

2015

№7

ISSN 1684-579X

Материаловедение

Научно-технический журнал

7 2015



ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

УДК 519.68:004.93'1:546

БАЗА ДАННЫХ ПО ШИРИНЕ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ*

Н. Н. КИСЕЛЕВА, д-р хим. наук, **В. А. ДУДАРЕВ**, канд. техн. наук, **М. А. КОРЖУЕВ**, канд. физ.-мат. наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), г. Москва,
e-mail: kis@imet.ac.ru

Разработана база данных (БД) по ширине запрещенной зоны неорганических веществ, доступная из сети Интернет: <http://bg.imet-db.ru> — и предназначенная для информационного обслуживания специалистов в области неорганической химии и материаловедения. БД интегрирована с другими информационными системами по свойствам неорганических веществ и материалов, что обеспечивает поиск широкого набора параметров конкретного вещества. Рассмотрена возможность использования информации из разработанной БД для поиска взаимосвязей между шириной запрещенной зоны и параметрами термоэлектрических материалов, а также для прогнозирования ширины запрещенной зоны халькопиритов.

Ключевые слова: ширина запрещенной зоны, неорганические вещества, база данных, конструирование неорганических соединений, распознавание образов.

Введение

Ширина запрещенной зоны E_g является фундаментальным параметром конденсированных фаз, который характеризует природу химической связи в образцах, устойчивость кристаллических структур, а также объясняет существенное различие физико-химических свойств веществ.

Несмотря на важность информации о ширине запрещенной зоны для теоретического и практического материаловедения и множество справочников в этой области, например, [1, 2], в настоящее время нет достаточно полной компьютерной базы данных (БД), позволяющей оперативно обеспечивать специалистов сведениями об этой характеристике твердых тел. Среди имеющихся информационных ресурсов можно указать БД AFLOWLIB.org, разработанную в Duke University (США) [3, 4], в которой расчетная информация о E_g включена как один из параметров материалов. На сайте ФТИ РАН приведены сведения о ширине запрещенной зоны химических элементов и соединений

$A^{III}B^V$ [5]. Однако компьютерной БД, включающей данные по E_g для широкого круга неорганических веществ и материалов, до настоящего времени создано не было.

В разработанной нами БД Bandgap, которая является частью интегрированной системы баз данных (ИСБД) по свойствам материалов для электроники ИМЕТ РАН [6, 7], содержится экспериментальная и расчетная информация о E_g тысяч неорганических веществ и материалов различного состава. Помимо Bandgap ИСБД объединяет БД по фазовым диаграммам полупроводниковых веществ «Диаграмма» [8], БД по свойствам акустооптических, электрооптических и нелинейно-оптических веществ «Кристалл» [9], а также БД по свойствам неорганических соединений «Фазы» [10], по свойствам химических элементов Elements и БД AtomWork по свойствам неорганических соединений, созданную в National Institute for Materials Science (Япония) [11].

Целью настоящей работы является описание структуры и режимов работы БД Bandgap. Приводятся примеры использования БД для поиска и анализа информации по свойствам неорганических веществ и материалов, а также для прогноза ширины запрещенной зоны неорганических соединений.

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проекты 12-07-00142, 14-07-00819, 14-07-31032 и 15-07-00980.

Структура, программное обеспечение и режимы работы БД Vandgar

Величина ширины запрещенной зоны твердых тел определяется химическим составом вещества, кристаллической и дефектной структурой образца. Величина E_g зависит от температуры, давления, электрических, магнитных, гравитационных полей и других внешних параметров. Концептуальная структура БД Vandgar учитывает вышеуказанные наиболее важные особенности предметной области. В базе данных хранится информация о ширине запрещенной зоны основных классов неорганических веществ. БД содержит информацию о методах определения E_g (раздел «Комментарии») в разных температурных интервалах, химическом и фазовом составе, кристаллической структуре (сингонии, типе структуры, пространственной группе), ориентации образцов при измерениях. Основу БД составляют значения E_g , определенные различными экспериментальными методами (оптическими, теплофизическими и электрофизическими) при «нормальных» условиях измерений (комнатная температура, атмосферное давление, отсутствие внешних электрических и магнитных полей). Точность определения значений E_g экспериментальными методами составляет $\delta E_g \sim 0,1$ эВ (иногда $\sim 0,01$ эВ), что достаточно для детальной классификации соединений [12]. Для всех данных приведены ссылки на литературу*. База данных включает графическую информацию о зонной структуре, зависимостях ширины запрещенной зоны от разных факторов и т.д. Приведены также и расчетные данные о величине E_g . В теоретических расчетах зонной структуры использованы результаты, полученные методами квантовой теории (линейной комбинации атомных орбиталей, ортогонализированных плоских волн, псевдопотенциала и др.) [13–16]. Точность теоретических расчетов E_g обычно не превышает $\sim 0,5$ эВ.

В основу программного обеспечения положена реляционная БД под управлением Microsoft SQL Server 2008, разработанная в виде Web-приложения с использованием технологии Active Server Pages. Для доступа к данным используется интерфейс ActiveX Data Objects. В качестве Web-сервера используется Internet Information Server 7,0 на платформе Microsoft Windows Server 2008. Поиск информации в БД производится по запросу пользователя с помощью специально разработанного меню (рис. 1).

* Полные тексты публикаций из-за лицензионных ограничений доступны только сотрудникам ИМЕТ РАН.

Compound	Modification	Crystal System	Structure Type	Space Group	Direction	Temperature, K	AE, eV	Comments	Reference
BAs		Cubic	ZnS	F4(-)3m		300	1,46	Optical	1
GaAs		Cubic	ZnS	F4(-)3m		298	1,42	Direct transition	58
GaAs		Cubic	ZnS	F4(-)3m		298	1,425	Direct transition	58
GaAs		Cubic	ZnS	F4(-)3m		298	1,428	Direct transition	58

Рис. 1. Меню для поиска информации в БД

Запрос может включать состав вещества, сингонию, тип кристаллической структуры, пространственную группу симметрии, интервал температур и величин E_g .

В настоящее время база данных содержит сведения об около 3 тыс. веществ (более 5,5 тыс. записей). Информация БД представлена на английском языке. Свободный доступ к информации БД Vandgar возможен из глобальной сети Интернет: <http://bg.imet-db.ru>. Для регистрации пользователи должны ввести сведения, касающиеся их профессионального статуса и интересов, после чего они получают логин и пароль для входа в информационную систему.

Важно, что БД Vandgar интегрирована с другими информационными системами, т.е. пользователь может одновременно получить достаточно полную информацию о заданном веществе из разных БД, входящих в ИСБД ИМЕТ РАН: о фазовой диаграмме и кристаллической структуре из БД «Диаграмма» или AtomWork, акустооптических, электрооптических и нелинейно-оптических свойствах из БД «Кристалл» и т.д. (рис. 2). Интеграция БД значительно увеличивает их информационные возможности.

Базы данных используются не только для информационного обслуживания специалистов, но и являются источником данных для поиска взаимосвязей между параметрами веществ и других расчетов.

Поиск взаимосвязей между шириной запрещенной зоны и параметрами термоэлектрических материалов

Термоэлектрические материалы (ТЭМ) ($E_g = 0-1$ эВ) характеризуются термоэлектрической добротностью $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, с которой связан КПД термоэлектрических преобразователей энергии, где α — коэффициент Зеебека; σ и $\kappa = \kappa_L + \kappa_e + \kappa_b$ — удельные электропровод-

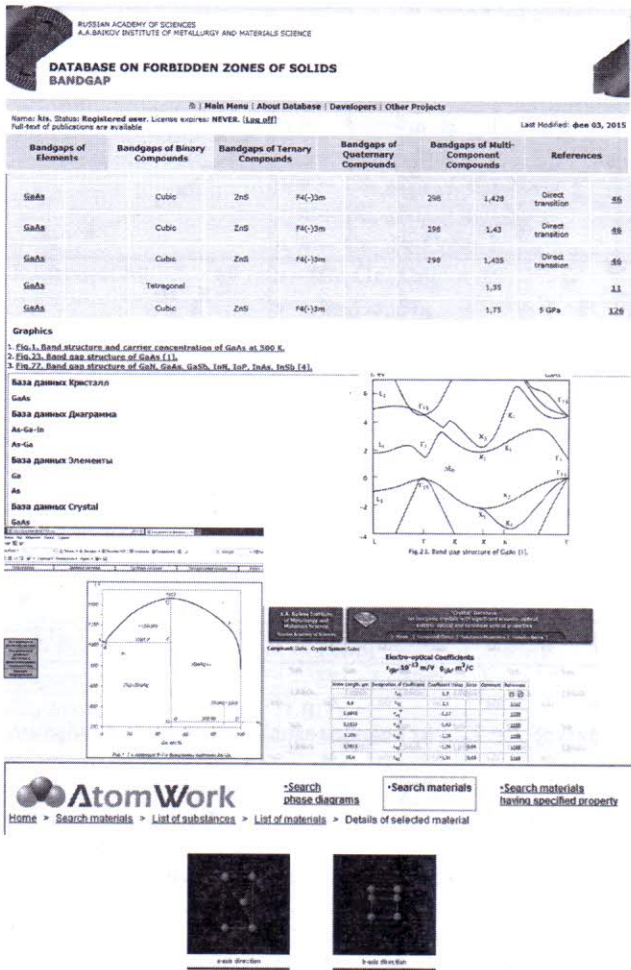


Рис. 2. Пример выдачи консолидированной информации о ширине запрещенной зоны и других свойствах соединения GaAs

ность и теплопроводность соответственно; κ_L , κ_e и κ_b — «решеточная», «электронная» и би-полярная составляющие теплопроводности соответственно; T — абсолютная температура [12]. Зависимости ZT ТЭМ имеют максимумы при температуре T_{max} , связанные с развитием в образцах собственной проводимости при увеличении температуры [12, 16, 17].

На рис. 3 показаны зависимости различных параметров ТЭМ от величины ширины запрещенной зоны. В результате анализа зависимости T_{max} от величины E_g для материалов n - и p -типов проводимости (см. рис. 3, а, кривые 5, б) были определены оптимальные рабочие температуры, а также концентрации электронов n , дырок p и энергии Ферми E_F в зависимости от величины E_g образцов (см. рис. 3, б, кривые 7, 8) [19]. Нелинейный характер зависимостей $T_{max} = f(E_g)$ (см. рис. 3, а, кривые 5, б) был объяснен уменьшением подвижности μ образцов для больших E_g ниже порогового значения $\mu \sim 10 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$

(см. рис. 3, в, кривая 9), разграничивающего материалы с «зонной» ($\lambda_e/a \gg 1$) и «скачковой» проводимостью ($\lambda_e/a = 1$) (см. рис. 3, г, кривая 10), где λ_e — средняя длина свободного пробега электронов (дырок) в образцах, $a = 0,3 \text{ нм}$ — кратчайшее межатомное расстояние. Была установлена также зависимость средней длины свободного пробега фононов λ_{ph}/a от величины $E_g(T = T_{max})$ (см. рис. 3, д, кривая 11), в результате чего появилась возможность прогнозировать по формуле $(ZT)_{НС} = (ZT)_{\text{крист}} \cdot (\lambda_{ph}/a)$ увеличение ZT образцов при их наноструктурировании (см. рис. 3, е, кривая 13) [19, 20]. Согласно оценкам (см. рис. 3, е, кривая 13), наноструктурирование может быть эффективным только для низкотемпературных ТЭМ ($E_g \ll 0,8 \text{ эВ}$) (увеличение $(ZT)_{max}$ в ~ 3 раза) (см. рис. 3, е, стрелка). Для высокотемпературных ТЭМ ($E_g > 0,8 \text{ эВ}$) наноструктурирование оказывается существенно менее эффективным (см. рис. 3, е, кривая 13), что подтверждается соответствующими экспериментальными данными (точки 12), полученными рядом исследователей [17, 21].

Полученные кривые (см. рис. 3) позволяют производить прогноз неизвестной величины E_g для ТЭМ по известной величине T_{max} (табл. 1). В табл. 1 приведены соответствующие оценки E_g для ряда ТЭМ с повышенными значениями ZT , разработанных исследователями в последние годы [17]. При оценках E_g сплавов с n - и p -типами проводимости использовались кривые 5 и 6 (см. рис. 3), в случае отсутствия точных данных о типе проводимости образцов — соответствующие зависимости (кривые 5 и 6) усреднялись. Знаки ($>$) и (\geq), приведенные в табл. 1, соответствуют случаям, когда область T_{max} на температурных зависимостях ZT не была достигнута вообще, либо исследователи приблизились к этой области достаточно близко [17].

Компьютерное конструирование широкозонных полупроводников со структурой халькопирита

Информация БД Vandgar была использована нами для оценки ширины запрещенной зоны соединений с кристаллической структурой халькопирита [22, 23], что было связано с поиском новых широкозонных полупроводников для оптоэлектронных устройств [24]. Широкозонными принято считать полупроводники, у которых энергия межзонных электронных переходов превосходит значение, близкое к 2 эВ [25].

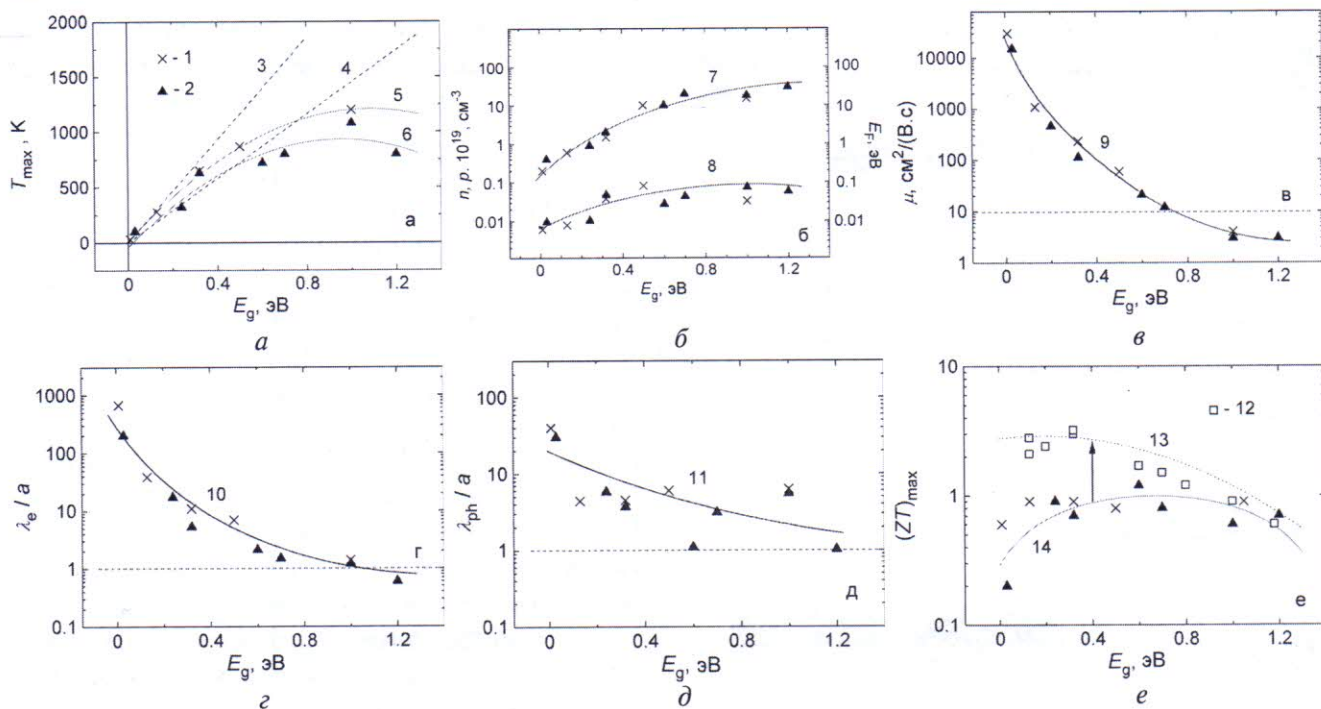


Рис. 3. Зависимости различных параметров ТЭМ, взятых при температуре $T = T_{\max}$, от ширины запрещенной зоны E_g образцов (а–е): а – T_{\max} (3–6); б – $n(p)$ (7) и E_F (8); в – μ (9); г – λ_e/a (10); д – λ_{ph}/a (11); е – $(ZT)_{\max}$ (12, 13, 14). (Образцы: 3–11, 14 – кристаллы; 12, 13 – наноструктуры. Данные: 5–9, 10, 11, 12, 14 – эксперимент; 3, 4, 13 – расчет. Расчетные формулы: 3, 4 – $E_g = bk_0T$ ($3 - b = 5$; $4 - b = 10$; $k_0 = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана); 13 – $y = (ZT)_{\max} \cdot (\lambda_{ph}/a)$. Материалы (в порядке роста E_g): n -тип – BiSb, Bi₂Te₃, PbTe, CoSb₃, SiGe (точки 1); p -тип: BiSb<Sn>, Sb₂Te₃, PbTe, TAGS, GeTe, SiGe, Cu_{1,99}Se (точки 2) [19, 21])

Была решена задача конструирования новых халькопиритов состава ABX_2 (А и В – различные химические элементы; X – S, Se, Te, N, P, As или Sb) с шириной запрещенной зоны свыше 2 эВ при нормальных условиях. Для проведения расчетов была использована разработанная нами информационно-аналитическая система (ИАС) для компьютерного конструирования неорганических соединений [23], включающая базы данных по свойствам неорганических веществ и подсистему анализа информации, основанную на использовании методов распознавания образов по прецедентам. Процедура подобных расчетов подробно описана в [23, 26, 27].

Результатом компьютерного анализа был набор критериев, имеющих вид различных формализмов искусственного интеллекта (нейронных или растущих пирамидальных сетей, логических выражений и т.п.), использование которых позволяло оценить, относятся ли соединения состава ABX_2 со структурой халькопирита к широкозонным полупроводникам (т.е. имеют при обычных условиях $E_g > 2$ эВ) или нет [22, 23]. Исходя из физико-химических представлений, в критерий были

включены следующие параметры элементов А, В и X:

- функция $\Delta\chi = |2\chi_X - \chi_A - \chi_B|$, где χ_i – электроотрицательности по Мартынову–Бацанову;
- валентности Z_A, Z_B, Z_X (для переходных металлов – номер группы);
- среднее число валентных электронов: $n = (n_A + n_B + 2n_X)/4$;
- электроотрицательность по шкале Петтифора [28];
- функция $(I_z/Z)_A - \{6 + 0,1(I_z/Z)_C\}$, где I_z – последний потенциал ионизации.

В табл. 2 приведены результаты применения полученных критериев для оценки ширины запрещенной зоны для халькопиритов, информация о которых была использована при компьютерном анализе экспериментальных данных из БД Vandgar. Было отмечено согласие экспериментальных и прогнозируемых значений E_g (см. табл. 2), что подтверждало обоснованность применяемых компьютерных методов. С помощью найденных критериев была оценена E_g халькопиритов (табл. 3), для которых в БД Vandgar не было соответствующей информации. Согласно нашим прогнозам, халькопириты $ZnAlS_2$ и $ZnAlSe_2$ от-

1. Оценки неизвестной величины E_g ТЭМ по известной температуре T_{max}

Класс материала	Тип проводимости и состав образца	$(ZT)_{max}$	T_{max} , К	Оценка E_g , эВ
Скуттерудиты	$p, n - Co_4Sb_{12}$	0,2	480	0,3
	$p, n - Yb_{0,19}Co_4Sb_{12}$	1,2	> 680	> 0,4
	$p, n - Ca_{0,18}Ni_{0,03}Co_{3,97}Sb_{12,4}$	1,0	> 800	> 0,5 ₅
	$p, n - Ba_{0,30}Ni_{0,05}Co_{3,95}Sb_{12}$	1,3	≥ 920	≥ 0,7
	$p, n - Ce_{0,9}Fe_3CoSb_{12}$	1,1	> 760	> 0,4 ₅
Клатраты	$n - Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$	1,4	> 800	> 0,5
	$n - Ba_8Ga_{16}Si_{30}$	0,87	> 900	> 0,6
	$Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$	0,7	≥ 800	≥ 0,5
Фазы Гейслера	$p - TiNiSn$	0,45	650	0,4 ₅
	$n - Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ti_{0,5}NiSn_{1-y}Sb_y$	1,4	700	0,4
	$n - Zr_{0,5}Hf_{0,5}Ni_{0,8}Pd_{0,2}Sn_{0,99}Sb_{0,01}$	0,7	800	0,4 ₅
	$Hf_{0,75}Zr_{0,25}NiSn_{0,975}Sb_{0,025}$	0,81	1025	1,0
Фазы Цинтля	$p - Yb_{14}MnSb_{11}$	1,0	1200	1,0
Тип Zn_4Sb_3	$p - Zn_4Sb_3$	1,3	670	0,5
Оксиды металлов	$p - NaCo_2O_4$	0,8	≥ 1000	≥ 1,1
	$p - Ca_3Co_4O_9$	1,0	> 950	> 0,9
	$n - (ZnO)_3(In_2O_3)<Ca>$	0,31	>1053	> 1,1
Тип $FeSb_2$	$n - FeSb_2$	0,005	12	~ 0
Перовскиты	$n - SrTiO_3<Nb>$	0,37	1000	1,1
Халькогениды таллия	Tl_9BiTe_6	1,2	500	0,3
	Ag_9TlTe_5	1,23	>700	> 0,4
	$p - TlIn_{0,94}Yb_{0,06}Te_2$	1,8	700	0,5
Халькогениды щелочных металлов	$p, n - CsBi_4Te_6$	0,8	225	0,15
	$n - K_2Bi_8Se_{13}$	0,2	300	0,2
	$p, n - K_2Bi_{8-x}Sb_xSe_{13}$	1,0	≥ 800	≥ 0,4 ₅
LAST-m	$p - AgPb_mSbTe_{m+2}, (m = 18-22)$	1,7	700	0,5
LASTT	$p - AgPb_mSnTe_{m+n+2}$	1,4	700	0,5
SOLT-m	$NaPb_mSb_nTe_{m+2} (m = 20)$	1,6	675	0,5

2. Сравнение прогнозов E_g с экспериментальными данными для изученных халькопиритов

Соединение	$E_{g,эксп.}$, эВ	Прогноз	Соединение	$E_{g,эксп.}$, эВ	Прогноз
CuAlS ₂	3,5	>2 эВ	ZnGeAs ₂	1,16	<2 эВ
CuGaS ₂	2,44	>2 эВ	ZnSnP ₂	1,45	<2 эВ
CuInS ₂	1,5	<2 эВ	ZnSnAs ₂	0,74	<2 эВ
CuAlSe ₂	2,67	>2 эВ	ZnSnSb ₂	0,4	<2 эВ
CuGaSe ₂	1,63	<2 эВ	CdSiP ₂	2,2	>2 эВ
CuInSe ₂	0,95	<2 эВ	CdGeP ₂	1,8	<2 эВ
CuAlTe ₂	2,06	>2 эВ	CdGeAs ₂	0,53	<2 эВ
CuGaTe ₂	1,18	<2 эВ	CdSnP ₂	1,16	<2 эВ
CuInTe ₂	0,88	<2 эВ	CdSnAs ₂	0,3	<2 эВ
AgAlS ₂	3,13	>2 эВ	AgInS ₂	1,9	<2 эВ
AgGaS ₂	2,75	>2 эВ	CdSiAs ₂	1,51	<2 эВ
AgAlSe ₂	2,55	>2 эВ	CuFeS ₂	0,53	<2 эВ
AgGaSe ₂	1,65	<2 эВ	CuFeSe ₂	0,16	<2 эВ
AgInSe ₂	1,24	<2 эВ	CuFeTe ₂	0,1	<2 эВ
AgAlTe ₂	1,8	<2 эВ	LiGaTe ₂	2,31	>2 эВ
AgGaTe ₂	1,1	<2 эВ	LiInTe ₂	1,46	<2 эВ
AgInTe ₂	0,96	<2 эВ	AgFeSe ₂	0,23	<2 эВ
ZnSiP ₂	2,07	>2 эВ	MgSiP ₂	2,35	>2 эВ
ZnSiAs ₂	2,1	>2 эВ	MnGeP ₂	0,24	<2 эВ
ZnGeN ₂	2,9	>2 эВ	MnGeAs ₂	0,6	<2 эВ
ZnGeP ₂	2,1	>2 эВ			

3. Прогноз E_g для халькопиритов, информация о которых не использована в компьютерном анализе

Соединение	Прогноз E_g
ZnAlS ₂	>2 эВ
ZnAlSe ₂	>2 эВ
ZnAlTe ₂	<2 эВ
AgFeS ₂	<2 эВ
AgFeTe ₂	<2 эВ
ZnGaTe ₂	<2 эВ
CdGaTe ₂	<2 эВ
HgGaTe ₂	<2 эВ

носятся к широкозонным полупроводникам, перспективным для оптоэлектронных приложений.

Выводы

1. Разработана специализированная база данных Bandgap по ширине запрещенной зоны, содержащая более 5,5 тыс. записей об около 3 тыс. неорганических веществ и материалов.

2. БД Bandgap доступна из сети Интернет (<http://bg.imet-db.ru>) и интегрирована с други-

ми информационными системами по свойствам неорганических материалов, что существенно расширяет ее возможности поиска информации о конкретном веществе.

3. Приведены примеры использования БД Bandgap при анализе информации о термоэлектрических материалах.

4. На примере полупроводников со структурой халькопирита показана возможность использования информации БД для компьютерного прогноза «из первых принципов» неизвестной величины E_g .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник/Под ред. А.В. Новоселовой. М.: Наука, 1979. 340 с.
2. Электронный справочник по свойствам материалов Springer Materials: http://www.springermaterials.com/docs/index.html#n_43454_Semi-conductivity.
3. Curtarolo S., Setyawan W., Wang S., Xue J., Yang K., Taylor R.H., Nelson L.J., Hart G.L. W., Sanvito S., Buongiorno-Nardelli M., Mingo N., Levy O. AFLOWLIB.ORG: A distributed materials properties repository from high-throughput ab initio calculations // *Comp. Mat. Sci.* 2012. V. 58. P. 227–235.
4. Taylor R.H., Rose F., Toher C., Levy O., Yang K., Buongiorno-Nardelli M., Curtarolo S. A RESTful API for exchanging materials data in the AFLOWLIB.org consortium // *Comp. Mat. Sci.* 2014. V. 93. P. 178–192.
5. Электронная база данных по свойствам полупроводниковых материалов: <http://www.matprop.ru/>.
6. Киселева Н.Н., Дударев В.А., Земсков В.С. Компьютерные информационные ресурсы неорганической химии и материаловедения // *Успехи химии.* 2010. Т. 79. № 2. С. 162–188.
7. Киселева Н.Н., Прокошев И.В., Дударев В.А., Хорбенко В.В., Белокурова И.Н., Подбельский В.В., Земсков В.С. Система баз данных по материалам для электроники в сети Интернет // *Неорганические материалы.* 2004. Т. 42. № 3. С. 380–384.
8. Христофоров Ю.И., Хорбенко В.В., Киселева Н.Н., Подбельский В.В., Белокурова И.Н., Земсков В.С. База данных по фазовым диаграммам полупроводниковых систем с доступом из Интернет // *Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники.* 2001. № 4. С. 50–55.
9. Юдина Н.В., Петухов В.В., Черемушкин Е.А., Киселева Н.Н., Земсков В.С. Банк данных по свойствам акустооптических, электрооптических и нелинейнооптических веществ // *Кристаллография.* 1996. Т. 41. № 2. С. 490–495.
10. Киселева Н., Мурат Д., Столяренко А. Дударев В.А., Подбельский В.В., Земсков В.С. База данных по свойствам тройных неорганических соединений «Фазы» в сети Интернет // *Информационные ресурсы России.* 2006. № 4. С. 21–23.
11. Xu Y., Yamazaki M., Villars P. Inorganic Materials Database for Exploring the Nature of Material // *Jap. J. Appl. Phys.* 2011. V. 50. No. 11. P. 11RH02-1–11RH02-5.
12. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. М: Металлургия, 1973. 496 с.
13. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev. A.* 1965. V. 140. No. 4. P. A1133–A1138.
14. Dreizler R., Gross E. Density Functional Theory. N.Y.: Plenum Press, 1995. 377 p.
15. Yu P., Cardona M. Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties. London: Springer, 2009. 775 p.
16. Hybertsen M.S., Louie S.G. First-principles theory of quasiparticles: calculation of band gaps in semiconductors and insulators // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. No. 13. P. 1418–1421.
17. Sootsman J.R., Hung D.Y., Kanatzidis M.G. New and old concepts in thermoelectric materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 47. P. 8616–8639.
18. Korzhuev M.A., Svechnikova T.E. Thermodynamic restrictions for useful power of the automotive thermoelectric generators and prospects of their use in transport // *J. Thermoelectricity.* 2013. No 3. С. 54–70.
19. Korzhuev M.A., Katin I.V. Nano-like effects in crystalline thermoelectric materials at high temperatures // *Proc. Int. Conf.: Nanomeeting–2013. Physics, chemistry and application of nanostructures.* Ed. V.E. Borisenko. New Jersey, London, Singapore: World Scientific, 2013. P. 569–572.
20. Коржуев М.А. Влияние средней длины свободного пробега фононов и электронов на параметры добротности Z и мощности W термоэлектрических наноструктур. В сб.: *Термоэлектрики и их применения* / Под ред. М.И. Федорова, Л.Н. Лукьяновой. СПб.: ПИЯФ, 2013. С. 99–104.
21. Korzhuev M.A. Thermoelectric nanostructures: pros and cons // *Thermoelectricity.* 2013. No 5. С. 10–21.
22. Kiselyova N.N., Stolyarenko A.V., Gu T., Lu W. Computer-aided design of new wide bandgap semiconductors with chalcopyrite structure // *Перспективные материалы.* 2007. Спецвыпуск: Сб. тр. IX Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии». С. 351–355.
23. Kiselyova N., Stolyarenko A., Ryazanov V., Sen'ko O., Dokukin A. Application of Machine Training Methods to Design of New Inorganic Compounds // In: *Diagnostic Test Approaches to Machine Learning and Commonsense Reasoning Systems.* Ed. By X.A. Naidenova & D.I. Ignatov. Hershey: IGI Global, 2012. P. 197–220.
24. Siebentritt S., Rau U. Wide gap chalcopyrites. Heidelberg-Berlin: Springer, 2006. 257 p.
25. Вавилов В.С. Особенности физики широкозонных полупроводников и их практических применений // *Успехи физ. наук.* 1994. Т. 164. № 3. С. 287–296.
26. Kiselyova N.N., Podbel'skii V. V., Ryazanov V.V., Stolyarenko A.V. // *Inorganic Materials: Applied Research.* 2010. V. 1. No 1. P. 9–16.
27. Киселева Н.Н., Столяренко А.В., Сенько О.В., Рязанов В.В., Докукин А.А. Прогнозирование новых неорганических соединений состава АВХ (X = As, Sn, Sb, Pb или Bi) // *Материаловедение.* 2012. № 6. С. 36–45.
28. Pettifor D.G. A chemical scale for crystal-structure maps // *Solid State Commun.* 1984. V. 51. No 1. P. 31–34.