>1</sup>

## Нові термоелектричні нанокompозитні матеріали (огляд)

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15,  
Івано-Франківськ, 76001, Україна

Проведено огляд робіт присвячених проблемам отримання і особливостям термоелектричних властивостей перспективних напівпровідникових композитних матеріалів для пристроїв перетворення теплової енергії. Звернена увага як на традиційні нанокompозити на основі халькогенідних сполук  $Bi_2Te_3$ ,  $PbTe$ ,  $AgSbTe_2$ , так і на нові структури типу половинних сполук Гейслера та скутерудитів. Визначено стратегії подальшого розвитку нових нанокompозитних матеріалів із підвищеними значеннями термоелектричних параметрів.

**Ключові слова:** напівпровідники, термоелектрика, нанокompозити, термоелектрична добротність.

Стаття постуила до редакції 11.07.2012; прийнята до друку 15.03.2013.

### Зміст

#### Вступ

1. Нанокompозитні матеріали на основі  $Bi_2Te_3$
2. Нанокompозити на основі телуриду свинцю  $PbTe$
3. Композити на основі сполук (LAST-m)  $AgSbTe_2-(PbTe)_m$
4. Нанокompозити на основі  $Mg_2Si$
5. Скутерудитні композити на основі  $CoSb_3$
6. Нанокompозити на основі  $Si-Ge$
7. Наноструктури на основі халькогенідів лантану
8. Композитні структури на основі половинних сполук Гейслера
9. Стратегії формування нових нанокompозитів

#### Висновки

#### Література

#### Вступ

Можливості прямого перетворення теплової енергії в електричну уже давно привертають увагу дослідників та розробників різної апаратури. За останні роки термоелектричні явища одержують все більш широке практичне застосування. На їх основі створені унікальні за своїми параметрами термоелектричні генератори (рис. 1,a), які використовуються в космосі, під водою і в наземній (важкодоступній для обслуговування) апаратурі; сконструйовані генератори з ядерними джерелами тепла. Усе більш широко використовується і термоелектричне охолодження (рис. 1,b). Малі габаритні розміри, практично необмежений ресурс роботи, висока надійність термоелектричних

холодильників є визначальними при їх використанні в приладобудуванні, електроніці, медицині і біології.

В останні роки питання щодо підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну набуло особливого значення у зв'язку з нестачею викопних видів палива та значними викидами в атмосферу великої кількості шкідливих газів, які забруднюють оточуюче середовище, пошкоджують озоновий шар Землі та викликають глобальні зміни клімату.

Приблизно 90 % світової потужності генерується тепловими двигунами, які використовують спалювання викопного палива в якості джерела тепла і, як правило, працюють на 30-40 % ефективності, так, що приблизно 15 терават тепла втрачається у навколишнє середовище. Термоелектричні модулі

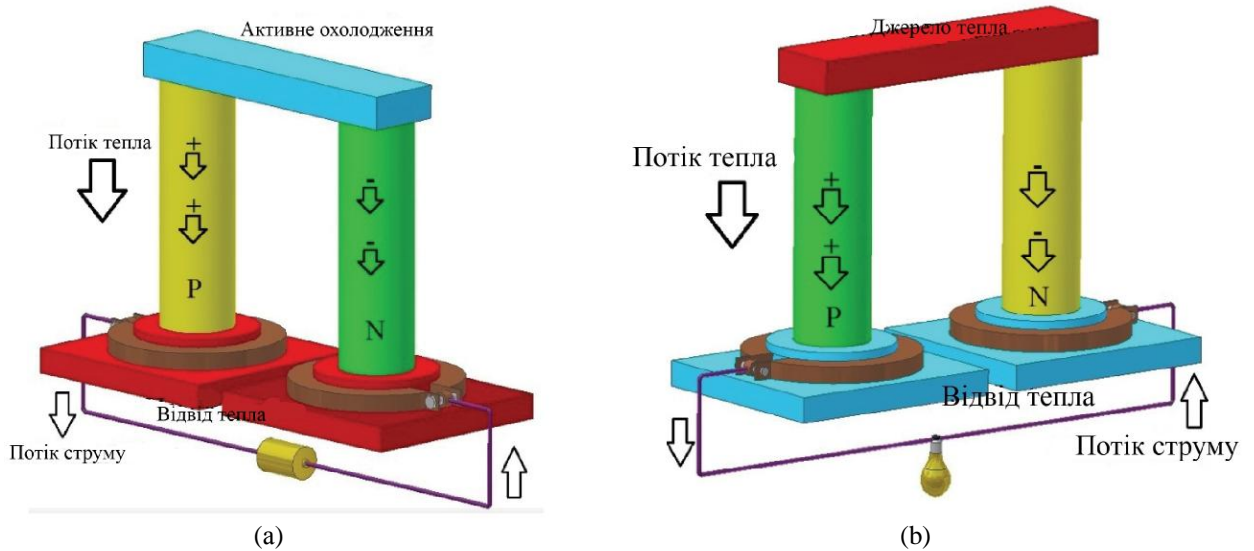


Рис. 1. Схема найпростішого термоелектричного пристрою для охолодження (а) і для генерування струму (б) [1]

потенційно можуть перетворити частину цього втраченого тепла в електрику. Ефективність термоелектричних матеріалів визначається безрозмірною величиною, добротністю (ZT):

$$ZT = \left( \frac{\alpha^2 \sigma}{c} \right) T, \quad (1)$$

де  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\chi$ ,  $T$  відповідно коефіцієнт Зеебека, електропровідність, теплопровідність і абсолютна

температура. Ефективність термоелектричного генератора для вироблення електроенергії безпосередньо пов'язана із значенням ZT і становить:

$$h = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_1/T_2}, \quad (2)$$

а для кондиціонування повітря і охолоджувачів (холодильників), коефіцієнт корисної дії:

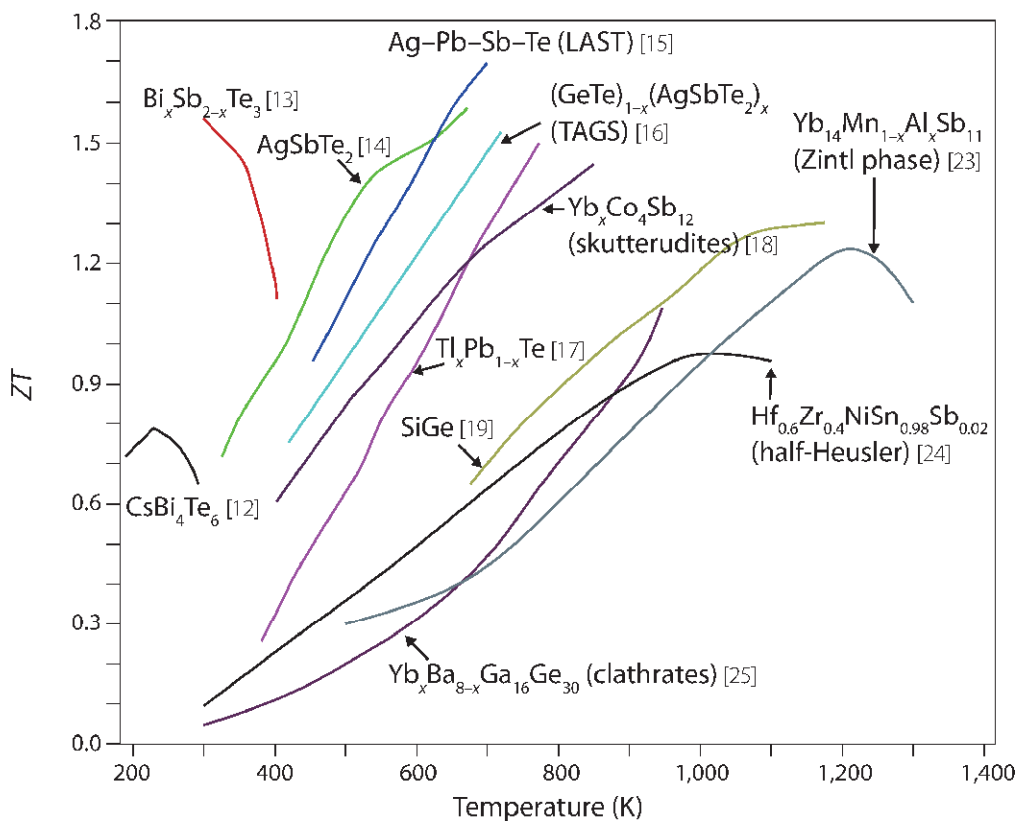


Рис. 2. Залежність термоелектричної добротності (ZT) від температури термоелектричних наноконкомпозитних матеріалів [13].

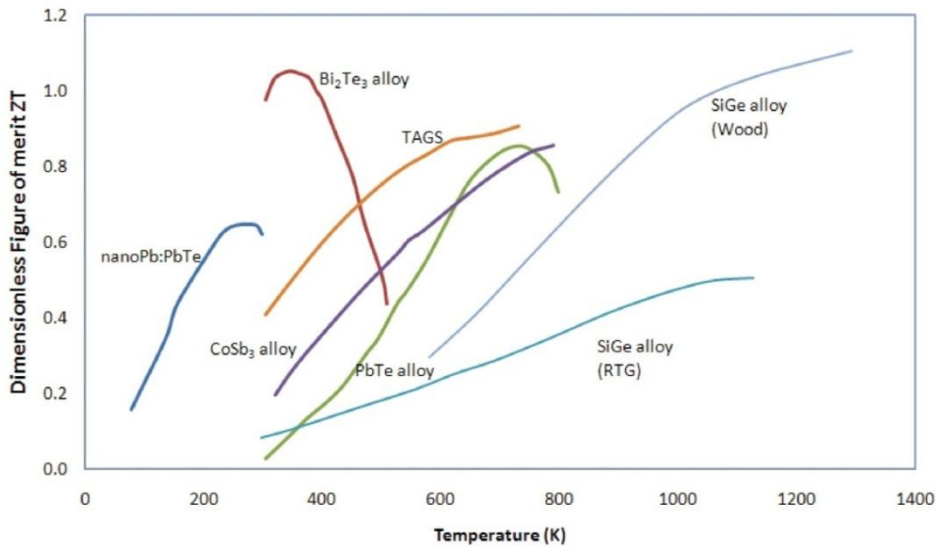


Рис. 3. Значення добротності ZT у різних діапазонах температури для традиційних матеріалів [16].

$$h = \frac{T_1}{T_2 - T} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - T_2/T_1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + 1}, \quad (3)$$

де  $T_1$  і  $T_2$  температури холодного та гарячого контактів відповідно, і  $\bar{T}$  середня температура  $T_1$  і  $T_2$ . Таким чином, важливо використовувати матеріали з високим значенням ZT для практичного застосування.

Низьке значення ZT комерційно доступних термоелектричних матеріалів обмежує застосування термоелектричних пристроїв. Метали і сплави металів ZT в яких дуже низьке ( $ZT \ll 1$ ) можуть бути застосовані лише для термопар, для вимірювання температури [2]. Напівпровідникові термоелектричні матеріали такі як  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  і сплави SiGe з  $ZT \approx 1$  використовується на комерційній основі в низько потужних охолоджувачах і теплових електро

генераторах малої потужності таких як охолоджувачі напоїв та генераторах для космічних польотів [3].

Для того, щоб термоелектричні генератори були конкурентоспроможними на великих і потужних комерційних пристроях, потрібно шукати матеріали зі значно більш високим значенням ZT [4]. З 1960-х років багато досліджень було присвячено виявленню термоелектричних матеріалів, які могли б задовольнити такі вимоги.

Традиційний метод, поліпшення значення ZT це отримання нових термоелектричних матеріалів. До перспективних термоелектричних матеріалів слід віднести наприклад таких як  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , скугерудити  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ , сплави SiGe, PbTe,  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$ , [5]  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ , [6] клатрати  $(\text{Ba}, \text{Sr})_8 (\text{Al}, \text{Ga})_{16} (\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})_{30}$ , [7] PbTe-PbS, [8], матеріали на основі сплавів сурми, срібла, телуру [8-10] (наприклад,  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$  (LAST), [9]  $\text{Ag} (\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_m\text{SbTe}_{2+m}$  (LASTT), [8]  $\text{Na}_1$ .

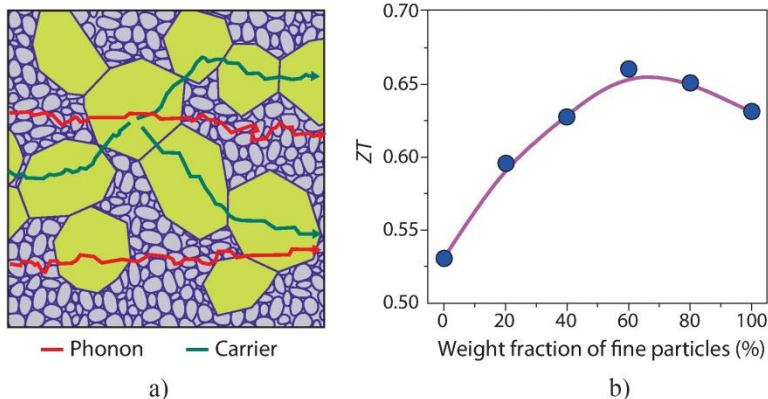


Рис. 4. Ілюстрація принципу електронів і фонів у нанокompозитах (а) та залежність ZT у  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  композиті від масової частки наночастинок при кімнатній температурі (б) [18].

$x\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}\text{Ag}$  ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x$ ) $_m\text{SbTe}_{2+m}$  (LASTT), [8]  $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$  (OCB), [10] і  $\text{NaPb}_{18-x}\text{Sn}_x\text{SbTe}_{20}$  (SALTT) [11], і  $\text{In}_4\text{Se}_{3-8}$  [12]. Багато з цих матеріалів в яких знижена фононна теплопровідність, деякі з цих матеріалів були впроваджені в комерційних пристроях. Другий метод, поліпшення значення ZT можливий через наноструктурування. Згідно з (1), значення ZT може бути підвищене, коли зменшувати теплопровідність, а наноструктури мають численні межі які представлені вздовж зерен термоелектричних матеріалів так, що фонони ефективно розсіюються, за рахунок чого скорочується теплопровідність (рис. 4).

Підвищені значення ZT нанокompозитів робить їх перспективними для використання в пристроях охолодження і рекуперації тепла. Матеріали також можуть бути використані в сегментних термоелектричних пристроях, які працюють при високих температурах. Додатково до високих значень ZT, нанокompозити ізотропні і мають кращі механічні властивості, ніж монокристали. У них відсутня проблема розколювання, яка поширена в сплавах виготовлених традиційним методом зонної плавки, що призводить до більш технологічного виготовлення пристроїв і їх системної інтеграції.

У даній роботі зроблена спроба огляду і систематизації представленого в літературі перспективного нанокompозитного матеріалу, висока ефективність якого, пов'язана з просторовими-неоднорідностями.

## I. Нанокompозитні матеріали на основі $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  і сплави на його основі є одним з найбільш широко використовуваних термоелектричних матеріалів (TE) для температур від 200 К до 400 К [14]. Основне застосування цих матеріалів – охолодження та контроль температури лабораторних пристроїв. Інше їх застосування у перетворювачах відходів тепла від автомобільних радіаторів (~ 400 К), або навіть від електронних мікросхем.

У даній час більшість термоелектричних пристроїв наявних у продажі зазвичай базуються на сплавах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Це пов'язано з тим, що вони мають найвищий ZT (~ 1) серед інших сполук для всього діапазону кімнатних температур. Тим не менше, діапазон температур, при якому ці пристрої можуть ефективно працювати порівняно невеликий у зв'язку з швидким погіршенням термоелектричних властивостей при зміні температури. Авторами [15] методом гарячого пресування нанопорошку  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  і  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , отриманого у кульковому млині із кристалічних злитків отримано наноструктуровані зразки  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  значення ZT для яких при кімнатній температурі досягнуто близько 1,2, і 0,8 при 520 К. У порівнянні з ZT для об'ємних  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  матеріалів (рис. 3), можна бачити, що в нанокompозитах розширився в значній мірі робочий

діапазон температур матеріалу (рис. 2), що робить його корисним як для охолодження, так і для генерування. Висока ZT є результатом низької теплопровідності через розсіювання на дрібних включеннях (рис. 4). Носії заряду ймовірно "виберуть" шлях - з низьким опором через великі зерна (рис. 4, а) а фонони не "вибирають" свій шлях. Система каналів через великі зерна матиме низький електричний опір і коефіцієнт Зеебека при цьому істотно не змінюється. Таким чином, змінюючи розмір зерна у відсотках дрібних частинок можна оптимізувати значення ZT (рис. 4, б).

Альтернативні нанокompозити  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  також можуть бути виготовлені, виходячи з елементарних Bi, Sb і Te [17]. Ці нанопорошки виготовлені у кулькових млинах, потім компактуються методом гарячого пресування для отримання зразків, які показують також високий ZT. Ця технологія з наноструктурних елементів є більш економічно ефективною і екологічно чистою. ZT таких матеріалів лише на 10% нижче, ніж для сполук  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  та  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

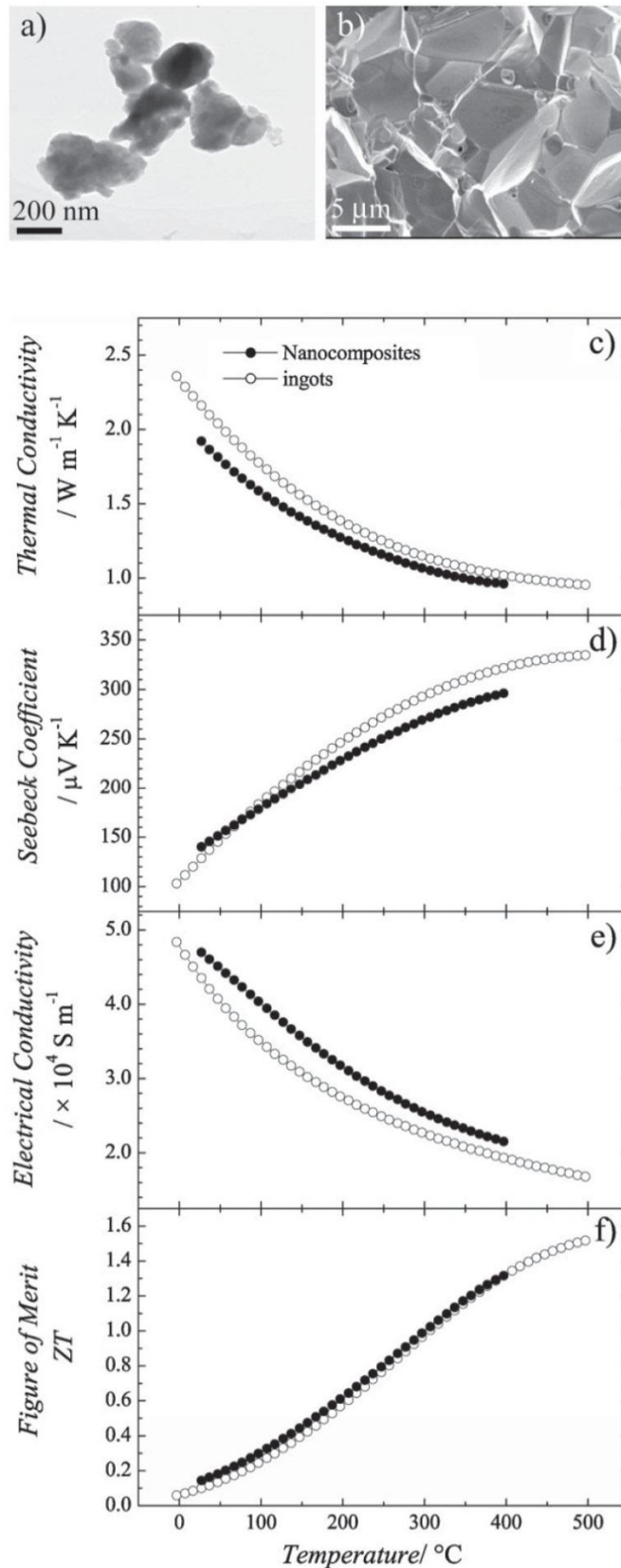
Згідно даних робіт [19, 20] нанокompозити  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  виготовляють за допомогою гідротермального методу і скомпактовані методом гарячого пресування із зоною розплавленого сплаву зменшили теплопровідність набагато сильніше, ніж електричну провідність, що призвело до підвищення термоелектричної добротності ZT до значення 0,83. Подальше покращення добротності нанокompозитів можливе за відповідного легування та оптимізації складу.

Є деякі нові стратегії які проводяться на межі зерна, щоб оптимізувати термоелектричні властивості [21, 22]. Так, зокрема покращити коефіцієнт потужності р-типу  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  на (30-38)% можна за рахунок використання солей лужних металів для гідротермального нано-покриття [21]. У роботі [22] проведено модифікацію меж зерен у  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  додаванням олеїнової кислоти у матеріал, до процесу подрібнення. Середній розмір зерен  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  успішно зменшено з (2-3) мкм до (200-500) нм що, призвело до зниження граткової теплопровідності. Ці інженерні рішення, щодо формування меж зерен прокладають нові шляхи для підвищення значення ZT.

## II. Нанокompозити на основі телуриду свинцю PbTe

Телурид свинцю PbTe є одним із кращих термоелектричних матеріалів для середніх температур (450-800) К. Максимум ZT PbTe становить 0,7 при 700 К. Останнім часом ZT була подвоєна при 773 К у легуваних талієм PbTe через підвищення коефіцієнту Зеебека [23].

Використанням нанокompозитів PbTe також можна досягнути високих ZT. Мікроструктура кульково подрібнених наночастинок представлена на (рис. 5, а). Під час гарячого пресування,



**Рис. 5.** ПЕМ - зображення кульково подрібнених РbTe нанопорошків (а) і SEM (скануючий електронний мікроскоп) - зображення гарячого спресованих РbTe нанокompatитів (б) та залежність від температури теплопровідності (с), коефіцієнта Зеєбека (д), електропровідності (е), і ZT(f) гарячо спресованих нанокompatитів РbTe. Для порівняння нанесені дані для об'ємного РbTe [23].

наночастинки швидко ростуть, і розмір зерна гарячоспесованого РbTe більший, ніж 1 мм (рис. 5, б). У порівнянні з властивостями злитків,

теплопровідність гарячоспесованих зразків незначно зменшується у всьому діапазоні температур (рис. 5, с), а електропровідність зростає (рис. 5, е).



Коефіцієнт Зеебека трохи зменшується при більш високих температурах (рис. 5, d), а ZT зростає (рис. 5, f). Нанокмпозити PbTe з 95% теоретичної густини отримують також при спіканні наночастинок (100-150) нм іскро-плазмовим методом [25-26].

Нанокмпозити PbTe підготовлені спіканням порошків в об'ємні зразки показали невелике збільшення коефіцієнта Зеебека при значному параметрі розсіювання за рахунок фільтрації енергії електронів [27]. В окремому дослідженні об'ємні зразки телуриду свинцю були підготовлені з надлишком Pb або Ag, які осаджували в PbTe матрицю [28]. Ці зразки показали чудове підвищення (до 100%) коефіцієнт Зеебека, і одночасне збільшення параметра розсіювання (який склав <1 для силючих і до 3-4 у зразках із нановключеннями). Хоча природа збільшення параметра розсіювання не ясна, ефект, ймовірно, є фільтрацією енергії електронів, що призводить до високого коефіцієнта Зеебека. З іншого боку, рухливість електронів була занадто низькою і збільшення ZT не було отримано. Зовсім недавно у роботі [29] підготовлено PbTe з нановключеннями як Pb так і Sb одночасно, що призвело до значного підвищення коефіцієнта потужності по відношенню до об'ємного PbTe. Зауважимо, що і до сих пір нез'ясовно те що, коли концентрація Sb склала 3% і Pb 2% у нанокмпозиті, рухливість електронів збільшувалася у температурному інтервалі від 300 К до 450 К.

### III. Композити на основі сполук (LAST-m) AgSbTe<sub>2</sub>-(PbTe)<sub>m</sub>

Найвищі значення добротності ZT для середнього діапазону температур мають термоелектричні матеріали (LAST-m) сім'ї AgSbTe<sub>2</sub>-(PbTe)<sub>m</sub> (рис. 6) [9]. Вони мають структуру NaCl: телур займає позиції Cl, а срібло, свинець і сурма займає позиції Na (рис. 6). Таким чином, аніони несуть чистий заряд -2, в той час як кожен з катіонів несе в собі заряд +2. (Одна пара Ag<sup>+</sup> і Sb<sup>3+</sup> є ізоелектронною заміною двох Pb<sup>2+</sup> іонів у ґратці).

Високе значення ZT ~ 2 було отримано в LAST матеріалах при високих температурах. Таке покращення добротності є результатом дуже низької ґраткової теплопровідності, без великих втрат коефіцієнта Зеебека і електропровідності. Спонтанно створені нанорозмірні неоднорідності виступають в якості впроваджених наночастинок, які розсіюють фонони, тим самим знижуючи теплову провідність ґратки. Низька ґраткова теплопровідність викликана збільшенням розсіювання фононів за рахунок розподілу трьох типів атомів з різними масами у ґратці сполуки AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>m+2</sub>. Питома теплопровідність склала нижче 0,5 Вт / м·К при 700 К і 1,3 Вт / м·К при кімнатній температурі. Всі сполуки LAST із родини напівпровідників з вузькою забороненою зоною ~ 0,25 еВ. Електропровідність сполук зростає із збільшенням m (тобто вмісту PbTe) і досягає максимуму при m = 18. LAST матеріали

продемонстрували n-тип і електрони є переважаючими носіями заряду, отже, коефіцієнт Зеебека є негативним. Однак матеріали p-типу можуть бути отримані шляхом використання Na на місці Ag, або за допомогою Sn на додаток до Ag, Pb, Sb і Te [8, 10, 30].

Неемпіричні розрахунки електронної структури показують, що високий коефіцієнт потужності цих

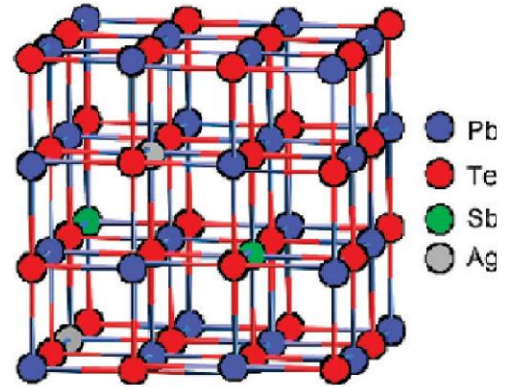


Рис. 6. Схема структури LAST-m [33].

сполук можна пояснити появою резонансних станів у нижній частині зони провідності і у верхній частині валентної зони [31]. Атоми Ag створюють нові електронні стани у верхній частині валентної зони PbTe, а ізольовані атоми Sb резонансні електронні стани поблизу дна зони провідності PbTe. Ag-Sb пара призводить до збільшення густини станів прямо навколо забороненої зони, в порівнянні з чистим PbTe. У результаті цього, коефіцієнт Зеебека S та коефіцієнт потужності S<sup>2</sup>σ збільшується. Тим не менш, також виявили, що збільшення S<sup>2</sup>σ є незначним у порівнянні з типовими значеннями для чистого телуриду свинцю. Таким чином, високе значення термоелектричної добротності ZT LAST у значній мірі зумовлені наноструктурним тепловим зменшенням провідності [32].

LAST матеріали зажди синтезувалися шляхом змішування складових елементів, їх сплавленням, а потім повільного охолодження до кімнатної температури, що призводить до формування нанорозмірних фаз поділу. Більш пізні роботи показали, що можна отримати аналогічні кристалографічні структури за допомогою механічного легування і відпалу або отримання наночастинок шляхом гідротермального синтезу, а потім через ущільнення без тиску спіканням, гарячим пресуванням і іскро-плазмовим спіканням [34, 35].

Виконані обширні мікроструктурні дослідження системи PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, встановили, що швидке затвердіння і евтектичні композиції дають різні мікроструктури, від дендритних до пластинчастих [36]. Починаючи з метастабільної композиції Pb<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Te<sub>11</sub> близької до евтектичної, можна отримати нанометрові пластинчасті структури, які нагадують тонкі надґратки [37, 38]. Подібний метод, використовують для отримання фазорозділених PbTe-PbS сплавів [39]. У цих матеріалах виявлені нанорозмірні включення PbS, які забезпечують

низькі граткові провідності при кімнатній температурі  $\sim 0,4$  Вт/м·К. При цьому рухливості носіїв залишаються досить високі (близько  $100 \text{ cm}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ), ZT складає 1,5 при 642 К для зразка з 0,08 мол. дол. PbS.

#### IV. Наноккомпозити на основі Mg<sub>2</sub>Si

Ідеальний термоелектричний матеріал повинен мати не тільки високе значення ZT, але також мати елементи, які є нетоксичними. Саме такими є сполуки на основі Mg<sub>2</sub>(Si, Sn) (рис. 7) які привертають велику увагу останнім часом [40]. Насправді, досить високе значення ZT  $\sim 1,1$  було, отримано при 800 К у твердих розчинах на основі MgSi<sub>0,4</sub>Sn<sub>0,6</sub> і Mg<sub>2</sub>Si<sub>0,4-x</sub>Sn<sub>0,6</sub>Sb<sub>x</sub> [41,42]. Граткові теплопровідності цих зразків близько (1,5-2,1) Вт/м·К при температурі 300 К, в порівнянні з 7,9 Вт/м·К у Mg<sub>2</sub>Si і 5,9 Вт/м·К у Mg<sub>2</sub>Sn. Цікаво, що зразки показали утворення наноточок при фазовому розділенні, подібно до того, що спостерігається у

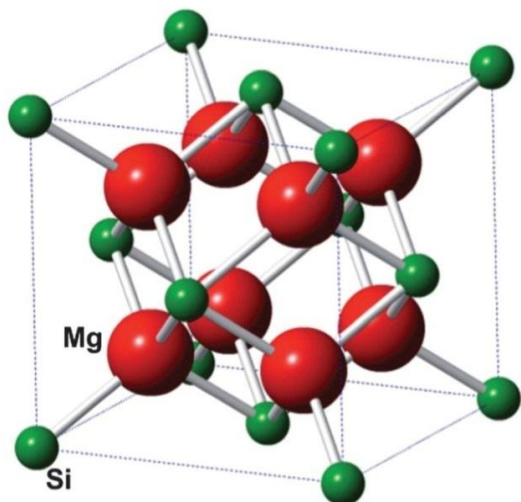


Рис. 7. Схема кубічної структури Mg<sub>2</sub>Si (просторова група Fm3m) [43].

сполуках LAST-m. Ці природні утворення нанорозмірних композиційних структур є відповідальними за низьке значення теплопровідності цих зразків.

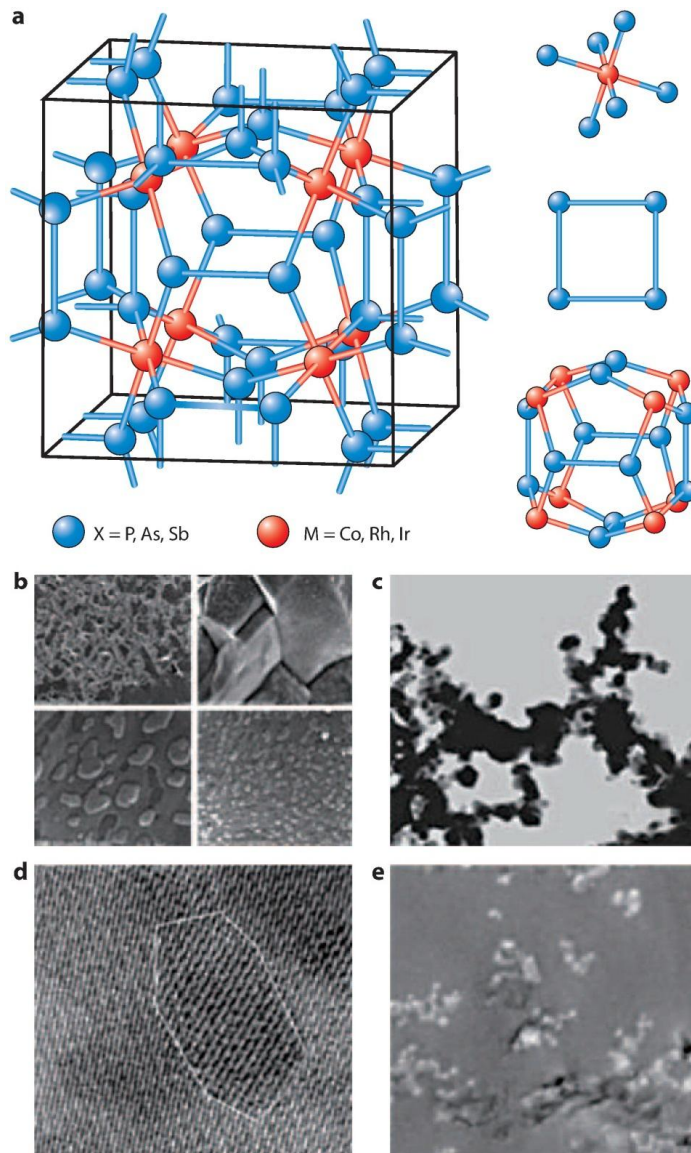
#### V. Скутерудитні композити на основі CoSb<sub>3</sub>

Подвійні скутерудити володіють структурою типу CoAs<sub>3</sub> із загальною хімічною формулою MX<sub>3</sub>, де М-перехідний метал такий як кобальт, родій або іридій, а Х фосфор, миш'як або сурма (рис. 8, а) [44,45]. Серед сім'ї скутерудитів, CoSb<sub>3</sub> має найбільший інтерес через його високу рухливість  $(m^*)^{3/2} \mu$  у порівнянні з іншими сполуками. Тут  $m^*$  і  $\mu$  відповідно ефективна маса і рухливість. CoSb<sub>3</sub> може мати дуже високий коефіцієнт термоелектричної потужності, але його висока теплопровідність (10

Вт/м·К) не дозволяє йому конкурувати з традиційними Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (1,0-1,5 Вт/м·К). Тим не менш, ці сполуки мають специфічну граткову структуру з великим "порожнинами", розташованими у центрі елементарної комірки, які могли б бути заповнені невеликими атомами металу (рис. 8, а). Оскільки ці "порожнини" набагато більші (1,89 Å), ніж самі елементарні йони наповнювача і швидше за все коливаються в положенні рівноваги і, отже, не можуть породжувати істотне розсіювання фононів [46]. У роботі [47] повідомлено про Ce<sub>0,9</sub>Fe<sub>3</sub>CoSb<sub>12</sub> і La<sub>0,9</sub>Fe<sub>3</sub>CoSb<sub>12</sub> з дивно низьким  $\chi_{\text{lat}}$  яке складає 1,4 Вт/м·К і, отже, високим ZT, більш ніж 1,0. Останнім часом широкомасштабні дослідження були проведені на CoSb<sub>3</sub> як базового термоелектричного матеріалу з точки зору як легування і процесу синтезу. Зокрема було виявлено, що барій є дуже добрим наповнючим елементом, частка заповнення складає 44%, що вище ніж для лантану [48]. Барій як наповнювач не лише зменшує величину  $\chi$ , але веде до зростання  $\sigma$ , що призводить до високого значення ZT у сполуці Ba<sub>y</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. У роботі [49] проведено систематичне вивчення систем R<sub>y</sub>M<sub>x</sub>Co<sub>4-x</sub>Sb<sub>12</sub> (R = Ce, Ba, Y, M = Fe, Ni) n-типу. Встановлено що Ce<sub>0,28</sub>Fe<sub>1,5</sub>Co<sub>2,5</sub>Sb<sub>12</sub> p-типу має значення ZT більші від 1,1 при 750 К, а Ba<sub>0,30</sub>Ni<sub>0,05</sub>Co<sub>3,95</sub>Sb<sub>12</sub> n-типу – ZT складає 1,25 при 900 К. З практичної точки зору, термоелектричний матеріал n-і p-типу, повинні мати аналогічні механічні та теплові властивості для того, щоб звести до мінімуму ймовірність відмови пристроїв через теплове перевантаження. CoSb<sub>3</sub> з цього погляду добрий матеріал для середніх температур, тому що обидві вітки n-і p-типу з високою ефективністю можна отримати в тій же матриці.

Важливими слід вважати теоретичні і експериментальні роботи присвячені і пов'язані з вивченням заповнення порожнин скутерудитів [50]. Виявлено, що межі наповнення пов'язані із різницею електронегативностей між електронегативністю сурми і наповнючим елементом (R). Теоретичні розрахунки, показали що лужні елементи могли б займати ці позиції з високою часткою заповнення. Ця ідея була успішно реалізована калієм для CoSb<sub>3</sub> [51]. Досягнуто значення ZT=1,0 при 800 К у сполуці K<sub>0,38</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. Останнім часом отримано прорив у виробництві наноккомпозитів скутиредитів за допомогою методу охолодження розплаву для впровадження індію та церію спільно у структуру CoSb<sub>3</sub> (рис. 8, б) [52]. Для таких структур ZT=1,43 при 800 К. Значення  $\chi_{\text{lat}}$  для наповнених скутерудитів набагато нижче, ніж у незаповнених скутерудитах, але все ж значно вище, ніж у сполуках Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Недавнє дослідження показує, що зменшення розміру зерна може бути плідним також і для матеріалів CoSb<sub>3</sub>. Гідротермальний синтез є універсальним методом для виготовлення різних наночастинок (рис. 8, с) [53]. Підготовлені гідротермальним синтезом нанопорошки масивного CoSb<sub>3</sub> після іскроплазмового спікання або гарячого пресування показали, значення  $\chi = 1,61$  Вт/м·К і в шість разів підвищення значення ZT.

Теоретичне пояснення такої поведінки пов'язана

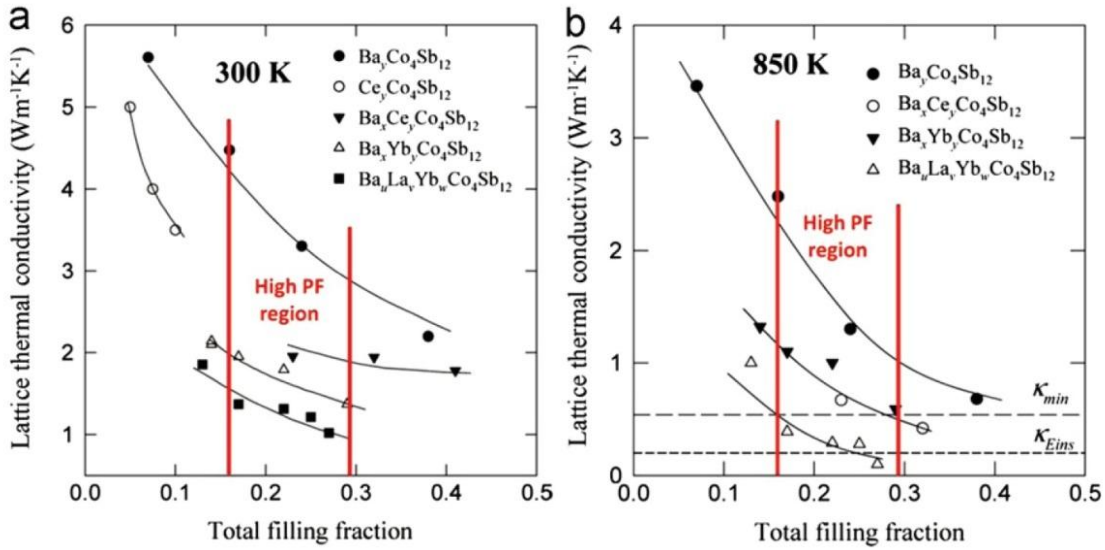


**Рис. 8.** Структура скуттерудитів та деталі мікроструктури: включаючи [CoSb<sub>6</sub>] октаедр, [Sb<sub>4</sub>] кільце і [Co<sub>8</sub>Sb<sub>12</sub>] додекаедр (a); InSb наночастинки розсіяні на межах зерен (b) нано-зернистої CoSb<sub>3</sub> структури виготовленої гідротермальним синтезом (c); наноточки утворені внаслідок сегрегації олова і телуру в підґратці сурми CoSb<sub>3</sub> (d); GaSb нано-включення, диспергованих в Yb<sub>0.26</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> матриці (e) [13].

із взаємодією ґраткових і локалізованих фононів [54]. Відповідно до запропонованого механізму, локальні фонони можуть спочатку поглинути у невеликій кількості енергію від ґраткових фононів, щоб потрапити в збуджений стан, а потім відати енергію назад ґратковим фононам з некогерентними хвильовими векторами. Такий механізм розсіювання фононів названий резонансне розсіювання фононів [55]. Як правило, для розрахунку резонансної частоти  $\omega_0$  мод використовують просту модель кульки підвішеної на пружині. Коливання пов'язані з масою кульки  $m$  і жорсткістю пружини  $k$  співвідношенням  $\omega_0 = (k/m)^{1/2}$ . Шляхом проведення неемпіричних розрахунків, характеристик жорсткості пружини  $k$  до  $R$  наповнювача в заповненому скуттерудиті може бути отримана шляхом застосування співвідношення  $E = 1/2kx^2$ , де  $E$  є зміною повної енергії і  $x$  зсув центра комірки в якості точки відліку. Згідно з

розрахунками, наповнювачі з ізовалентними характеристиками демонструють схожі  $\omega_0$ , в той час як наповнення атомів з різних груп періодичної таблиці показують значну різницю у значенні  $\omega_0$ - це впливає на те для мульти-заповнених скуттерудитів ґраткова теплопровідність може бути нижче, ніж у одно заповненого скуттерудита (рис. 9) [56,57]. Значне зниження теплопровідності ґратки спостерігалось в скуттерудитах, коли вони переходять з одно до подвійно і потрійно заповненого матеріалу (рис. 9). ґраткова теплопровідність потрійно заповнених Ba<sub>u</sub>La<sub>v</sub>Yb<sub>w</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> становить (1-2) Вт/м·К при 300 К 0,2 Вт/м·К при 850 К. Мінімальна теплопровідність оцінюється в 0,45 Вт/м·К за допомогою рівняння  $k_{\min} = 1/3C_v v l_{\min}$ , де  $C_v$ -теплоємність на одиницю об'єму,  $v$ -швидкість звуку, і  $l_{\min}$  - мінімальна довжина вільного пробігу фонона що дорівнює найближчій міжатомній відстані.



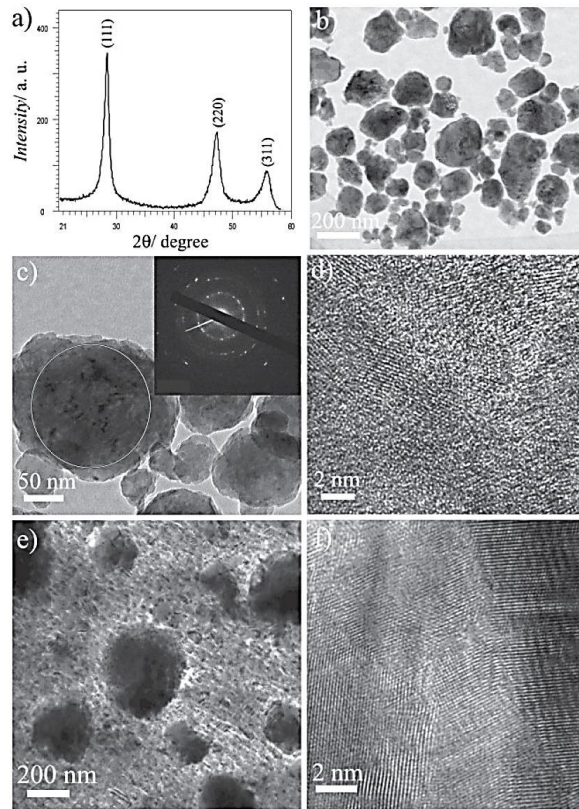


**Рис. 9.** Граткові теплопровідності для одно-, дво- та потрійно заповнених скутерудитів як функції від загального числа заповнення фракції при кімнатній температурі (300 К) (а) і високій температурі (850 К) (б). Суцільні лінії визначають області високого коефіцієнта потужності (між вертикальними лініями) [3].

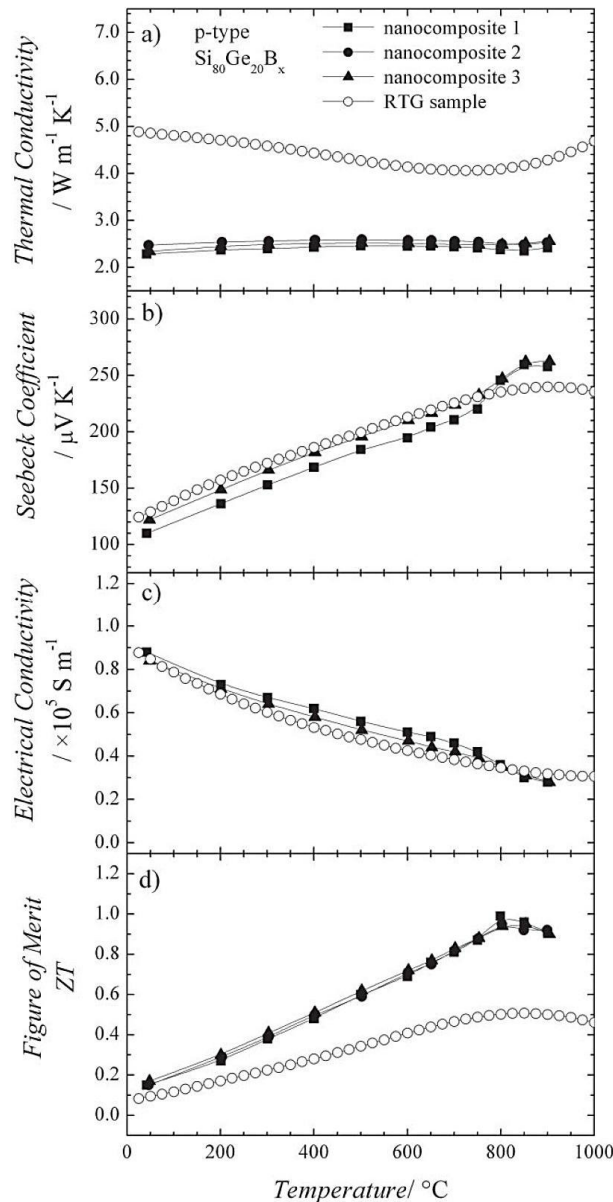
## VI. Наноккомпозити на основі Si-Ge

Сплави кремнію і германію, які являють собою твердий розчин  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  посідають важливе місце

серед дуже малої кількості термоелектричних матеріалів, які працюють при температурах вище 1000 К. Елементарні кремній і германій кристалізуються в алмазоподібних структурах. У результаті жорсткої і симетричної кристалічної структури, вони володіють занадто високою



**Рис. 10.** Дифракційна картина (а); Зображення просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) при невеликому збільшенні (б); ПЕМ -зображення при середньому збільшенні(с); ПЕМ зображення r-типу,  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  легованого бором: наночастинки підготовлені кульовим млином (d); ПЕМ зображення (e) та ПЕМ зображення гарячо пресованого, легованих бором r-типу  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  наноккомпозиту (f). На вставці (с) - індивідуальне нанозерно полікристалічного характеру [66].



**Рис. 11.** Температурна залежність теплопровідності (а), коефіцієнта Зеебека (б), електропровідності (с), і ZT (д) для трьох гарячо спресованих нанокompозитів р-типу  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  (квадрати, кола й трикутники), і об'ємних зразків р-типу SiGe [66].

теплопровідністю, щоб стати хорошим термоелектричним матеріалом (150 і 63 Вт/м·К, відповідно, при кімнатній температурі). Тим не менш, їх теплопровідність може бути зведена до (5-10) Вт/м·К при утворенні твердого розчину з легуючими домішками [58].

Хімічна стабільність  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  твердих розчинів при високих температурах, зокрема, проти окислення, і висока добротність ( $\ll 1$ ) створюють передумови для використання термоелектричних матеріалів на їх основі при високих температурах (1000-1200) К.

Починаючи з 1960-х років, були зроблені зусилля для поліпшення ZT сплавів SiGe: ZT при (1173-1253) К для n-типу SiGe досягає 1 і ZT ~ 0,65 для сплавів р-SiGe [59-61]. ZT близько 1,3 при 1173 К був також досягнутий в n-типі нанокompозитів SiGe при

використанні методів кулькових млинів і гарячого пресування [62]. Зауважимо, що у сильно легованих сплавах SiGe, середня довжина вільного пробігу електронів і фононів різні. Середня довжина вільного пробігу електронів ~ 5 нм, а фонони мають середню довжину вільного пробігу (200-300) нм при кімнатній температурі. Таким чином, нанокompозити можуть значно зменшити фононну теплопровідність (2,5 Вт/м·К в р-типу SiGe проти 4,6 Вт/м·К для масивних) без значного зниження електричної провідності, що призводить до збільшення ZT [10,8]. У деяких ранніх експериментах показники ZT зменшується, коли розмір зерна знижується нижче мікрометрів через зменшення електропровідності [61]. Причина такої поведінки електропровідності не було чітко вказано, але припускають, що це відбувається через значне створення дефектів у процесі подрібнення в кулькових

млинах і деяких забруднень.

Представляють певний практичний інтерес наноккомпозити р-SiGe з високим ZT, підготовлені з окремих елементів безпосередньо через механічне сплавлення подрібнених кульковими млинами наночасток. Леговані бором Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub> наночастки є однофазними сплавами (рис. 10, а). Механічно леговані наночастинки SiGe відрізняється від куліподрібнених з декількох суб-нанозерен (рис. 10). Рентгенівська дифракція (РД) і ТЕМ-зображення показують, що розміри агломерованих частинок варіюються від 20 нм до 200 нм [64,65].

Після гарячого пресування, розмір зерен в р-типу наноккомпозитів Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub> складає близько (20-100) нм (рис. 10, d), що вказує на зростання розміру зерна протягом процесу гарячого пресування близько у два-п'ять разів.

Температурні залежності термоелектричних параметрів наноккомпозитів р-типу Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub> у порівнянні з масивними представлені на (рис. 11). Зауважимо, що теплопровідність наноструктурованих зразків значно нижча, ніж в об'ємних зразків у всьому діапазоні температур до 1273 К, який призводить до максимуму ZT близько 0,95 (рис. 10) [60]. Значне зниження теплопровідності у наноструктурованих зразках в основному за рахунок збільшення розсіювання фонів на численних межах наноккомпозитів.

## VII. Наноструктури на основі халькогенідів лантану

Сильно леговані телуриди лантану та інших рідкісноземельних халькогенідів ретельно вивчалися в якості потенційних термоелектричних матеріалів у зв'язку з їх відмінною термічною стабільністю і високим значенням ZT [3]. Вони отримувалися твердотільною дифузією, або синтезом з розплаву, або ж комбінацією цих обох методів. Високі температури і тиску при цих процесах синтезу призводить до неоднорідностей і відсутності стехіометричної відтворюваності. Нещодавно сплави

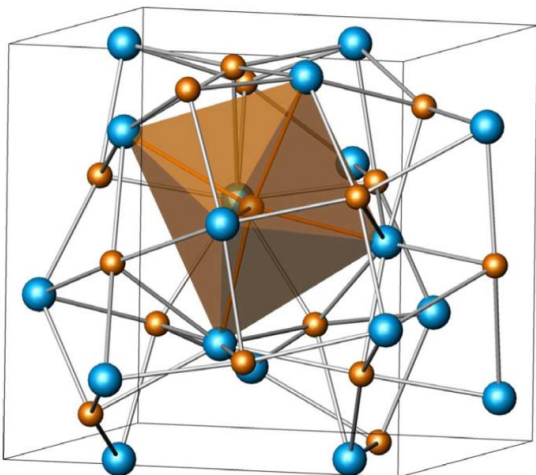


Рис. 12. Схема структури La<sub>3-x</sub>Te<sub>4</sub> [63].

La<sub>3-x</sub>Te<sub>4</sub> зазначеного складу отримали у роботі [67] за допомогою механічного легування і гарячого пресування. Завдяки використанню більш низьких температур, та зберігаючи при цьому високі швидкості дифузії з використанням механічно легованих елементів (La і Te), отримано чисті і однорідні сплави La<sub>3-x</sub>Te<sub>4</sub> (рис. 12). Наноструктури із середнім розміром кристалітів близько (20-30) нм після гарячого пресування, характеризуються ZT яке перевищує 1,1 при 1273 К, що можна порівняти з кращими ZT, досягнутими в n-SiGe сплавах.

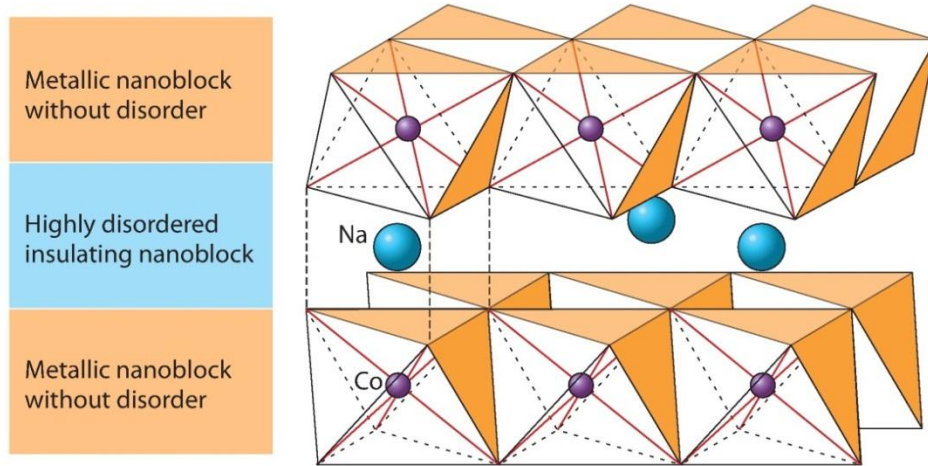
## VIII. Композитні структури на основі половинних сполук Гейслера

У порівнянні з PbTe або LAST системами, сполуки Гейслера більш екологічно безпечні і, отже до них зростає рівень інтересу [68-72]. Половинні сполуки Гейслера кристалізуються в тип структури MgAgAs з просторовою групою F43m, яка може розглядатися як два взаємопроникні гранецентровані куби (рис. 13) [73].

Так як, половинні сполуки Гейслера мають вузьку заборонену зону з різкою зміною рівня Фермі, то дуже високий коефіцієнт потужності не очікується. Значення ZT половинних сполук Гейслера значно нижче, ніж в сучасних термоелектричних матеріалах. Однак оскільки є три позиції атомів у підгратках половинних сполук Гейслера, ізоелектронне легування на різних позиціях підграток є найбільш поширеним підходом до зниження теплопровідності. Встановлено, що ізоелектронне легування Zr<sub>0,5</sub>Hf<sub>0,5</sub>NiSn призводить до більш високих ZT, ніж ZrNiSn або HfNiSn тільки за рахунок зниження теплопровідності [68]. У роботі [69] досліджено вплив часткового заміщення нікелю з паладієм на властивості ZrNiSn. Показано, що ця заміна призводить до істотного зниження теплопровідності, що у свою чергу покращує ZT до 0,7 при 800 К для композиції Zr<sub>0,5</sub>Hf<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,8</sub>Pd<sub>0,2</sub>Sn<sub>0,99</sub>Sb<sub>0,01</sub>. Дані інших авторів включають можливі значення ZT 0,8 при 800К в Hf<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>Ni<sub>0,9</sub>Pd<sub>0,1</sub>Sn<sub>0,975</sub>Sb<sub>0,0025</sub> [70].

Оскільки важко прямо синтезувати Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>CoSb і Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>NiSn то просто використовувалося механічне легування і дугова плавка, для синтезу злитка. Після, механічного подрібнення було використано швидке гаряче пресування. На рис. 14 показана типові ПЕМ образи Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>CoSb і Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>NiSn наноккомпозитів. Обидва Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>CoSb і Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>NiSn наноккомпозити показують середній розмір зерна близько (100-300) нм, (рис. 14, а і 14,б). Крім розміру зерна, є деякі інші помітні особливості, які містяться в обох Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>CoSb і Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>NiSn наноккомпозитах це розподілені в широкому діапазоні розмірів нано-включення від 5 до 30 нм на рис. 14, с показані типові нано-включення з розміром 10 нм в р-типу Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>CoSb. Такі нано-включення вбудовані в матрицю призводять до значного розсіювання



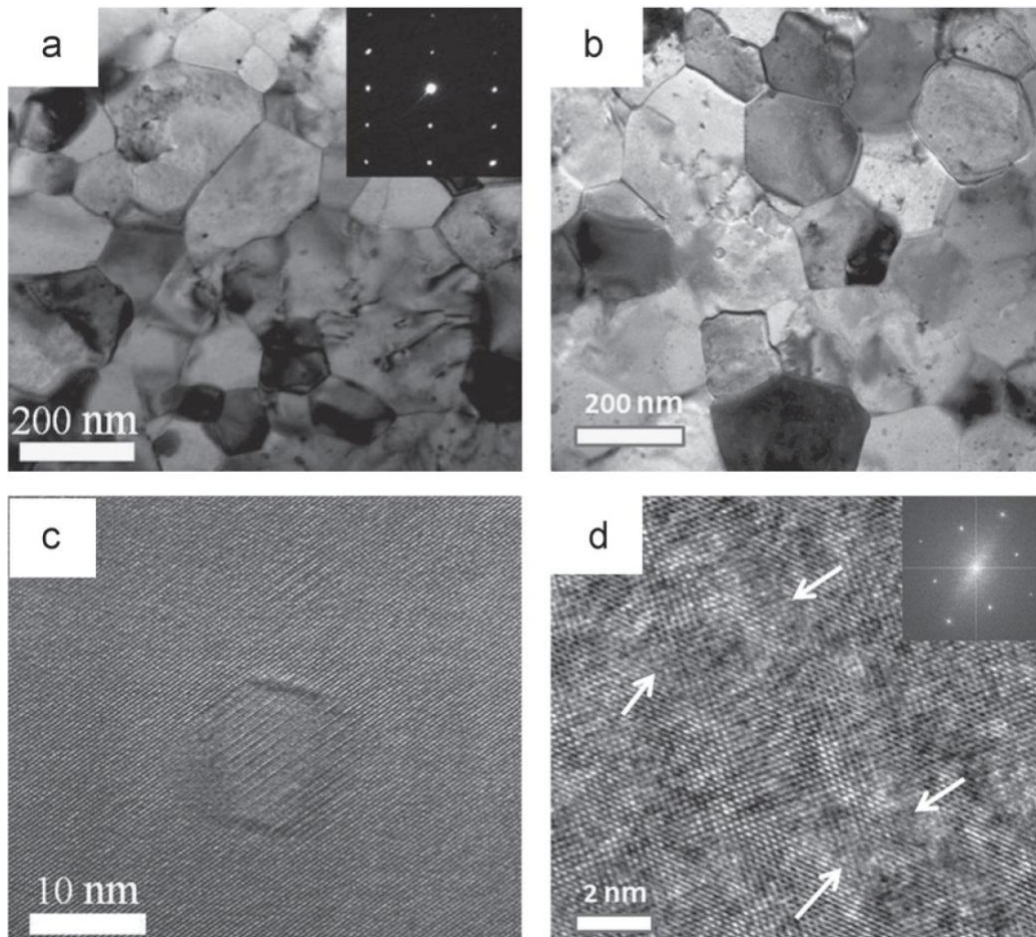


**Рис. 13.** Кристалічна структура  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [74].

довгохвильових фонів, в той час як є тільки незначний вплив на транспорт носіїв у системі  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$  [9]. Подібний ефект очікується і в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{CoSb}$  і  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSn}$  нанокompatитах. Крім того, спотворення ґратки спостерігається в n-типу

$\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSn}$ , (рис. 14, d), впливає подібно до фонного механізму розсіювання.

Однак більша частина досліджень половинних сполук Гейслера орієнтована на ізоелектронне легування, то розумно очікувати, що існують значні



**Рис. 14.** Типові ПЕМ - зображення нанокompatитів половинних сполук Гейслера подрібнених і спресованих методом гарячого пресування: (а) - при малому збільшенні TEM - зображення наноструктурованих  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{CoSb}_{0.5}\text{Sn}_{0.2}$ ; (б) - при малому збільшенні TEM зображення наноструктурованих  $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ ; (с) нано-включення вбудованого в матрицю  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{CoSb}_{0.5}\text{Sn}_{0.2}$ ; (d) спотворення ґратки в наноструктурованих  $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ . На вставках (а) і (d) показано зерно які мають добре сформовану кристалічну структуру [75].



можливості для подальшого вдосконалення ZT за рахунок використання різних наноструктур. Систематичні теоретичні розрахунки 36 видів половинних сполук Гейслера, вказує на те що існує потенційні нові половинні сполуки Гейслера як n-типу MNiSn (LaPdBi, NdCoSn, ZrCoBi і т.д.) так і р-типу MCoSb (NdCoSn, TiCoSb, NdRhSb і т.д.) [76].

## IX. Стратегії формування нових нанокмпозитів

В останні роки досягнуто значних успіхів у області синтезу матеріалів, характеристики мікроструктури, вимірювання фізичних властивостей і теоретичного розуміння термоелектричних процесів. Найбільш плідні результати стосуються концепції нанокмпозитів, які характеризуються як матеріали, що складається з нано-зерен, дефектів у зернах, нано-включень і часток розсіяних випадково. Безперервні зусилля дослідників із дослідження  $\chi_{lat}$  для декількох систем дуже близько приблизили його значення до теоретичної межі шляхом об'єднання кількох центрів розсіювання з різними розмірами від нано-до мікро-масштабу, на жаль, із погіршенням рухливості носіїв. Зменшення рухливості носіїв пов'язане із формуванням різних центрів розсіювання фононів. З метою підвищення рухливості  $\mu$ , без росту  $\chi_{lat}$ , необхідна реконструкція електронного транспортного каналу. Одним із прикладів є створення орієнтованих зерен n-типу полікристалічного  $Bi_2Te_3$  яке призводить до значного збільшення  $\mu$  [77,78]. Іншим прикладом є зміна характеру легування двофазного композиту, де домішки включені тільки в одну фазу [79,80]. Згідно зонної інженерії, носії заряду можуть бути відокремлені від своїх великих зерен і перейти в нелеговані. Це призводить до підвищення рухливості носіїв в порівнянні з рівномірним легуванням у зв'язку зі скороченням йонізованого розсіювання

домішки, і, нарешті, призводить до більш високого коефіцієнта потужності. Таким чином, певна впорядкованість у модуляції домішкових атомів і нано-включень дозволить значно поліпшити співвідношення  $\mu/\chi_{lat}$ , нарешті, підняти значення ZT. Такі приклади добре відомі в структурах з низько розмірними надгратками або квантовими ямам, які дозволяють досягнути разом високу  $\mu$  і низьке  $\chi_{lat}$  з  $ZT > 2$  [81].

Автори [75] пропонують деякі структури нового покоління нанокмпозитів, названих упорядкованими нанокмпозитами, на відміну від звичайних неупорядкованих нанокмпозитів, які ще називають випадковими нанокмпозитами (рис. 15). Ідея упорядкованих нанокмпозитів являє собою нову концепцію з різними добре організованими наноструктурами для відновлення електронного транспортного каналу, на відміну від більшості звичайних нанокмпозитів з індивідуальними наноструктурами.

Модуляція легування (рис. 15 (a)) у порівнянні з рівномірним легуванням (Рис. 15 (f)). Як правило, термоелектричні матеріали сильно легуваних напівпровідників та гостьові елементи використовують для налаштування концентрації носіїв із зменшенням рухливості у зв'язку з помітним йонізованим домішково-електронним розсіюванням. Для n-типу, сполук з відкритими порожнинами у гратках, як у скутерудитах і клатратах, можуть мати менше розсіювання електронів домішками при легуванні. У той час як для р-типу, природня надгратка, як у  $Na_xCoO_3$ , має багато переваг у порівнянні з іншими структурами у зв'язку з його розділеними шарами транспортними шляхами для легування. Однак для більшості матеріалів з такими унікальними структурами, необхідні інші стратегії для мінімізації розсіювання електронів домішками, тобто модуляції легування. Модуляція легування означає, що двофазний композит з сильно легуваних на початковому етапі і нелегованих матриць-фаз,

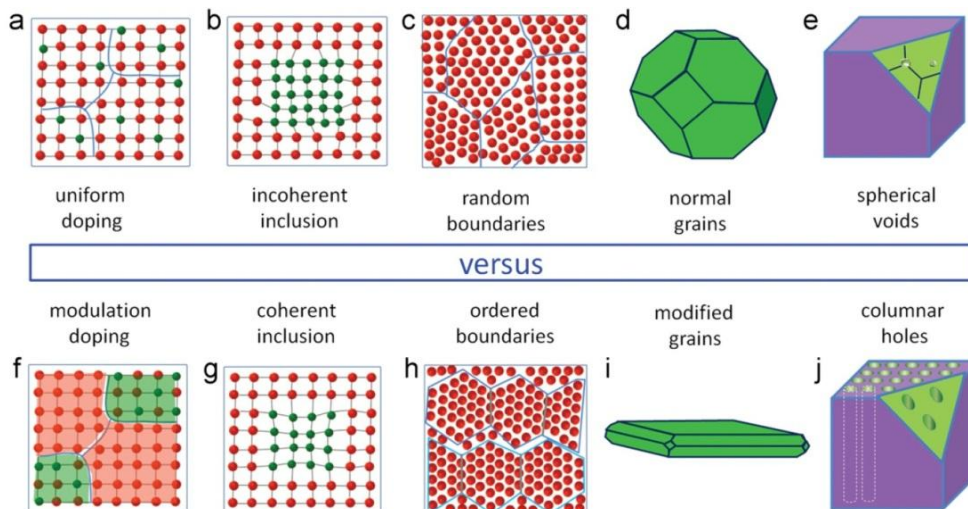


Рис. 15. Порівняння різних наноструктур між випадковими нанокмпозитами (a-e) і упорядкованими нанокмпозитами (f-j) з легуваними атомами, нано-включеннями, межами зерен, формою зерна, упорядкованою морфологією [75].

забезпечує високу транспортну швидкість каналу [80].

*Когерентні нано-включення (рис. 15 (b)) в порівнянні з некогерентними (рис. 15 (g)).* Широке дослідження системи PbTe показує, що когерентні включення мають менший вплив на рухливість носіїв заряду, ніж некогерентні включення. Теоретичне дослідження також вказує, на зміну зонної структури за рахунок таких когерентних нано-включень [82, 83]. Поєднанні когерентних нано-включень з надгратками і квантовими ямами в низькорозмірних системах дозволить досягнути кращого значення ZT.

*Випадкові межі (рис. 15 (c)) в порівнянні з впорядкованими межами (рис. 15 (h)).* Вплив меж зерен на механічні властивості добре вивчений у багатьох матеріалах. Тим не менше, є тільки обмежене розуміння впливу меж зерен на транспортні властивості більшості термоелектричних матеріалів. Незважаючи на відсутність статистики уявлення про різні межі зерен і їх вплив на транспорт фононів і електронів, було підтверджено, що деякі межі зерна чинить менший вплив на транспорт електронів, але розсіюють достатньо фонони. Це однотипні межі. Реконструкція різних випадкових меж і деяких спеціальних упорядкованих меж, щоб полегшити транспорт електронів буде значно сприяти підвищенню коефіцієнта потужності [84, 78].

*Немодифіковані зерна (рис. 15 (d)) в порівнянні з модифікованим зерном (рис. 15 (i)).* Більшість термоелектричних матеріалів кристалізуються з кубічною структурою з майже сферичною формою. У результаті, як теплові так і електричні властивості ізотропні в полікристалічних зразках. Враховуючи транспортну поведінку, межі справляють значний вплив на розсіювання фононів значно більше як на електрони. Оскільки межі зерен обмежують рух фононів вздовж одного напрямку на поверхні то, зміною сферичної форми зерна можна роз'єднати транспорт фононів і електронів.

*Сферичні порожнини (рис. 15 (e)) в порівнянні з стовпчастими (рис. 15 (j)).* У рамках теорії ефективного середовища, нормальні порожнини не покращують значення термоелектричної добротності ZT. Коли справа доходить до нано-розмірних, структур має місце деяке покращення термоелектричних властивостей. Останнім часом встановлено, що впорядкованими нано-порами можна знизити теплопровідність ґратки півок кремнію близько до аморфної межі, з малим впливом на рухливість носіїв, і у кінцевому підсумку підвищити значення ZT [85]. Теоретичні дослідження, проведеного на нанопористому кремнію показали, що не порядок різного розміру на внутрішній поверхні порожнин буде генерувати

значні розсіювання фононів [86]. Ці роботи показали, що сипучі матеріали із стовпчастими порожнинами вельми цікаві для застосування у термоелектриці. З точки зору технології виготовлення, метод анодного окислення успішно застосовується, для утворення в алюмінію каналів з розміром від десятків до сотень нанометрів. Однак, формувати такі канали у термоелектричних матеріалах є дійсно складним завданням.

Таким чином, деякі значні успіхи у досягненні термоелектричної добротності ZT були зроблені в останні кілька років, але все це ще не достатньо для широкого спектру застосувань. Тим не менше, питання як зробити розмір зерен менше ніж 50 нм в кінцевому композитному матеріалі є дуже складним, але насправді необхідним для подальшого покращення ZT. Розподіл наноструктур для створення свого роду каналів для легкого транспорту електронів, але затrudненого для фононів, ймовірно, буде плідним напрямком у майбутньому.

## Висновки

1. Обґрунтована актуальність термоелектричного перетворення теплової енергії.
2. Представлена характеристика термоелектричних матеріалів та підкреслена перспективність нанокомпозитів із високими значеннями термоелектричної добротності.
3. На основі аналізу структурного складу, комплексу фізико-хімічних властивостей широкого класу термоелектричних матеріалів та технологій виготовлення нанокомпозитних структур визначено шляхи оптимізації термоелектричної добротності.
4. Накреслено стратегії подальших технологічних, розробок виготовлення скутерудитів, нанокомпозитів що зумовлюють значне покращення термоелектричних параметрів матеріалів.

*Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185) та проектів ДФФД Державного агентства з питань науки інновації та інформації України (Ф54, Ф 53.3).*

**Д.М. Фреїк** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**М.О. Галушак** – доктор фізико-математичних наук, проректор;  
**О.С. Криницький** – аспірант;  
**О.М. Матківський** – аспірант.

- [1] K. Davami, J.-S. Lee, M. Meyyappan. Transactions on electrical and electronic materials 12(6), 227 (2011).
- [2] D. D. Pollock, Thermocouples: Theory and Properties (CRC Press, Boca Raton, FL 1991).
- [3] C. Wood. Rep. Prog. Phys. 51, 459 (1988).
- [4] Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano (Ed.: D. W. Rowe ) (CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL 2006).

- [5] D.Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M.G. Kanatzidis. *Science* 287, 1024 (2000).
- [6] B. Wolfing, C. Kloc, J. Teubner, E. Bucher. *Phys. Rev. Lett.* 86, 4350 (2001).
- [7] V.L. Kuznetsov, L.A. Kuznetsova, A.E. Kaliazin, D.M. Rowe. *J. Appl. Phys.* 87, 7871 (2000).
- [8] J. Androulakis, K.F. Hsu, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, J.J. D'Angelo, A. Downey, T. Hogan, M.G. Kanatzidis. *Advanced Materials* 18, 1170 (2006).
- [9] K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis. *Science* 303, 848 (2004).
- [10] P.F.R. Poudeu, J. D'Angelo, A.D. Downey, J.L. Short, T.P. Hogan, M.G. Kanatzidis. *Angewandte Chemie-International Edition* 45, 3835 (2006).
- [11] A. Gueguen, P.F.P. Poudeu, C. P. Li, S. Moses, C. Uher, J. He, V. Dravid, K.M. Paraskevopoulos, M.G. Kanatzidis. *Chem. Mater.* 21, 1683 (2009).
- [12] J.S. Rhyee, K.H. Lee, S.M. Lee, E. Cho, S.I. Kim, E. Lee, Y.S. Kwon, J.H. Shim, G. Kotliar. *Nature*, 459, 965 (2009).
- [13] J.-F. Li, W.-S. Liu, L.-D. Zhao, M. Zhou. *NPG Asia Mater* 2(4), 152. (2010).
- [14] H.J. Goldsmid, R.W. Douglas. *J. Appl. Phys.* 5, 386 (1954).
- [15] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y.C. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X.Y. Chen, J.M. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z.F. Ren. *Science* 320, 634 (2008)
- [16] G. Cao, Q. Zhang, C.J. Brinker. *World scientific, Singapore* 3, 550 (2010).
- [17] Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y.C. Lan, B. Yu, D.Z. Wang, G. Chen, Z.F. Ren. *Nano Lett* 8, 2580 (2008).
- [18] L.-D. Zhao, B.-P. Zhang, W.-S. Liu, J.-F. Li. *Appl. Phys.* 105, 023704 (2009).
- [19] Y.Q. Cao, X.B. Zhao, T.J. Zhu, X.B. Zhang, J.P. Tu. *Appl. Phys. Lett* 92, 143106 (2008).
- [20] N. Gothard, X. Ji, J. He, T.M. Tritt. *Journal of Applied Physics* 103, 054314 (2008).
- [21] X.H. Ji, J. He, Z. Su, N. Gothard, T.M. Tritt. *Journal of Applied Physics* 104, 034907 (2008).
- [22] Q. Zhang, Q.Y. Zhang, S. Chen, W.S. Liu, K. Lukas, X. Yan, H.Z. Wang, D.Z. Wang, C. Opeil, G. Chen, Z.F. Ren. *Nano Letters* (2010).
- [23] B. Yu, H. Wang. *APS March Meeting, Pittsburgh, PA, March* (2009).
- [24] B. Poudel, W.Z. Wang., D.Z. Wang, J.Y. Huang, Z.F. Ren. *Nanosci. Nanotechnol* 6, 1050 (2006).
- [25] J. Martin, G.S. Nolas, W. Zhang, L. Chen. *Appl. Phys. Lett.* 90, 222112 (2007).
- [26] Y.Y. Zheng, T.J. Zhu, X.B. Zhao, J.P. Tu, G.S. Cao. *Mater. Lett.* 59, 2886 (2005).
- [27] N. Peranio, O. Eibl, J. Nurnus. *Journal of Applied Physics* 100, 114306 (2006).
- [28] J.P. Heremans, C.M. Thrush, D.T. Morelli. *Journal of Applied Physics* 98, 063703 (2005).
- [29] J.R. Sootsman, H. Kong, C. Uher, J.J. D'Angelo, C.I. Wu, T.P. Hogan, T. Caillat, M.G. Kanatzidis. *Angewandte Chemie-International Edition* 47, 8618 (2008).
- [30] A. Kosuga, K. Kurosaki, H. Muta, S. Yamanaka. *Journal of Alloys and Compounds* 416, 218 (2006)
- [31] D. Bilc, S.D. Mahanti, E. Quarez, K.F. Hsu, R. Pcionek, M.G. Kanatzidis. *Physical Review Letters* 93, 146403 (2004)
- [32] D.I. Bilc, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis. *Physical Review B* 74, 125202 (2006).
- [33] M.G. Kanatzidis. *Chem. Mater.* 22, 648 (2010).
- [34] H. Wang, J.F. Li, C.W. Nan, M. Zhou, W. Liu, B.P. Zhang, T. Kita. *Appl. Phys. Lett.* 88, 092104 (2006).
- [35] M. Zhou, J. F. Li, T. Kita. *Journal of the American Chemical Society* 130, 4527 (2008).
- [36] T. Ikeda, S.M. Haile, V.A. Ravi, H. Azizgolshani, F. Gascoin, G. J. Snyder *Acta Materialia* 55, 1227 (2007).
- [37] T. Ikeda, L.A. Collins, V.A. Ravi, F.S. Gascoin, S.M. Haile, G.J. Snyder. *Chemistry of Materials* 19, 763 (2007).
- [38] T. Ikeda., V.A. Ravi, L.A. Collins, S.M. Haile, G.J. Snyder. *Journal of Electronic Materials* 36, 716 (2007).
- [39] J. Androulakis, C.H. Lin, H.J. Kong, C. Uher, C.I. Wu, T. Hogan, B.A. Cook, T. Caillat, K.M. Paraskevopoulos, M.G. Kanatzidis. *Journal of the American Chemical Society* 129, 9780 (2007).
- [40] G.S. Nolas, D. Wang, M. Beekman. *Physical Review B* 76, 235204 (2007).
- [41] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A.Y. Samunin, M.V. Vedernikov. // *Physical Review B* 74, 045207 (2006).
- [42] Q. Zhang, J. He, T.J. Zhu, S.N. Zhang, X.B. Zhao, T.M. Tritt. *Applied Physics Letters* 93, 102109. (2008).
- [43] T. Yi, S. Chen, S. Li, H. Yang, S. Bux, Z. Bian, N.A. Katcho, A. Shakouri, N. Mingo, J.-P. Fleurial, N.D. Browning, S.M. Kauzlarich. *Mater. Chem* 22, 24805 (2012).
- [44] C. Uher. *Recent Trends in Thermoelectric Material Search in Semiconduct.* Semime 69 (USA, Academic, 2001).
- [45] D. Berardan. *Appl. Phys* 98, 033710 (2005).
- [46] G.A. Slack, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (USA, CRC Press, 1995).
- [47] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams. *Science* 272, 1325 (1996).
- [48] L.D. Chen. *Appl. Phys.* 90, 1864 (2001).
- [49] X. Tang, Q. Zhang, L. Chen, T. Goto, T. Hirai. *Appl. Phys.* 97, 093712 (2005).

- [50] X. Shi, W. Zhang, L.D. Chen, J. Yang. *Phys. Rev. Lett.* 95, 185503 (2005).
- [51] Y.Z. Pei. *Appl. Phys. Lett.* 89, 221107 (2006).
- [52] H. Li, X. Tang, Q. Zhang, C. Uher. *Appl. Phys. Lett.* 94, 102114 (2009).
- [53] B. Yoo, F. Xiao, K.N. Bozhilov, J. Herman, M.A. Ryan, N.V. Myung. *Advanced Materials* 19, 296 (2007).
- [54] G.J. Long, R.P. Hermann, F. Grandjean, E.E. Alp, W. Sturhahn, C.E. Johnson, D.E. Brown, O. Leupold, R. Ruffer. *Physical Review B.* 71, 140320 (2005).
- [55] E.R. Grannan, M. Randeria, J.P. Sethna. *Physical Review B.* 41, 7799 (1990).
- [56] J. Yang, W. Zhang, S.Q. Bai, Z. Mei, L.D. Chen. *Applied Physics Letters* 90, 192111 (2007).
- [57] X. Shi, J. Yang, J.R. Salvador, M.F. Chi, J.Y. Cho, H. Wang, S.Q. Bai, J.H. Yang, W.Q. Zhang, L.D. Chen. *Journal of the American Chemical Society* 133, 7837 (2011).
- [58] C.B. Vining. *Appl. Phys.* 69, 331 (1991).
- [59] D.M. Rowe, V.S. Shukla, N. Savvides. *Nature.* 290, 465 (1981).
- [60] C.B. Vining, W. Laskow, J.O. Hanson, R.R.V. der Beck, P.D. Gorsuch. *Appl. Phys.* 69, 4333 (1991).
- [61] D.M. Rowe, L.W. Fu, S.G.K. Williams. *Appl. Phys.* 73, 4683 (1993).
- [62] X.W. Wang, H. Lee, Y.C. Lan, G.H. Zhu, G. Joshi, D.Z. Wang, J. Yang, A.J. Muto, M.Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M.S. Dresselhaus, G. Chen., *Z.F. Ren. Appl. Phys. Lett.* 93, 193121 (2008).
- [63] A.F. May. *High-temperature transport in lanthanum telluride and other modern thermoelectric materials* (California Institute of Technology Pasadena, California, 2010).
- [64] M. Abdellaoui, E. Gaffet. *Phys. IV France* 4, 3 (1994).
- [65] E. Gaffet, L. Yousfi. *Mater. Sci. Forum* 51, 88 (1992).
- [66] G. Joshi, H. Lee, Y.C. Lan, X.W. Wang, G.H. Zhu, D.Z. Wang, R.W. Gould, D.C. Cuff, M.Y. Tang, M.S. Dresselhaus, G. Chen, *Z.F. Ren. Nano Lett* 8, 4670 (2008).
- [67] A.F. May, J.P. Fleurial, G.J. Snyder. *Physical Review B* 78, 125205 (2008).
- [68] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. *Phys. Rev. B* 59, 8615 (1999).
- [69] Q. Shen. *Appl. Phys. Lett.* 79, 4165 (2001).
- [70] S.R. Culp, S.J. Poon, N. Hickman, T.M. Tritt, J. Blumm. *Appl. Phys. Lett.* 88, 042106 (2006).
- [71] M. Zou, J.-F. Li, B. Du, D. Liu, T. Kita. *Solid State Chem.* 182, 3138 (2009).
- [72] M. Zhou, L. Chen, C. Feng, D. Wang, J.-F. Li. *Appl. Phys.* 101, 113714 (2007).
- [73] J. Yang. *Adv. Funct. Mater* 18, 2880 (2008).
- [74] D.M. Rowe. *Thermoelectrics handbook: macro to nano* (CRC, Taylor & Francis, Boca Raton, 2006).
- [75] W. Liu, X. Yan, Chen Gang, Z. Ren. *Nano Energy* 1, 42 (2012).
- [76] J. Yang. *Adv. Funct. Mater.* 18, 2880 (2008).
- [77] H. Wang, J.F. Li, M.M. Zou, T. Sui. *Applied Physics Letters.* 93, 202106 (2008).
- [78] X. Yan, B. Poudel, Y. Ma, W.S. Liu, G. Joshi, H. Wang, Y.C. Lan, D.Z. Wang, G. Chen, *Z.F. Ren. Nano Letters* 10, 3373 (2010).
- [79] P. Pichanusakorn, P. Bandaru. *Materials Science and Engineering.* 67, 19 (2010).
- [80] M. Zebarjadi, G. Joshi, G.H. Zhu, B. Yu, A. Minnich, Y.C. Lan, X.W. Wang, M. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen. *Nano Letters.* 11, 2225 (2011).
- [81] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. *Nature* 413, 597 (2001).
- [82] A. Popescu, L.M. Woods. *Applied Physics Letters* 97, 052102 (2010).
- [83] Y. Zhang, X.Z. Ke, C.F. Chen, J.H. Yang, P.R.C. Kent. *Physical Review Letters* 106, 206601 (2011).
- [84] L.D. Zhao, B.P. Zhang, J.F. Li, W.S. Liu. *Solid State Science* 10, 651 (2008).
- [85] J.Y. Tang, H.T. Wang, D.H. Lee, M. Fardy, Z.Y. Huo, T.P. Russell, P.D. Yang. *Nano Letters* 10, 4279 (2010).
- [86] Y.P. He, D. Donadio, J.H. Lee, J.C. Grossman, G. Galli. *ACS Nano* 3, 1839 (2011).



D.M. Freik<sup>1</sup>, M.O. Galuschak<sup>2</sup>, O.S Krunutsky<sup>2</sup>, O.M. Matkivskiy<sup>1</sup>

## **New Nanocomposite Thermoelectric Materials (Review)**

<sup>1</sup>*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University*

*57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)*

<sup>2</sup>*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str.,  
Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine*

A review works on the problems of obtaining and features promising thermoelectric properties of semiconductor composite materials for thermal energy conversion devices. Attention is focused on traditional nanocomposites based on chalcogenide compounds  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{AgSbTe}_2$ , and the new structure type half-Heusler compounds and skuterudytiv. Defined strategy for further development of new nanocomposite materials with high values of thermoelectric parameters.

**Keywords:** Semiconductors, thermoelectricity, nanocomposites, figure of merit.