

УДК 621.362; 621.315.562

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА  $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$  p-ТИПА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ<sup>1</sup>****Г.Н. Исаченко<sup>a,b</sup>, Л.В. Бочков<sup>a,b</sup>, А.Ю. Самунин<sup>b</sup>, М.И. Федоров<sup>a,b</sup>, Л.П. Булат<sup>a</sup>,  
Е.А. Гуриева<sup>b</sup>, А. Шик<sup>c</sup>**<sup>a</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, isachenko@inbox.ru<sup>b</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия, boch245@rambler.ru<sup>c</sup> Университет Торонто, Торонто, Канада, shik@ecf.utoronto.ca

Показано, что термоэлектрическое преобразование энергии, позволяющее утилизировать низкопотенциальное тепло, является одним из путей внедрения энергосберегающих технологий, причем для работы термоэлектрических генераторов необходимы полупроводниковые материалы p- и n-типа с высокой термоэлектрической добротностью. В настоящей работе исследована возможность использовать в качестве пары для хорошо изученного термоэлектрического материала на основе  $Mg_2Si$ - $Mg_2Sn$  n-типа твердый раствор  $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$  p-типа, в том числе имеющий наноструктуру. Разработана технологическая схема получения сильнолегированного твердого раствора  $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$  p-типа путем горячего прессования из нанопорошка. Данная технология позволила сократить время получения однородного материала и улучшила его физико-химические свойства. Для исследования изготовлены образцы тремя способами: прямое сплавление, в результате которого получены поликристаллы; горячее прессование из микрочастиц; наноструктурирование, т.е. горячее прессование из наночастиц. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что размеры зерен в наноструктурных образцах имеют величину около 40 нм. Измерение коэффициентов электропроводности и термоЭДС осуществлено зондовым методом. Для измерения коэффициента теплопроводности использован стационарный абсолютный метод. По измеренным значениям кинетических коэффициентов в диапазоне температур 77–800 К определена термоэлектрическая добротность. Показано, что коэффициенты электропроводности, термоЭДС и фактор мощности слабо зависят от способа приготовления твердого раствора, причем теплопроводность у спрессованных из наночастиц образцов оказалась выше, чем у образцов, полученных прямым сплавлением, т.е. в данном случае наноструктурирование не привело к увеличению термоэлектрической добротности. Сделан вывод, что поликристаллический полупроводник  $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$  может быть использован в качестве p-ветви термоэлектрического генератора, хотя наноструктурирование и не привело к росту добротности. Сделано предположение, что увеличения добротности можно ожидать при дальнейшем уменьшении размеров нанозерен.

**Ключевые слова:** термоэлектрическое преобразование энергии, термоэлектрические свойства, термоэлектрические генераторы, термоЭДС, наноструктуры, термоэлектрическая добротность, силициды, соединения магния.

**THERMOELECTRIC PROPERTIES OF HOT-PRESSED  
p-TYPE  $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$  SOLID SOLUTION****G.N. Isachenko<sup>a,b</sup>, L.V. Bochkov<sup>a,b</sup>, A.Yu. Samunin<sup>b</sup>, M.I. Fedorov<sup>a,b</sup>, L.P. Bulat<sup>a</sup>, E.A. Gurieva<sup>b</sup>, A. Shik<sup>c</sup>**<sup>a</sup> ITMO University, Saint Petersburg, Russia, isachenko@inbox.ru<sup>b</sup> Ioffe Physical-Technical Institute, Saint Petersburg, Russia, boch245@rambler.ru<sup>c</sup> University of Toronto, Toronto, Canada, shik@ecf.utoronto.ca

It is shown that thermoelectric energy conversion which gives the possibility for utilizing a low potential heat is one of the ways for adoption of energy-saving technologies; and semiconductor materials with p-type and n-type conductivities having high thermoelectric figure of merit are necessary for operation of thermoelectric generators. The paper deals with possibility of usage of the p- $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$  solid solution (with a nanostructured modification) as a couple for the well studied thermoelectric material based on n- $Mg_2Si$ - $Mg_2Sn$ . A technological scheme for fabrication of heavily doped  $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$  solid solution of p-type by hot pressing from nanopowder is developed. The given technology has made it possible to reduce duration of a homogeneous material fabrication and has improved its physical and chemical properties. The samples were made by three ways: direct fusion for polycrystals fabrication; hot pressing from microparticles; nanostructuring, i.e. hot pressing from nanoparticles. By X-ray diffraction it is shown that sizes of structural elements in the fabricated samples are about 40 nm. The probe technique is used for measurement of electric conductivity and Seebeck coefficient. The stationary absolute method is used for measurement of thermal conductivity. Thermoelectric figure of merit is defined by measured values of kinetic coefficients in the temperatures range of 77 – 800 K. It was demonstrated, that electric conductivity, Seebeck coefficient and the power factor do not depend practically on a way of solid solution preparation. Thermal conductivity of samples pressed from nanoparticles has appeared to be higher, than of samples, obtained by direct fusion; i.e. in this case nanostructuring has not led to increase of thermoelectric figure of merit. The conclusion is drawn, that polycrystalline semiconductor  $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$  can be used as a p-branch for a thermoelectric generator though nanostructuring has not led to the figure of merit growth. The assumption is made, that thermoelectric figure of merit improvement can be expected at the further reduction of the nanograins size.

**Keywords:** thermoelectric power conversion, thermoelectric properties, thermoelectric generators, Seebeck coefficient, nanostructures, thermoelectric figure of merit, silicides, magnesium compounds.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-08-31678 и частично при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

<sup>1</sup> The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant №14-08-31678) and partially by the Government of the Russian Federation (grant 074-U01).

## Введение

В связи с истощением ископаемых энергоресурсов все более востребованными в последнее время становятся возобновляемые источники энергии и различные энергосберегающие технологии. Одним из возможных методов повышения эффективности энергетических установок является использование низкопотенциального тепла. Утилизация такого бросового тепла возможна практически только с помощью термоэлектрических генераторов (ТЭГ), в основе работы которых лежит эффект Зеебека. Термоэлектрические генераторы имеют ряд принципиальных достоинств, таких как надежность, долговечность, простота управления, произвольная ориентация в пространстве и др. В связи с этим они незаменимы там, где требуется надежный источник электроэнергии, способный работать десятки лет без вмешательства человека, например, в дальнем космосе.

За последние годы в мире резко возрос интерес к исследованиям и разработкам в области термоэлектрического преобразования энергии. Многие десятки миллионов долларов США выделяют на эти проекты фонды и организации DARPA, DOE и NSF (США), NEDO (Япония), SAISTDF, NSFC и MOST (Китай), FP7 (Евросоюз) и др. Так, Еврокомиссия инвестировала более 15 млн. евро на выполнение 10 проектов, которые объединены в 3 кластера:

1. объемные термоэлектрические наноматериалы;
2. пленочные термоэлектрические наноматериалы;
3. термоэлектрические системы [1].

Основной целью всех этих программ является существенное увеличение КПД и других эксплуатационных характеристик термоэлектрических генераторов (в настоящее время их КПД не превышает 10–12%). Это позволило бы сделать экономически целесообразным, например, использование термоэлектрических генераторов в автомобилях и других транспортных средствах для получения дополнительной электроэнергии от преобразования отходящего тепла, которое обычно сбрасывается в атмосферу. Актуальность проблемы демонстрирует уже тот факт, что каждые два года в Берлине проходят специальные международные термоэлектрические конференции, посвященные вопросам утилизации отработанного тепла на транспорте и в промышленности [2].

Диапазон температур 600–950 К (характерные температуры сгорания органического топлива) является наиболее интересным для обеспечения работы термоэлектрических генераторов, предназначенных, в частности, для утилизации бросового тепла. В этом температурном диапазоне в качестве основного термоэлектрического генераторного материала обычно используется теллурид свинца PbTe [3]. Однако свинец является особо токсичным веществом; он уже запрещен к использованию в странах Евросоюза в любых приборах, устройствах и агрегатах. Причем он не только токсичен и дорог, но еще и имеет плохие механические характеристики, а также требует сложной защиты против окисления и возгонки. Кроме того, сейчас в мире наблюдается увеличение спроса на теллур, что приводит к его резкому удорожанию. В связи с этим теллурид свинца не удовлетворяет требованиям нетоксичности, дешевизны и технологичности.

Возникает проблема поиска эффективного и дешевого генераторного термоэлектрического материала. Желательно, чтобы этот материал состоял из дешевых компонентов, был прост в изготовлении и экологически безопасен. Можно убедиться, что под такие критерии очень хорошо подходит полупроводник  $Mg_2Si$  и твердые растворы на его основе [4–7].

КПД термоэлектрического генератора, в первую очередь, определяется свойствами полупроводникового материала, из которого он изготовлен. Параметром, который связывает КПД преобразования энергии и характеристики материала, является термоэлектрическая добротность  $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$ , где  $\alpha$  – коэффициент термоЭДС;  $\sigma$  – коэффициент электропроводности;  $\kappa$  – коэффициент теплопроводности. Часто также используется безразмерный параметр  $ZT$ , где  $T$  – абсолютная температура. Современные коммерчески доступные термоэлектрические материалы имеют значение  $ZT$ , не превышающее единицу.

В многочисленных работах показано, что в твердых растворах  $Mg_2Si$ – $Mg_2Sn$  n-типа проводимости нетрудно достичь безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT$  более единицы [4–7], а при сложном легировании она может принимать значения даже  $ZT = 1,4$ .

Классическая конструкция термоэлектрических генераторов включает в себя пары полупроводниковых ветвей с различным типом проводимости. Таким образом, чтобы создать законченную конструкцию термоэлемента, необходимо в пару к материалу n-типа подобрать и материал с р-типом проводимости. Поскольку устройству предстоит работать при высоких температурах, на совместимость материалов накладываются дополнительные требования, основным из которых являются согласование коэффициентов термического расширения для материалов n- и р-типа. В идеальном случае следовало бы получить термоэлектрически эффективный материал обоих типов проводимости на одной основе. К сожалению, термоэлектрическую добротность определяет, главным образом, зонная структура, причем зонная структура, предпочтительная для одного типа носителей, совсем не обязательно будет так же хороша и для

других носителей. Исследование линейки твердых растворов  $Mg_2Sn-Mg_2Si$  р-типа показало, что термоэлектрическая добротность таких составов невысока, при этом наиболее перспективные с точки зрения добротности твердые растворы имеют состав, близкий к  $Mg_2Sn$  [8–10].

Для практического использования указанных материалов р-типа в паре с твердым раствором п-типа необходимо добиться увеличения их эффективности. Использование наноструктурирования как возможного метода увеличения термоэлектрической добротности твердых растворов на основе  $BiTe-SbTe$  и других материалов было обосновано в целом ряде работ (см., например, [11–15]). Как показывают расчеты, увеличения термоэлектрической добротности можно ожидать и в твердых растворах  $Mg_2Si-Mg_2Sn$  [16]. Для проверки этой гипотезы в настоящей работе исследуется влияние наноструктурирования на термоэлектрические свойства твердого раствора  $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$  р-типа проводимости.

### Технология изготовления образцов

Получить однородный твердый раствор в системе  $Mg_2Si-Mg_2Sn$  – непростая технологическая задача. Во-первых, сплаваемые компоненты различаются по плотности. В процессе синтеза происходит сплавление легких компонентов – магния и кремния – с тяжелым оловом, и в отсутствие перемешивания будет наблюдаться расслоение компонентов. Для исключения этого явления осуществляется нагрев непосредственно синтезируемых компонентов электромагнитным полем высокочастотного генератора, которое достаточно эффективно перемешивает расплав. Во-вторых, при кристаллизации происходит разброс по составу из-за особенности фазовой диаграммы. Как видно из рис. 1, фазовая диаграмма исследуемых твердых растворов характеризуется большой разницей между линиями солидуса и ликвидуса и, следовательно, для гомогенизации твердого раствора, полученного методом прямого сплавления, требуется дополнительный длительный отжиг.

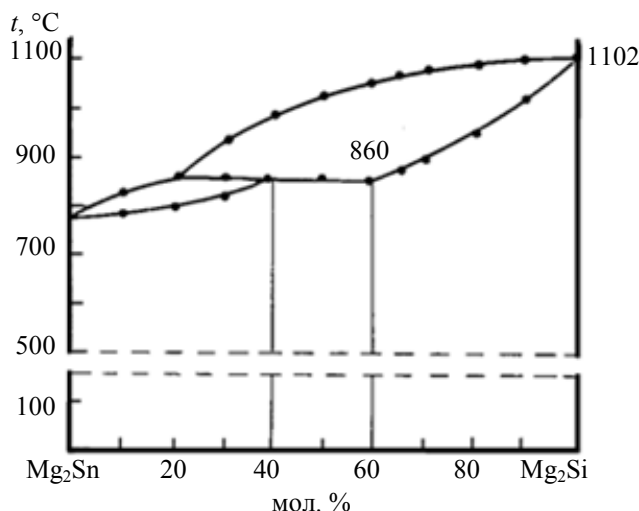
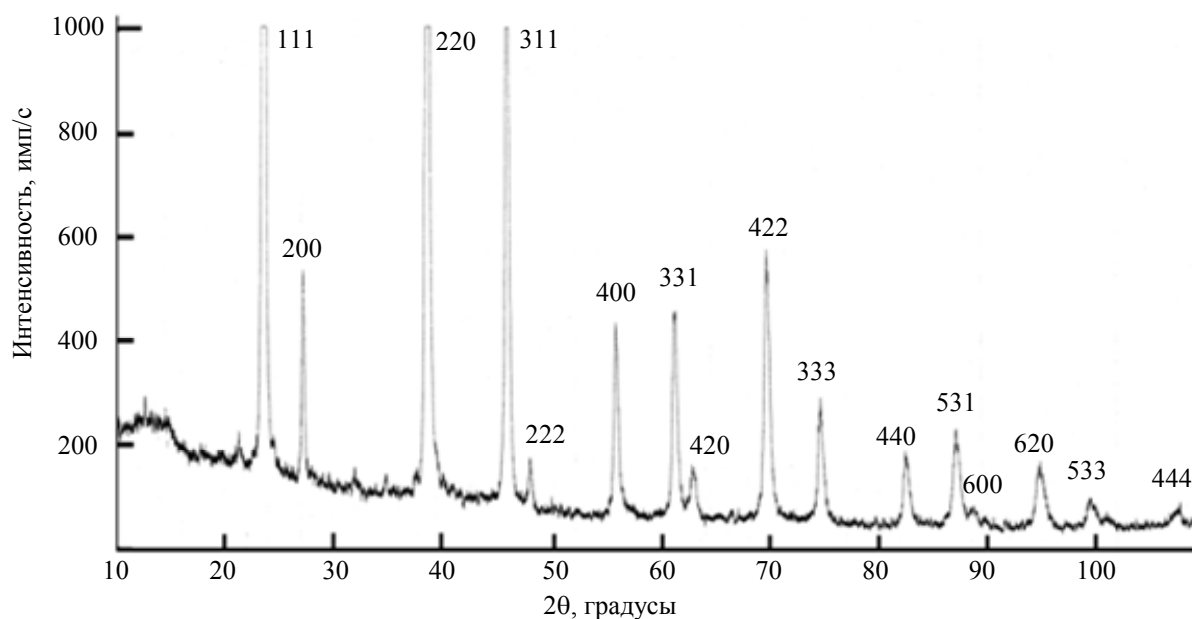


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы твердых растворов  $Mg_2Sn-Mg_2Si$  [17]

Время отжига можно сократить, если полученный путем сплавления материал подвергнуть помолу и прессованию. Результаты исследования показывают, что образцы, спрессованные из порошка с частицами размером порядка 100 мкм, по термоэлектрическим свойствам существенно не отличаются от полученных прямым сплавлением с последующим отжигом. Отжиг необходим и для прессованных образцов, хоть и более кратковременный [18].

Дальнейшее уменьшение размеров зерен, помимо гомогенизации твердого раствора, должно привести к росту добротности вследствие наноструктурирования. Для проверки этого обстоятельства была предпринята попытка непосредственно получить образец из порошка с размерами зерен порядка десятков нанометров. Однако образцы, непосредственно полученные из размолотых сильнолегированных слитков, имели свойства, характерные для нелегированных материалов. По всей видимости, в процессе размола происходил либо уход, либо компенсация легирующей примеси, и концентрация свободных носителей снижалась на два порядка.

Чтобы обойти эту проблему, была предложена технология, при которой легирующая примесь добавлялась непосредственно в процессе размола в шаровой мельнице. В этом случае концентрация дырок в образцах получалась высокой и соответствовала оптимальной для термоэлектрического материала концентрации носителей. Результаты рентгенофазового анализа показали, что полученные таким образом образцы представляют собой хорошо сформированный твердый раствор  $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$  (рис. 2). На рентгенограмме не наблюдаются пики оксида магния. По анализу ширины пиков можно определить размер нанокристаллита [19] – в исследуемом образце размер гранул составлял примерно 40 нм.


 Рис. 2. Дифрактограмма образца твердого раствора  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ 

На изготовленных таким методом образцах исследовались их термоэлектрические свойства и сопоставлялись со свойствами образцов аналогичных составов, полученных другими методами.

#### Экспериментальные результаты. Термоэлектрические свойства

Были измерены основные термоэлектрические параметры: коэффициент термоЭДС, электропроводность и теплопроводность в диапазоне температур 77–800 К.

Коэффициенты термоЭДС и электропроводности исследовались как на установке фирмы «Linseis», так и на специальной установке, разработанной для этих целей в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе [20]. Принцип измерения этих параметров на данных установках аналогичен, а полученные результаты не превышают погрешности измерений в 3%. Теплопроводность измерялась классическим стационарным абсолютным методом [21]. Одновременно измерялись коэффициенты термоЭДС и электропроводности, и рассчитывалась термоэлектрическая добротность  $Z$ . Измерение всех трех величин на одном образце позволяет избежать погрешностей, связанных с геометрическими размерами, и повысить точность определения  $Z$ . Установка для исследования термоэлектрической добротности описана в [4].

Температурная зависимость коэффициента термоЭДС для образцов твердого раствора  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ , полученных тремя различными способами, приведена на рис. 3, а. Характер поведения всех трех кривых практически не отличается друг от друга.

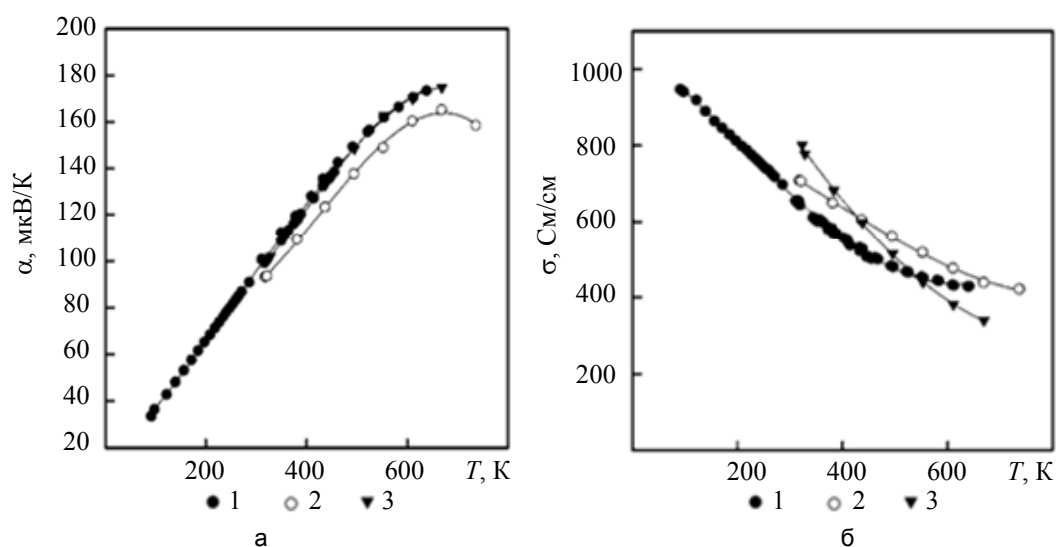


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента: термоэдс (а); электропроводности (б).  
 1 – образец, полученный из нанопорошка; 2 – образец, полученный из микропорошка;  
 3 – поликристаллический образец

На рис. 3, б приведены зависимости электропроводности от температуры. Как видно, абсолютные значения электропроводности образцов, полученных различными способами, близки друг к другу, однако их зависимость от температуры несколько отличается. Согласно результатам измерений на других составах и образцах другого типа проводимости, при низких температурах наблюдается излом электропроводности при температурах ниже комнатной [18]. Такая зависимость объясняется рассеянием на границах зерен и зависит от концентрации оксида магния в материале. В нашем же случае такой излом не наблюдается. С другой стороны, на образце из нанопорошка излом присутствует при высоких температурах, что свидетельствует о перераспределении механизмов рассеяния.

Ожидаемый положительный результат от использования нанопорошка при прессовании – снижение теплопроводности по сравнению с поликристаллическим образцом. Однако, как показывают результаты измерений (рис. 4, а), наибольшим тепловым сопротивлением обладает поликристаллический образец. Теплопроводность прессованных образцов оказалась более высокой.

График зависимости термоэлектрической добротности, которая определяется описанными выше параметрами, приведена на рис. 4, б. Наибольшая добротность наблюдается на поликристаллическом образце, это связано с низкой теплопроводностью именно в поликристаллической структуре.

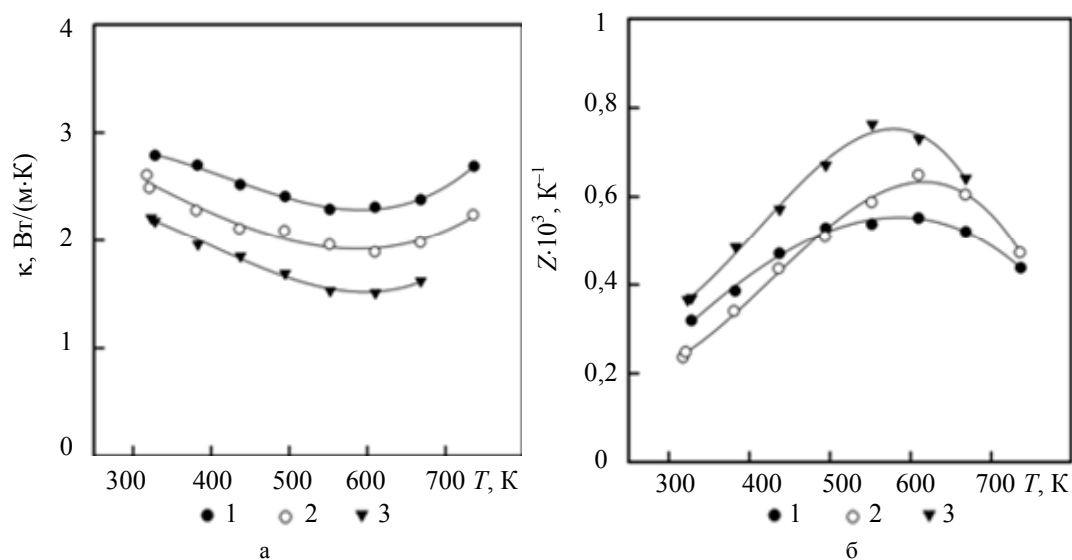


Рис. 4. Температурные зависимости: коэффициента теплопроводности (а); термоэлектрической добротности (б). 1 – образец, полученный из нанопорошка; 2 – образец, полученный из микропорошка; 3 – поликристаллический образец

### Заключение

В работе предложена технология получения наноструктурного термоэлектрического материала из нанопорошка сильнолегированного твердого раствора  $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$  р-типа.

Были экспериментально исследованы следующие образцы указанного состава:

1. поликристаллический образец;
2. образец, полученный из микропорошка;
3. образец, полученный из нанопорошка.

Исследование термоэлектрических свойств образцов, изготовленных тремя методами (прямое сплавление, в результате которого получены поликристаллы; горячее прессование из микрочастиц; наноструктурирование) показало, что электропроводность и коэффициент термоЭДС, а следовательно, и фактор мощности  $\alpha^2\sigma$  слабо зависят от способа получения твердого раствора. Оказалось, что на образцах твердого раствора  $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$ , приготовленных из порошков с размером частиц порядка нескольких десятков нанометров, не наблюдается снижение теплопроводности, поэтому не наблюдается увеличение термоэлектрической эффективности в этих материалах. По-видимому, размеры зерен порядка 40 нм в прессованном образце еще слишком велики, чтобы начал проявляться эффект дополнительного рассеяния фононов на границах структурных элементов. Представляет значительный интерес дальнейшее уменьшение размеров нанозерен в твердых растворах данного и смежных составов и соответствующее исследование термоэлектрических свойств. Тем не менее, поликристаллический полупроводник  $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$  может быть использован в качестве р-ветви термоэлектрического генератора.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко за помощь при проведении рентгеноструктурных исследований и Е.П. Заяц за содействие в измерении температурных зависимостей кинетических коэффициентов.

## Reference

1. *NANO4TE cluster*. Available at: <http://www.nano4te-cluster.eu/> (accessed 02.04.2014).
2. *4<sup>th</sup> Thermoelectric Conference Utilizing Waste Heat in Transport and Industry*. Available at: [http://www.its.org/system/files/140311\\_TEG\\_Programm\\_en\\_V10\\_final.pdf](http://www.its.org/system/files/140311_TEG_Programm_en_V10_final.pdf) (accessed 02.04.2014).
3. *Thermoelectric Handbook: Macro to Nano* / Ed. D.M. Rowe. CRC Press, 2005, 1014 p.
4. Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Gurieva E.A., Eremin I.S., Konstantinov P.P., Samunin A.Yu., Vedernikov M.V. Highly effective Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> thermoelectric. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2006, vol. 74, no. 4, art. no. 045207. doi: 10.1103/PhysRevB.74.045207
5. Isoda Y., Nagai T., Fuziu H., Imai Y., Shinohara Y. Thermoelectric properties of Sb-doped Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>. *Proc. of 25th International Conference on Thermoelectrics, ICT'06*. Vienna, Austria, 2006, pp. 406–410. doi: 10.1109/ICT.2006.331283
6. Zhang Q., He J., Zhu T.J., Zhang S.N., Zhao X.B., Tritt T.M. High figures of merit and natural nanostructures in Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub> based thermoelectric materials. *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 93, no. 10, art. no. 102109. doi: 10.1063/1.2981516
7. Choi S.-M., Kim K.-H., Kim S.-U., Seo W.-S. Thermoelectric properties of the Bi-doped Mg<sub>2</sub>Si system. *Current Applied Physics*, 2011, vol.11, no. 3 SUPPL, pp. S388–S391. doi: 10.1016/j.cap.2011.01.031
8. Isachenko G.N., Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Burkov A.T., Gurieva E.A., Konstantinov P.P., Vedernikov M.V. Kinetic properties of p-Mg<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub> solid solutions for x < 0.4. *Physics of the Solid State*, 2009, vol. 51, no. 9, pp. 1796–1799. doi: 10.1134/S1063783409090066
9. Isoda Y., Tada S., Nagai T., Fujii H., Shinohara Y. Thermoelectric properties of p-type Mg<sub>2.00</sub>Si<sub>0.25</sub>Sn<sub>0.75</sub> with Li and Ag double doping. *Journal of Electronic Materials*, 2010, vol. 39, no. 9, pp. 1531–1535. doi: 10.1007/s11664-010-1280-7
10. Fedorov M.I., Zaitsev V.K., Isachenko G.N. High effective thermoelectrics based on the Mg<sub>2</sub>Si-Mg<sub>2</sub>Sn solid solution. *Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena*, 2011, vol. 170, pp. 286–292. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.170.286
11. Ma Yi., Hao Q., Poudel B., Lan Y., Yu Bo, Wang D., Chen G., Ren Z. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, no. 8, pp. 2580–2584. doi: 10.1021/nl8009928
12. Minnich A.J., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy and Environmental Science*, 2009, vol. 2, no. 5, pp. 466–479. doi: 10.1039/b822664b
13. Lan Y., Minnich A.J., Chen G., Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*, 2010, vol. 20, no. 3, pp. 357–376. doi: 10.1002/adfm.200901512
14. Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. Current trends in the physics of thermoelectric materials. *Physics-Uspekhi*, 2010, vol. 53, no. 8, pp. 789–803.
15. Bulat L.P., Pshenai-Severin D.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Lavrentev M., Sorokin A., Blank V.D., Pivovarov G.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu. Bulk nanocrystalline thermoelectrics based on Bi-Sb-Te solid solution. *The Delivery of Nanoparticles*. Ed. A.A. Hashim. InTech, 2012, pp. 454–486. doi: 10.5772/34829
16. Pshenai-Severin D.A., Fedorov M.I., Samunin A.Y. The influence of grain boundary scattering on thermoelectric properties of Mg<sub>2</sub>Si and Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>. *Journal of Electronic Materials*, 2013, vol. 42, no. 7, pp. 1707–1710. doi: 10.1007/s11664-012-2403-0
17. Nikitin E.N., Tkalenko E.N., Zaitsev V.K., Zaslavskii A.I., Kuznetsov A.K. Issledovanie diagrammy sostoyanii i nekotorykh svoistv tverdykh rastvorov Mg<sub>2</sub>Si-Mg<sub>2</sub>Sn [Study state diagram and some properties of Mg<sub>2</sub>Si-Mg<sub>2</sub>Sn solid solutions]. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1968, vol. 4, no. 11, pp. 1902–1906.
18. Samunin A.Y., Zaitsev V.K., Konstantinov P.P., Fedorov M.I., Isachenko G.N., Burkov A.T., Novikov S.V., Gurieva E.A. Thermoelectric properties of hot-pressed materials based on Mg<sub>2</sub>Si<sub>n</sub>Sn<sub>1-n</sub>. *Journal of Electronic Materials*, 2013, vol. 42, no. 7, pp. 1676–1679. doi: 10.1007/s11664-012-2372-3
19. Kurlov A.S., Gusev A.I. Determination of the particle sizes, microstrains, and degree of inhomogeneity in nanostructured materials from X-ray diffraction data. *Glass Physics and Chemistry*, 2007, vol. 33, no. 3, pp. 276–282. doi: 10.1134/S1087659607030169
20. Burkov A.T., Heinrich A., Konstantinov P.P., Nakama T., Yagasaki K. Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100–1300 K. *Measurement Science and Technology*, 2001, vol. 12, no. 3, pp. 264–272. doi: 10.1088/0957-0233/12/3/304
21. Petrov A.V. Metodiki izmereniya teploprovodnosti poluprovodnikov pri vysokikh temperaturakh [Techniques for measuring the thermal conductivity at high temperatures]. *Termoelektricheskie svoistva poluprovodnikov. Sbornik trudov I i II soveshchaniy po termoelektrichestvu* [Thermoelectric properties of semiconductors. Proceedings of the I and II meetings on thermoelectricity] / Ed. V.A. Kutasov. Moscow, Leningrad, AN SSSR Publ., 1963, pp. 27–35.

**Исаченко Григорий Николаевич** – кандидат физ.-мат. наук, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия; старший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия; [isachenko@inbox.ru](mailto:isachenko@inbox.ru)

**Бочков Леонид Викторович** – ведущий электроник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия; аспирант заочного обучения, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия; [boch245@rambler.ru](mailto:boch245@rambler.ru)

**Самунин Александр Юрьевич** – научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия, [samunin@yandex.ru](mailto:samunin@yandex.ru)

- Федоров Михаил Иванович** – доктор физ.-мат. наук, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия; зав. лабораторией, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, m.fedorov@mail.ioffe.ru
- Булат Лев Петрович** – доктор физ.-мат. наук, зав. кафедрой, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, bulat@irbt-itmo.ru
- Гуриева Елена Алексеевна** – кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия, isachenko@inbox.ru
- Шик Александр** – доктор физ.-мат. наук, профессор, Университет Торонто, Торонто, Канада, shik@ecf.utoronto.ca
- Grigory N. Isachenko** – Associate professor, ITMO University, Saint Petersburg, Russia; senior researcher, PhD, Ioffe Physical-Technical Institute, Saint Petersburg, Russia; isachenko@inbox.ru
- Leonid V. Bochkov** – leading engineer, Ioffe Physical-Technical Institute, Saint Petersburg, Russia; postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, Russia; boch245@rambler.ru
- Alexander Yu. Samunin** – scientific researcher, Ioffe Physical-Technical Institute, Saint Petersburg, Russia, samunin@yandex.ru
- Mikhail I. Fedorov** – Professor, ITMO University, Saint Petersburg, Russia; Head of laboratory, D.Sc., Ioffe Physical-Technical Institute, Saint Petersburg, Russia, m.fedorov@mail.ioffe.ru
- Lev P. Bulat** – Department head, Professor, D.Sc., ITMO University, Saint Petersburg, Russia, bulat@irbt-itmo.ru
- Elena A. Gurieva** – senior researcher, PhD, Ioffe Physical-Technical Institute, Saint Petersburg, Russia, isachenko@inbox.ru
- Alexander Shik** – Professor, D.Sc., University of Toronto, Toronto, Canada, shik@ecf.utoronto.ca

*Принято к печати 03.04.2014*

*Accepted 03.04.2014*