

## Термоэлектрические свойства полуметаллических и полупроводниковых фольг и нитей $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

© А. Николаева<sup>1,2</sup>, Л. Конопко<sup>1,2</sup>, И. Гергишан<sup>1</sup>, К. Рогацкий<sup>2</sup>, П. Стачовик<sup>2</sup>, А. Ежовски<sup>2</sup>, В. Шепелевич<sup>3</sup>, В. Прокошин<sup>3</sup>, С. Гусакова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт электронной инженерии и нанотехнологии им. Д. Гицу, МД-2028 Кишинев, Молдова

<sup>2</sup> Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук, 53-217 Вроцлав, Польша

<sup>3</sup> Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Республика Беларусь

E-mail: A.Nikolaeva@nano.asm.md

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.)

В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.)

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

Представлены результаты экспериментальных исследований термоэлектрических свойств — проводимости, термоэдс, теплопроводности — микротекстурированных фольг и монокристаллических нитей на базе полуметаллических и полупроводниковых сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , в интервале температур 4.2–300 К. Установлено, что в нитях  $\text{Bi}-17\text{at}\%\text{Sb}$  энергетическая щель  $\Delta E$  возрастает с уменьшением диаметра нитей  $d$ , что является проявлением квантового размерного эффекта. В области низких температур ( $T < 50\text{ K}$ ) в нитях с  $d < 0.4\text{ мкм}$  проводимость возрастает вследствие существенного вклада высокопроводящих поверхностных состояний, характерных для топологических изоляторов. Впервые обнаружено, что теплопроводность полуметаллических фольг  $\text{Bi}-3\text{at}\%\text{Sb}$  в области низких температур на 2 порядка, а в полупроводниковых  $\text{Bi}-16\text{at}\%\text{Sb}$  на 1 порядок меньше, чем в массивных монокристаллах соответствующего состава, вследствие значительного рассеяния фононов на границах зерен и поверхности. Это привело к значительному возрастанию термоэлектрической эффективности и может быть использовано в миниатюрных термоэлектрических преобразователях энергии.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47559.17

### 1. Введение

Сплавы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  являются группой лучших низкотемпературных термоэлектрических и магнитотермоэлектрических материалов, в частности для охладителей и милливольтовой электроники [1]. Имеется ограниченный набор материалов, имеющих необходимые термоэлектрические, механические и другие свойства, необходимые для практических приложений. В настоящее время повышение термоэлектрической эффективности (ТЭЭ)  $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$  связывается с новыми явлениями, такими как квантовый размерный эффект и недавно открытое новое состояние материи, известное как топологический изолятор (ТИ). В последнее время повышенный интерес к сплавам на базе  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  вызван предсказанным повышением термоэлектрической эффективности за счет квантового размерного эффекта в размерно-ограниченных структурах [2], что стимулировало большое количество теоретических и экспериментальных работ [3–5] в этом направлении. Кроме того, сплавы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  в полупроводниковой области концентраций с инвертированным спектром [6] являются ТИ [7–9], в которых предсказывалось повышение ТЭЭ, когда химический потенциал расположен в области щели поверхностной зоны [10,11]. Таким образом, исследование термоэлектрических свойств в низкоразмерных системах сосредоточено на объектах 2 типов — моно-

кристаллические размерно-ограниченные структуры, в которых реализуется эффект размерного квантования, и объемные микро- и нанокомпозиты. Возникновение большого числа границ раздела, которые эффективно рассеивают фононы, должно привести к существенному уменьшению теплопроводности, что приведет к существенному возрастанию ТЭЭ.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований термоэлектрических свойств микротекстурированных фольг в полуметаллической и полупроводниковых фазах, а также монокристаллических нитей ТИ на базе полупроводниковых сплавов  $\text{Bi}-17\text{at}\%\text{Sb}$ , в которых проявляются свойства ТИ и реализуется эффект размерного квантования.

### 2. Образцы и методика эксперимента

Фольги полуметаллических ( $\text{Bi}-3\text{at}\%\text{Sb}$ ) и полупроводниковых ( $\text{Bi}-9\text{at}\%\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}-16\text{at}\%\text{Sb}$ ) сплавов изготавливались методом высокоскоростной кристаллизации капли расплава соответствующего состава на внутренней полированной поверхности вращающегося медного цилиндра, со скоростью кристаллизации  $\sim 5 \cdot 10^5\text{ м/с}$  [12], что обеспечивало равномерное распределение компонентов сплавов в объеме. Толщина фольг составляла  $t = 15-40\text{ мкм}$ , рентгеноструктурные исследу-

дования указывают на образование текстуры (1012) со средним размером зерна  $\sim 9$  мкм. Зерна располагаются плоскостями параллельно поверхности фольги, а ось симметрии  $C_3$  совпадает с нормалью к поверхности фольги. Монокристаллические нити Bi–17 ат% Sb в стеклянной изоляции с диаметрами от 200 нм до 1000 мкм изготавливались методом литья из жидкой фазы по методу Улитовского [13,14]. Определяемая с помощью рентгеновской дифракции ориентация нитей указывает на направление  $10\bar{1}1$  вдоль оси нити. При этом биссекторная ось  $C_1$  отклонена на угол  $19.5^\circ$  от оси нити в биссекторно-тригональной плоскости. Диаметр нитей определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Измерения гальвано- и термомагнитных свойств нитей и термоэдс фольг проводились двухконтактным методом с использованием InGa-эвтектики, хорошо смачивающей торцы, обеспечивая омические контакты. Измерение сопротивления и магнитосопротивления фольг проводилось четырехконтактным способом.

Для определения зависимости коэффициента теплопроводности от температуры исследованной фольги использовался метод теплового потока, основанный на законе Фурье:

$$h = -\chi \text{ grad } T, \quad (1)$$

где  $h$  — поток тепловой энергии через сечение образца, перпендикулярное потоку,  $\chi$  — коэффициент теплопроводности.

Измерения теплопроводности проводились в Институте низких температур и структурных исследований ПАН, г. Вроцлав, Польша.

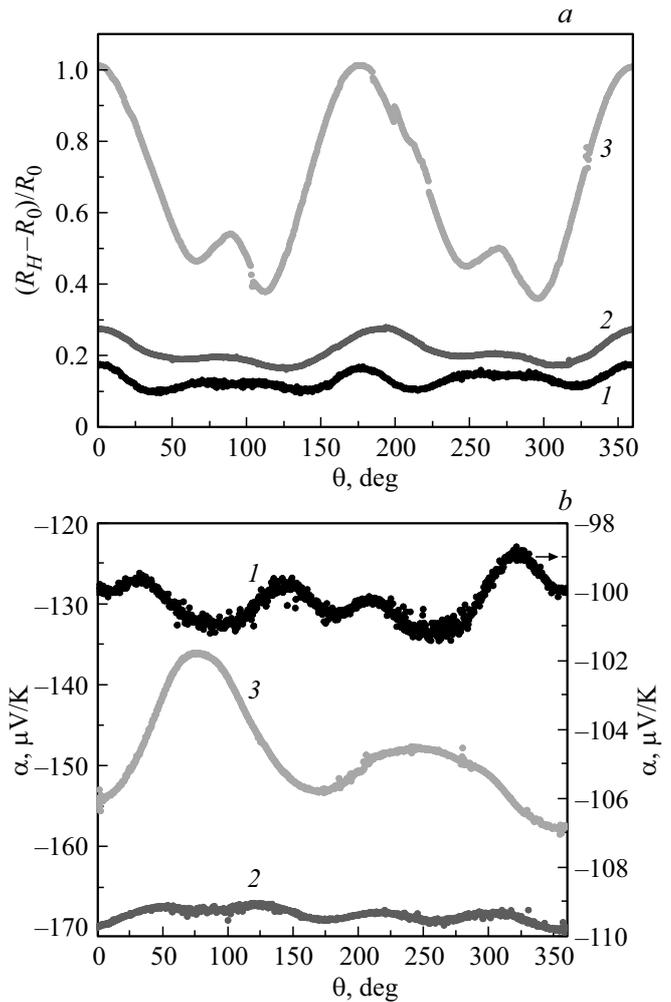
Температурная зависимость коэффициента теплопроводности фольги определена в диапазоне 5–300 К. Полная ошибка измерений не превышала 6%.

### 3. Результаты и обсуждение

Известно, что диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления позволяют подтвердить монокристаллическую структуру образцов и установить направление ориентации кристаллографических осей.

На рис. 1 представлены диаграммы вращения по углу  $\theta$  поперечного магнитосопротивления  $\Delta R/R = R_H - R_0(\theta)$  ( $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ ) и магнитотермоэдс  $\alpha(\theta)$ , ( $\mathbf{H} \perp \text{grad } \Delta T$ ) фольг и нитей Bi $_{1-x}$ Sb $_x$  при 80 К,  $H = 0.4$  Тл.

Как видно из рис. 1, *a, b*, магнитосопротивление монокристаллических нитей Bi–17 ат% Sb имеет большую анизотропию магнитосопротивления (60%) и анизотропию термоэдс  $\Delta\alpha = 20$  мкВ/К при  $H = 0.4$  Тл (рис. 1, кривая 3), что подтверждает монокристаллическую исследуемых нитей. Некоторая асимметрия (рис. 1, кривая 3) и наличие экстремумов при углах  $\theta = 90^\circ$  и  $275^\circ$  указывают на отклонение оси нити от биссекторной оси [15].

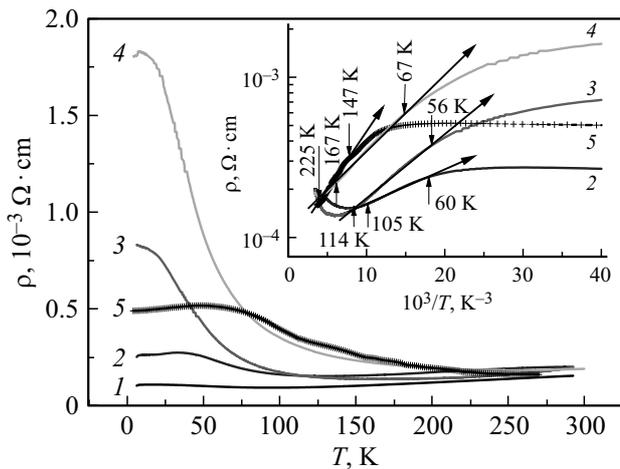


**Рис. 1.** Угловые диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления (*a*) и магнитотермоэдс (*b*) фольг и нитей: 1 — фольга Bi–3 ат% Sb,  $t = 12$  мкм; 2 — фольга Bi–16 ат% Sb,  $t = 23$  мкм; 3 — нить Bi–17 ат% Sb,  $d = 2.1$  мкм при  $\theta = 0$ ,  $\mathbf{H} \parallel C_3$ ,  $H = 0.4$  Тл,  $T = 80$  К.

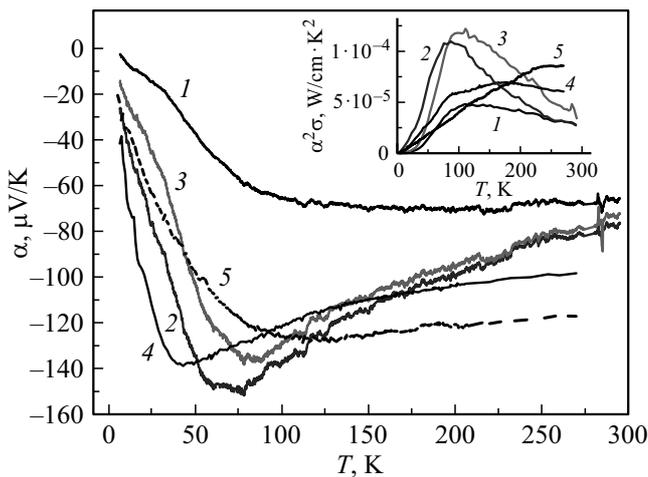
Отсутствие анизотропии как магнитосопротивления, так и термоэдс  $\alpha(\theta)$  в фольгах (рис. 1, кривые 1, 2) подтверждает их микротекстурированную структуру.

В работе проведен комплекс исследований температурных зависимостей сопротивления,  $R(T)$ , термоэдс,  $\alpha(T)$ , теплопроводности,  $\chi(T)$ , в фольгах и нитях в интервале температур 4.2–300 К и рассчитаны температурные зависимости фактора мощности  $\alpha^2\sigma(T)$  и термоэлектрической эффективности  $ZT(T)$  для фольг полуметаллических и полупроводниковых сплавов Bi $_{1-x}$ Sb $_x$ .

На рис. 2, 3 приведены температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  и термоэдс  $\alpha(T)$  фольг составов Bi–3 ат% Sb, Bi–9 ат% Sb, Bi–16 ат% Sb, а также монокристаллических нитей Bi–17 ат% Sb в стеклянной оболочке с диаметрами  $d = 200, 900$  нм. При 300 К удельное сопротивление возрастает от значения  $1.5 \cdot 10^{-4}$  Ом · см для полуметаллического состава фольг Bi–3 ат% Sb до значения  $\sim 1.9 \cdot 10^{-4}$  Ом · см для полу-



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  фольг и нитей. Фольги: 1 — Bi-3 ат% Sb,  $t = 12$  мкм; 2 — Bi-9 ат% Sb,  $t = 27$  мкм; 3 — Bi-16 ат% Sb,  $t = 23$  мкм. Нити: 4 — Bi-17 ат% Sb,  $d = 900$  нм, 5 — Bi-17 ат% Sb,  $d = 200$  нм. На вставке — зависимость  $\rho(10^3/T)$  в логарифмическом масштабе.



**Рис. 3.** Температурные зависимости термоэдс  $\alpha(T)$  фольг и нитей. Фольги: 1 — Bi-3 ат% Sb,  $t = 12$  мкм; 2 — Bi-9 ат% Sb,  $t = 27$  мкм; 3 — Bi-16 ат% Sb,  $t = 23$  мкм. Нити: 4 — Bi-17 ат% Sb,  $d = 900$  нм, 5 — Bi-17 ат% Sb,  $d = 200$  нм. На вставке — температурная зависимость силового фактора  $\alpha^2/\sigma(T)$ .

проводниковых сплавов фольг и нитей и практически не зависит от диаметра нитей  $d$ .

С уменьшением температуры сопротивление возрастает и на зависимостях  $\rho(T)$  имеются экспоненциальные участки  $\rho(T) \propto \exp(\Delta E/k_B T)$  (см. вставку на рис. 2). Наклон экспоненциальных участков зависит от состава сплавов фольг и от диаметра нитей Bi-17 ат% Sb. Из линейных зависимостей  $\ln \rho(10^3/T)$  была определена термическая щель, которая для фольг Bi-9 ат% Sb и Bi-16 ат% Sb составляла  $\Delta E = (8 \pm 1)$  мэВ и  $(16 \pm 1)$  мэВ соответственно. Для

монокристаллических нитей Bi-17 ат% Sb с  $d = 900$  нм ширина щели  $\Delta E = (19 \pm 1)$  мэВ и находится в хорошем согласии со значениями для массивных образцов аналогичного состава. Для нитей с  $d = 200$  нм значение ширины запрещенной зоны в сравнении с нитями с  $d = 900$  нм возрастает, до  $\Delta E = (36 \pm 1)$  мэВ. Такая зависимость  $\Delta E$  от диаметра нитей  $d$  связана с проявлением квантового размерного эффекта, предсказанного в работах [4,16] и наблюдаемого в нитях чистого Bi и сплавах Bi-3 ат% Sb [13,14]. Следует обратить внимание на то, что на температурных зависимостях  $\rho(T)$  нитей Bi-17 ат% Sb с  $d = 200$  нм в области температур  $T < 70$  К наблюдается насыщение роста сопротивления  $\rho(T)$  и имеет место тенденция к уменьшению сопротивления (кривая 5) при  $T \rightarrow 4.2$  К.

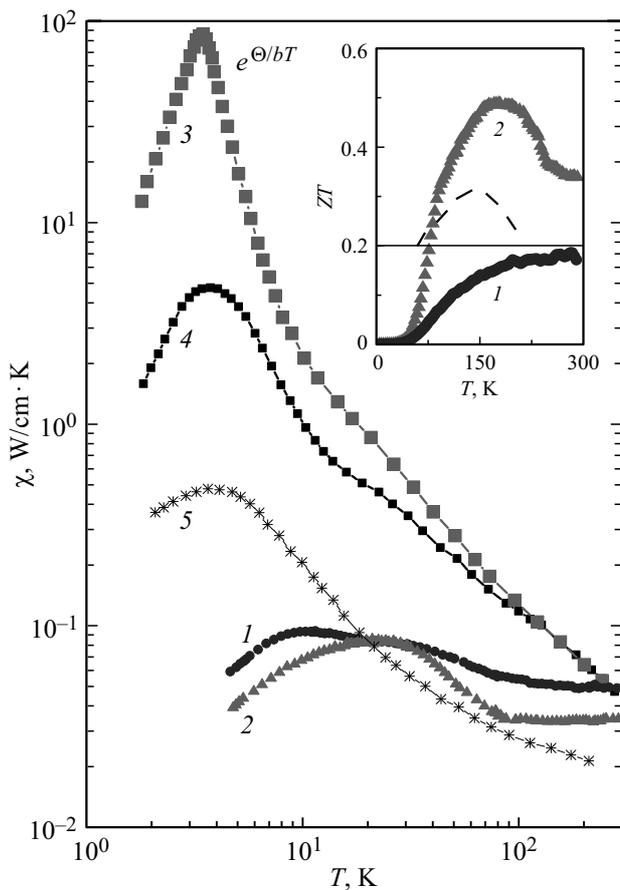
Как было убедительно показано в работе [17], такая зависимость  $\rho(T)$  в полупроводниковых нитях связана с проявлением свойств топологического изолятора.

На рис. 3 представлены температурные зависимости термоэдс исследуемых образцов в интервале температур 4.2–300 К. Термоэдс отрицательна во всем интервале температур и, как в массивных образцах, максимальные значения термоэдс достигаются в фольгах и нитях полупроводниковых сплавов Bi-17 ат% Sb и Bi-9 ат% Sb в области температур 50–100 К. С уменьшением диаметра нитей  $d$  величина максимального значения термоэдс уменьшается и положение максимума термоэдс смещается в область более высоких температур. Уменьшение термоэдс в тонких нитях полупроводниковых сплавов Bi-17 ат% Sb связано с влиянием поверхностного рассеяния на длину свободного пробега электронов, приводящим в области низких температур к уменьшению электронного вклада в термоэдс.

Рассчитанные значения фактора мощности  $\alpha^2\sigma(T)$  по экспериментальным данным  $\alpha(T)$  и  $\sigma(T)$  приведены на вставке к рис. 3. Максимальные значения  $1.2 \cdot 10^{-4}$  Вт/см  $\cdot$  К<sup>2</sup> достигаются в фольгах Bi-9 ат% Sb и Bi-16 ат% Sb, а также в нитях Bi-17 ат% Sb,  $d = 900$  нм, в области температур 70–120 К (см. вставку на рис. 3), что превосходит значения, полученные на массивных образцах соответствующего состава. В области высоких температур,  $T > 200$  К, максимальное значение фактора мощности имеет место в самых тонких нитях Bi-17 ат% Sb с  $d = 200$  нм.

Экспериментальные зависимости теплопроводности  $\chi(T)$  в интервале температур 4.2–300 К для фольг составов Bi-3 ат% Sb и Bi-16 ат% Sb приведены на рис. 4 (кривые 1, 2). Для сравнения приведены также  $\chi(T)$  массивных образцов из работы [18].

В области температур 200–300 К значение теплопроводности фольг практически совпадает со значениями, полученными на массивных образцах. В массивных образцах при температурах  $T < 200$  К характер кривых  $\chi(T)$  существенно изменяется — происходит резкое возрастание на 2 порядка теплопроводности полуметаллических образцов Bi-3 ат% Sb и на порядок



**Рис. 4.** Температурные зависимости теплопроводности  $\chi(T)$  фольг: 1 — Bi–3 ат% Sb,  $t = 12$  мкм; 2 — Bi–16 ат% Sb,  $t = 23$  мкм; 3, 4, 5 — экспериментальные кривые массивных образцов: 3 — Bi, 4 — Bi–1 ат% Sb, 5 — Bi–12 ат% Sb [18]. На вставке — температурные зависимости термоэлектрической эффективности  $ZT(T)$ . Штриховая кривая соответствует массивному образцу Bi–12 ат% Sb [18].

полупроводниковых Bi–12 ат% Sb (рис. 4, кривые 4, 5 соответственно).

В исследуемых фольгах аналогичного состава резкий рост теплопроводности (при  $T < 100$  К) подавляется и так называемый „диэлектрический максимум“, проявляющийся у массивных образцов при температурах 3–4 К, смещается в область температур 10–30 К (рис. 4, кривые 1, 2). Уменьшение теплопроводности на 2 порядка по сравнению с массивными образцами Bi–Sb наблюдается при  $T < 200$  К для полуметаллических фольг Bi–3 ат% Sb и на один порядок для полупроводниковых фольг Bi–16 ат% Sb.

Известно, что на температурной зависимости  $\chi(T)$  массивных образцов чистого Bi наблюдается максимум теплопроводности при  $T_{\max} = 3.5$  К. При температурах выше температуры максимума из-за наличия процессов переброса ( $U$ -процессы) наблюдается экспоненциальная зависимость теплопроводности Bi от температуры [19]. Экспоненциальный рост теплопроводности с пониже-

нием температуры  $< 100$  К обусловлен экспоненциальным ростом средней длины свободного пробега фононов ( $l \propto e^{\Theta/bT}$ ) (рис. 4, кривая 3), где  $\Theta = 120$  К — температура Дебая. При температурах  $T < 15$  К длина свободного пробега фононов в висмуте растет экспоненциально только до тех пор, пока не станет сравнимой с величиной поперечного размера образца [20]. В результате при дальнейшем понижении температуры из-за рассеяния фононов на границах образца в температурной зависимости теплопроводности появляется максимум.

В фольгах, имеющих зернистую структуру с диаметром зерен  $\sim 9$  мкм и с наличием двойников, реализуется среда с большим числом границ раздела, что приводит к дополнительному рассеянию фононов на границах зерен и соответственно к значительному уменьшению теплопроводности.

Результаты исследования температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho(T)$ , термоэдс  $\alpha(T)$  и теплопроводности  $\chi(T)$  позволили рассчитать температурные зависимости термоэлектрической эффективности  $ZT(T) = \alpha^2 \sigma / \chi(T)$  (см. вставку на рис. 4).

Как видно из рис. 4, максимальные значения термоэлектрической эффективности  $ZT$  наблюдаются в фольгах полупроводниковых сплавов Bi–16 ат% Sb  $n$ -типа проводимости в интервале температур 120–220 К,  $ZT = 0.5$ , что почти в 2 раза превышает максимальные значения, полученные на полупроводниковых  $n$ -сплавах Bi–12 ат% Sb и в пленках аналогичных составов и аналогичных кристаллографических ориентаций [21–23].

Таким образом, исследуемые фольги полупроводникового сплава Bi–16 ат% Sb, имеющие термоэлектрическую добротность  $ZT \approx 0.5$  в области  $80 < T < 150$  К, могут использоваться в качестве  $n$ -ветвей низкотемпературных миниатюрных термоэлектрических преобразователей энергии.

#### 4. Заключение

Проведено комплексное исследование температурных зависимостей термоэдс  $\alpha(T)$ , удельного сопротивления  $\rho(T)$  и теплопроводности  $\chi(T)$  микротекстурированных фольг и монокристаллических нитей на базе полуметаллических и полупроводниковых сплавов  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Обнаружено, что теплопроводность в полуметаллических фольгах Bi–3 ат% Sb в области низких температур на 2 порядка, а в полупроводниковых Bi–16 ат% Sb на один порядок меньше, чем в массивных образцах аналогичного состава. Это связано с возрастанием рассеяния фононов на поверхности и на границах зерен и приводит к росту термоэлектрической эффективности в области температур 120–200 К.

Установлено, что энергетическая щель в тонких полупроводниковых нитях Bi–17 ат% Sb ( $d = 200$  нм) возрастает благодаря проявлению квантового размерного эффекта, а в области низких температур обнаружено уменьшение удельного сопротивления, что связано с

проявлением свойств ТИ. Показано, что уменьшение диаметра нитей  $d$  полупроводниковых сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  приводит к росту фактора мощности при  $T > 200$  К.

Работа поддержана Институциональным проектом ИЕН 15.817.02.09А.

## Список литературы

- [1] P. Jandl, U. Birkholz. *J. Appl. Phys.*, **76** (11), 7351 (1994).
- [2] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **47**, 16631 (1993).
- [3] O. Rabin, Y.-M. Lin, M.S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.*, **79** (1), 81 (2001).
- [4] Sh. Tang, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **89**, 045424 (2014).
- [5] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. *Nature*, **413** (6856), 597 (2001).
- [6] Г.А. Миронова, М.В. Судакова, Я.Г. Пономарев. *ЖЭТФ*, **78** (5), 1832 (1980).
- [7] Fu Liang, C.L. Kane, E.J. Mele. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 106803 (2007).
- [8] A.A. Taskin, Kouji Segawa, Yoichi Ando. *Phys. Rev. B*, **82**, 121302(R) (2010).
- [9] R. Takahashi, S. Murakami. *Semicond. Sci. Technol.*, **27** (12), 124500 (2012).
- [10] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan. *Nature*, **452** (7190), 970 (2008).
- [11] Dong-Xia Qu, K. Roberts Sarah, George F. Chapline. *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 176801 (2013).
- [12] A.V. Demidchik, V.G. Shepelevich. *Inorg. Mater.*, **40** (4), 391 (2004).
- [13] A. Nikolaeva, T.E. Huber, D. Gitsu, L. Konopko. *Phys. Rev. B*, **77**, 035422 (2008).
- [14] A.A. Nikolaeva, L.A. Konopko, T.E. Huber, P.P. Bodiul, I.A. Popov. *J. Sol. State Chem.*, **193**, 71 (2012).
- [15] И.М. Пилат, С.В. Чайка, Н.В. Кругова, С.И. Пироженко. *ФТТ*, **17** (1), 176 (1975).
- [16] J.P. Heremans. *Acta Phys. Polon. A*, **108** (4), 609 (2005).
- [17] L.A. Konopko, A.A. Nikolaeva, T.E. Huber, J.-P. Ansermet. *J. Low Temp. Phys.*, **185** (5), 673 (2016).
- [18] В.Д. Каган, Н.А. Редько. *ФТТ*, **11**, 3480 (1992).
- [19] В.Н. Копылов, Л.П. Межов-Деглин. *ЖЭТФ*, **65** (8), 720 (1973).
- [20] П.П. Бодюл, М.П. Бойко, Н.А. Редько. *ФТТ*, **28** (10), 3182 (1986).
- [21] B. Lenoir, A. Dauscher, M. Cassat, Yu.I. Ravich, H. Sherrer. *J. Phys. Chem. Sol.*, **59**, 129 (1998).
- [22] Н.А. Родионов, Г.А. Иванов, Н.А. Редько. *ФТТ*, **24** (6), 1881 (1982).
- [23] Shuang Tang, Mildred Dresselhaus. *Nano Lett.*, **12** (4), 2021 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

## Thermoelectric properties semimetal and semiconductor $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ foils and wires

A. Nikolaeva<sup>1,2</sup>, L. Konopko<sup>1,2</sup>, I. Gherghishan<sup>1</sup>, K. Rogacki<sup>2</sup>, P. Stachowiak<sup>2</sup>, A. Jezowski<sup>2</sup>, V. Shepelevich<sup>3</sup>, V. Prokoshin<sup>3</sup>, S. Gusakova<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ghitu Institute of Electronic Engineering and Nanotechnologies,

MD-2028 Chisinau, Republica Moldova

<sup>2</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research, Academy of Sciences, 53-217 Wrocław, Poland

<sup>3</sup> Belarusian State University, 220030 Minsk, Republic of Belarus

**Abstract** This paper reports the results of experimental studies of the thermoelectric properties (electrical conductivity, thermopower, and thermoconductivity) of microstructured foils and glass-insulated single-crystal wires based on semimetal and semiconductor  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloys in the temperature range of 4.2–300 K. It has been found that in Bi–17 at% Sb wires energy gap  $\Delta E$  increases with decreasing wire diameter  $d$ ; this finding is attributed to occurrence of the quantum size effect. At low temperatures ( $T < 50$  K), in the wires with  $d < 400$  nm the electrical conductivity increases owing to a significant contribution of highly conductive surface states characteristic of topological insulators.

It has been first found that at low temperatures the thermal conductivity of the semimetal Bi–3 at% Sb foils and the semiconductor Bi–16 at% Sb foils is lower than that in the bulk samples of the respective composition: by 2 orders of magnitude for the former and 1 order of magnitude for the latter. This finding is attributed to significant phonon scattering at grain boundaries and surfaces. This effect leads to a considerable enhancement of the thermoelectric figure of merit  $ZT$  and can be used in miniature low-temperature thermoelectric energy converters.