

## Получение объемного композита на основе наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$ и его электропроводность

М.Н. Япрынцеv<sup>1,\*</sup>, Р.А. Любушкин<sup>1</sup>, Е.Н. Алифанова<sup>1</sup>, О.Н. Иванов<sup>1</sup>, Л.В. Маликов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов», ул. Победы, 85, 308015 Белгород, Россия

<sup>2</sup> Физико-технологический центр МОН и НАН Украины, пл. Свободы, 6, 61022 Харьков, Украина

(Получено 01.10.2015; в отредактированной форме – 09.11.2015; опубликовано online 10.12.2015)

Наночастицы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$  синтезированы методом сольвотермально-микроволнового восстановления оксидных прекурсоров висмута и теллура с одновременным гидролизом тетраэтилортосиликата (ТЭОС). Компактирование проводили методом холодного изостатического прессования с последующим спеканием. Полученную систему можно рассматривать как полупроводниковый термоэлектрический материал, содержащий структурные неоднородности в виде включений с низкой теплопроводностью –  $\text{SiO}_2$ . Было установлено, что композит является однофазным теллуридом висмута с равномерно распределенным в объеме аморфным диоксидом кремния. Установлено, что в полученном материале в интервале температур от ~ 50 до 180 К реализуется туннельный тип проводимости.

**Ключевые слова:** Теллурид висмута, Сольвотермально-микроволновый синтез, Морфология, Туннельный тип проводимости.

PACS numbers: 65.80. – g, 82.60.Qr, 73.40.Gk

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Среди многих термоэлектрических материалов, теллурид висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) и соединения на его основе имеют наибольшее значение термоэлектрической добротности (ZT) в интервале температур от 200-600 К. Данные свойства достигаются путем сочетания в таких материалах высокой электропроводности и низкой теплопроводности [1-3]. Дальнейшее увеличение термоэлектрической эффективности таких материалов имеет важное значение для решения прикладных задач. Учитывая тот факт, что вышеуказанные свойства являются структурно чувствительными, возможно их контролируемое изменение путем создания многочисленных межзеренных границ и введение гетероструктур нанометрового масштаба с низкой теплопроводностью. Такие границы могут играть роль дополнительных центров рассеяния для фононов, что будет способствовать уменьшению решеточной теплопроводности. Если толщина межзеренных границ будет достаточно мала, то электропроводность такого нанокompозита может оставаться высокой за счет туннелирования носителей заряда через межзеренные границы. Таким образом, объемные нанокompозиты потенциально могут обладать высокой термоэлектрической эффективностью, так как будут иметь одновременно достаточно высокую электропроводность и сравнительно низкую теплопроводность [4, 5].

Наиболее многообещающим способом увеличения ZT термоэлектрических материалов является модификация исходных наночастиц. Получение наноразмерных порошков  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$ , позволяет создать физические предпосылки для улучшения термоэлектрических характеристик конечного объемного нанокompозита, еще на стадии синтеза. Для такого материала электропроводность может осуществляться по механизму туннелирования носителей заряда

через тонкие диэлектрические слои между зернами термоэлектрического материала.

### 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе рассматривается синтез наноструктурного композита на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , содержащего диэлектрический компонент с низкой теплопроводностью –  $\text{SiO}_2$ .

Нанопорошки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$ , содержащие 1 масс. % диоксида кремния, были получены с использованием следующих реактивов: оксид висмута (99 + %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , производитель «Acros Organics»), оксид теллура (99 + %  $\text{TeO}_2$ , «Acros Organics»); тетраэтилортосиликат (TEOS) ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  99,999 %, Sigma-Aldrich); этиленгликоль ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , «Вектон», «чда»); N,N-диметилформамид ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , «АО Реахим»); азотная кислота концентрированная ( $\text{HNO}_3$ , «АО Реахим»)

Исходные реагенты  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{TeO}_2$ , взятые в стехиометрическом соотношении, растворяли в смеси азотной кислоты и этиленгликоля, затем добавляли N, N-диметилформамид. После полного растворения в полученный раствор вводили тетраэтилортосиликат (TEOS) и оставляли при интенсивном перемешивании на 2 часа. Дальнейший синтез проводили в лабораторной микроволновой системе (MARS 6). Реакционный сосуд заполняли на 80 % раствором исходных реагентов, затем система герметизировалась. На реакционную смесь воздействовали микроволновым излучением мощностью 650 Вт с частотой 2,45 МГц. Реакция протекала при температуре 190 °С и максимальном давлении 70 бар в течении 20 минут. После охлаждения реактора, полученный порошок отделяли от маточного раствора путем центрифугирования, затем многократно промывали горячим этиловым спиртом и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80 °С в течении 8 часов.

\* [yaprintsev@bsu.edu.ru](mailto:yaprintsev@bsu.edu.ru)

Для проведения рентгенофазового анализа использовали рентгеновский порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV. Съемку проводили в диапазоне углов 10-80 град  $2\theta$ , с шагом 0,02 град и скоростью 2 град/мин. Идентификацию фаз осуществляли с использованием баз данных рентгенографических стандартов PDF (JCPDS ICDD) и PDF-2. Индексирование решетки проводили методами графического анализа.

Карты распределения элементов по составу строили методом анализа спектров характеристического рентгеновского излучения, генерируемых электронным пучком в растровом электронном микроскопе (Quanta 200 3D). Спектры снимали с помощью энерго- дисперсионного спектрометра рентгеновского излучения системы PEGASUS фирмы EDAX, установленного в микроскопе.

Просвечивающую электронную микроскопию проводили с использованием электронного микроскопа JEM-2010 фирмы JEOL (Япония), диапазон увеличений 500-1.500.000 крат.

Полученный порошок компактировали методом холодного изостатического прессования с последующим спеканием. Прессование проводили при температуре 295 К и давлении 280 МПа, время выдержки под давлением составляло 30 секунд. Спекание проводили в инертной атмосфере аргона при температуре 623 К в течение 2 часов. Контроль этапов увеличения давления и нагрева осуществлялся в автоматическом режиме, что обеспечивало однородную плотность и уменьшило образование внутренних напряжений, трещин, деформаций и расслоений в получаемых образцах.

### 3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ.

При получении порошков системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$  использовали метод сольвотермально-микроволнового синтеза. Микроволновой синтез является сравнительно новой областью неорганической химии. Особенности взаимодействия микроволнового излучения с веществом открывают широкие возможности использования микроволновой обработки для синтеза порошков неорганических соединений с контролируемой микроструктурой, в частности, нанокристаллических порошков [6, 7]. К числу особых возможностей микроволнового нагрева, которые нереализуемы при обычном термическом нагреве веществ, можно отнести следующие: проникновение излучения непосредственно в объем обрабатываемого вещества, и, соответственно, равномерное его нагревание, высокая скорость и низкая инерционность нагревания. [6-9] Данные эффекты способствуют более точному контролю параметров реакции, а следовательно, высокой воспроизводимости синтеза и образованию наночастиц с узким распределением по размерам.

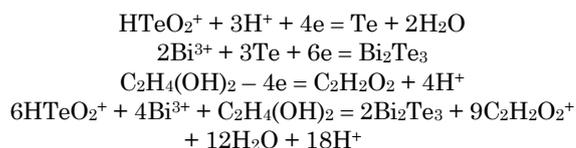
Процесс синтеза наноразмерного порошка теллурида висмута, содержащего диэлектрический компонент диоксид кремния, является сложным и протекает в кинетически и термодинамически нестабильных условиях и зависит от ряда факторов. Значительное влияние на данный процесс оказывают такие параметры, как диэлектрическая проницаемость среды, pH, природа восстановителя и соразвителя. Очевидно, что на начальных стадиях синтеза, при температуре 130 °С,

ионы  $\text{HTeO}_2^+$ , образовавшиеся при растворении оксида теллура в азотной кислоте, начинают взаимодействовать с ионами  $\text{Bi}^{3+}$ . В результате образуются сферические частицы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , которые в свою очередь при температуре 150 °С подвергаются дальнейшему восстановлению с образованием  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [10-12].

В данной работе синтез проводили при температуре 190 °С. При достижении данной температуры в условиях микроволнового синтеза этиленгликоль проявляет ярко выраженные восстановительные свойства и способен восстановить ионы  $\text{HTeO}_2^+$  до нуль-валентного состояния [11, 13-15]. При дальнейшем окислении этиленгликоля, электроны могут переходить к восстановленному теллуру, находящемуся в растворе, с образованием частиц теллурида висмута.

Из литературных данных известно [16], что процесс окисления этиленгликоля в кислой среде, при температурах 180-200 °С, преимущественно протекает с образованием альдегидных групп, следовательно основным продуктом реакции является этандиаль (глиоксаль) [16].

Предполагается, что общая схема восстановления описывается следующими уравнениями химической реакции:



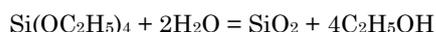
Межмолекулярные окислительно-восстановительные процессы в системе ион-восстановитель проходят с перемещением электрона от восстановителя к иону металла с получением комплекта – интермедиа, образование которого снижает энергию переноса электрона. Возможен механизм, связанный с переносом электрона, имеющий место при непосредственном участии поверхностного слоя растущей частицы. Следовательно, диэлектрическая проницаемость среды и присутствие соразвителей будут оказывать существенное влияние на морфологию получаемых наночастиц, а также скорость и полноту восстановления. Поэтому в качестве соразвителя был выбран N, N-Диметилформамид, обладающий сравнительно высоким значением диэлектрической проницаемости (36,71).

Для образования частиц диоксида кремния, нанометрового масштаба, в качестве прекурсора использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС), гидролиз которого приводит к побочному продукту – этанолу, в отличие от образования токсичного метанола в случае использования тетраметоксисилана (ТМОС).

Первой стадией процесса синтеза аморфного диоксида кремния является растворение тетраэтоксисилана, в реакционной смеси с образованием гомогенного раствора. Далее происходит гидролиз и поликонденсация продуктов реакции, приводящая к образованию золя, а затем коллоидной фазы в виде аморфного диоксида кремния. Данный процесс может протекать при кислотном, либо щелочном катализе, причем результат получается разный: в кислой среде образуются одномерные наночастицы, в щелочной – разветвленные кластеры [17].

На скорость реакций гидролиза и поликонденсации также оказывают влияние многочисленные факторы, основными из которых являются температура, pH, концентрация растворителя.

Исходя из всего вышесказанного для образования наночастиц аморфного диоксида кремния и равномерного их распределения по всему объему порошка целесообразно проведение процесса гидролиза ТЭОС в сильно разбавленном растворе, при низких значениях pH. Полный гидролиз алкоксисиланов приводит к образованию SiO<sub>2</sub>, частичный - к полиалкоксисилоксанам. В предельном случае, когда гидролиз идет до конца, реакция протекает с образованием коллоидного раствора диоксида кремния и этанола по следующей схеме:



Полученный порошок исследовали методом РФА, было установлено, что он является теллуридом висмута - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> с ромбоэдрической структурой (с пространственной группой симметрии R3m (166)). (рис. 1а) Пиков, характерных для диоксида кремния, а также не идентифицированных пиков не было обнаружено. Однако в порошке присутствует незначительно содержание элементарного теллура (≈ 3 %).

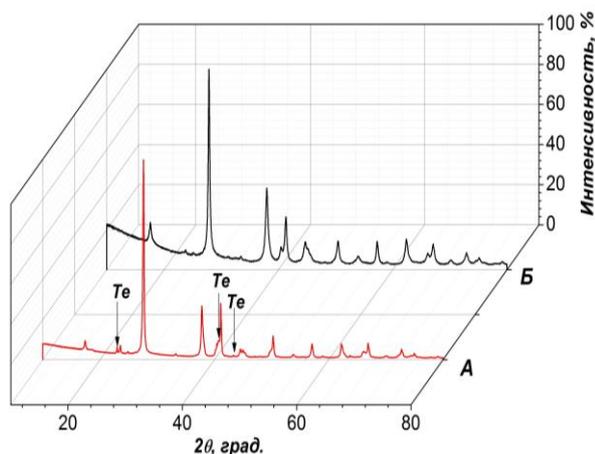


Рис. 1 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> с содержанием диоксида кремния 1 масс %: а) до спекания, б) после спекания

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2), можно сказать, что полученный порошок представлен частицами Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> двух видов – неправильной формы со средним размером ≈ 61 нм (рис. 2а) и более крупными (≈ 500 нм) с гексагональной формой (рис. 2б).

Формирование твердой фазы происходит за счет процессов агрегирования атомов висмута и теллура с образованием частиц теллурида висмута. Описываемый процесс протекает через стадии образования зародышей, радиус которых больше критического, и их последующего увеличения за счет осаждения на них атомов растворенного вещества (так называемый первичный рост), или путем объединения нескольких зародышей (вторичный рост). Образование новых наночастиц в реакционном растворе происходит лишь в случае, если раствор пересыщен. Энергия Гиббса образования зародышей

сферической формы в пересыщенном растворе описывается следующим выражением:

$$\Delta G = -\frac{4\pi \cdot r^3 kT}{V} \ln S + 4\pi \cdot r^2 \gamma$$

где  $V$  – мольный объем вещества,  $r$  – радиус зародыша,  $S$  – степень пересыщения раствора (отношение текущей и равновесной концентраций вещества),  $\gamma$  – свободная энергия образования единицы поверхности новой фазы (поверхностное натяжение). В случае, если раствор пересыщен ( $S > 1$ ), зависимость  $\Delta G(r)$  имеет максимум при определенном значении радиуса зародыша, которое называется критическим радиусом. Применяя выражение  $\partial \Delta G(r) / \partial r = 0$ , возможно вывести формулу для расчета критического радиуса зародыша.

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3kT \ln S}$$

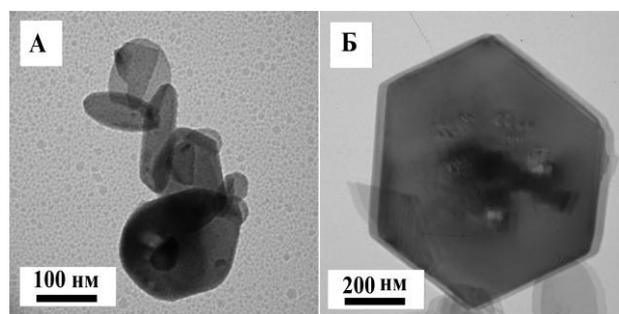


Рис. 2 – ПЭМ изображения Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> с содержанием диоксида кремния 1 масс %: а) увеличение 100000, б) увеличение 200000

Наночастицы, имеющие размер меньше критического радиуса растворяются, в то время как зародыши размером  $r > r^*$  растут. Из этого следует что, образование наночастиц требует значительного пересыщения, которое в свою очередь, возможно достигнуть лишь в случае протекания процесса в неравновесных условиях. Данные параметры достигаются в случае сольвотермально-микроволнового нагрева.

Считается, что образование наночастиц имеет два основных этапа: стадия зарождения и последующий рост. В настоящее время, для частиц Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> предполагаются следующие механизмы образования наночастиц: механизм «моноатомной» модели, модель «непрерывного зарождения», модель «насыщения зарождения» [18-22].

По морфологии получаемых частиц Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> можно судить о том, какая из моделей наиболее вероятно может описывать процесс их формирования.

Известно, что теллурид висмута имеет сложную анизотропную структуру, представленную слоями атомов, перпендикулярными кристаллографической оси «с», чередующимися в следующей последовательности: - Te<sup>(1)</sup> - Bi - Te<sup>(2)</sup> - Bi - Te<sup>(1)</sup> (индексы указывают на два различных координатных положения атома теллура). Слой, представленные атомами Te<sup>(1)</sup>, связаны слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. В ходе формирования наночастиц Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> свободные атомы теллура или ионы Te<sup>2-</sup> склонны к образованию с ато-

мами зародыша ковалентных связей. Если индивидуальный атом или ион теллура из раствора образует связь с атомарно-гладкой поверхностью частицы, представленной слоем  $\text{Te}^{(1)}$ , то, учитывая сравнительно слабую силу Ван-дер-Ваальсового взаимодействия, имеет место большая вероятность обратного процесса удаления данного атома или иона от поверхности зародыша, и его переход в раствор. Данный эффект является причиной того, что наночастицы преимущественно растут в кристаллографических направлениях «*a*» и «*b*», в то время как рост вдоль оси «*c*» замедляется.

Такой эффект может быть описан в рамках модели «насыщения зарождения» в случае, если рост наночастиц  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  протекает в условиях низкой концентрации кластеров теллурида висмута и со сравнительно высокой концентрацией индивидуальных атомов Bi и Te [22]. Можно предположить, что сочетание таких условий будет достигнуто на завершающих этапах синтеза, когда основная часть наночастиц уже образовалась. Геометрически правильные частицы гексагональной формы формируются на плоских зародышах с идеальной морфологией. Отличительными особенностями таких зародышей являются: 1) параллельность двух противоположных поверхностей, расположенных перпендикулярно кристаллографической плоскости «*c*»; 2) поверхность частицы занята атомами  $\text{Te}^{(1)}$ , т.е. количество слоев атомов в зародыше кратно 5; 3) поверхность частицы ни имеет каких-либо дефектов. Рост подобных зародышей проходит в базисной плоскости путем присоединения одиночных атомов в кристаллографических направлениях «*a*» и «*b*» с образованием пластинок гексагональной формы.

В свою очередь, рост частиц может быть обусловлен не только присоединением индивидуальных атомов Te и Bi, но и одиночных, сформировавшихся молекул  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , или даже кластеров молекул. В таком случае невозможно точное ориентирование всех атомных плоскостей частицы и молекул  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (или их кластера). В частности, слой атомов  $\text{Te}^{(1)}$  молекулы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  может быть сориентирован слоем атомов  $\text{Te}^{(2)}$  зародыша  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и т.д., что неизбежно будет способствовать искажению морфологии образующихся наночастиц.

Изучение формы начастий  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , представленных на Рис. 2, позволяет сделать вывод, что их формирование в виде пластинок гексагональной и неправильной формы из оксидных прекурсоров в среде ДМФА описывается в рамках модели «насыщения зарождения».

Для установления морфологии образующегося диоксида кремния был проведен синтез в условиях, аналогичный вышеописанным, но без добавления оксида висмута (III) и оксида теллура (IV). В результате был получен порошок белого цвета, масса которого соответствовала расчетной.

На Рис. 3. представлены результаты исследования полученного порошка диоксида кремния методом просвечивающей электронной микроскопии. Видно, что диоксид кремния является аморфным, при большом увеличении (Рис. 3б) не удается рассмотреть четко окристаллизованных частиц. Исследование данного образца методом РФА, подтверждает, что порошок является аморфным, порошковая рентгеновская ди-

фрактограмма представлена широкой нисходящей линией (галло).

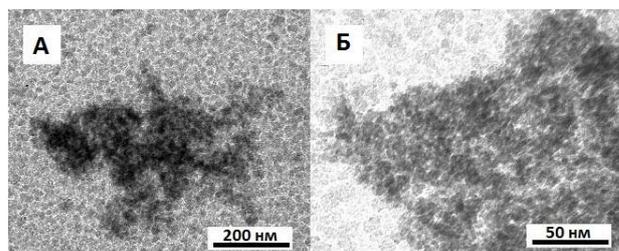


Рис. 3 – ПЭМ изображения  $\text{SiO}_2$ : а) увеличение 50000, б) увеличение 200000

После компактирования и последующего отжига композит  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$  с содержанием 1 масс % диоксида кремния исследовали методом РЭМ и рентгено-спектрального микроанализа (анализа спектров характеристического рентгеновского излучения, генерируемых электронным пучком).

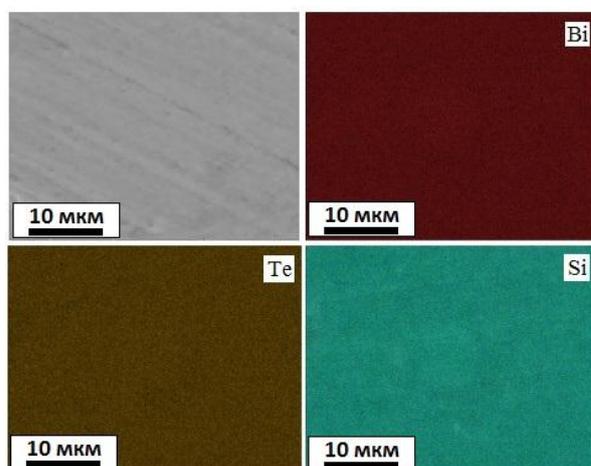


Рис. 4 – РЭМ и карты распределения элементов в нанокompозите  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$  с содержанием диоксида кремния, равным 1 масс % (в цвете online)

На рис. 4 представлена РЭМ фотография полученного композита, где видно, что образец является плотноспеченным и практически беспористым.

Методом рентгенофазового анализа показано (рис. 1б), что процессы изостатического прессования и последующего отжига в инертной среде аргона оказывают влияние на фазовый состав, т.е. на рентгеновской дифрактограмме, соответствующей компактному образцу (рис. 1б), не было обнаружено пиков, соответствующих элементарному теллуру. Данный эффект связан с перераспределением элементов в кристаллической решетке в процессе отжига.

Методом EDX был изучен элементный состав полученного композита, а также построена карта распределения элементов. Анализ карт распределения показывает, что все элементы распределены равномерно, локальных участков, обогащенных отдельными элементами, выявлено не было.

Так же методом EDX было установлено количественное содержание диоксида кремния. Содержание  $\text{SiO}_2$  близко к расчетному значению и равняется  $\approx 1\%$  масс.

В дальнейшем, с помощью четырёхзондового метода определялось удельное электрическое сопротивление композита  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$  в интервале температур от 4 до 273 К.

На рис. 5 приведен график зависимости удельного электрического сопротивления исследуемого образца. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления может быть разделена на два участка, зависимость  $\rho(T)$  на которых качественно отличается. В интервале температур 4-180 К сопротивление уменьшается с увеличением температуры, что характерно для полупроводников. В интервале от 180-273 К наблюдается рост удельного электрического сопротивления, что характерно для металлов.

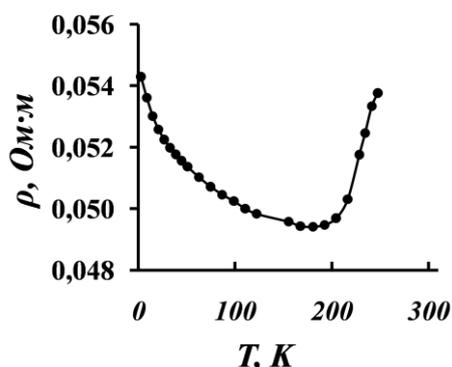


Рис. 5 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления объемного нанокompозита, полученного на основе наночастиц  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$

В интервале температур 4-180 К изменение сопротивления может определяться несколькими механизмами. Один из них может быть основан на примесной проводимости.

При увеличении температуры, электроны, связанные с примесным атомом, приобретают энергию, достаточную для отрыва от примесного атома (ионизация примесей) и перехода с примесного уровня в зону проводимости (в случае электронного типа проводимости).

Еще одним механизмом может быть туннелирование носителей заряда через потенциальные барьеры. Такой механизм характерен для неоднородных материалов, которые можно рассматривать как систему, состоящую из полупроводниковых или металлических областей, разделенных тонкими диэлектрическими прослойками (например, границами зерен в поликристаллических материалах).

Известно [23-25], что в случае, если электропроводность происходит по туннельному механизму, то температурная зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho$  будет определяться выражением

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp \left\{ 2 \left( \frac{C}{k} \right)^{1/2} T^{1/2} \right\},$$

где  $C$  – энергия активации туннелирования носителей заряда.

Зависимости  $\ln \rho$  от  $T^{-1/2}$  для исследуемого композита показана на рис. 6

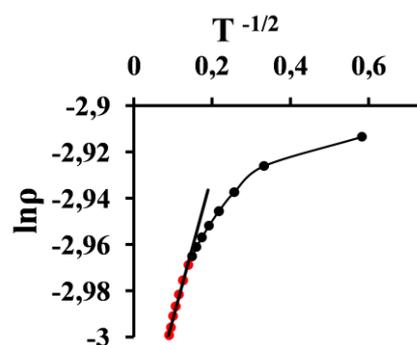


Рис. 6 –  $\ln \rho(T^{-1/2})$  для объемного нанокompозита системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$

В интервале температур от  $T \approx 50$  К до 180 К, эта зависимость является практически линейной. Это позволяет сделать вывод, что для данного температурного интервала электропроводность действительно реализуется по туннельному механизму.

Туннельный тип проводимости может быть обусловлен туннелированием носителей заряда через потенциальный барьер в виде межзеренных границ нанометрового масштаба, и в гетероструктурах в виде диоксида кремния.

Как уже отмечалось, основная цель создания объемного нанокompозита – это уменьшение решеточной теплопроводности при одновременном сохранении достаточно высокой электропроводности. Используя имеющиеся в литературе данные, можно оценить возможную величину уменьшения теплопроводности в исследуемых нами образцах. В термоэлектрических нанокompозитах размер зерен обычно не превышает нескольких десятков нанометров. Очевидно, что для повышения термоэлектрической эффективности необходимо выполнение следующего условия: размер зерна должен быть меньше, чем средняя длина свободного пробега фононов, но больше, чем средняя длина свободного пробега носителей заряда (электронов или дырок). В этом случае фононы более эффективно рассеиваются на межзеренных границах, чем носители заряда, что приводит к более сильному уменьшению теплопроводности (за счет уменьшения решеточного вклада), по сравнению с уменьшением электропроводности, обеспечивая итоговое повышение термоэлектрической добротности.

Очевидно, что в нанокompозитах с уменьшением размера зерен доля межзеренных границ будет возрастать, что и приведет к последовательному понижению теплопроводности материала. Естественно, что также будет иметь место и рассеяние электронов на межзеренных границах, приводящее к уменьшению их подвижности. Однако, уменьшение теплопроводности в объемных нанокompозитах может быть более существенным, чем уменьшение электропроводности. Таким образом, объемные нанокompозиты, состоящие из наноразмерных зерен термоэлектрического материала, разделенных естественными межзеренными границами, потенциально могут обладать высокой термоэлектрической эффективностью, так как будут иметь одновременно достаточно высокую электропроводность и низкую теплопроводность.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma et al., *Science* **320** No 5876, 634 (2008).
2. H.J. Goldsmid, *Materials* **7**, No 4, 2577 (2014).
3. W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T. M. Tritt, *Appl. Phys. Lett.* **94** No 10, 102111 (2009).
4. Л.И. Анатычук, *Физика термоэлектричества: том 1* (Черновцы: Институт термоэлектричества: 2008) (L.I. Anatychuk, *Fizika termoelektrichestva: tom 1* (Chernovtsy: Institut Termoelektrichestva: 2008)).
5. А.В. Шевельков, *Успехи химии* **77** No 1, 3 (2008) (A.V. Shevelkov, *Russ. Chem. Rev.* **77** No 1, 1 (2008)).
6. А.С. Шапоров, В.В. Загоржевский, О.С. Полежаева, В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков, *Альтернативная энергетика и экология* **45** No 1, 44 (2007) (A.S. Shaporev, V.V. Zakorzhevskiy, O.S. Polezhayeva, V.K. Ivanov, A.Ye. Baranchikov, *Int. J. Alternative Energ. Ecol.* **45** No 1, 44 (2007)).
7. D.E. Stein, *Microwave Processing of Materials* (Washington D.C.: National Academy Press: 1994).
8. Г.М. Кингстон, Л.Б. Джесси, *Пробоподготовка в микроволновых печах* (Москва: Мир: 1991) (G.M. Kingston, L.B. Dzhesi, *Probopodgotovka v mikrovolnovykh pechakh* (Moskva: Mir: 1991)).
9. D.E. Clark, W.H. Sutton, D.A. Lewis, *Microwaves: theory and application in materials processing III* (Westerville, OH: American Ceramic Society: 1995).
10. A. Boyer, E. Ciss, *Mater. Sci. Eng. B* **13**, 103 (1992).
11. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727 (1993).
12. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S.B. Cronin, T. Koga, *Phys. Solid State* **41**, 679 (1999).
13. Q. Yao, Y. Zhu, L. Chen, Z. Sun, X. Chen, *J. Alloy. Compd.* **481**, 91 (2009).
14. F. Xiao, B.Y. Yoo, K.H. Lee, N.V. Myung, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10068 (2007).
15. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B.O. Quinn, *Nature* **413**, 597 (2001).
16. J. Colin, *Elemental Bismuth Nanoparticles: Mechanistic Studies Concerning Reduction of a Bi(III) Precursor Leading to Nanoparticle Formation in a Bottom-Up, High Payload Synthetic Approach* (University Honors Teses: Paper: 2014).
17. C.J. Brinker, G.W. Sherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (N.Y.: Acad. Press: 1990).
18. Y. Deng, X.S. Zhou, G.D. Wei, J. Liu, C.W. Nan, S.J. Zhao, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 2119 (2002).
19. Y. Xu, Z. Ren, W. Ren, G. Cao, K. Deng, Y. Zhong, *Mater. Lett.* **62**, 4273 (2008).
20. X.B. Zhao, Y.H. Zhang, X.H. Ji, *Inorg. Chem. Commun.* **7**, 386 (2004).
21. X.B. Zhao, X.H. Ji, Y.H. Zhang, B.H. Lu, *J. Alloy. Compd.* **368**, 349 (2004).
22. X.B. Zhao, X.H. Ji, Y.H. Zhang, G.S. Cao, J.P. Tu, *Appl. Phys. A* **80**, 1567 (2005).
23. Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней, *Альтернативная энергетика и экология* **12** No 56, 59 (2010) (Yu.Ye. Kalinin, A.V. Sitnikov, O.V. Stogney, *Int. J. Alternative Energ. Ecol.* **12** No 56, 59 (2010)).
24. И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней, *Новые направления физического материаловедения: Учебное пособие* (Воронеж: Издательство Воронежского государственного университета: 2000) (I.V. Zolotukhin, Yu.I. Kalinin, O.V. Stogney, *Novyye napravleniya fizicheskogo materialovedeniya: Uchebnoye posobiye* (Voronezh: Izdatelstvo Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta: 2000)).
25. P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31** No 1, 44 (1973).