

О.В. Ніцович^{1,2}, М.В. Сербин^{1,2}

Фрагменти з історії винайдення Bi_2Te_3 та його перших практичних використань

¹Інститут термоелектрики НАН та МОН України, 58029, Україна, м. Чернівці, вул. Науки, 1, e-mail: anatysh@gmail.com

²Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, 58012, Україна, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2, e-mail: office@chnu.edu.ua

У роботі наведено аналіз інформації по дослідженню та використанню матеріалів на основі Bi_2Te_3 , в якості термоелектричного матеріалу. Встановлено, що Bi_2Te_3 , як термоелектричний матеріал, вперше був досліджений в 1905 році, а практичне застосування в термоелектричних приладах отримав у 1950-х роках. Визначено основні тенденції сучасного стану термоелектричного матеріалознавства.

Ключові слова: телурид вісмуту, термоелектрика, термоелектрична ефективність.

Стаття постуила до редакції 02.12.2018; прийнята до друку 15.12.2018.

Вступ

Історія термоелектрики нараховує понад 200 років. Вивченню термоелектричних явищ присвятили свої дослідження тисячі науковців.

Для правильного розуміння процесу розвитку науки велике значення має вивчення історії науки, тенденцій її розвитку, її зав'язків з історією суспільства. Тому дослідження основних етапів розвитку термоелектрики є актуальними і сьогодні. Вивчення особливостей розвитку даного напрямку в минулому, його сучасного стану може дати важливу інформацію, необхідну для достатнього прогнозування шляхів подальшого розвитку термоелектрики, зокрема термоелектричного матеріалознавства, визначення місця та значущості розгляданого напрямку в майбутньому. Крім того, історичний аналіз термоелектричного матеріалознавства, хід розвитку якого являє собою складний, багатогранний процес людського пізнання, дозволяє розкрити важливі його деталі, прослідкувати механізм відкриття нових закономірностей, а також вберегти дослідників та розробників від повторення помилок їх попередників.

Відомо, що багато ідей та наукових даних знаходять практичне використання тільки тоді, коли технічний прогрес досягає рівня, при якому можлива їх реалізація. Вивчення тих чи інших конкретних

ситуацій в термоелектриці, аналіз теоретичних уявлень та технічних рішень минулого є основою для їх переосмислення, виявлення можливостей їх нового використання в сучасних умовах.

Термоелектричне матеріалознавство є одним із найважливіших напрямків в термоелектриці. Оскільки досягнення в цій галузі в цілому визначають можливості та багатогранність практичних використань термоелектричного перетворення енергії.

Першим дослідником широкого класу термоелектричних матеріалів, без сумніву, був Томас Зеєбек. Він дослідив термоелектричні властивості різних твердих та рідких провідників, мінералів та напівпровідників [1].

Довгий час матеріали для термоелектричних пристроїв створювалися шляхом емпіричного підбору компонент. Основні вимоги до них вперше були сформульовані Дж. Релеєм [2]. На його думку, ефективні для практичного використання матеріали повинні володіти якомога більш високими коефіцієнтами термоЕРС α та електропровідності σ , а також, якомога меншим коефіцієнтом теплопровідності κ :

$$\eta \sim \alpha, \sigma, \frac{1}{\kappa}, \quad (1)$$

В роботах А.Ф. Йоффе ці вимоги було об'єднано в поняття термоелектричної добротності Z , якій було надано математичний запис та детально проаналізовано з точки зору досягнення оптимальних параметрів шляхом дії на мікроскопічні

характеристики матеріалу – рухливість, ефективну масу, концентрацію носіїв заряду та ін. [3]:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}, \quad (2)$$

У даний час практичне використання термоелектрики реалізується в трьох напрямках: термоелектричних генераторах, приладах охолодження та вимірювальній техніці. Для всіх цих напрямів основним термоелектричним матеріалом, що використовується є тверді розчини на основі Bi-Te , які мають найкращі термоелектричні властивості в інтервалі температур 200 – 400 К. Тому, дана робота присвячена огляду, систематизації та аналізу даних по дослідженню та використанню Bi_2Te_3 , в якості термоелектричного матеріалу від часів його винайдення до сьогодні.

I. Історія винайдення телуриду вісмуту

Перші відомі природні сполуки телуру та вісмуту були сприйняті Ігнацом фон Борном у 1790р. за сполуки срібла з молібденом. У 1795 році М.Х. Клапрот, ще до відкриття ним телуру (1798р.), виявляв в цих сполуках лише вісмут та сірку. Правильний склад досліджуваних сполук було визначено у 1822 р. Г. Роузом і майже одночасно з ним Й. Берцеліусом [4].

Найбільш розповсюджена на той час формула для опису мінералів була отримана на основі аналізу порід добутих в місцевості Банська Штявниця (Словаччина), який провів А. Верле. Серед 39 зразків природних сполук телуриду вісмуту, 23 мали склад $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, решта показували більший вміст вісмуту або меншу кількість чи повну відсутність сірки, а також наявність в складі інших елементів [5].

Серед безлічі природних мінералів, досліджуваних Зеебеком в 1895р., були і зразки досліджувані Й.Берцеліусом. В його роботах вони мали назву Вісмутин (нім. Wismuthglanzes), до їх складу входили з'єднання вісмут-телур, з невеликим вмістом селену, сірки, сурми, срібла [1]. Таким чином, Т. Зеебек був першим, хто досліджував термоелектричні властивості сполук на основі Bi-Te . Він також вперше продемонстрував зв'язок термоелектричних властивостей речовин з їх кристалічною структурою.

II. Дослідження властивостей Bi_2Te_3

Одним з перших хто займався питанням синтезу телуру та вісмуту був К. Монкемейр. В 1905 році він побудував діаграму стану сплаву бінарної системи Bi-Te (рис. 1), яку отримав із кривих охолодження сплавів Bi+Te [6]. Він визначив температури плавлення Bi , Te та Bi_2Te_3 :

Bi267°C,
 Te42°C,
 Bi_2Te_3573°C,

та знайшов наступні точки евтектики:

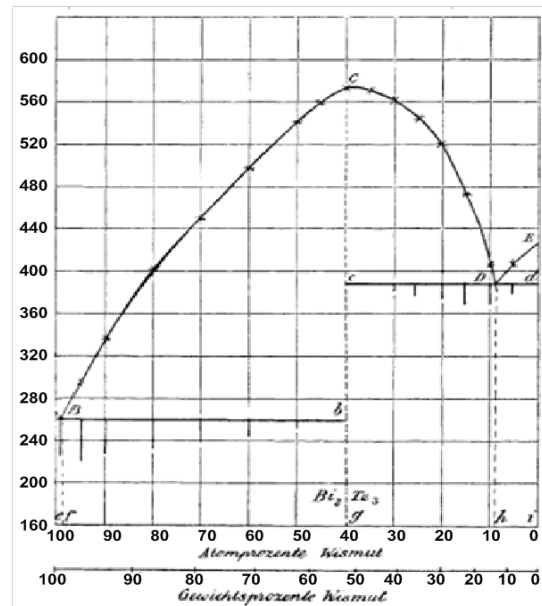


Рис. 1. Діаграма стану Bi-Te [6].

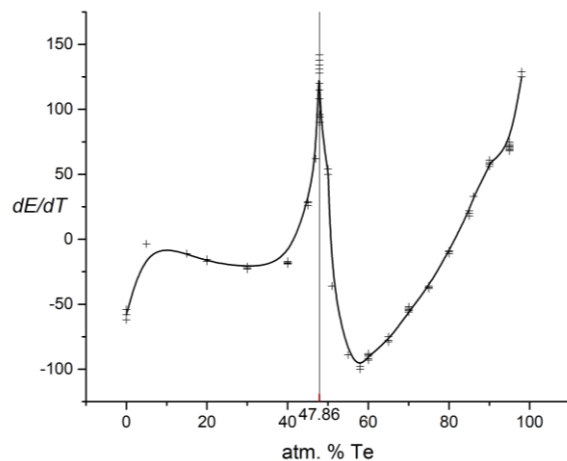


Рис. 2. Залежність термоЕРС сплаву Bi-Te від концентрації в ньому Te .

Евтектика	T, °C	ат.% Bi
$\text{Bi+Bi}_2\text{Te}_3$	261	98,5
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Te}$	388	9

Максимум на діаграмі стану та 2 евтектичні горизонталі вказують на наявність сполуки, яку і виявив Монкемеєр в точці, що відповідає 47,86 % Te і цією сполукою є телурид вісмуту Bi_2Te_3 .

У 1910 Вернер Хакен кількісно визначав коефіцієнт Зеебека та електропровідність багатьох елементів, сплавів та сполук, серед яких Sb_2Te_3 та Bi_2Te_3 , з метою пошуку хорошого термоелектричного матеріалу [7]. Значення термоЕРС отримані Хакеном для різних концентрацій Te показано на рис. 2 (термоЕРС порівнювалася із значеннями електроліту міді).

Як видно з рисунка, із збільшенням вісмуту значення термоЕРС різко зменшується, причому, чим більше вісмуту в сплаві, тим більше негативне

значення термоЕРС, яке при 58 ат.% Те досягає - 100 мВ. Далі значення термоЕРС різко зростає і досягає максимуму 140 мВ в точці 47,86 ат.% Те, після чого знову різко спадає і вже при 47 ат.% Те становить 62 мВ, а при 40 ат.% Те знову показує від'ємні значення. На кривій термоЕРС чітко видно хімічну сполуку Bi_2Te_3 , що відповідає концентрації 47 ат.% Те.

Дослідження електричного опору в залежності від концентрації Те показали, що із збільшенням вісмуту опір збільшується, але після 60 ат.% Те починає знижуватись і досягає мінімуму при концентрації сполуки Bi_2Te_3 і далі знов зростає до значень чистого вісмуту [7].

III. Застосування телуриду вісмуту в термоелектриці

У 1911 році німецький фізик та математик Едмунд Альтенкірх вперше обчислив потенційну ефективність термоелектричних генераторів і продуктивність охолоджувачів Пельтьє [8]. Він показав, що напруга, яка розвивається термобатареею, прямо пропорційна квадрату коефіцієнта термоЕРС, а також встановив, що найбільш ефективними матеріалами для термоелектричного перетворення повинні бути такі, для яких не виконується закон Відемана-Франца. Однак, виходячи із звичного для початку XIX ст. твердження, що найкращими матеріалами для віток термопари є метали, а також враховуючи те, що лише для таких матеріалів було досліджено їх термоелектричні параметри, дослідники того часу дійшли хибної думки, що термоелектричні перетворювачі не можуть мати практичного використання, оскільки розраховані значення ККД термоелектричного перетворювача енергії на основі металів були дуже малими.

В 1933 році у роботі [9] Е. Шлегель показав, що для ефективного використання термоелектричних охолоджувачів необхідно добитися перепаду температур 30°C . Для досягнення встановленої різниці температур необхідно, щоб коефіцієнт термоЕРС α був $> 170 \text{ мВ}/^\circ\text{C}$. Відомі на той час металеві термопари не задовольняли даній вимозі. Автор проаналізував можливості використання в термоелектричних холодильниках ряду матеріалів, які за рахунок своєї високої термоЕРС вважалися найбільш придатними. Серед цих матеріалів був Bi, Te, Si, Sb, Sb-Cd та Bi-Te. Е. Шлегель отримав наступні результати: сплав із Bi та Te при вмісті Te 48 % мав термоЕРС 140 мВ, при вмісті Te 47 % термоЕРС була рівною 62 мВ, а це майже на половину менше. Таким чином, було встановлено, що зміна структури матеріалу призводить до значної зміни термоЕРС сплаву.

Аналізуючи результати досліджень, автор дійшов висновку, що застосування ефекту Пельтьє для охолодження майже безнадійне з наступних причин:

1. Термоелектричні матеріали мають високий електричний опір, а через погану здатність до спаювання ще й великі контактні опори, таким чином

тепло Джоуля, що виникає є більшим за охолодження Пельтьє;

2. Погана оброблюваність матеріалів з високими значеннями термоЕРС;

3. Нерівномірність термоЕРС за рахунок високої чутливості матеріалів по відношенню до способу їх виготовлення, ступеня хімічної чистоти та здатності до старіння металів.

Хоча Шлегель і зазначив, що необхідним є проведення подальших досліджень в області теорії та виробництва термоелектричних охолоджувачів, однак до 1950-х років телурид вісмуту не використовувався для створення термоелектричних систем охолодження.

Інтенсивне дослідження та використання Bi_2Te_3 та твердих розчинів на його основі почалося за ініціативи та під керівництвом А.Ф. Йоффе, яким була розроблена теорія енергетичного використання напівпровідникових термоелементів. Він показав, що напівпровідникові холодильники можуть конкурувати з точки зору економічності із будь-якими холодильними машинами того часу [10-12].

Дослідження та розробки Йоффе призвели до появи перших комерційних термоелектричних пристроїв для виробництва електроенергії та охолодження. В термоелементах використовувалися сильно леговані напівпровідники; найвідомішими з яких є телуриди сурми, вісмуту та свинцю.

У 1949 р. Г.І. Шмельов синтезував термоелектричний матеріал p -типу на основі твердого розчину $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ [16-19].

В 1952р. Л.С. Стільбанс з колегами виготовили модель охолоджувача, де в якості n -вітки використовувався PbTe , а для p -вітки Bi_2Te_3 . Вони змогли досягти $\Delta T_{\text{max}} = 30^\circ\text{C}$ [12]. Однак використання такої термобатарейі ще не дозволяло здійснювати тепловідвід від її гарячих спаїв повітрям, тому він здійснювався проточною водою.

У 1953 р. створено наступну модель охолоджувача, в якій у якості n -вітки термоелемента використовувався PbTe , а p -вітка була виготовлена із потрібного сплаву $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$. Такий термоелемент забезпечував максимальне зниження температури $\Delta T_{\text{max}} = 40^\circ\text{C}$. Тепловідвід від гарячих спаїв термобатарей здійснювався конвекцією води в баку з ребристою поверхнею [11-12].

У 1954 р. створено холодильну шафу з об'ємом камери 55 л. Тут для n -вітки термоелемента використовувався твердий розчин PbTe-PbSe , а p -вітка, як і раніше, виготовлялася із $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$. Такі термоелементи забезпечували максимальне зниження температури $\Delta T_{\text{max}} = 60^\circ\text{C}$. Це дало змогу дослідникам перейти до охолодження гарячих спаїв термобатарей за допомогою системи радіаторів з безпосереднім використанням конвекції навколишнього повітря.

Паралельно із цим, у 1954 р. англійськими ученими Дж. Голдсмідом та Р. Дугласом було проведено дослідження фізичних властивостей термоелектричних матеріалів. Вони встановили, що для термоелектричного охолодження повинні бути вибрані напівпровідники з високою середньою атомною масою і термоелектричною потужністю

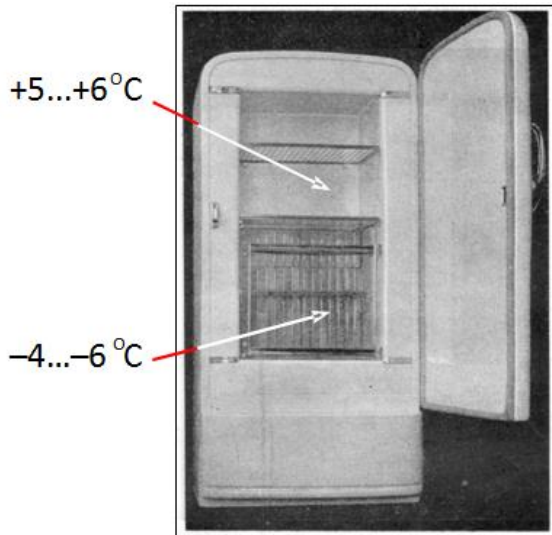


Рис. 3. Холодильник на ефекті Пельтьє [12].

(коефіцієнтом термоЕРС), що лежить в межах від 200 до 300 мВ·°С⁻¹ [13]. З огляду на це вони провели пошук напівпровідникових сполук з необхідними характеристиками, які було б легко виготовити. Одним з таких матеріалів виявився Bi_2Te_3 , який отримувався шляхом прямого сплавлення елементів. Авторами було виявлено, що можна отримати зразки p -типу Bi_2Te_3 з наступними властивостями:

- коефіцієнт термоерс - 220 мВ·°С⁻¹;
- електропровідність - $4,0 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$;
- теплопровідність - $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{°С}^{-1}$.

Голдсмід та Дуглас припустили, що якщо отримати зразки n -типу з подібними властивостями, то для такого термоелемента повинна бути досяжною різниця температур щонайменше у 33 °С. Проте, подібний матеріал n -типу на той час ще не був отриманий, тому вони побудували термопару з використанням вітки p -типу з Bi_2Te_3 , n -вітки з чистого вісмуту та отримали різницю температур $\Delta T_{max} = 26^\circ\text{C}$.

У 1955 р. Дж.Голдсміду вдалося створити матеріал n -типу провідності на основі Bi_2Te_3 , що дало змогу отримати перепад температур на термоелементі $\Delta T_{max} = 40^\circ\text{C}$ [14].

У цей час почалося інтенсивне дослідження фізичних властивостей матеріалів на основі Bi_2Te_3 та методів їх отримання [15-16, 20-28]. У 1956 р. Сінані з колегами [15] синтезував та дослідив термоелектричний матеріал для n -вітки термоелемента на основі $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$. Найкращі термоелектричні властивості показував твердий розчин 80 мол.% Bi_2Te_3 + 20 мол.% Bi_2Se_3 .

Таким чином, починаючи з 1956 р., тверді розчини $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ та $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ стають основними матеріалами для термоелектричних охолоджуючих термоелементів.

У 1957 році в Інституті напівпровідників АН СРСР, під керівництвом А. Йоффе створено домашній холодильник об'ємом 91 л (рис. 3). У верхній камері температура становила + 5 ... + 6°С і в нижній -4 ... -6°С. Для створення віток каскадної термопарі використовувалися матеріали на основі

$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ та $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$.

У цьому ж році Т. Шілідей (США) досліджував термоелектричний охолоджувач, в якому використовувалися термоелементи кільцевої форми, виготовлені із матеріалів p - та n -типу на основі Bi_2Te_3 [27]. За допомогою даного пристрою було отримано $\Delta T_{max} = 49^\circ\text{C}$. Автором було побудовано теорію для розрахунку продуктивності таких охолоджувачів Пельтьє. Показано, що експериментально отримані дані ефективності пристрою узгоджувалися з теоретичними прогнозами в межах експериментальної похибки.

Дослідження коефіцієнтів термоЕРС α , електропровідності σ та теплопровідності κ матеріалів n - та p -типів провідності на основі Bi-Te в діапазоні 150 – 300 К та визначення ефективності таких матеріалів в 1958 р. [29] показали, що ZT таких матеріалів досягає максимального значення порядку 0,76 при 290 К, причому, як для n - , так і для p -віток коефіцієнт електропровідності повинен бути рівним $\sigma = 1000 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Також автором було вказано можливість досягнення $\Delta T_{max} = 65^\circ\text{C}$ для термоелектричних охолоджувачів, на основі досліджуваних матеріалів. А також, розраховано ефективність термоелектричних генераторів із описаних вище ТЕМ, що була рівною $\eta = 1\%$ при $\Delta T = 25^\circ\text{C}$.

Дослідження по створенню термоелектричних перетворювачів з матеріалів на основі телуриду вісмуту проводилися і в Японії [30-33]. У статтях японського вченого М. Аокі [30-32] 1959 року, досліджувалася електропровідність, коефіцієнт Холла, теплопровідності та термоелектрична потужність напівпровідникових матеріалів Bi_2Te_3 в температурному діапазоні 100 – 650 К. Зразки p -типу виготовлялися із Bi_2Te_3 , n -типу Bi_2Te_3 + надлишковий Те. Термоелектричний охолоджувач виготовлений з матеріалів з наступними властивостями: $\rho_p = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, $\alpha_p = 142 \text{ мкВ/К}$, $\kappa_p = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/(см}\cdot\text{К)}$, $\rho_n = 0,78 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, $\alpha_n = -179 \text{ мкВ/К}$, $\kappa_n = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/(см}\cdot\text{К)}$, показав $\Delta T_{max} = 67^\circ\text{C}$ при середній температурі 17 °С [31].

У 60-тих роках у Франції, США та СРСР розроблялися різноманітні термоелектричні генератори, для виготовлення яких використовувалися термоелементи з матеріалів на основі Bi_2Te_3 [34]. ККД таких термогенераторів досягало максимум 5 %.

Шляхом оптимізації складу матеріалів на основі Bi_2Te_3 , підбору легуючих домішок для n -віток, а також удосконалення технології отримання таких матеріалів вдалося підняти їх безрозмірну добротність ZT лише до рівня 1, 2 [35-36]. Причому, ΔT_{max} для термоелектричних охолоджувачів на основі сучасних матеріалів не перевищує 75 °С.

В останні роки можливості підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії пов'язують з використанням наноматеріалів [37]. Однак, на ранніх стадіях досліджень таких матеріалів прогнозувалися значення $ZT \sim 10$ та більше, але детальні дослідження більш реалістичних моделей показали можливість досягнення $ZT \sim 2-2,5$.

Для створення промислових перетворювачів енергії такі матеріали вимагають подальших технологічних досліджень.

Висновки

Не дивлячись на зроблені багатьма дослідниками в 50-ті роки оптимістичні прогнози про можливість досягнення в наступні два-три десятиліття $Z = (10 - 20) \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ термоелектрична добротність найбільш використовуваних термоелектричних матеріалів і сьогодні не перевищує $3,7 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$. При цьому, основним матеріалом для практичних

застосувань термоелектричного перетворення енергії в інтервалі температур 200 – 400 К, як і раніше залишаються сплави на основі Bi-Te .

Таким чином, одним із найважливіших завдань сучасного термоелектричного матеріалознавства є розвиток технології виробництва матеріалів, оптимізація складу та легуючих домішок, а також пошук та створення принципово нових високоєфективних термоелектричних матеріалів.

Ніцович О.В. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Сербин М.В. – лаборант.

- [1] T. J. Seebeck, *Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz*. Leipzig (W. Engelmann, 1895).
- [2] J. Rayleigh, *J.Rus. Phys.-Chem. Soc.* 18(1), 3 (1886).
- [3] L. I. Anatychuk. *Thermocouples and thermoelectric devices*. Directory (Naukova Dumka, Kyiv, 1979).
- [4] Berzelius, *Akad. Stockh. Handl.* (1823).
- [5] F. Slavik, *Handbuch der Mineralchemie: Band IV Erste Hälfte: Schwefel-Verbindungen*. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1926).
- [6] K. Mönkemeyer, *Zeitschrift für anorganische Chemie* 46, 415 (1905).
- [7] W. Haken, *Annalen der Physik* 832, 291 (1910).
- [8] E. Altenkirch, *Physikalische Zeitschrift* 10(16), 560 (1909).
- [9] E. Schlegele, *Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie* 40(1), 2 (1933).
- [10] A. F. Ioffe, *Semiconductors in modern physics* (Pub. AN USSR, Moscow, 1954).
- [11] A. F. Ioffe, L. S. Stilbans, E. K. Iordanishvili, T. S. Stavitskaya, *Thermoelectric cooling* (Pub. AN USSR, Moscow, 1956).
- [12] A. F. Ioffe, *Semiconductor thermoelements* (Pub. AN USSR, Moscow, 1960).
- [13] H. J. Goldsmid, R. W. Douglas, *British Journal of Applied Physics* 5(11), 386 (1954) (doi:10.1088/0508-3443/5/11/303).
- [14] H. J. Goldsmid, *J. Electronics*. 1, 218 (1955) (doi:10.1080/00207215508961410).
- [15] S. S. Sinani, G. N. Gordyakova, *J. Tech. Phys.* 26(10), 2398 (1956).
- [16] G. I. Shmelev, *Physics of solid state* 1, 63 (1959).
- [17] G. I. Shmelev, *Alloys based on three-component compounds for thermocouples*, Diss. (1949).
- [18] L. P. Bulat, E. K. Iordanishvili, A. A. Pustovalov, M. I. Fedorov, *Journal of Thermoelectricity* 4, 7 (2009).
- [19] Pat. No 109343 USSR. *Thermocouple and method of connecting its branches*. G. I. Shmelev (1952).
- [20] G. V. Kokosh, S. S. Sinani, *Physics of solid state* 1, 89 (1959).
- [21] S. V. Ayrapetyants, B. A. Efremova, *J. Tech. Phys.* 28(8), 1768 (1958).
- [22] G. V. Kokosh, S. S. Sinani, *Physics of solid state* 2(6), 1118 (1960).
- [23] S.B. Satterthwaite, R.W.Ure, *Physical review* 108(5), 1164 (1957) (doi:10.1103/PhysRev.108.1164).
- [24] H. Benel, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 247(5), 584 (1958).
- [25] U. Birkholz, *Zeitschrift für Naturforschung* 13A, 780 (1958).
- [26] T.C.Harman, B.Paris, S.E.Miller, H.L.Goering, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2(3), 181 (1957) (doi:10.1016/0022-3697(57)90081-1).
- [27] T.S. Schilliday, *J.Appl. Phys.* 28(9), 1035 (1957) (doi:10.1063/1.1722903).
- [28] B. M. Goltsman, V. A. Kudinov, I. A. Smirnov, *Semiconductor thermoelectric materials based on bismuth telluride(Bi_2Te_3)* (Nauka, Moscow, 1972).
- [29] H. J. Goldsmid, A.R. Sheard, D.A. Wright, *Br. J. Appl. Phys.* 9, 365 (1958) (doi:10.1088/0508-3443/9/9/306).
- [30] M. Aoki, *Japan J. of Applied Physics* 28(2), 77 (1959).
- [31] M. Aoki, Z.P.Chang, *Japan J. of Applied Physics* 28(2), 82 (1959).
- [32] M. Kikuchi, T. Iizuka, *Bulletin of the electrotechnical laboratory* 23, 671 (1959).
- [33] A. S. Okhotin, A. A. Efremov, V. S. Okhotin, A. S. Pushkarskiy. Ed. by A. R. Regel. *Thermoelectric generators* (Atomizdat, Moscow, 1976).
- [34] H. J. Goldsmid, *Materials*. 7, 2577 (2014) (doi:10.3390/ma7042577).
- [35] L. I. Anatychuk, *Journal of Thermoelectricity*, 2, 7 (2007).
- [36] D.M. Rowe, *Thermoelectric Handbook. Macro to Nano* (CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2006).

O.V. Nitsovich^{1,2}, M.V. Serbyn^{1,2}

Fragments From the History of the Invention of Bi₂Te₃ and its First Practical Uses

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, Chernivtsi, Ukraine

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine

The paper presents an analysis of information on the research and use of materials on the basis of Bi₂Te₃, as a thermoelectric material. It was established that Bi₂Te₃, as a thermoelectric material, was first investigated in 1905, and was practically applied in thermoelectric devices in the 1950s. The main tendencies of the current state of thermoelectric material science are determined.

Key words: bismuth telluride, thermoelectricity, thermoelectric efficiency.