

12,03

Транспортные свойства нанокompозитных термоэлектрических материалов на основе Si и Ge

© Д.А. Овсянников¹, М.Ю. Попов^{1–3}, С.Г. Буга^{1,2}, А.Н. Кириченко¹, С.А. Тарелкин^{1,3},
В.В. Аксененков¹, Е.В. Татьянан¹, В.Д. Бланк^{1–3}

¹ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
Троицк, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт (Государственный университет),
Долгопрудный, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
Москва, Россия

E-mail: dao@tisnum.ru

(Поступила в Редакцию 15 сентября 2014 г.)

Проведены экспериментальные исследования модификации транспортных свойств (теплопроводность, электропроводность и коэффициент Зеебека) наноструктурированных термоэлектриков на основе Ge и Si–Ge с включениями второй фазы. В качестве модифицирующих включений в нанокompозите Ge–C₆₀ присутствовали фуллерен C₆₀, располагающийся по границам зерен германия, и нанокристаллы SiC размером 1–5 nm в нанокompозите Si–Ge–SiC. В частности, наличие таких включений приводит к увеличению коэффициента Зеебека в области температур выше 600 K и в целом к возрастанию термоэлектрической эффективности ZT в 1.5–2 раза по сравнению с аналогичными характеристиками наноструктурированных термоэлектриков на основе Si–Ge без модифицирующих включений второй фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания НИТУ „МИСиС“ и ГК № 14.577.21.0090 с использованием оборудования центра коллективного пользования ФГБНУ ТИСНУМ.

1. Введение

Исследования наноструктурированных термоэлектрических материалов на основе Si–Ge в последнее время вызывают повышенный интерес [1–4]. Это обусловлено тем, что сплавы Si–Ge обладают широкой запрещенной зоной и возможностью плавного ее изменения. Также сплавы Si–Ge обладают высокой механической прочностью, устойчивостью к высоким температурам, окислению, радиационной устойчивостью [5]. Это дает возможность использования указанного материала в различных областях. Например, сплавы Si–Ge используются как энергогенераторы в космических модулях, в качестве радиоизотопных термоэлектрических генераторов (РИТЭГ) [6]. Исследования термоэлектрических свойств композитов Si–Ge проводились с 1958 г. Наиболее значительные результаты были получены путем уменьшения решеточной теплопроводности [7]. Начиная с 1990 г. для улучшения свойств термоэлектрических материалов стало применяться наноструктурирование, и в настоящее время этот метод открывает широкие возможности для увеличения эффективности термоэлектрического преобразования.

При помощи наноструктурирования возможно изменение механических и функциональных свойств материала [8–13], поскольку свойства наноструктурированного материала отличаются от свойств объемных (моно- и микрокристаллических) материалов. Идея выборочной модификации транспортных свойств за счет

наноструктурирования была предложена в работе [14]. Это открывает возможность изменять такие свойства термоэлектриков, как теплопроводность, коэффициент Зеебека и проводимость, практически независимо друг от друга [13–16].

Эффективность термоэлектрического устройства характеризуется безразмерным коэффициентом ZT , который определяется соотношением $ZT = T(S^2\sigma/k)$ [17–19], где S — коэффициент Зеебека, σ — электрическая проводимость, k — теплопроводность. Одним из подходов к решению проблемы увеличения ZT является уменьшение теплопроводности за счет создания множества границ, рассеивающих тепловые фононы, при сохранении значений других параметров [6,16,20–23]. Так, путем уменьшения теплопроводности при наноструктурировании удалось повысить ZT от 1 до 1.6 для PbSbTe [22].

Однако существует предел для уменьшения теплопроводности. Это обусловлено тем, что существует предельный размер зерна, при котором уменьшение теплопроводности вносит меньший вклад в эффективность, чем потеря проводимости из-за уменьшения подвижности носителей заряда [10,11].

Одним из препятствий получения и использования наноструктурированных термоэлектриков является процесс рекристаллизации наноматериала при спекании и эксплуатации. Предотвращению этого эффекта, в частности, способствует расположение монослоев фуллерена C₆₀ по границам зерен. Как показано в ра-

ботах [8,9,12] добавление C_{60} является эффективным способом предотвращения процесса рекристаллизации, что особенно важно для термоэлектриков на основе Si–Ge, так как рабочая область этого материала лежит вблизи точки его плавления. Кроме того, в работе [12] было обнаружено, что наличие включений второй фазы (фуллерена) при определенных концентрациях C_{60} резонансным образом увеличивает проводимость нанокompозитного термоэлектрика на основе Bi_2Te_3 за счет изменения концентрации носителей заряда, не затрагивая существенно коэффициент Зеебека.

В настоящей работе исследованы транспортные свойства наноструктурированного и модифицированного включениями второй фазы термоэлектрического сплава на основе Si–Ge, который является наиболее широко используемым высокотемпературным термоэлектриком. Si–Ge — достаточно сложная система, в которой трудно разделить вклады в ZT , обусловленные различными факторами, такими как наноструктурирование (квантовый размерный эффект, влияние границ), легирование, модификация включениями второй фазы. Более простой системой, аналогичной по структуре и физическим свойствам Si–Ge, является Ge, который использовался в данной работе в качестве модельного материала. Германий не является высокоэффективным термоэлектриком из-за низкой проводимости и высокой теплопроводности, однако в ряде случаев позволяет исследовать и выявлять влияние отмеченных выше факторов. В частности, ранее нами был обнаружен эффект изменения концентрации носителей заряда в Ge за счет наноструктурирования [24,25]. В настоящей работе нами экспериментально обнаружен эффект модификации транспортных свойств наноструктурированных материалов на основе Ge и Si–Ge за счет влияния границ нановключений второй фазы.

2. Эксперимент

Изготовление термоэлектрического нанокompозита Si–Ge–(B)–C и Ge– C_{60} было осуществлено при помощи механического помола твердого раствора $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ с бором и нанопорошком фуллерена C_{60} , а также Ge с C_{60} в планетарной мельнице. Фуллерен C_{60} был использован как материал, предотвращающий перекристаллизацию при спекании композита. Размер зерна исходного порошка термоэлектрического материала составил около 0.5 мкм. Концентрация C_{60} варьировалась в пределах от 0 до 10 wt.%. Все операции проводились в атмосфере азота (99.999% N_2 , содержание кислорода менее 0.1 ppm) в перчаточном боксе. Размол проводился в планетарной мельнице Fritch с керамическими стаканами и шарами диаметром 10 мм из Si_3N_4 . После размола нанокompозит был спрессован в таблетки и спекался в камере горячего прессования. Синтез был осуществлен при давлении 5 ГПа и температуре 1300 К. После синтеза проводился отжиг в водородной атмосфере при

температуре 1400 К. Синтез модельного нанокompозита на основе Ge был выполнен аналогичным образом. Ge не образует карбидов, что позволяет разделить влияние наноструктурирования и добавления фуллерена на транспортные свойства. Были проведены эксперименты как с нелегированным Ge (концентрация носителей заряда 10^{14} , удельная проводимость $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{m}$), так и с Ge, легированным бором (1 ат.%). Композит Ge– C_{60} спекался при температуре 900 К, чтобы сохранить фуллерен (разрушение C_{60} происходит при 1000 К при атмосферном давлении). После этого были проведены исследования структурных и функциональных свойств данного материала. Структурные исследования были выполнены на дифрактометре ARL X'TRA X-ray, а также на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2010. Теплопроводность образцов исследовалась с помощью прибора для измерения температуропроводности LFA 457 Netzsch laser flash; для измерения теплоемкости использовался сканирующий дифференциальный микрокалориметр DSC 8000 PerkinElmer. Измерения коэффициента Зеебека и электропроводности проводились на приборе Linseis LSR-3 в диапазоне температур 300–1000 К (четырёхточечный метод). Исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) проводились с помощью спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon), оснащенного CCD Spec-10, 2KBUV (2048×512) (Princeton Instruments). Для возбуждения использовалась линия 514.5 nm лазерной системы Beam Lock 2060 с Z-lock. Спектры измерялись в диапазоне от 150 до 2000 cm^{-1} . Разрешение системы составляет 1 cm^{-1} .

3. Результаты и обсуждение

Средний размер кристаллитов в порошке германия после обработки в планетарной мельнице составлял 20–30 нм. Размер определялся как по результатам обработки рентгеновских дифрактограмм с использованием программы MAUD [26], так и по результатам измерения размера зерен на изображениях, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Средний размер кристаллитов в порошке Ge– C_{60} практически не зависел от концентрации добавляемого при размолу C_{60} . Однако наличие фуллерена в спеченных образцах существенно влияет на размер зерна. Так, при концентрации C_{60} 1–2 wt.% процесс рекристаллизации подавляется, и размер зерна в спеченных (при температуре 900 К) образцах составляет 20–30 нм, как и в порошке до спекания. В то же время при отсутствии фуллерена в образцах наблюдается существенная рекристаллизация: размер зерна возрастает в спеченных образцах до 50–60 нм.

В случае исследования образцов на основе $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ определить средний размер зерна на основании данных рентгеновской дифракции сложно, поскольку ликвация в сплаве $Si_{0.8}Ge_{0.2}$, как и наноструктурирование, вносит вклад в уширение дифракционного пика. Поэтому

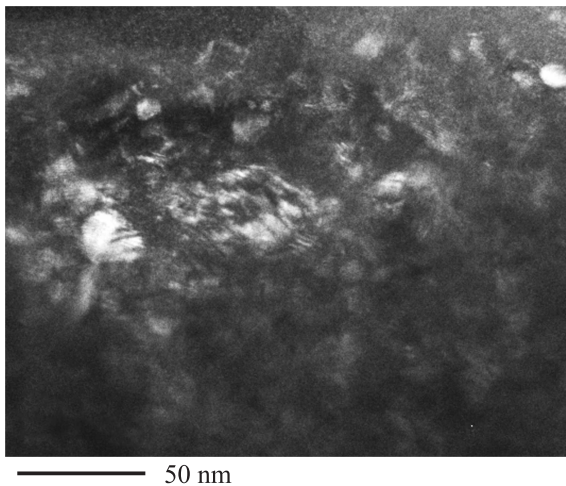


Рис. 1. Изображения спеченных образцов $\text{Si}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}$, полученные с помощью ПЭМ методом темного поля.

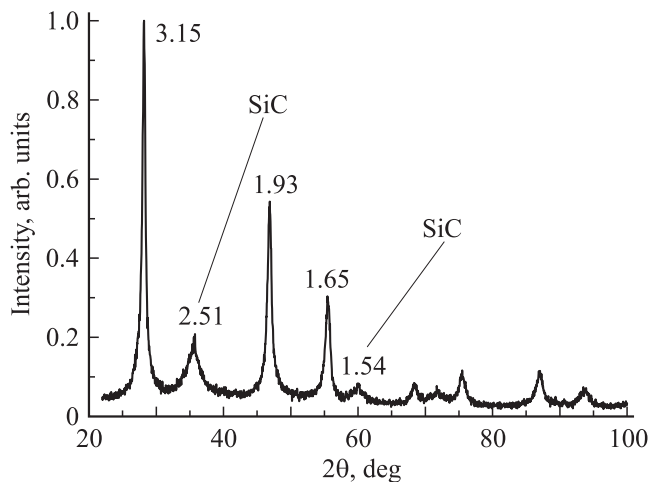


Рис. 2. Дифрактограмма нанокompозитного материала $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{-C}$, приготовленного с добавлением C_{60} . Линии дифракции соответствуют расчетам согласно закону Вегарда [27] со следующей концентрацией компонентов. Si — 80%, Ge — 20%. На дифрактограмме присутствуют широкие линии кубического SiC (полуширина около 4°). Около пиков указано межплоскостное расстояние в ангстремах.

размер в данном случае определялся на основании изображений, полученных с помощью ПЭМ. Характерные изображения, полученные методом темного поля, представлены на рис. 1. Средний размер зерна, как и в случае композита Ge-C_{60} , составил 20–30 nm в порошке и спеченных образцах.

В отличие от чистого германия эффект перекристаллизации в образцах на основе Si–Ge, допированных бором, но без добавления C_{60} , не наблюдался, несмотря на достаточно высокую температуру спекания (1400 K).

На рис. 2 приведены дифрактограммы нанокompозитного материала на основе $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, приготовленного с добавлением C_{60} . Линии дифракции соответствуют

расчетам согласно закону Вегарда [27] со следующей концентрацией компонентов: Si — 80%, Ge — 20%. Существенно, что в нашем случае дифрактограммы порошка и спеченных образцов практически идентичны, т.е. ликвация вносит определяющий вклад в уширение линий. На дифрактограммах нанокompозита как до спекания, так и после присутствуют достаточно широкие линии кубического SiC, имеющие полуширину около 4° . Образование карбида кремния происходит еще на стадии обработки в планетарной мельнице.

На изображениях спеченных образцов нанокompозита на основе Si–Ge, полученных с помощью ПЭМ (рис. 3, *a*), видны нанокристаллы SiC размером 1–5 nm.

Отметим, что присутствия углеродных фаз в нанокompозите Ge-C_{60} на рентгеновских дифрактограммах и изображениях, полученных с помощью ПЭМ (рис. 3, *b*), не обнаружено. При этом наличие фуллерена в нанокompозите Ge-C_{60} и отсутствие других (кроме фуллерена)

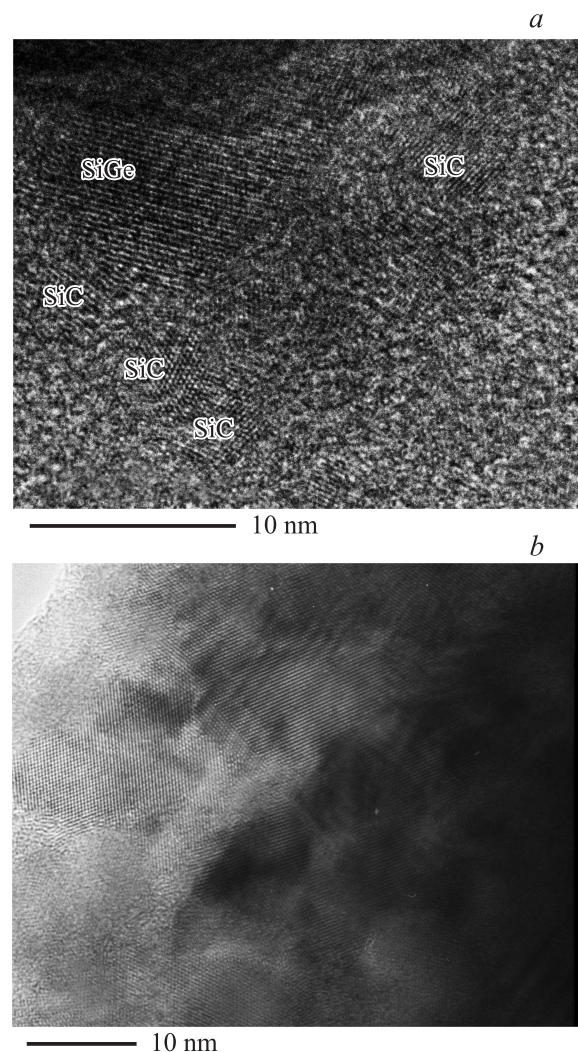


Рис. 3. Изображения образцов нанокompозита Si–Ge–(B)–C (*a*) и Ge-C_{60} (*b*), полученные с помощью ПЭМ (высокое разрешение). На части *a* видны нанокристаллы SiC размером 1–5 nm.

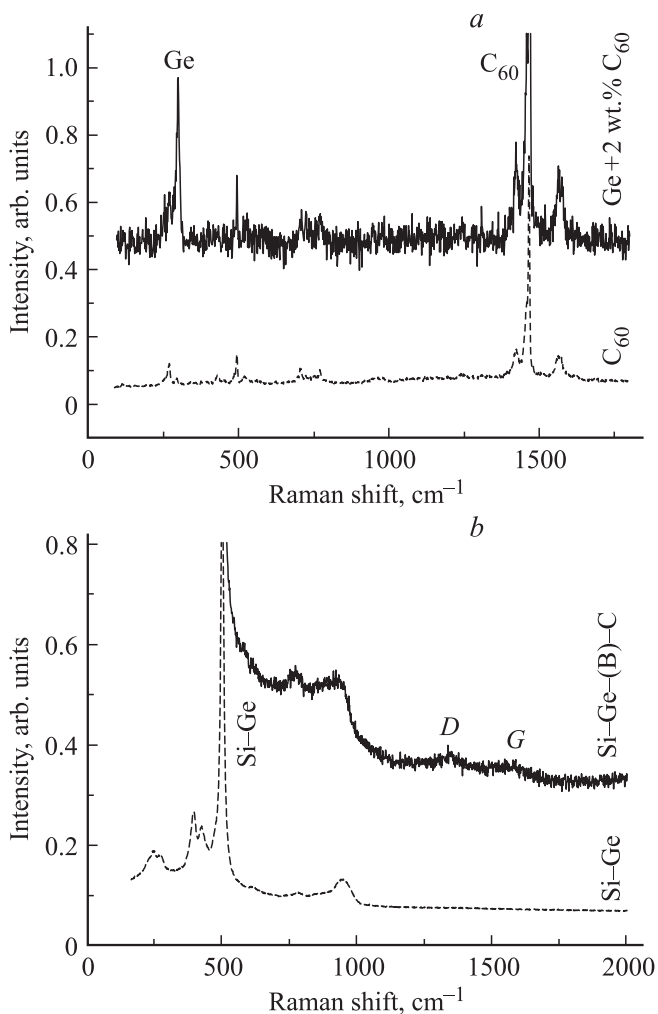


Рис. 4. Спектры КРС образцов нанокompозитов. *a* — Ge—C₆₀ с добавлением 2 wt.% C₆₀ (верхний спектр), для сравнения приведен спектр чистого C₆₀, помечены линии Ge и фуллерена; *b* — спектры наноструктурированного Si—Ge (нижний спектр) и нанокompозита Si—Ge—(B)—C.

углеродных фаз отчетливо видно из спектров КРС, представленных на рис. 4, *a*. Подобный эффект был обнаружен нами ранее при исследовании нанокompозита Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃—C₆₀ [12]. В этом случае молекулы фуллерена располагаются в виде слоев толщиной 1–2 нм по границам зерен. Такие слои не позволяют получить дифракционную картину в ПЭМ, однако они проявляются в спектрах КРС.

На рис. 4, *b* представлены спектры КРС наноструктурированного Si—Ge (нижний спектр) и нанокompозита Si—Ge—(B)—C. В последнем видны широкие так называемые D- и G-пики углерода, характерные для структур с преобладанием *sp*²-связей. Линии фуллерена отсутствуют. При этом в спектрах КРС не видно четких линий SiC. Скорее всего, это обусловлено низким значением сечения рассеяния SiC и перекрытием спектра SiC (линии в районе 800 см⁻¹ [28]) вторым порядком основных линий сплава Si—Ge.

Таким образом, полученные нанокompозиты имеют несколько различную организацию наноструктуры. В образцах Si—Ge—(B)—C вторая фаза SiC расположена в виде включений размером 1–5 нм, в то время как в случае Ge—C₆₀ вторая фаза (молекулы фуллерена) находится в виде монослоев (или их фрагментов) по границам зерен.

Возможно, данным различием организации наноструктур объясняются разные тенденции изменения теплопроводности полученных нанокompозитов. В целом, теплопроводность наноструктурированного материала значительно снижается по сравнению с наблюдаемой для исходного материала (рис. 5) за счет эффекта блокирования фононных мод [6,23] (для сравнения отметим, что теплопроводность монокристаллического Ge составляет ~ 60 W/(m·K), а наноструктурированного сплава Si_{0.8}Ge_{0.2} — ~ 10 W/(m·K) [29]). В случае расположения фуллерена по границам зерен в образцах Ge—C₆₀ теплопроводность уменьшается за счет дополнительного увеличения фононного рассеяния на границах зерен. Ранее этот эффект наблюдался для аналогичных по ор-

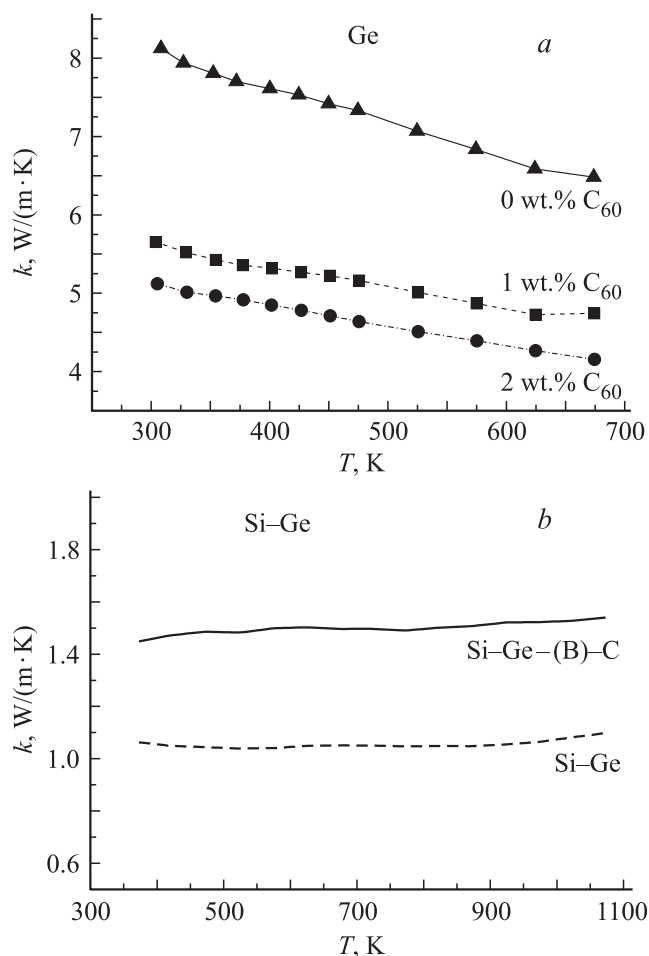


Рис. 5. Теплопроводность *k* нанокompозитов Ge—C₆₀ с различным содержанием фуллерена (*a*) и нанокompозитов Si—Ge—(B)—C (нижний спектр — композит без содержания углерода) (*b*).

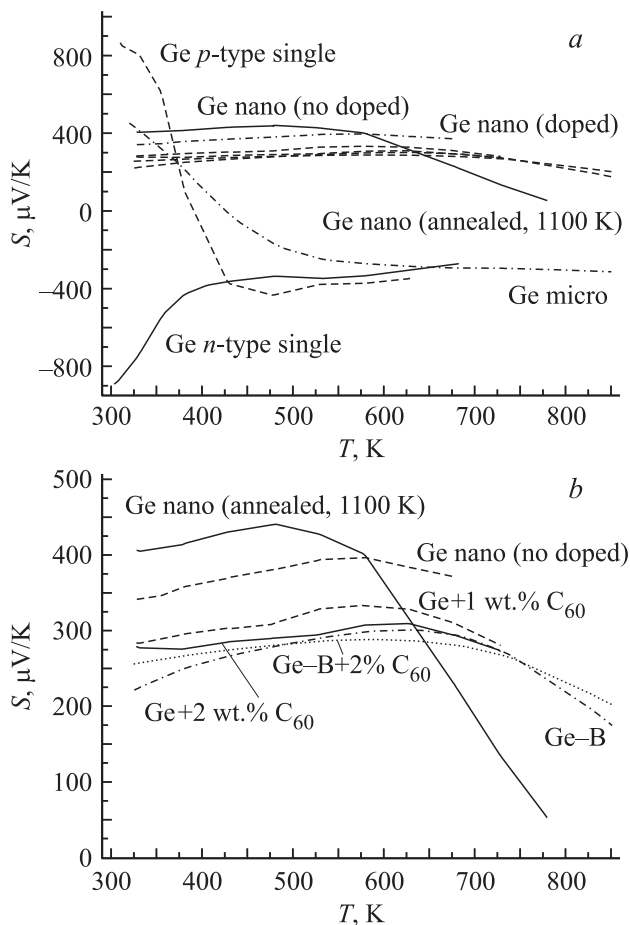


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициента Зеебека S материалов на основе Ge. *a* — Ge в различных модификациях: монокристаллический p - и n -типа (single), микрокристаллический композит с размерами кристаллитов менее $60 \mu\text{m}$ (micro), наноструктурированный допированный (doped) и недопированный (no doped), а также перекристаллизованный после высокотемпературного отжига (annealed); *b* — нанокompозиты на основе Ge (нелегированный, легированный бором, модифицированный C_{60} и подвергнутый рекристаллизации), указана концентрация (в wt%) добавленного при синтезе образцов C_{60} .

ганизации наноструктур $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3\text{-C}_{60}$ [12]. В случае образцов Si-Ge-(B)-C теплопроводность возрастает по сравнению с характерной для наноструктурированного $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, несмотря на то что во всех образцах наблюдается одинаковый средний размер зерна $20\text{--}30 \text{ nm}$.

На рис. 6, *a* представлены зависимости коэффициента Зеебека от температуры для Ge в различных модификациях: монокристаллического p - и n -типа, микрокристаллического композита с размерами кристаллитов менее $60 \mu\text{m}$, наноструктурированного (нелегированного, легированного бором, модифицированного C_{60}).

Ранее нами было обнаружено, что Ge меняет тип проводимости с n - на p -тип в результате наноструктурирования [24,25]. Кроме того, наблюдается расширение температурной области высоких значений коэффициента Зеебека, что существенно для практических приложений

термоэлектрического материала. Ge, легированный бором, и Ge, модифицированный C_{60} , ведут себя одинаково в пределах ошибки измерений, что свидетельствует о схожих механизмах влияния на энергетическую структуру полупроводника.

Высокотемпературный отжиг при 1100 K приводит к рекристаллизации нанокompозита на основе Ge и смещению пика коэффициента Зеебека в сторону низких температур.

Поведение коэффициента Зеебека для монокристаллических образцов Ge согласуется с классической моделью. Коэффициент Зеебека стремится к уровню собственной проводимости с ростом температуры [30,31]. Для невырожденного полупроводника коэффициент Зеебека описывается формулой Мотта [32]

$$S = \frac{k_b}{q} \left(r + \frac{E - \varepsilon_F}{k_0 T} \right) = \frac{k_b}{q} \left[r + \ln \left(\frac{2(2\pi m^* k_b T)^{3/2}}{n \hbar^3} \right) \right], \quad (1)$$

где r — коэффициент релаксации, m^* — эффективная масса. Для высоких температур эта зависимость описывается формулой [6]

$$S = \left(\frac{E - \varepsilon_F}{qT} \right). \quad (2)$$

Зависимость коэффициента Зеебека композита Si-Ge-(B)-C от температуры показана на рис. 7. Абсолютное значение коэффициента Зеебека для наноструктурированного термоэлектрического материала выше, чем для материала, используемого для радиоизотопного термоэлектрического генератора на основе полупроводниковой системы $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, на 30% (данные взяты из работ [6,23]).

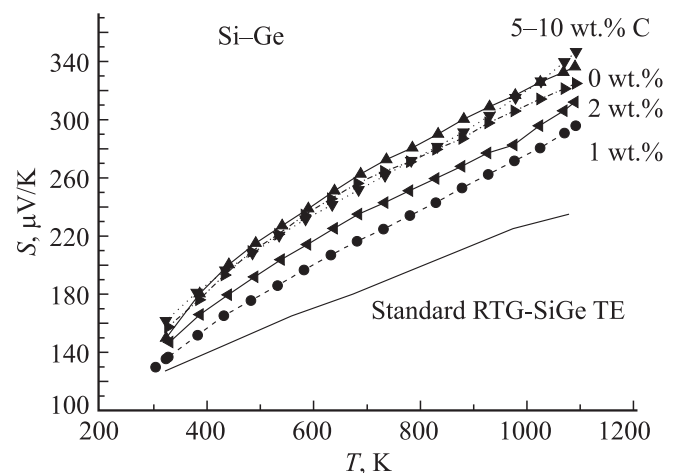


Рис. 7. Зависимость коэффициента Зеебека S образцов Si-Ge-(B)-C от температуры. Около кривых указана концентрация (в wt%) добавленного при синтезе образцов углерода. Для сравнения приведена зависимость для материала, используемого для РИТЭГ [6,23].

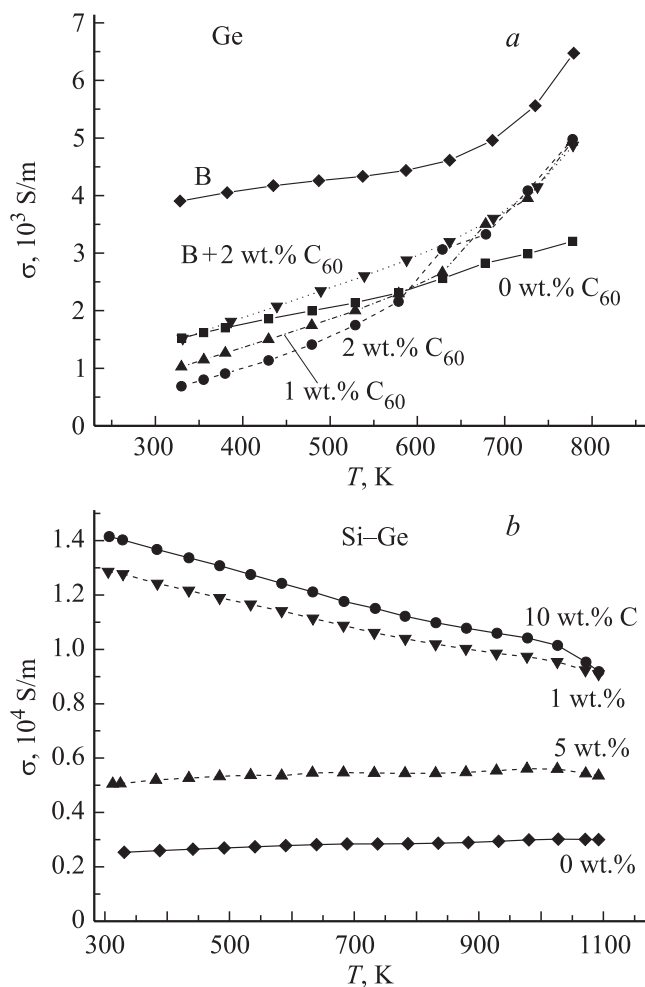


Рис. 8. Зависимость электропроводности σ образцов Ge-C₆₀ (a) и Si-Ge-(B)-C (b) от температуры. Указана концентрация (в wt.%) добавленного при синтезе образцов фуллерена C₆₀ (a) и углерода (b).

Проводимость наноструктурированного нелегированного германия имеет такой же порядок, как и для Ge, легированного бором (рис. 8, a). Добавление фуллерена (кривые, соответствующие 1 и 2 wt.% C₆₀ на рис. 8, a) уменьшает проводимость, при этом она растет быстрее с ростом температуры, чем в образцах без фуллерена. Интересно отметить, что добавление фуллерена в образцы Ge, легированные бором (кривая B+2 wt.% C₆₀ на рис. 8, a), снижает электропроводность, и они имеют практически такую же проводимость, как образцы Ge-C₆₀, не легированные бором.

Важно отметить, что наноструктурирование оказывает качественно такое же влияние на проводимость чистого Ge, как легирование бором или фуллереном (для сравнения электропроводность нелегированного монокристалла Ge на пять порядков ниже и составляет $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). Ранее данный эффект был описан нами в работах [24,25], на основе модели, предложенной в работах [33–37], где он объяснялся наличием неравно-

весных дефектных вакансий на границах зерен нанокристаллов [38], что приводит как к общей тенденции роста концентрации носителей заряда, так и к квантово-размерному эффекту, проявляющемуся в немонотонной зависимости электрической проводимости от размера нанокристаллов.

Зависимость электропроводности образцов Si-Ge-(B)-C от температуры представлена на рис. 8, b. В целом, наличие включений SiC в нанокompозите увеличивает проводимость, как и в случае легирования германия фуллереном. Поскольку электропроводность чистого нелегированного Si_{0.8}Ge_{0.2} при комнатной температуре 1100 K в 1000/10 раз ниже, чем легированного бором, из-за сложности измерения электрических свойств высокоомных образцов в настоящей работе рассматривались только образцы Si-Ge, легированные бором.

Отмеченное выше различие в организации наноструктур Ge-C₆₀ и Si-Ge-(B)-C (монослой C₆₀ по границам зерен в первом случае и включения зерен SiC размером 1–5 nm во втором) оказывает качественно разное воздействие не только на теплопроводность образцов, но и на электропроводность. Так, в случае образцов с 1 и 10 wt.% углерода (источником которого является добавленный при синтезе C₆₀) в нанокompозите Si-Ge-(B)-C наблюдается эффект неклассического поведения проводимости, т.е. падения проводимости с ростом температуры, что характерно для полностью ионизированных вырожденных полупроводников.

Между тем в образцах Si-Ge-(B)-C наблюдаются характерные резонансные эффекты, когда проводимость зависит нелинейно от концентрации нановключений второй фазы. Из рис. 8, b видно, что образцы Si-Ge-(B)-C с концентрацией C 1 и 10 wt.% имеют одинаковую проводимость, которая в 2.5 раза выше, чем проводимость образца с концентрацией углерода 5 wt.%. Ранее подобные резонансные эффекты наблюдались в работах [10–12]. В [12] на образцах наноструктурированного Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃-C₆₀ с расположенными по границам зерен монослоями C₆₀ были обнаружены осцилляционные зависимости с резонансными максимумами на зависимостях проводимости, подвижности и концентрации носителей зарядов от концентрации C₆₀. Размерные резонансные эффекты были обнаружены в работах [10,11], где наблюдались осцилляционные зависимости подвижности, концентрации носителей и коэффициента Зеебека от толщины нанопленок.

На рис. 9 приведена зависимость термоэлектрической эффективности ZT наноструктурированного Si-Ge-(B)-C от температуры. Важно отметить, что для наноструктурированного Si-Ge-(B) без добавления углерода не были достигнуты высокие значения $ZT=1$, как в работе [3]. Возможно, это связано с меньшим размером зерна в наших образцах, что существенно влияет на транспортные свойства термоэлектриков, в частности уменьшая подвижность зарядов. Тем не менее на рис. 9 хорошо заметен фактор влияния нановключений второй

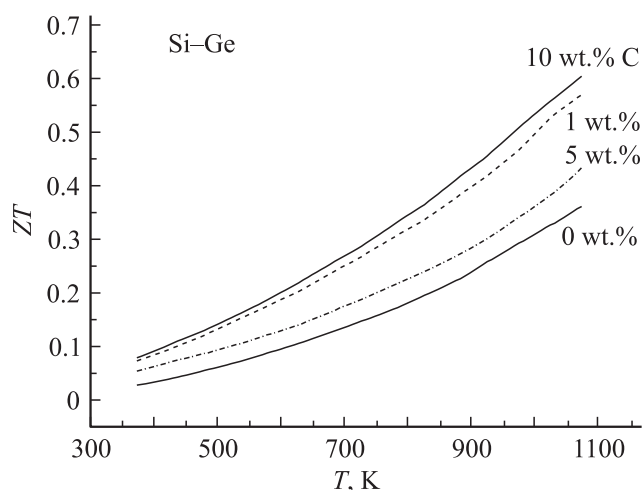


Рис. 9. Зависимость ZT от температуры для нанокompозита Si-Ge-(B)-C с различными концентрациями углерода.

фазы SiC. В данном случае изменение транспортных свойств наноструктурированного термоэлектрика вызвано в первую очередь граничными эффектами. Вероятно, на границах полупроводникового материала возникают дополнительные поверхностные состояния, что увеличивает число носителей заряда, тем самым увеличивая проводимость материала. Это предположение косвенно подтверждается характером изменения коэффициента Зеебека.

4. Заключение

В работе экспериментально установлен эффект модификации транспортных свойств наноструктурированных материалов на основе Ge и Si-Ge за счет влияния границ нановключений второй фазы. В частности, в системах Ge-C₆₀ и Si-Ge-SiC наличие нановключений второй фазы приводит к увеличению коэффициента Зеебека в наиболее важной для практического применения области температур (выше 600 К). Обнаружен нелинейный эффект влияния концентрации нановключений второй фазы на транспортные свойства материала. Показано, что за счет эффекта модификации транспортных свойств нановключениями второй фазы термоэлектрическая эффективность ZT может быть увеличена в 1.5–2 раза для систем Si-Ge-(B)-C по сравнению с величиной ZT наноструктурированных термоэлектриков на основе Si-Ge.

Список литературы

- [1] Z. Zamanipour, X. Shi, A.M. Dehkordi, J.S. Krasinski, D. Vashae. *Phys. Status Solidi A* **209**, 10, 2049 (2012).
- [2] Z. Zamanipour, E. Salahinejad, P. Norouzzadeh, J.S. Krasinski, L. Tayebi, D. Vashae. *J. Appl. Phys.* **114**, 023 705 (2013).
- [3] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R.W. Gould, D.C. Cuff, M.Y. Tang, M.S. Dresselhaus, G. Chen, *Z. Ren. Nano Lett.* **8**, 12, 4670 (2008).
- [4] 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**, 193 121 (2008).
- [5] P. Dismukes, L. Ekstrom, E.F. Steigmeier, I. Kudman, D.S. Bears. *J. Appl. Phys.*, **35**, 10, 2899 (1964).
- [6] *Thermoelectric handbook macro to nano* / Ed. D.M. Rowe. CRC Press, Boca Raton (2006). 1014 p.
- [7] A. Ioffe. *Sci. Am.* **199**, 31 (1958).
- [8] V.V. Medvedev, M.Y. Popov, B.N. Mavrin, V.N. Denisov, A. Kirichenko, E.V. Tat'yanin, L.A. Ivanov, V.V. Aksenenkov, S.A. Perfilov, R. Lomakin, V.D. Blank. *Appl. Phys. A* **105**, 1, 45 048 (2011).
- [9] M. Popov, V. Medvedev, V. Blank, V. Denisov, A. Kirichenko, E. Tat'yanin, V. Aksenenkov, S. Perfilov, R. Lomakin, E. D'yakov. *J. Appl. Phys.* **108**, 9, 094 317 (2010).
- [10] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, T.V. Tavrina, M. Us, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin, O. Rabin. *Physica E* **17**, 313 (2003).
- [11] E.I. Rogacheva, T.V. Tavrina, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, K.A. Nasedkin, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 15, 2690 (2002).
- [12] M. Popov, S. Buga, P. Vysikaylo, P. Stepanov, V. Skok, V. Medvedev, E. Tatyannin, V. Denisov, A. Kirichenko, V. Aksenenkov, V.V. Blank. *Phys. Status Solidi A* **208**, 12, 2783 (2011).
- [13] G. Chen. In: *Semiconductors and Semimetals*. Academic Press (2001). V. 71. P. 203.
- [14] L. Hicks, M. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* **47**, 16 631 (1993).
- [15] G. Chen. *Phys. Rev. B* **57**, 14 958 (1998).
- [16] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. *Nature* **413**, 597 (2001).
- [17] C.M. Bhandari, D.M. Rowe. *Contemp. Phys.* **21**, 219 (1980).
- [18] G.A. Slack, M.S. Hussain. *J. Appl. Phys.* **70**, 2694 (1991).
- [19] C.B. Vining. *J. Appl. Phys.* **69**, 331 (1991).
- [20] *Semiconductors and Semimetals* / Ed. T.M. Tritt. Academic Press (2001). V. 69. 326 p.
- [21] W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 045 901 (2006).
- [22] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge. *Science* **297**, 2229 (2002).
- [23] J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen. *Energy Environ. Sci.* **2**, 466 (2009).
- [24] Д.А. Овсянников, М.Ю. Попов, С.Г. Буга, В.В. Аксененков, А.Н. Кириченко, Р.Л. Ломакин, С.А. Тарелкин, Е.В. Татьянанин, В.Д. Бланк. *Тр. МФТИ* **4**, 3 (15), 36 (2012).
- [25] Д.А. Овсянников, М.Ю. Попов, С.Г. Буга, А.Н. Кириченко, С.А. Тарелкин, В.В. Аксененков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* **56**, 7, 63 (2013).
- [26] M. Ferrari, L. Lutterotti. *J. Appl. Phys.* **76**, 724 (1994).
- [27] L. Vegard. *Z. Phys.* **5**, 1, 17 (1921).
- [28] T.S. Perova, J. Wasyluk, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, N.A. Feoktistov, S.A. Grudinkin. *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 1507 (2010).
- [29] F. Schaffler. In: *Properties of Advances semiconductor materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* / Eds M.E. Levinshstein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur. John Wiley & Sons, Inc., NY (2001). P. 149.

- [30] T.H. Geballe, G.W. Hull. Phys. Rev. **98**, 940 (1955).
- [31] T.H. Geballe, G.W. Hull. Phys. Rev. **94**, 1134 (1954).
- [32] N.F. Mott, H. Jones. The theory of the properties of metals and alloys. The Clarendon Press, Oxford (1936). 341 p.
- [33] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov. Physica B **212**, 429 (1995).
- [34] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, N.G. Kolin. Physica B **348**, 213, (2004).
- [35] D.R. Khanal, W.L. Joanne, W. Walukiewicz, J. Wu. Nano Lett. **7**, 5, 1186 (2007).
- [36] W. Walukiewicz. Appl. Phys. Lett. **54**, 21, 2094 (1989).
- [37] W. Walukiewicz. Physica B **302–303**, 123 (2001).
- [38] Р.З. Валиев, И.В. Александров. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. Академкнига, М. (2007). 398 с.