

**ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»
Міністерство освіти і науки України**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАТКІВСЬКИЙ ОСТАП МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 537.322:620.168-022.532[546.81+546.24]

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ
НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК IV-VI**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О.М.Матківський

Науковий керівник:
Прокопів Володимир Васильович
кандидат фізико-математичних наук, професор

Івано-Франківськ – 2018

АНОТАЦІЯ

Матківський О.М. Фізико-хімічні властивості термоелектричних нанокompозитів на основі сполук IV-VI. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні. ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2018.

Перспективним напрямком оптимізації властивостей п'юмбум телуриду є створення нанокompозитних структур. У роботі досліджено комплекс фізико-хімічних властивостей композитних термоелектричних матеріалів на основі мікродисперсного п'юмбум телуриду та нанодисперсних добавок ZnO , TiO_2 , SiO_2 , Ag і мікродисперсного CdTe .

У першому розділі виконано огляд робіт, присвячених термоелектричним властивостям бездомішкового та легованого п'юмбум і станум телуридів $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Te}:\text{Sb}(\text{Bi})$, твердих розчинів PbSnTe , а також композитних матеріалів на основі сполук IV-VI.

У другому розділі описано технологію синтезу хімічних сполук, виготовлення зразків та методики дослідження їх фізико-хімічних властивостей: фазового складу, структурних характеристик, термоелектричних параметрів.

У третьому розділі представлено результати дослідження фазового складу і структурного стану бездомішкових та легованих сурмою (бісмутом) п'юмбум і станум телуридів, а також твердого розчину складу $\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{Te}$. Встановлено вплив легуючих домішок на температурні залежності питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС та коефіцієнта теплопровідності.

Характерною особливістю бездомішкового невідпаленого PbTe є зміна типу провідності при нагріванні зразка за температури ~ 500 К. При температурах нижче ~ 500 К зразки проявляють дірковий тип провідності. Коефіцієнт термо-ЕРС при 373 К становить ≈ 400 мкВ/К. З ростом температури при ~ 500 К тип провідності змінюється на електронний і при 575 К

$\alpha \approx 250$ мкВ/К. Залежність $\sigma(T)$ для бездомішкових зразків є немонотонною з мінімумом при температурі, що відповідає р-п-переходу. Коефіцієнт теплопровідності у досліджуваному діапазоні температур практично не змінюється зі зміною температури і становить $\approx (0,004-0,006)$ Вт/(см·К).

На основі дослідження ефекту Холла при кімнатних температурах, встановлено, що у досліджуваних зразках концентрація носіїв заряду становить $(0,8 - 1,2) 10^{18}$ см⁻³, а рухливість - $(110-130)$ см²/(В·с). Такі закономірності можуть бути пояснені формуванням приповерхневого шару р-типу провідності, внаслідок взаємодії поверхні зерен PbTe з киснем, наявність якого визначає тип провідності пресованого зразка до температури р-п переходу.

Варто зазначити, що відпал зразків на повітрі призводить до збільшення кількості кисню лише у деякому поверхневому шарі і не впливає на властивості зразка в цілому, тоді як в глибині зразка концентрація кисню визначається кількістю атомів О, адсорбованих на зернах в процесі розмелювання та підготовки до пресування.

У четвертому розділі представлено результати дослідження отриманих методом пресування порошків матеріалів на основі мікродисперсного PbTe та нанодисперсних добавок ZnO, TiO₂, SiO₂, Ag і мікродисперсного CdTe. Визначено вплив нанодисперсного компоненту на фізико-хімічні властивості базового матеріалу та модифікацію його термоелектричних властивостей.

Для досліджень використано нанодисперсний оксид цинку та діоксид титану з розміром наночастинок 50-70 нм. Обидва матеріали є широкозонними з низькою власною провідністю. Оптимальними механічними властивостями володіли зразки з вмістом нанодисперсної фази $\leq (5-10)$ мас. %. Причому, збільшення вмісту ZnO чи TiO₂ зумовлює необхідність зменшення тиску пресування для збереження механічної міцності матеріалу. Збільшення вмісту нанодисперсного компоненту призводить до збільшення величини теплопровідності. Варто зазначити, що властивості досліджуваних зразків практично не залежать від матеріалу нанодисперсної фракції.

З аналізу морфології поверхні слідує, що наявність нанодисперсного порошку перешкоджає спіканню зерен та формуванню електропровідних каналів. Відсутність пластичних міжзеренних меж, вочевидь, є причиною і вищої мікротвердості матеріалу. Так, якщо для бездомішкового PbTe пресованого при 1,5 ГПа та відпаленого при 773 К (15 хв) вона становить 297 МПа, то для зразка 1 мас. % ZnO – 365 МПа.

На основі досліджень ефекту Холла встановлено, що у зразках з нанодисперсними порошками значно зростає концентрація носіїв, а стала гратки зменшується з ростом вмісту ZnO.

При використанні у якості нанодисперсної добавки кремній діоксиду, основна відмінність у термоелектричних властивостях від PbTe-ZnO(TiO₂) полягає у тому, що електропровідність зразків зменшується при практично незмінній концентрації носіїв. Теплопровідність при цьому, як і для інших матеріалів з нанодисперсним компонентом, зростає зі збільшенням кількості нанодисперсної фази.

Використання домішки CdTe зумовлений значно нижчою теплопровідністю даного матеріалу у порівнянні з оксидами цинку, титану та кремнію. Також, на відміну від вищеописаних композитів, для даних зразків додатковий компонент використовувався не нанометрового, а мікрометрового розміру з метою збільшення об'єму додаткової фази, а не площі поверхні додаткових меж, як у попередніх випадках.

Структура поверхні пресованих і відпалених зразків, виявилась більш пористою ніж у випадку бездомішкового PbTe, але менше від вище представлених композитів з використанням оксидних добавок. Як і для нанокompозиту PbTe/SiO₂, додавання CdTe практично не змінює концентрацію носіїв. Вочевидь, це зумовлено зменшенням сумарної площі поверхні додаткового компоненту, тобто зменшенням реакційної площі. Також варто зазначити, що навіть у випадку дифузії кадмію у матеріал матриці, його електрична дія у PbTe є слабкою. Водночас, для даної суміші, єдиної серед усіх досліджених, фіксується деяке зменшення коефіцієнта теплопровідності. Таким чином, можна припустити, що теплопровідність матеріалу додаткового

компоненту є не менш важливим фактором ніж сумарна площа міжзеренних меж, створена завдяки додаванню нанодисперсного компоненту.

У п'ятому розділі представлено моделі, що пояснюють комплекс структурних і термоелектричних властивостей досліджуваних матеріалів на основі бездомішкових і легованих плюмбум і станум телуридів, твердих розчинів на їх основі та композитних термоелектричних матеріалів. Показано, що адекватна модель структури пресованих зразків повинна враховувати наявність приповерхневого шару, утворення якого пов'язане із взаємодією матеріалу з атмосферним киснем. Встановлено вплив нанодисперсних добавок ZnO, TiO₂, SiO₂, Ag та CdTe на досліджувані структурні і кінетичні властивості.

На основі розрахунків дифузійного профілю кисню у PbTe встановлено, що товщина шару, у якому кисень визначає характер електрофізичних властивостей є значною (до 10 мкм) і нехтувати її впливом при розмірі зерен ≥ 50 мкм не можна. На основі аналізу отриманих даних зроблено висновок, що до температури ≈ 473 К властивості бездомішкового матеріалу визначаються саме приповерхневим шаром р-типу провідності. Центральна частина зерна при цьому залишається не окисненою, а її провідність визначатиметься власними носіями.

На основі теоретичних розрахунків рухливості та провідності і їх співставлення з отриманими експериментальними даними встановлено, що у приповерхневому шарі домінуючим механізмом розсіювання носіїв струму є розсіювання на акустичних фононах з деяким впливом термоелектронної емісії, роль якої зменшується при відпалі зразків за температури 773 К, що зумовлено процесами рекристалізації поверхні зерен. Розрахунок проводили в наближенні часу релаксації, двозонного наближення та можливості виродженості носіїв.

Встановлено, що енергія міжкристалічного бар'єру для термоелектронної емісії становить 10 меВ, а концентрація поверхневих атомів кисню – $A \approx 10^{16}$ ат/см².

Ключові слова: плюмбум телурид, легування, тверді розчини, нанокompозити, термоелектричні властивості.

ANNOTATION

Matkivskyi O.M. Physical and chemical properties of thermoelectric nanocomposites based on compounds IV-VI. –. Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a candidate degree in physical and mathematical sciences, specialty 01.04.18 - Physics and Chemistry of the Surface. - Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2018.

A promising way of optimizing the plumbum telluride (PbTe) properties is producing nanocomposite structures.

This research describes a complex of physical and chemical properties of composite thermoelectric materials consisting of microdispersed plumbum telluride and nanodispersed mixtures of ZnO, TiO₂, SiO₂, Ag and microdispersed CdTe.

Chapter I includes a review of literature researching thermoelectric properties of pure and doped lead and tin tellurides Pb(Sn)Te:Sb(Bi), solid solutions PbSnTe and also composite materials based on compounds IV-VI.

Chapter II describes a synthesis technology of chemical compounds, production of samples and research methodology of their physical and chemical properties: phase composition, structural characteristics and thermoelectric parameters.

Chapter III includes research results of phase composition and structural characteristics for also solid solution Pb_{0,4}Sn_{0,6}Te and for pure and doped lead and tin tellurides by antimony and bismuth. Researcher proves influence of dopants on temperature dependence of specific conductance, Zeebeck coefficient and thermal conductivity.

A main feature of pure non-annealed PbTe is a shift of conductivity type while heating a sample to ~500 K. Samples show p-type conductivity under the temperature lower then ~500 K. Zeebeck coefficient is $\approx 400 \mu\text{V/K}$ at the temperature 373 K. With the temperature rising to ~500 K the conductivity type changes to the n-type and at 575 K $\alpha \approx 250 \mu\text{V/K}$. The temperature dependency of the electrical conductivity for all samples is nonmonotonic with a minimum at the temperature corresponding to the p-n-junction. Thermal conductivity does not shift significantly while temperature changes and stays between $\approx (0,004-0,006) \text{ W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$.

The concentration of carriers is $(0,8 - 1,2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and movements are $(110-130) \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ in the samples at the room temperature based on Hall effect research. Concluded effect is a result of near-surface p-type layer existence. This layer is formed by interaction of PbTe granular surface with oxygen. Oxygen presence determines conductivity type of pressed sample below the p-n-junction temperature.

Annealing of samples in the air leads to an increase in the amount of oxygen in some surface layer and does not affect the properties of the sample. the concentration of oxygen is determined by the number of atoms adsorbed on the grains during the grinding and preparation for pressing.

Chapter IV includes research results of powdered materials based on microdisperse PbTe with nanodispersed additives ZnO, TiO₂, SiO₂, Ag and microdisperse PbTe with microdisperse CdTe. The influence of the nanodispersed component on the physical and chemical properties of the base material and the modification of its thermoelectric properties are determined.

Nanodispersed zinc oxide and titanium dioxide with a nanoparticle size of 50-70 nm were used. These materials are broadband with low conductivity. The optimal mechanical properties were samples containing nanodispersed phase $\leq (5-10) \text{ mas. \%}$. An increase in the content of ZnO or TiO₂ causes the need to reduce the pressing pressure to maintain the mechanical strength of the material. An increase in the content of the nanodisperse component results in an increase in the thermal conductivity. The properties of the samples practically do not depend on the material of the nanodispersed fraction.

The analysis of the surface morphology shows that the presence of a nanodispersed powder prevents sintering of grains and the formation of conductive channels. Absence of plastic intergrain boundaries likely to be the cause and the higher microhardness of the material. So, if for a pure PbTe pressed at 1.5 GPa and annealed at 773 K (15 min), the hardness equals 297 MPa, then for a sample Pb+1 mas. % ZnO - 365 MPa.

Based on the Hall effect research, it has been determined that nanodispersed powder samples have significantly increased concentration of carriers and the lattice constant decreases while content of ZnO increases.

Nanodisperse additive silicon dioxin reduces the electrical conductivity of samples, the concentration of carriers does not change. Thermal conductivity, unlike other materials with a nanodispersed component, increases with increasing number of nanodispersed phase.

The use of the CdTe impurity was caused by considerably lower thermal conductivity of this material in comparison with nanodisperse ZnO, TiO₂ and SiO₂. The purpose of the microdisperse component was to increase the volume of the additional phase rather than the surface area of the additional boundaries

The structure of the surface of the pressed and annealed samples turned out to be more poriferous than in the case of pure PbTe, but less of the composites presented using oxide additives. As for the nanocomposite PbTe / SiO₂, the addition of CdTe practically does not change the concentration of carriers. Obviously, this is due to a decrease in the total surface area of the additional component, that is, a reduction in the reaction area. We have to admit that in case of diffusion of cadmium into matrix material its electric influence on PbTe is weak. At the same time this solution (the only one in the research list) had a lower thermal conductivity. At this point we can conclude that thermal conductivity of material is as important factor as total area of intergranular boundaries, created with injection of nanodispersed component.

Chapter 5 presents a model that analyzes the complex of structural and thermoelectric properties of researched materials basically consisting of pure and doped lead and tin tellurides, solid solutions on their basis and composite thermoelectric materials.

An adequate model of the structure of pressed samples should take into account the presence of a near-surface layer, the formation of which is associated with the interaction of the material with atmospheric oxygen. It is concluded that an adequate model of the structure of pressed samples should take into account the presence of a near-surface layer, the formation of which is caused by interaction of the material with atmospheric oxygen. The influence of nanodispersed additives ZnO, TiO₂, SiO₂, Ag and CdTe on the investigated structural and kinetic properties has been proved.

We can state based on calculations of oxygen diffusion profile in PbTe that thickness of the layer in which oxygen determines the nature of the electrical properties is large (10 μm) and its influence can not be ignored if the grain size is $\geq 50 \mu\text{m}$. It was concluded on the data analysis that the properties of the homogeneous material are determined precisely by the surface layer of the p-type conductivity up to a temperature of $\approx 473 \text{ K}$. At the same time, the central part of the grain remains not oxidized, but its conductivity will be determined by its own carriers.

On the basis of theoretical calculations of carriers mobility and conductivity and their comparison with the experimental data obtained, it is established that in the near-surface layer, the dominant mechanism of scattering of current carriers is scattering on acoustic phonons with some influence of thermionic emission, the role of which decreases with annealing of samples at a temperature of 773 K, which is due to processes recrystallization of the grain surface. The calculation was made in the approximation of the relaxation time, the two-band approximation and the possibility of degradation of the carriers.

It is concluded that the energy of the intercrystalline barrier for the thermoelectric emission equals 10 meV and the concentration of the surface oxygen atoms is $A \approx 10^{16} \text{ atm} / \text{cm}^2$.

Key words: lead telluride, doping, solid solutions, nanocomposites, thermoelectric properties.

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Freik D., Galushchak M., Nykruy L., Horichok I., Matkivsky O., Khalavka Y. Thermoelectric Composites on the Base of PbTe with Nanoiclusions of Colloidal Silver. *Journal of nano- and electronic physics*. 2015. Vol. 7 No 4. P. 04006-1–04006-4.
2. Фреїк Д. М., Мудрий С. І., Горічок І. В., Прокопів В. В., Матківський О. М., Арсенюк І. О., Криницький О. С., Бойчук В. М. Термоелектричні властивості легованого вісмутом станум телуриду SnTe:Bi. *Український фізичний журнал*. 2016. Vol. 61, N.2. P.161–165.

3. Horichok I.V., Galushchak M. O., Matkivskyj O. M., Yaremij I. P., Yavorskyj R. Ya. , Blahodyr V. S., Varunkiv O. I., Parashchuk T. O. Thermoelectric Properties of Nanostructured Materials Based on Lead Telluride. *Journal of nano- and electronic physics*. 2017. Vol.9, N.5. P. 05022-1 – 05022-7.
4. Matkivsky O. M. Thermoelectric Lead Telluride with ZnO Nanoparticles. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т 16, №1, С. 62–67.
5. Матківський О. М., Прокопів В. В., Горічок І. В., Пилипонюк М. І., Шемерлюк Ю., Матеїк Г. Д., Юрчишин Л. Композитні термоелектричні матеріали на основі телуридів свинцю та кадмію. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. Т.18, №4. С. 398.
6. Horichok I. V., Lishchynsky I. M., Matkivskyi O. M., Dzumedzey R. O., Dron R. P., Potyak V. Yu. The Composite Thermoelectric Materials Based on Lead telluride with Nanoiclusions of ZnO and TiO₂. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI): materials of conf.* (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 158.
7. Фреїк Д. М., Горічок І. В., Криницький О. С., Матківський О. М. Технологія і властивості термоелектричних композитів із нановключеннями. VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. матеріали конф. (30.09-04.10 2013, Чернівці) Чернівці, 2013. С. 620.
8. Nykyruy L., Horichok I., Prokopiv V., Matkivsky O., Ahiska R. Thermoelectric Composites on the base of PbTe with Nanoinclusions (Ag, ZnO). 7-th International R&D Conference "Sensor Electronics and microsystem technologies" (SEMST-7). (30.05-3.06 2016, Odessa) Odessa, 2016. P. 118.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	14
Розділ I. Фізико-хімічні властивості легованих і композитних матеріалів на основі сполук IV-VI.....	21
1.1. Фізико-хімічні властивості плюмбум телуриду.....	21
1.2. Фізико-хімічні властивості станум телуриду.....	25
1.3. Особливості фізико-хімічних властивостей твердих розчинів плюмбум-станум телуриду.....	30
1.4. Вплив домішки Sb і Bi на властивості плюмбум і станум телуриду.....	36
1.5. Нанокompозитні термоелектричні матеріали.....	44
Розділ II. Технологія отримання термоелектричних матеріалів на основі сполук IV-VI та методи дослідження їх властивостей.....	50
2.1. Синтез сполук та сплавів на основі плюмбум телуриду	50
2.2. Дослідження фазового складу синтезованих сполук	52
2.3. Дослідження морфології поверхні та мікротвердості.....	54
2.4. Вимірювання термоелектричних параметрів.....	55
2.4.1 Вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС і питомої електропровідності.....	55
2.4.2 Вимірювання коефіцієнта теплопровідності.....	58
Розділ III. Фізико-хімічні властивості термоелектричних матеріалів на основі легованого PbTe, SnTe та твердих розчинів PbSnTe.....	62
3.1. Вплив технологічних режимів синтезу на властивості бездомішкового PbTe.....	62
3.2. Вплив відхилення від стехіометрії PbTe на властивості отриманих металокерамічним методом зразків PbTe.....	67
3.3. Вплив домішки сурми на властивості плюмбум телуриду.....	71
3.4. Термоелектричні матеріали на основі SnTe.....	75
3.4.1. SnTe.....	75
3.4.2 SnTe:Bi(Sb)	77
3.4.3. Pb _{0,4} Sn _{0,6} Te.....	83

Розділ IV. Фізико-хімічні властивості термоелектричних нанокompatитів на основі PbTe.....	88
4.1. Фізико-хімічні властивості нанокompatитів PbTe/ZnO, PbTe/TiO ₂	88
4.2. Термоелектричні композитні матеріали на основі PbTe із нановключеннями колоїдного Ag.....	95
4.3. Фізико-хімічні властивості нанокompatиту PbTe/SiO ₂	101
4.4. Фізико-хімічні властивості композиту PbTe/CdTe.....	104
Розділ V. Поверхневі ефекти та кінетичні параметри легованих і композитних термоелектричних матеріалів.....	109
5.1. Поверхневий шар зерен отриманих розмелюванням на повітрі злитків PbTe: дифузійний профіль кисню.....	109
5.2. Інтерпретація експериментальних даних на основі моделі зерен з приповерхневим шаром.....	112
5.3. Механізми розсіювання носіїв у поверхневому шарі: теоретичний розрахунок.....	119
5.4. Електротехнічна модель в поясненні особливостей властивостей пресованих зразків.	123
5.5. Вплив легування та нанодисперсної добавки на кінетичні параметри пресованих порошків.....	129
Основні результати та висновки.....	134
Список використаних джерел	136
Додатки.....	150

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ДВНЗ	- державний вищий навчальний заклад;
ТЕГ	- термоелектричний генератор;
ТНМ	- метод переміщеного нагрівника
СЕМ	- скануючий електронний мікроскоп
SPS	- spark plasma sintering (іскро-плазмове спікання)
ОКР	- область когерентного розсіювання

ВСТУП

Актуальність теми. Дослідження альтернативних джерел енергії, зокрема термоелектричних генераторів (ТЕГ), є актуальною науковою задачею. Основними перевагами пристроїв, які перетворюють теплову енергію в електричну, є висока надійність та значний термін експлуатації без потреби обслуговування. Попри це, недоліком ТЕГ є відносно низький коефіцієнт корисної дії, який, зазвичай, у промислових зразках не перевищує (7-8) %. Плюмбум телурид, незважаючи на активні пошуки його альтернативних матеріалів на основі менш токсичних компонентів, залишається одним із кращих напівпровідникових матеріалів для створення ТЕГ, що працюють в області температур (450-800) К.

Ефективність матеріалів, що використовуються в термоелектричних перетворювачах, визначається величиною термоелектричної добротності Z , яка прямо пропорційна значенню питомої електропровідності, квадрату коефіцієнта термо-ЕРС та обернено пропорційна коефіцієнту теплопровідності. Завдяки своїй кристалічній та енергетичній структурам, високих значень параметра Z можна досягти навіть для бездомішкового плюмбум телуриду. Цілеспрямоване легування чи створення твердих розчинів дозволяють додатково покращити основні експлуатаційні характеристики матеріалу. Складність задачі підвищення величини Z полягає у тому, що одночасно з підвищенням питомої електропровідності матеріалу, наприклад, шляхом легування, внаслідок збільшення концентрації носіїв, зростає теплопровідність матеріалу та зменшується коефіцієнт термо-ЕРС. У результаті суттєвого покращення термоелектричної добротності не спостерігається.

Тому перспективним напрямком досліджень є створення систем, у яких цими параметрами можна керувати окремо. Одним із прикладів є використання матеріалів з дефектами різної розмірності: точкові дефекти та їх комплекси, нано- і мікрровключення, межі зерен. При цьому, контроль концентрації точкових дефектів забезпечить отримання матеріалу із заданим типом та концентрацією носіїв, а наявність дефектів різної розмірності створює умови ефективного розсіювання фононів різних довжин хвиль, що необхідно для

досягнення низьких значень коефіцієнта теплопровідності. З огляду на наведений аналіз, перспективним є дослідження термоелектричних матеріалів, отриманих методом пресування порошку, що забезпечує значну площу міжзеренних меж, а використання додаткового нанодисперсного компоненту іншого матеріалу призводить до створення додаткової розсіюючої поверхні для фононів.

Відповідно, можна твердити про **актуальність** задачі, пов'язаної із встановленням механізмів формування багатокomпонентних пресованих напівпровідникових структур, вивченням особливостей кінетичних процесів у них, дослідженням впливу поверхневих ефектів та міжзеренних меж для спрямованого отримання термоелектричних матеріалів із заданими властивостями.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і є складовою частиною проєктів ДФФД Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України «Нові напівпровідникові матеріали на основі плумбум телуриду для термоелектричних перетворювачів енергії» (державний реєстраційний номер 0111U005501), Міністерства освіти і науки України «Розробка і оптимізація технології отримання масивних, тонкоплівкових та наноструктурованих матеріалів на основі сполук систем Pb-Bi(Sb)-Te» (державний реєстраційний номер 0113U000185) та «Отримання і властивості термоелектричних матеріалів на основі плумбум телуриду з нановключеннями» (державний реєстраційний номер 0117U002407). Автор дисертаційної роботи брав участь у наведених проєктах, як виконавець технологічних завдань та експериментальних досліджень термоелектричних параметрів.

Мета дослідження – встановлення механізмів впливу процесів легування та формування нанокомполітних матеріалів на основі плумбум і станум телуридів на комплекс їх термоелектричних властивостей, визначення хімічних

складів та технологічних факторів для отримання термоелектричних матеріалів із наперед заданими властивостями.

Завдання дослідження:

- проведення синтезу термоелектричних матеріалів та отримання дослідних зразків бездомішкового і легованого плюмбум телуриду, станум телуриду, а також твердих розчинів плюмбум-станум телуриду методом пресування порошку;
- розробка технології та отримання дослідних зразків композитного матеріалу на основі механічної суміші плюмбум телуриду із нанодисперсними домішками ZnO, TiO₂, SiO₂, Ag та мікродисперсного CdTe;
- проведення комплексного дослідження фазового складу, структурного стану й залежності термоелектричних параметрів отриманих матеріалів від технологічних факторів та хімічного складу;
- встановлення ролі поверхневих ефектів, міжкристалічних меж та наявності нанодисперсних включень додаткової фази у сформованих структурах.
- визначення адекватної моделі для пояснення комплексу термоелектричних параметрів досліджуваних зразків та встановлення механізмів проходження струму у сформованих структурах.

Об'єкт дослідження – закономірності зміни термоелектричних властивостей напівпровідникових матеріалів при легуванні, утворенні твердих розчинів та формуванні нанокомпозитних структур.

Предмет дослідження – особливості фізико-хімічних властивостей термоелектричних матеріалів на основі сполук плюмбум і станум телуридів при їх легуванні сурмою і вісмутом, утворенні твердих розчинів PbSnTe та формуванні нанокомпозитів PbTe/ZnO, PbTe/TiO₂, PbTe/SiO₂, PbTe/Ag.

Методи дослідження. Фазовий склад і параметр елементарної комірки синтезованих злитків визначали X-дифракційними методами на установках ДРОН-3 та STOE STADI P. Мікротвердість та структура поверхні досліджувалась на мікротвердомірі NEXUS A412 та інтерферометрі МІІІ-4. Зразки для досліджень отримували методом пресування порошку на

програмованому пресі CARVER 25 AUTO PELLET. Коефіцієнт термо-ЕРС визначали вимірюванням величини термоелектрорушійної сили на зразку при градієнті температури на його кінцях ≈ 10 К. Електропровідність визначали вимірюванням спаду напруги на зразку при проходженні крізь нього змінного струму. Для визначення коефіцієнта теплопровідності використовували метод радіального теплового потоку. Комп'ютерне моделювання і обробку результатів експериментів проводили в середовищі MAPLE та EXCEL.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Вперше досліджено нанокompозитні термоелектричні матеріали на основі мікродисперсного плюмбум телуриду із нанодисперсними добавками ZnO , TiO_2 , SiO_2 , Ag, мікродисперсним CdTe . Досліджено їх структуру і температурні залежності термоелектричних параметрів (питома електропровідність, коефіцієнт термо-ЕРС, коефіцієнт теплопровідності).

2. Запропоновано модель, що пояснює комплекс отриманих експериментальних даних, згідно з якою, до температури (475-520) К у бездомішковому плюмбум телуриді та нанокompозитах на його основі електрофізичні властивості визначаються приповерхневим шаром р-типу провідності, а при вищих температурах – визначальною є власна провідність PbTe .

3. Встановлено, що кінетичні властивості вільних носіїв заряду у композитних зразках, отриманих методом пресування порошку, визначаються розсіюванням на акустичних фононах та термоелектронною емісією носіїв на межах зерен. У легованому плюмбум телуриді та твердих розчинах плюмбум-станум телуриду роль другого фактора зменшується внаслідок зниження енергії міжзеренного бар'єру через пасивацію поверхневих дефектів та некомпенсованих електронів атомами домішки.

4. Нанодисперсні оксидні добавки, володіючи значно вищою твердістю у порівнянні з плюмбум телуридом, за вибраних технологічних факторів зменшують ефективність процесу спресовування та подальшої рекристалізації поверхні зерен базового матеріалу в процесі відпалу.

5. Встановлено, що у випадку нанокompозитних матеріалів PbTe/ZnO, PbTe/TiO₂, PbTe/Ag відбувається активна взаємодія поверхневих атомів базового та домішкового матеріалів, внаслідок якої атоми домішкових матеріалів дифундують вглиб базового, змінюючи, зокрема, холлівську концентрацію носіїв та параметр елементарної комірки. Кремній діоксид та кадмій телурид є менш електрично активними добавками і забезпечують можливість більш незалежної модифікації електрофізичних і теплофізичних властивостей матеріалу.

Практичне значення отриманих результатів:

1. Встановлено технологічні фактори (температурні режими синтезу, розміри фракцій матеріалів, тиск пресування, а також температура і часу відпалу), що забезпечують отримання методом пресування порошку зразків на основі легованих матеріалів Pb(Sn)Te:Sb(Bi), твердих розчинів Pb_{0,4}Sn_{0,6}Te та композитних матеріалів PbTe/ZnO, PbTe/TiO₂, PbTe/SiO₂ PbTe/Ag, PbTe/CdTe із заданими термоелектричними властивостями.

2. Для композиту PbTe/CdTe досягнуто найнижчих серед досліджуваних матеріалів значень коефіцієнта теплопровідності ($\approx 0,005$ Вт/(см К)), що свідчить про перспективність використання даного матеріалу для створення термоелементів з пониженою теплопровідністю.

3. Для легованого сурмою плюмбум телуриду PbTe:Sb (1 ат.%), а також твердого розчину Pb_{0,4}Sn_{0,6}Te досягнуто значень безрозмірної термоелектричної добротності 0,5 та 0,3 відповідно, що за вибраних технологічних методів отримання, забезпечує можливість створення на їх основі n- і p-віток термоелектричних модулів з низькою собівартістю і, відповідно, високою конкурентноздатністю.

4. На основі співставлення отриманих експериментальних даних та результатів розрахунків, визначено шляхи подальшої модифікації властивостей матеріалів на основі IV-VI для підвищення ефективності їх використання у термоелектричних перетворювачах енергії.

Особистий внесок здобувача

Здобувачем самостійно здійснено пошук та аналіз літературних джерел, що стосуються теми дисертаційного дослідження, планування та здійснення експериментальних досліджень. Автором було здійснено синтез термоелектричних матеріалів, виготовлення дослідних зразків і досліджено їх фізико-хімічні властивості, апробовано технологію виготовлення термоелектричних нанокompозитів і встановлено їх властивості, досліджено вплив легуючих домішок на властивості базового матеріалу PbTe і SnTe, а також розглянуто можливості практичного застосування термоелектричних перетворювачів енергії у поєднанні з іншими альтернативними джерелами енергії. Автор брав участь у аналізі, інтерпретації і представленні отриманих результатів та формулюванні висновків, написанні статей та їх оформленні.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати дисертаційного дослідження доповідалися і обговорювалися на таких наукових конференціях: молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання», (Київ, Україна, 2012, 2013, 2014); 16-ий Міжнародний молодіжний форум «Радіoeлектроніка і молодь в XXI столітті», (Харків, Україна, 2012); 5-а Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемі технології», (Одеса, Україна 2012); Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики», (Тернопіль, Україна 2012); International Conference on Physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013, 2015, 2017); Шістнадцята щорічна відкрита науково-технічна конференція інституту телекомунікації радіoeлектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем, (Львів, Україна, 2013); VIII International school-conference semiconductor physics urgent problems, (Drohobych, Ukraine, 2013); VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, (Чернівці, Україна, 2013); Laser technologies. Lasers and their application: Materials of international scientific and technical conference, Truskavets, (Ukraine, 2013); VI International Conference «Physics of disordered systems», (Lviv, Ukraine, 2013); III Міжнародна

науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», (Кременчук, Україна, 2014).

Структура та обсяг дисертації.

Робота складається зі вступу, 5-ти розділів, висновків і списку використаних літературних джерел. Дисертація викладена на 153 сторінках, містить 90 рисунків, 11 таблиць. Бібліографічний список включає 157 літературних джерел.

Публікації. Матеріали дисертації опубліковано у 22 наукових працях, з них 11 статей опубліковано у фахових журналах, 3 з яких – у наукових фахових виданнях, які включені до міжнародної наукометричної бази даних «Scopus», 10 тез доповідей на наукових конференціях та одному патенті на корисну модель.

РОЗДІЛ І.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНИХ І КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК IV-VI

1.1. Фізико-хімічні властивості плюмбум телуриду

Фазова діаграма. Аналіз фазової діаграми Pb-Te [1] вказує на наявність однієї сполуки PbTe, яка плавиться конгруентно при температурі 1190 К. Плюмбум телурид відноситься до сполук із значною областю гомогенності (рис. 1.1). Дослідження границь області гомогенності представлені у роботах [28-34]. Максимум на кривій ліквідуса не співпадає із стехіометричним складом і знаходиться при 50,002 % атомного вмісту Te згідно даних [2], і при 50,012 % атомного вмісту Te згідно даних [3]. Границя області гомогенності, насичена плюмбумом, перетинає стехіометричний склад при 1133 К. При загартуванні від температур вище 873 К спостерігалось явище мікроосадження надстехіометричного телуру в середині кристалу.

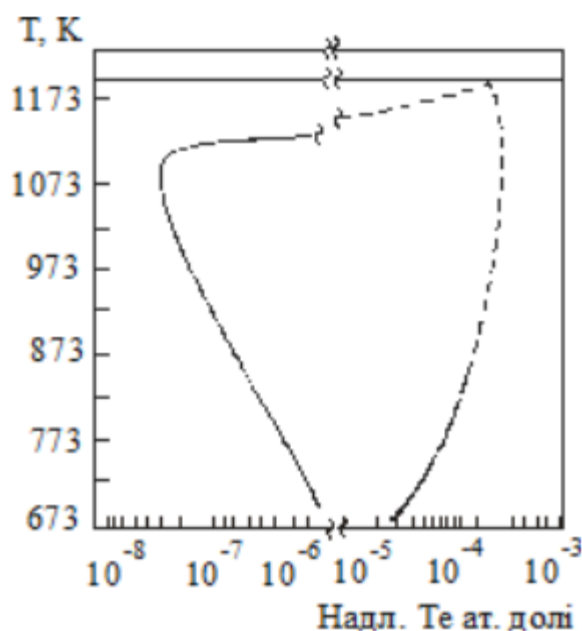


Рис. 1.1. Т-х діаграма системи Pb-Te в околі області гомогенності PbTe [100].

Енергетична структура. Плюмбум телурид кристалізується у структурі типу NaCl з параметом ґратки $a = 6,452\text{ Å}$ [4]. Ширина забороненої зони PbTe при $T \approx 0\text{ K}$ становить $\approx 0.19\text{ eV}$ [5, 6] (0.18 [7], 0.187 [8]), зростає з ростом температури зі швидкістю $4 \cdot 10^{-4}\text{ eV/K}$ [6-9] і при $T = 300\text{ K}$ $E_g = 0.315\text{ eV}$ [5].

При $T \approx 400$ К ріст ширини забороненої зони припиняється і становить $\approx 0,36$ еВ [10].

Розрахунок показує, що головні екстремуми електронної та діркової зон у плумбум телуриді розміщені на краю зони Бріллюєна у напрямку (111) (точка L) (рис. 1.2). Аналіз концентраційної та температурної залежностей електричних і оптичних властивостей вказує на існування у PbTe другої валентної зони (зони важких дірок) з відносно великою ефективною масою (точка Σ) (рис. 1.2). Зона важких дірок вважається параболічною, а зона легких дірок описується моделлю Кейна [11]. Енергетична щілина між краями важких і легких дірок dE_v при низьких температурах дорівнює $\approx 0,17$ еВ [10] і з ростом температури зменшується зі швидкістю $\approx 4 \cdot 10^{-4}$ еВ/К [46-49] ($dE_v(120 \text{ K}) = 0.12$ – 0.13 еВ [11], $dE_v(300 \text{ K}) = 0.05$ – 0.08 еВ [11]). При цьому енергетичний проміжок між краями зони провідності і зоною важких дірок залишається незмінним (рис. 1.2). Таким чином, при $T > (\approx 450)$ К заборонена зона плумбум телуриду стає непрямою. Зростання ролі зони важких дірок при рості температури призводить до росту відносної концентрації важких дірок, внаслідок чого зростає середня ефективна маса дірок [12].

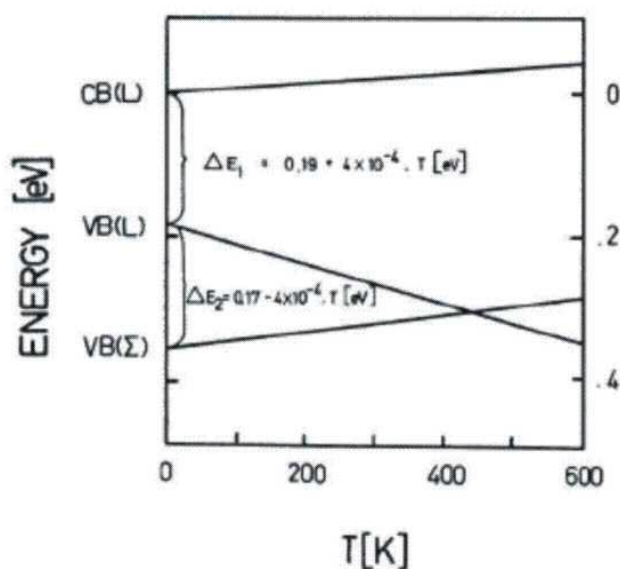


Рис. 1.2. Температурна залежність енергії дна зони провідності CB(L), стелі валентної зони легких дірок VB(L) та стелі валентної зони важких дірок VB(Σ) у кристалах PbTe [10].

Ефективна маса електронів та легких дірок проявляє залежність як від температури [7], так і від концентрації самих носіїв [13] (рис. 1.13-1.15). Температурна залежність ефективної маси для легких дірок і електронів може бути описана функцією [7]:

$$m^* = m_0^* \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \quad (1.1)$$

Для концентраційної залежності ефективної маси електронів у [13] запропоновано вираз:

$$m^* = m_0 \left(1 + \frac{2\mu}{E_g} \right). \quad (1.2)$$

Ефективна маса важких дірок, за даними [14], становить $3,4 m_0$, а [15] – $2,1 m_0$. Для носіїв обох типів значною є анізотропія ефективних мас. Так для електронів в напрямку [111] $m_{||} = 0.24 m_0$, а $m_{\perp} = 0.024 m_0$. Для дірок – $m_{||} = 0.31 m_0$, а $m_{\perp} = 0.022 m_0$ [16].

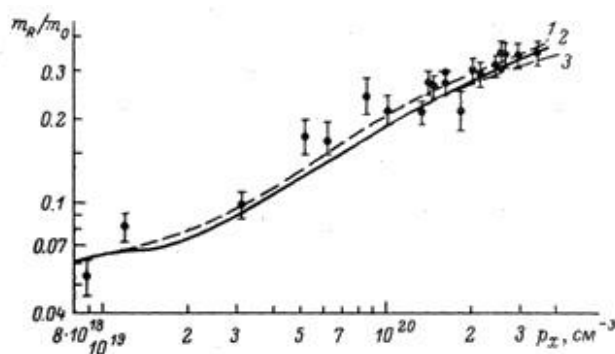


Рис.1.3. Ефективні маси провідності дірок в залежності від їх концентрації дірок отримані на основі дослідження ІЧ поглинання при 120 К. Криві – розрахунок, за умови, що: 1 – маса легких дірок $m_L = 0,142 m_0$, важких $m_{\Sigma} = 4.0 m_0$, $\Delta E_v = 0.162$ eВ; 2 – $m_L = 0,142 m_0$, важких $m_{\Sigma} = 4.0 m_0$, $\Delta E_v = 0.172$ eВ; 3 – $m_L = 0,142 m_0$, важких $m_{\Sigma} = 3.4 m_0$, $\Delta E_v = 0.172$ eВ [14].

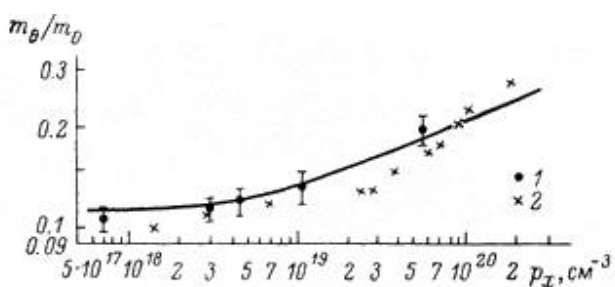


Рис.1.4. Ефективні маси провідності дірок в залежності від їх концентрації дірок отримані на основі дослідження кута Фарадеївського обертання при 300 К. Криві – розрахунок ($p_x/m^2 = p_L/m_L^2 + p_{\Sigma}/m_{\Sigma}^2$), за умови, що маса легких дірок $m_L = 0,2 m_0$, важких $m_{\Sigma} = 3.4 m_0$, $\Delta E_v = 0.09$ eВ [14].

Більшість домішок, що використовуються для легування РbТе, створюють енергетичні рівні у забороненій або й дозволених зонах. Деякі з домішок, як наприклад елементи III групи Періодичної таблиці, можуть утворювати домішкові зони, ширина і положення яких суттєво залежать як від

концентрації, так і від інших факторів (температура, тиск та ін.). Проте, у [17], на основі результатів дослідження зонної структури сильно легованих кристалів PbTe:Na , авторами висловлено припущення про те, що значні концентрації вільних носіїв заряду можуть спричинити суттєві зміни у зонній структурі, аж до інверсії зон L^+ та L^- . Варто зазначити, що у більшість дослідників, зокрема [6], вважають натрій домішкою яка не створює локалізованих енергетичних станів.

Механізми розсіювання. Згідно [18] при температурах вище 50 К основним механізмом розсіювання електронів вважається їх розсіювання на акустичних фононах і полярне розсіювання на оптичних фононах. Можливо, частина розсіювання, що приписується акустичним фононам, насправді зумовлена неполярною взаємодією з оптичними фононами і міждолинними переходами. При низьких температурах домінує слабе розсіювання на домішкових атомах і дефектах.

У [19], автори роблять висновок, що при кімнатних та азотних температурах за концентрації носіїв меншій $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ оптичні фонони вносять більший внесок у розсіювання ніж акустичні. При підвищенні температури вище 300 К, як і при підвищенні концентрації, відносний внесок оптичних фононів повинен зменшуватись.

Згідно [20], у зразках $p\text{-PbTe}$ і $p\text{-SnTe}$ значним може бути і розсіювання зумовлене переходами між нееквівалентними долинами (розсіювання між еквівалентними долинами – малоімовірний процес). При кімнатних температурах розсіювання на домішках не є суттєвим навіть при концентрації 10^{20} см^{-3} .

Відносно невелике значення величини E_g зумовлює високі концентрації власних носіїв заряду (рис.1.5) [21]. Проте, специфіка отримання кристалів плумбум телуриду не дозволяє отримувати зразки стехіометричного складу [22-26]. При кристалізації PbTe , в першу чергу випадає тверда фаза з надлишком телуру. Це призводить до виникнення значної кількості дефектів, причому, у випадку вирощування монокристалів їх розподіл по довжині злитка є неоднорідним.

Частково, проблему неоднорідності електрофізичних параметрів по довжині злитку вдається вирішити шляхом введення у кристал надлишкового свинцю, проте проблема отримання зразків із наперед точно заданим хімічним складом залишається актуальною.

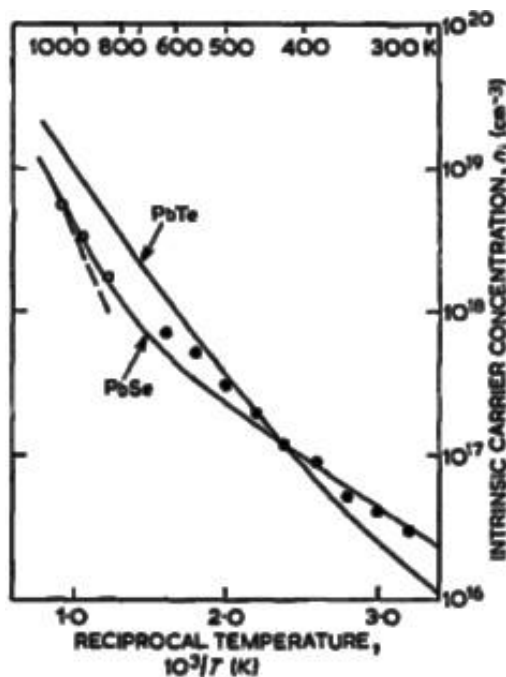


Рис.1.5. Залежність концентрації власних носіїв в залежності від температури [21].

1.2. Фізико-хімічні властивості станум телуриду

Станум телурид характеризується максимальною температурою плавлення 1063 К (рис.1.6.) і може кристалізуватись у кубічній і ромбоєдричній структурі. Хімічний зв'язок у SnTe носить іонно-ковалентно-металічний характер, а домінуючу роль у його формуванні відіграють р-орбіталі атомів. Різниця електронегативностей Sn і Te визначають іонну складову зв'язку, а велика концентрація носіїв – металічну. Область гомогенності сполуки – одностороння, а максимальна ширина (50,1-50,9 ат. % Te) спостерігається при 873 К. Максимальній температурі плавлення відповідає склад $\text{Sn}_{0.984}\text{Te}$ (50.4 ат.% Te).

Параметр елементарної комірки лінійно зменшується зі збільшенням вмісту телуру, що вказує на домінування вакансійного механізму дефектоутворення. У [27] представлено аналітичні залежності для параметра елементарної комірки: $a(\text{Å}) = 6,326 - 0,029(x - 50)$ та $a(\text{Å}) = 6,3278 - 0,0354(x - 50)$,

де x – атомний вміст телуру. Температурна залежність параметра a теж є суттєвою. Так при вмісті Te 50,8 ат.% за температури 673 К $a = 6,302$ А, а при 973 К $a = 6,294$ А [27]. Пружні характеристики та динамічні властивості SnTe представлено у [28].

SnTe завжди проявляє р-тип провідності з концентрацією носіїв в межах області гомогенності від $2 \cdot 10^{21}$ до $1,5 \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$ при 300 К. Як і у випадку інших сполук групи 4-6 фізико-хімічні властивості станум телуриду проявляють залежність від умов отримання та способу обробки (рис. 1.6).

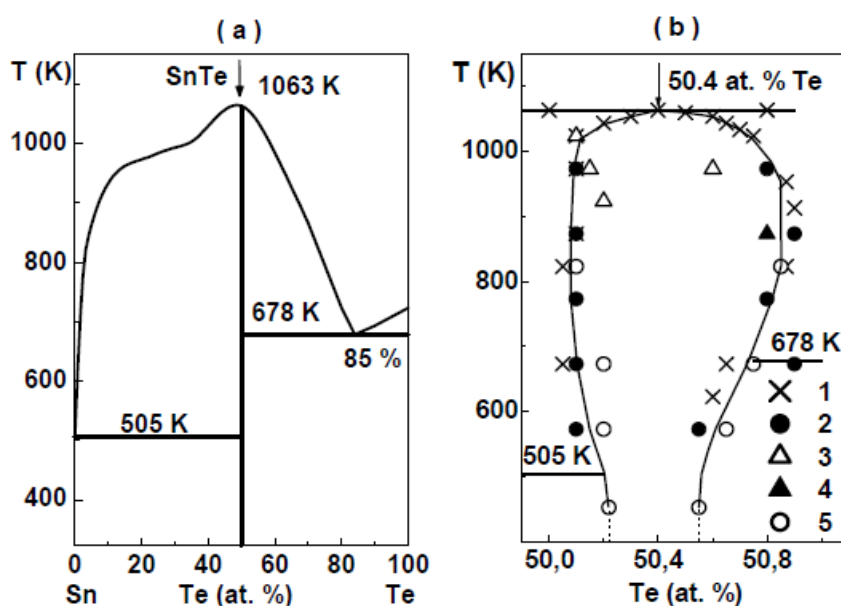


Рис.1.6. Фазова діаграма системи Sn–Te (а) та область гомогенності SnTe (б) [1].

Утворення вакансій супроводжується зміщенням атомів першої координаційної сфери на величину $\sim r^{-3}$ (r – міжатомна відстань) з втратою симетрії, що впливає на їх електронні властивості. Крім того точкові дефекти суттєво впливають на мікротвердість, модуль Юнга, теплоємність та ін.. Температура Дебая в діапазоні 85-290 К становить 132-139 К і теж може залежати від концентрації точкових дефектів. Особливо значним є вплив точкових дефектів на теплопровідність матеріалу (рис. 1.7). Згідно [29], до концентрації Te 50,4 ат.% кожна вакансія халькогену дає у валентну зону чотири дірки, а при вищому вмісті халькогену – дві. Значні концентрації вакансій халькогену у SnTe зумовлені тим, що релаксація ґратки в їх околі є дуже великою [30].

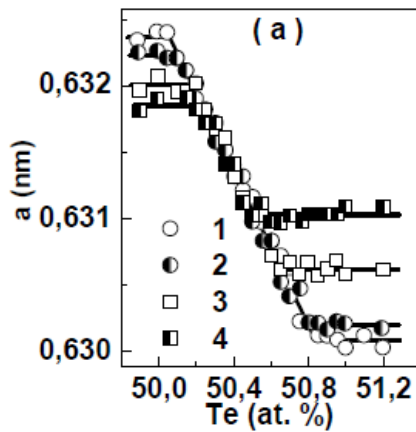


Рис. 1.7. Залежність параметра елементарної комірки від вмісту Те у станум телуриді для зразків відпалених за різних умов: 1 – НТ1 (820 К, 500 год), 2 – НТ2 (670 К, 500 год), 3 – НТ3 (570 К, 2100 год), 4 – НТ4 (450 К, 4200 год) [31].

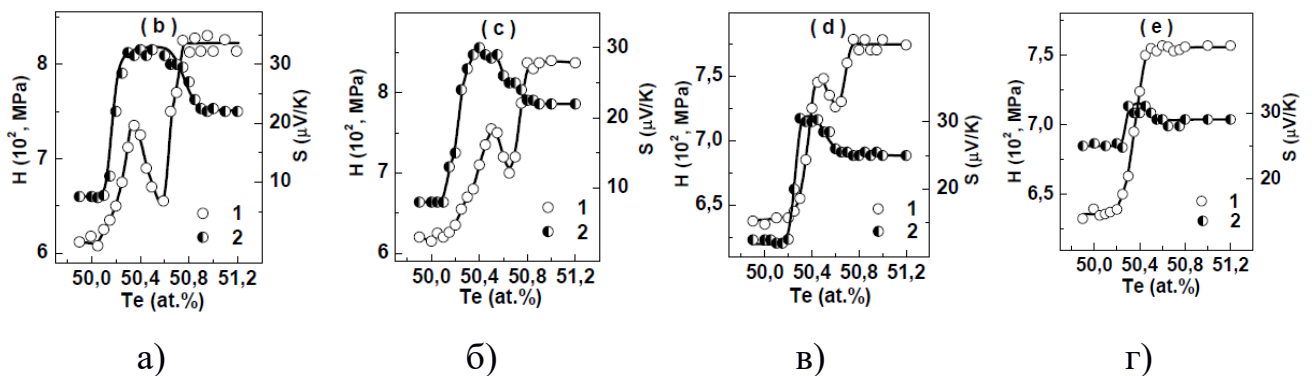


Рис. 1.8. Залежність мікротвердості (1) та коефіцієнта Зеебека (2) станум телуриду для зразків відпалених за різних умов: а – НТ1 (820 К, 500 год), б – НТ2 (670 К, 500 год), в – НТ3 (570 К, 2100 год), г – НТ4 (450 К, 4200 год) [31].

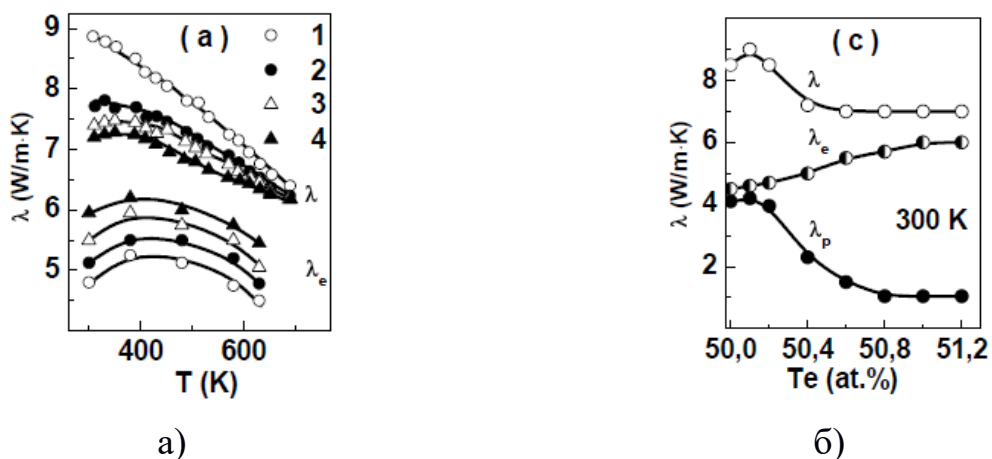


Рис. 1.9. Температурна (а) і концентраційна (б) залежність повної (λ) та електронної (λ_e) теплопровідності SnTe для зразків з різним вмістом телуру: 1 - 50.2 at.% Te, 2 - 50.4 at.% Te, 3 – 50.6 at.% Te, 4 – 50.8 at.% Te [31].

Електрофізичні параметри станум телуриду представлено на рис. 1.8. Температурна залежність питомої електропровідності носить металічний характер. З ростом концентрації Те у сполуці концентрація носіїв зростає, а їх

рухливість зменшується. Як наслідок, питома електропровідність зі збільшенням вмісту Te у сполуці зростає не суттєво. Температурна залежність коефіцієнта Зеебека SnTe характеризується немонотонною залежністю з максимумом при 800 К. Тут варто також зауважити, що за даними різних авторів, зокрема [31-32], Холл-фактор може знаходитись в межах 0,6-6, що значно ускладнює інтерпретацію результатів холлівських досліджень.

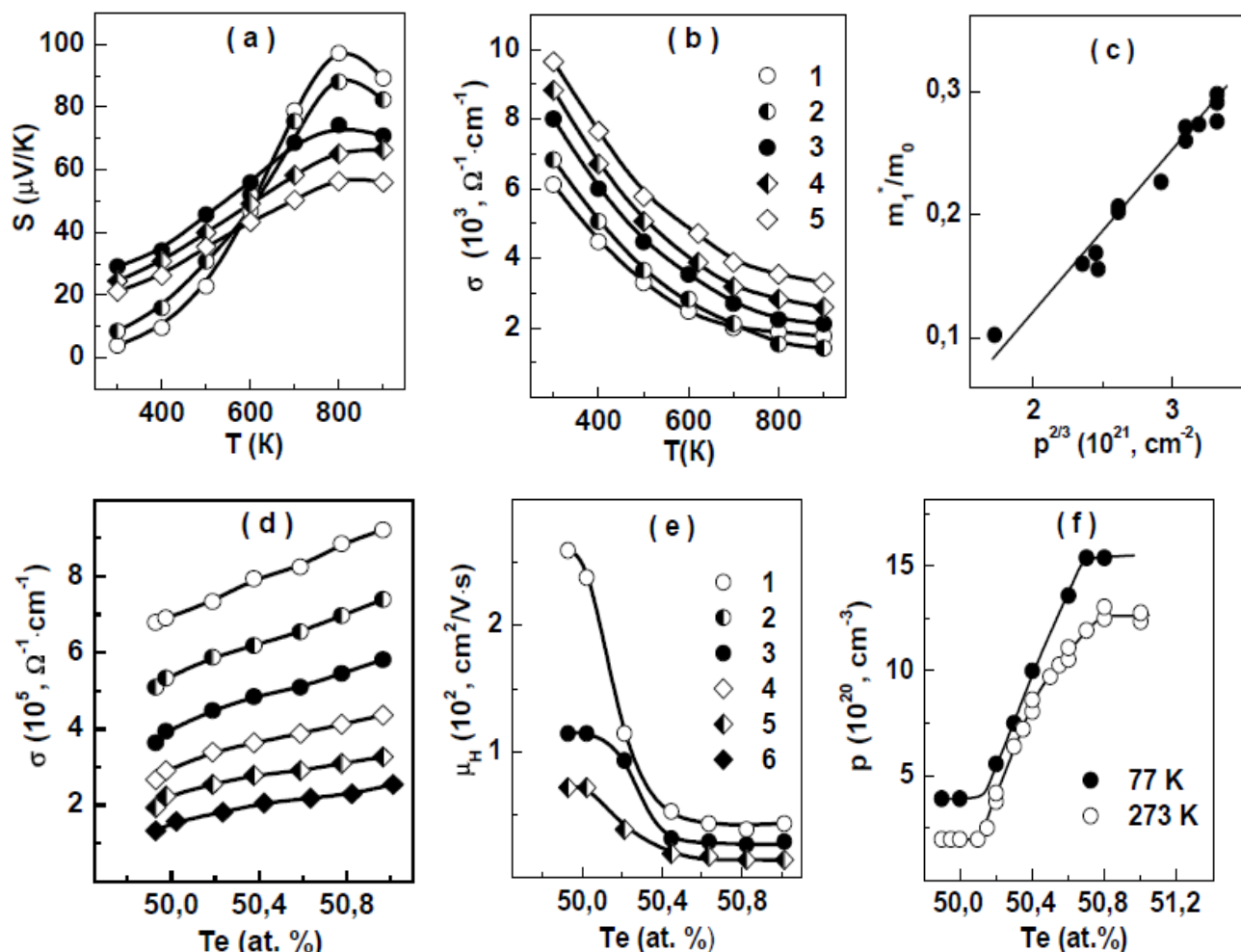


Рис. 1.10. Температурні і концентраційні залежності питомої електропровідності, рухливості, концентрації носіїв та коефіцієнта Зеебека для зразків з різним вмістом телуру (a,b: 1 – 50.0 at.% Te, 2 – 50.2 at.% Te, 3 – 50.4 at.% Te, 4 – 50.6 at.% Te, 5 – 50.8 at.% Te) та відпалених за різних температур (d, e, f: 1 – 273 K, 2 – 373 K, 3 – 473 K, 5 – 573 K, 6 – 773 K).

Для пояснення комплексу електрофізичних властивостей у [31] запропоновано модель зонної структури SnTe (рис. 1.9) у якій враховано наявність підзони утвореної вакансіями і яка розташована на 0,42 eV нижче стелі валентної зони. В залежності від хімічного складу в межах області

гомогенності, ширина даної підзони може змінюватись від 0,038 до 0,19 еВ, а ефективна маса носіїв у ній – від 2,08 до 1,53 m_0 .

Згідно [33], валентна зона станум телуриду складається з підзони легких та важких дірок. Зона легких дірок непараболічна (максимум в т. L), повздовжна ефективна маса становить 0,4 m_0 , поперечна – 0.035 m_0 . Зона важких дірок – параболічна (максимум в т. Σ), ефективна маса носіїв у ній 3,3 m_0 . Енергетичний зазор між підзонами при $T = 300$ К становить 0,3 еВ і зменшується з температурою з коефіцієнтом (2-3) 10^{-4} еВ/К. Ефективна маса густини станів ($m_d/m = N_v^{2/3}(m_t^{2/3}m_l^{1/3})$) для легких дірок становить 0,2, важких – 2,0. Ефективна маса провідності ($3/m^* = 2/m_t^* + 1/m_l^*$) для легких дірок – 0,05 m_0 .

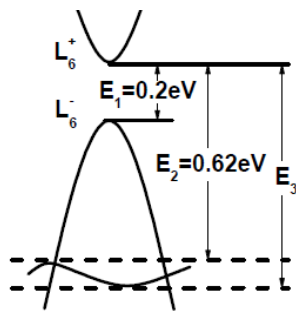


Рис. 1.11. Модель зонної структури SnTe з підзоною зумовленою катіонними вакансіями [31]

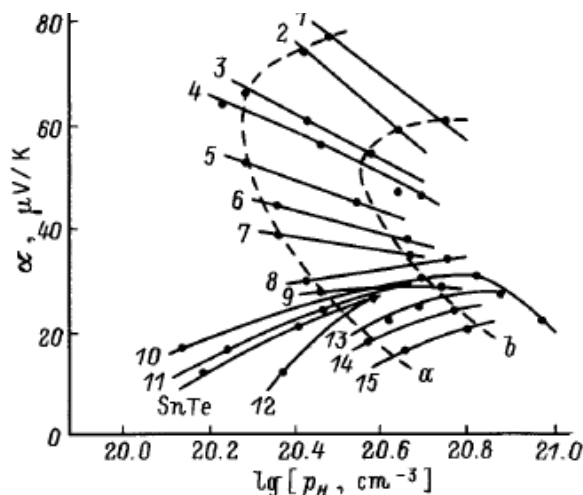


Рис. 1.12. Залежність коефіцієнта Зеебека від холлівської концентрації дірок при 300 К для SnTe з надлишком Te. Штрихові лінії проведені через експериментальні точки для зразків з вмістом Te 0,5 (а) і 1,5 (б) ат. % Te. Тип і концентрація домішки наведені у табл. 1. [34]

Таблиця 1.1.

Тип і кількість домішки для зразків, залежності яких представлено на рис. 1.12 [34]

№ кривої	Домішка	Кількість, ат. %
1	In+Cd+Ag	1+1+1
2	In+Cd	1+1
3	In+Cd	1+1
4	In	1
5	Gd	1
6	Tl	1
7	Cd	1
8	I	1
9	Ag	1
10	Pb	5
11	Ge	5
12	Si	5
13	Sb	1
14	Bi	1
15	As	1

Згідно [34], оптимальні значення коефіцієнта Зеебека, що забезпечують отримання максимальної термоелектричної ефективності, становлять 200-240 мкВ/К. Оскільки для чистого SnTe такі значення досягнути не вдається, то актуальним є пошук домішок, які б покращили даний параметр. Зокрема, у [34] досліджено вплив більш ніж десяти домішок на коефіцієнт Зеебека. Результати представлено на рис.1.12. Встановлено, що деякі домішки хоч і підвищують величину S у кілька разів, максимально досягнутий параметр добротності становить лише $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

1.3. Особливості фізико-хімічних властивостей твердих розчинів плюмбум-станум телуриду

Тверді розчини PbSnTe характеризуються широкою областю гомогенності, яка зміщується в бік надлишку телуру при збільшенні вмісту олова [35, 36]. Більшість експериментів по визначенню області гомогенності проводились на основі дослідження ефекту Холла, інтерпретація яких

ускладнена як неоднозначністю моделей електричної активності точкових дефектів, так і сильною залежністю фактора холла від хімічного складу розчину [37]. Детальні дослідження Р-Т діаграм проведені у [38].

Стала ґратки твердого розчину за кімнатної температури описується рівнянням [39] $a(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}) = 0.133x - 1.7 \cdot 10^{-23}p + 6.327$ [A], де p – концентрація дірок у см⁻³. Згідно ж [40]: $a(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}) = 6.458 - 0.149x$ [A].

Модулі пружності для складу $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ при 4,2 К $c_{11} = 12,49 \cdot 10^{10}$ Н/м², $c_{44} = 1,684 \cdot 10^{10}$ Н/м² [41]. Температурні залежності пружних характеристик та динамічні властивості розчину представлено у [42].

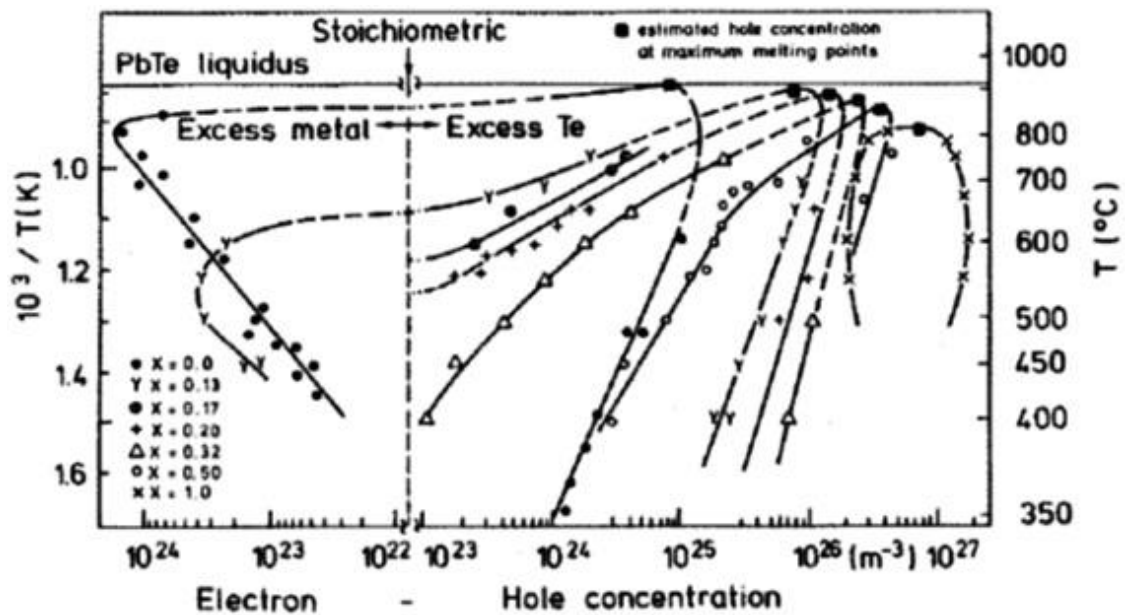
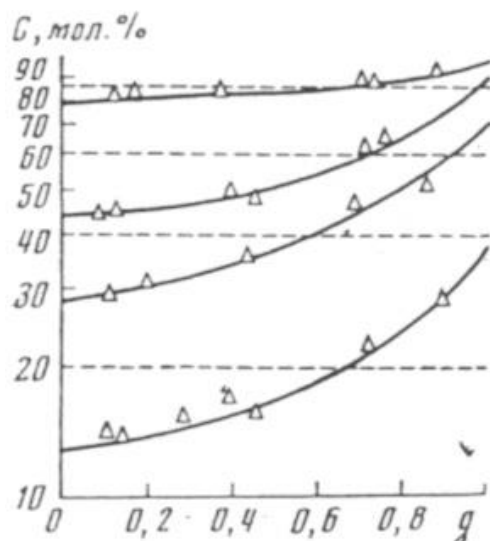
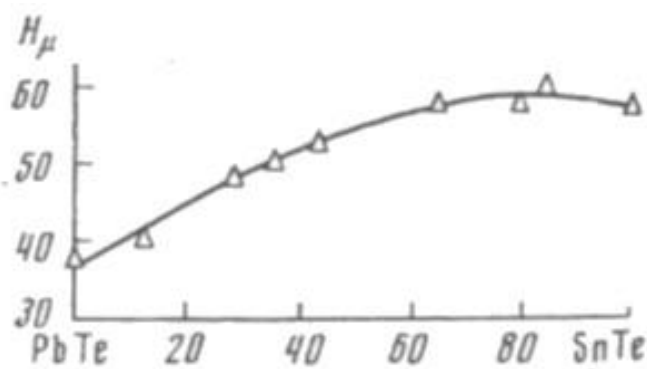


Рис.1.13. Область гомогенності твердого розчину PbSnTe [36].

Використання методу напрямленої кристалізації не дозволяє отримувати однорідні по довжині монокристалічні злитки (рис.2). Також без додаткових заходів (відпал, легування) у кристалах практично завжди утворюються преципітати металу чи халькогену [43]. Частково, вирішити ці проблеми можна при використанні методу ТНМ [44].



а)



б)

Рис. 1.14. Розподіл концентрації SnTe по довжині злитка PbTe-SnTe (а) та Залежність мікротвердості PbTe-SnTe від складу (б) [43].

При приготуванні зразків шляхом пресування (металокерамічним методом) необхідно враховувати можливість фазового переходу з структурного типу NaCl у GeS (рис. 1.15) [45].

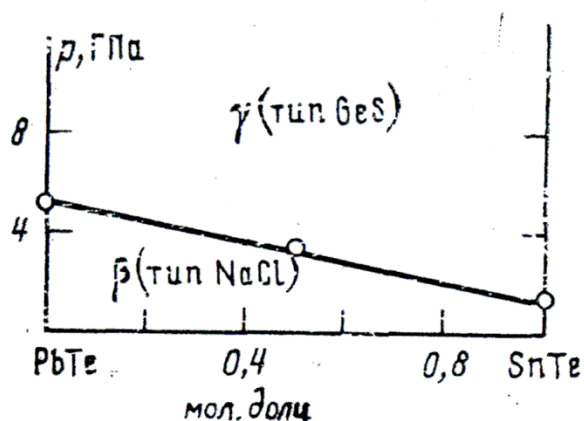


Рис. 1.15. Р-х діаграма стану системи PbTe-SnTe (суцільна лінія проведено згідно даних вимірювання електроопору, точки — рентгенографічні дані) [45].

Для інтерпретації більшості експериментів в діапазоні температур 0-300 К достатнім є використання двозонної моделі Кейна енергетичної структури [46, 47] з ефективною поперечною масою електронів на дні зони провідності $0,0134 \pm 0,0006 m_0$. Коефіцієнт анізотропії при цьому становить $K = 10 \pm 0,5$. Лише в коремих випадках необхідним є використання шестизонної моделі Дімока [46, 48].

У [49] для інтерпретації результатів експерименту представили енергетичну зонну діаграму при побудові якої виходили з того, що: при 0 К ширина забороненої зони PbTe становить 0,19 еВ, а SnTe – 0,3 еВ; зі збільшенням кількості свинцю у розчині швидкість зближення основних екстремумів становить 6 меВ/ат.%; енергетичні відстані між зонами легких та важких дірок у PbTe становить 0,19 еВ, а SnTe – 0,3 еВ.

При $x = 0,62$ та температурі $T = 295$ К відбувається інверсія зон [50, 51]. При температурі 80 К інверсія відбувається при $x = 0,4$ [50]. Малість ширини забороненої зони призводить до високої концентрації власних носіїв заряду [52], що варто враховувати при інтерпретації експериментів.. Аналітично ширина забороненої зони в залежності від складу та температури згідно [52], [48] та [41], відповідно, описується рівнянням:

$$E_g(x, T) = 171.5 - 535x + \sqrt{12.8^2 + 0.19(T + 20)^2} [meV]$$

$$E_g(x, T) = 171.5 - 520x + \sqrt{163.8 + 0.215(T + 20)^2} [meV]$$

$$E_g(x, T) = 189.7 - 543x + 0.45T^2 / (T + 50) [meV]$$

При низькій концентрації олова (до точки інверсії) заборонена зона з ростом температури збільшується, а при високій концентрації олова (після точки інверсії) – зменшується.

Відстань між зоною важких дірок та дном зони провідності описується рівнянням [48] $E_{g,\Sigma}(x) = 360 - 102.5x + 12.5x^2 [meV]$ і від температури не залежить [48]. Маса носіїв у зоні важких дірок, згідно [48], становить $2,8 m_0$. Згідно [53] при $x=0,3$ маса легких дірок – $0,17 m_0$, важких – $1.4 m_0$; при $x=0,5$ маса легких дірок – $0.16 m_0$, важких – $1.6 m_0$.

У [54] при моделюванні дефектної підсистеми для складів $x = (0,12-0,275)$ ефективну масу густини станів важких дірок вважали сталою $m_h = 0,7 m_0$, а електронів – залежною і від складу і температури $m_n = 1.04 (0.19-0.48x+4.1 \cdot 10^{-4} T)$.

Варто зазначити, що, згідно [53], і для SnTe і PbSnTe приросту коефіцієнта Зеебека, варто очікувати у тій області концентрації дірок, коли домінуючою є роль важких дірок.

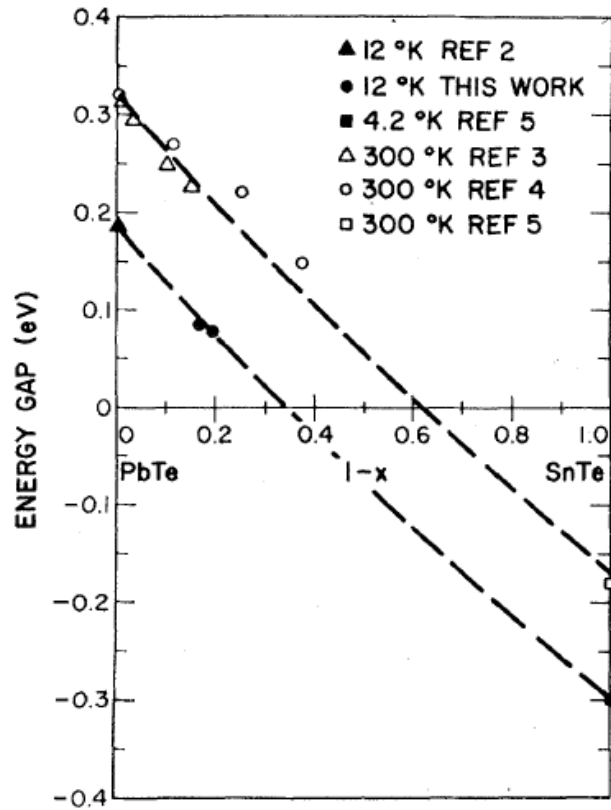


Рис. 1.16. Залежність ширини забороненої зони $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ від вмісту SnTe для різних температур [13].

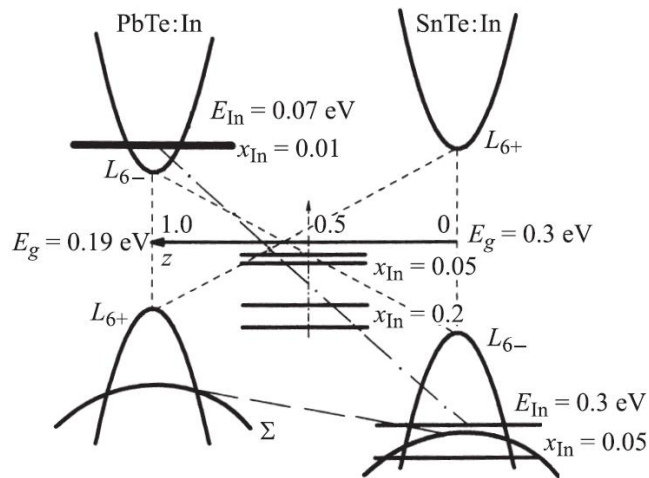


Рис. 1.17. Схема енергетичних зон у кристалах системи PbTe-SnTe згідно [49].

При великих концентраціях дірок у PbSnTe спостерігається сильна залежність ефективної маси носіїв від їх концентрації [54], що не може бути поясненим в рамках моделі Кейна чи Дімока, а авторами інтерпретується як наслідок активної електрон-фононної взаємодії.

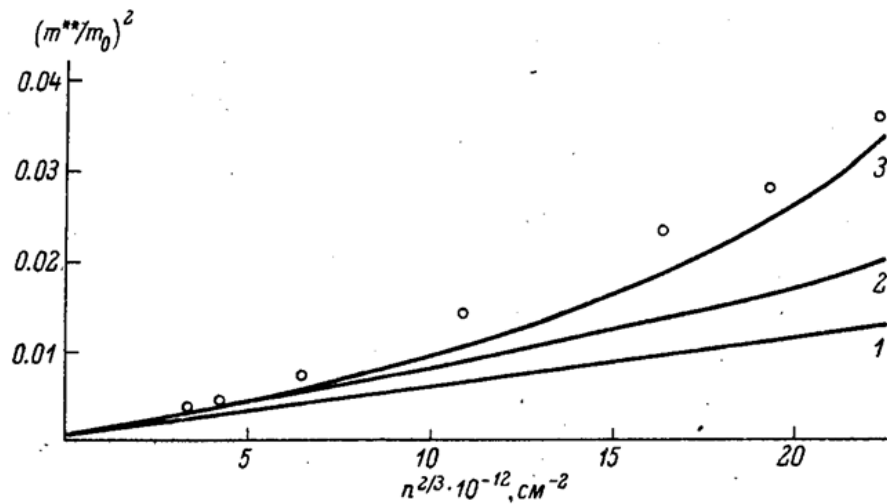


Рис.1.18 Залежність ефективної маси дірок від концентрації носіїв у $\text{Pb}_{0,79}\text{Sn}_{0,21}\text{Te}$. 1 – залежність $m^*(n)$ розрахована на основі двозонної моделі Кейна, 2 – залежність $m^*(n)$ розрахована з врахуванням взаємодії носіїв з акустичними та повздовжніми оптичними фононами, 3 – залежність $m^*(n)$ розрахована з врахуванням взаємодії носіїв з поперечними та повздовжніми оптичними фононами, точки – експериментальні дані [55].

Електричні властивості. Характер зміни кінетичних параметрів PbSnTe при зміні кількості стану передусім пов'язаний зі зменшенням ширини забороненої зони і, як наслідок, ефективної маси дірок. Саме тому у розчинах електропровідність є дуже високою навіть при концентраціях носіїв близьких до $p\text{-PbTe}$. І це при тому, що в PbSnTe є значним розсіювання на домішках [56-57], про що свідчить більш пологий хід залежності $\sigma(T)$ [56].

У роботі [58] досліджувались кристали PbSnTe отримані з негомогенного розплаву. Отримані окремі зразки володіли високою рухливістю та були двофазними, що може мати практичний інтерес для використання у термоелектриці. Варто зазначити, що виміряні при 300 К концентрації носіїв виявились дещо нижчими ніж при 77 К.

Табл. 1.2

Електричні властивості кристалів $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ вирощених з нестехіометричного розплаву при 77 К [58].

Te in melt, %	x	$\rho, 1018 \text{ cm}^{-3}$	$\mu, \text{cm}^2/(\text{V s})$
50	0,00	9,1	8000
45	0,00	5,7	11000
42	0,00	1,1	26000

41,5	0,00	0,4	25000
40	0,00	0,04*	-
39,0	0,00	0,38*	12000
38,6	0,00	1,5*	22000
50	0,10	48	710
45	0,10	22	1400
41	0,10	11	4400
35	0,10	3,7	5500
30	0,10	1,5	9000
50	0,17	92	470
40	0,17	21	500
30	0,17	7,7	4500

* – n-тип.

1.4. Вплив домішки Sb і Bi на властивості плумбум і станум телуриду

Легування (PbTe:Sb, PbTe:Bi). Ізотерми розчинності Bi і Sb у PbTe і SnTe (рис. 1.19) визначались за результатами мікроскопічного аналізу, вимірюваннями мікротвердості і коефіцієнта Зеебека (рис. 1.20, 1.21). Вихід на насичення даних залежностей вважали переходом в гетерофазну область. Зі збільшенням концентрації сурми чи вісмуту у PbTe область гомогенності зміщується в бік більших концентрацій телуру. Така закономірність авторами [59] пояснюється процесами самокомпенсації: внаслідок введення значної кількості донорних дефектів відбувається генерація власних акцепторних дефектів (V_{Pb} , Te_i), що й зумовлює надлишок Te. У випадку SnTe при малих концентраціях Sb спостерігається зсув області гомогенності в бік надлишку металу.

Найбільша розчинність Sb(Bi) спостерігається в напрямку сполуки $Sb(Bi)_2Te_3$. На основі аналізу Холлівських даних авторами [59] встановлено, що при вмісті сурми у плумбум телуриді > 2 ат.% можливим є утворення електрично неактивних комплексів Sb_2Te_3 . При нижчих концентраціях домішка

розчиняється у атомарному вигляді. Можливою є також участь у формуванні електрофізичних властивостей антиструктурних дефектів Te_{Pb} .

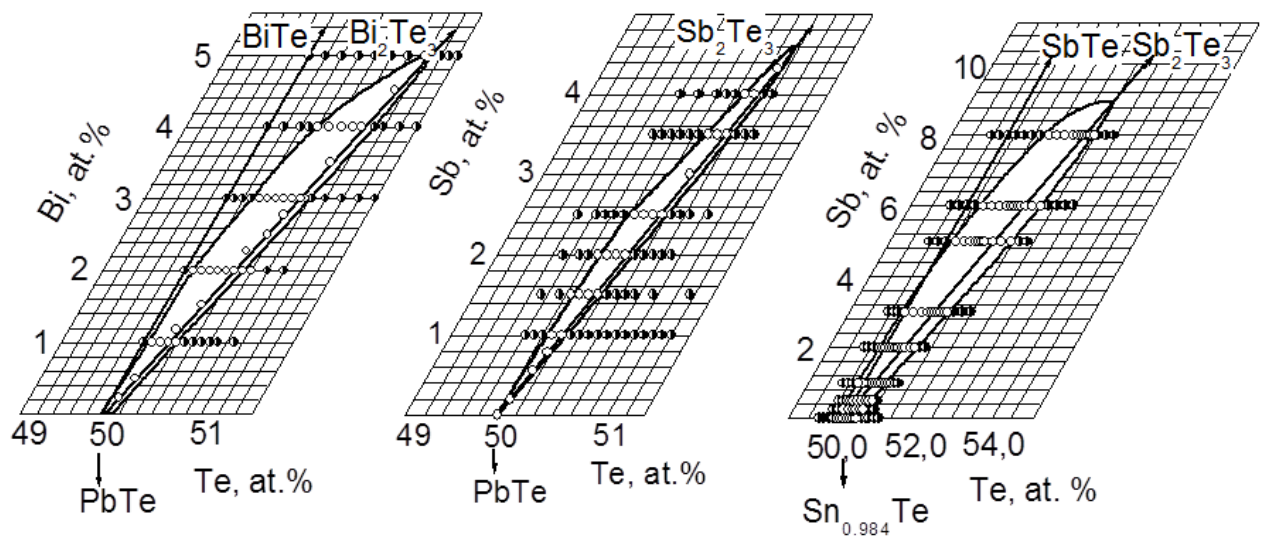


Рис.1.19. Ізотерми розчинності в системі Pb-Bi-Te, Pb-Sb-Te, Sn-Sb-Te, Sn-Bi-Te [60].

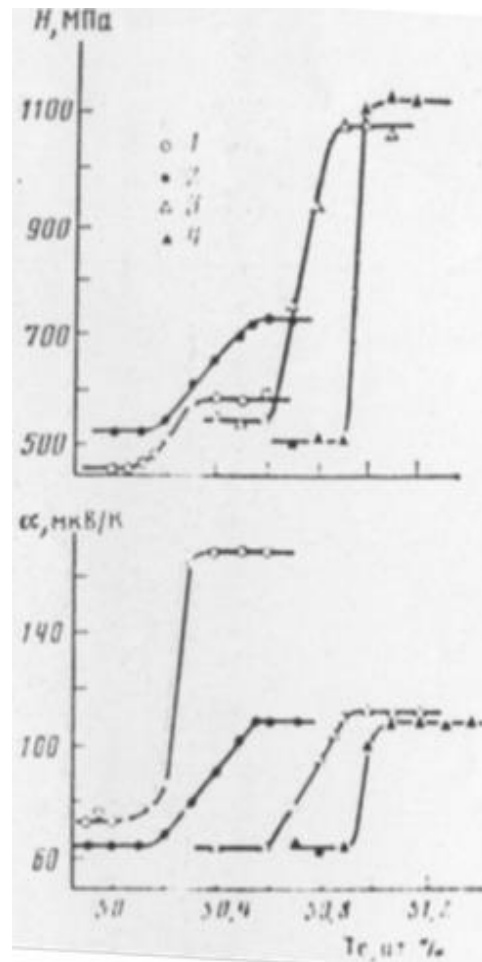


Рис.1.20. Залежність мікротвердості і коефіцієнта Зеебека від вмісту телуру вздовж ізоконцентрат Sb, що містять 1 (1), 2 (2), 3 (3) і 4 (4) ат. % Sb [59].

Домішка вісмуту у плюмбум телурид є значно ефективнішим донором у порівнянні з сурмою [62] і дозволяє досягати значно вищих концентрацій носіїв. Для пояснення механізму електричної дії Bi у PbTe авторами [63] розглянуто можливість утворення, окрім атомів заміщення Bi_{Pb} , також атомів вкорінення Bi_i та заміщення типу Bi_{Te} . Причому, атоми вкорінення домінують при малих концентраціях домішки (< 0.1 ат. %) а їх валентність становить $+3$. Основним аргументом на користь такої моделі автори вважають зменшення рухливості внаслідок ефективного розсіювання носіїв на іонах домішки. При вищих концентраціях домішки (0.25 ат. %) атоми вісмуту локалізуються переважно у катіонних вузлах [63].

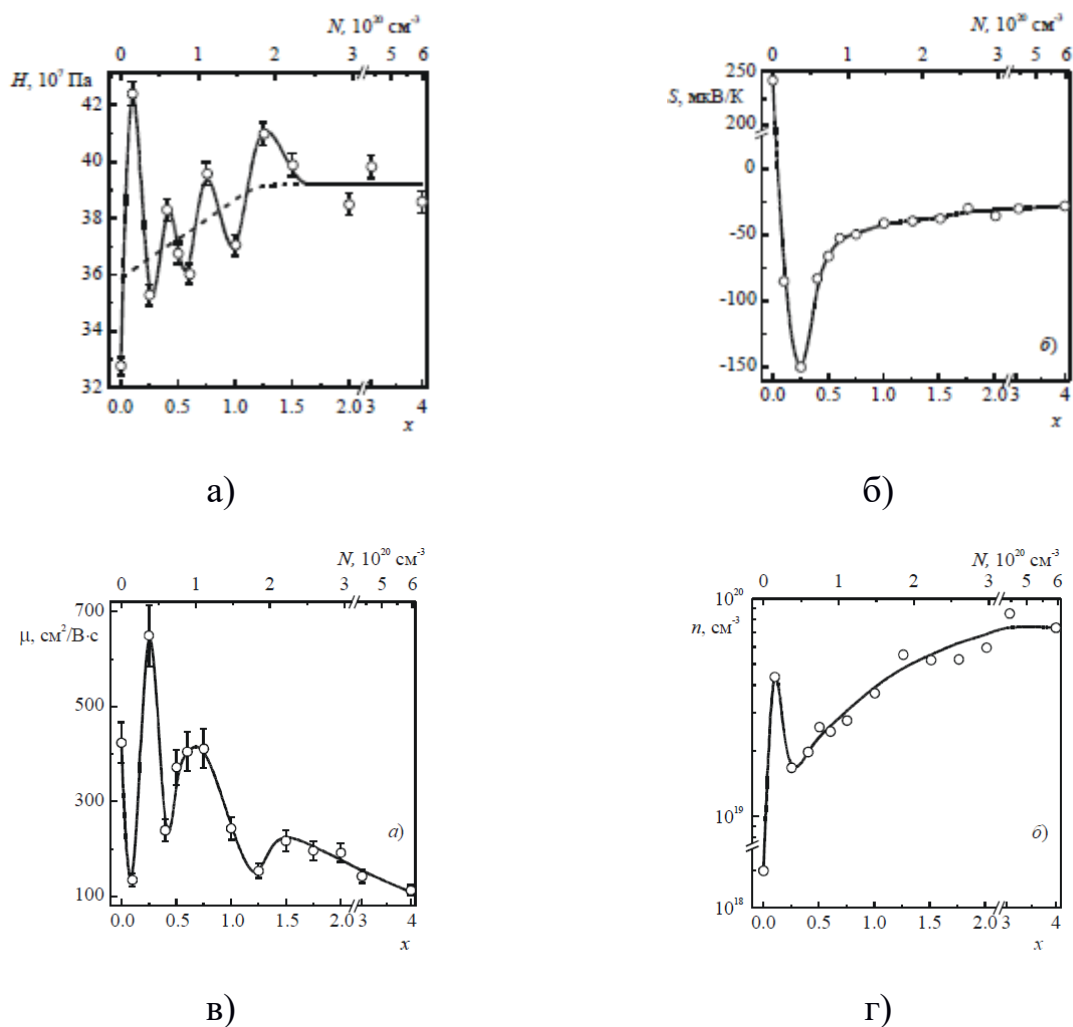


Рис.1.21. Залежність мікротвердості (а), коефіцієнта Зеебека (б), рухливості (в) та концентрації носіїв (г) у кристалах $(\text{PbTe})_{100-x}\text{Bi}_x$ від вмісту вісмуту [63].

Тверді розчини PbTe-SbTe , PbTe-BiTe . У випадку твердих розчинів PbTe-BiTe [64, 65] характер концентраційних залежностей основних

електрофізичних параметрів (коефіцієнт Холла, Зеебека, рухливість та ін.) залишається складним (Рис.1.22). Числові значення даних параметрів теж несуттєво змінюються. Зокрема, максимальна термоелектрична потужність для PbTe:Bi становить $39 \text{ мкВт}/(\text{см K}^2)$ [3], а для PbTe-BiTe – $37 \text{ мкВт}/(\text{см K}^2)$ [64]. Як і у випадку легування, основними дефектами вважаються BiTe та електронейтральні комплекси Bi_2Te_3 [64]. У [65] для пояснення складної концентраційної залежності рухливості носіїв у PbTe-BiTe проаналізовано зміну домінуючого механізму розсіювання зі збільшенням концентрації домішки. Показано, що лише при малих вмістах Bi ($< 0.3 \text{ ат. \%}$) домінує розсіювання на акустичних фононах (Рис.1.23.). При вищих – необхідно враховувати розсіювання на нейтральній домішці та вільних носіях струму.

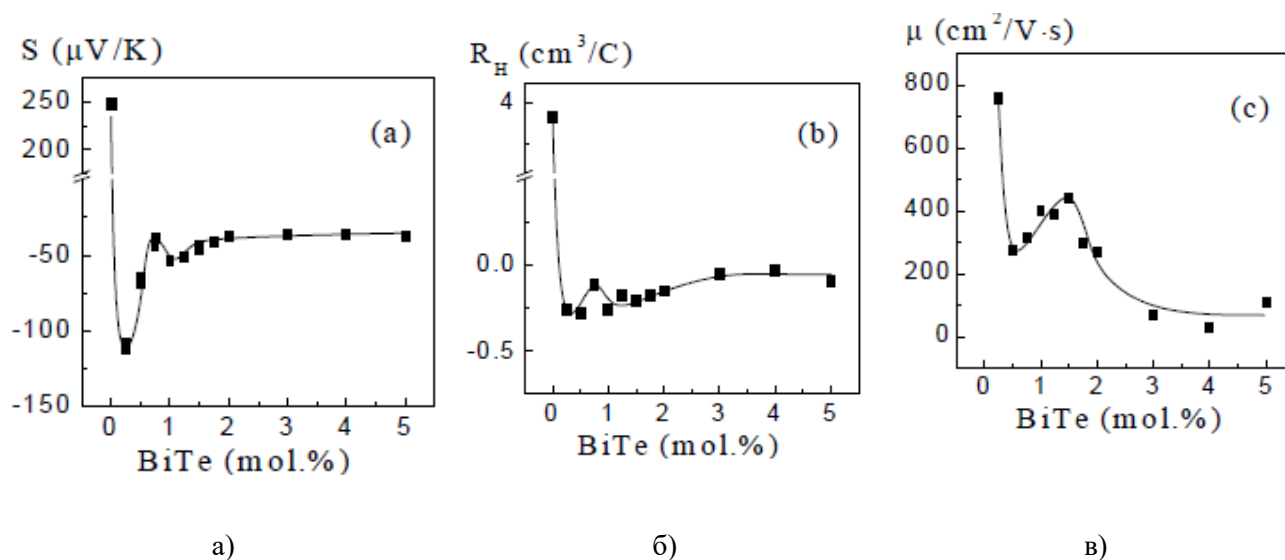


Рис.1.22. Залежність коефіцієнта Зеебека (а), коефіцієнта Холла (б) та рухливості (в) у кристалах PbTe-BiTe від вмісту BiTe [64].

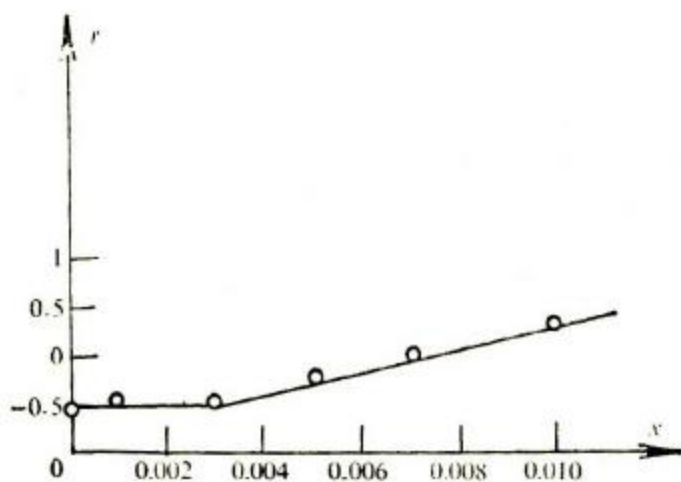


Рис.1.23. Залежність параметра розсіювання носіїв у кристалах PbTe BiTe від вмісту BiTe [66].

Зважаючи на можливість прояву амфотерних властивостей домішки сурми у роботі [66] досліджено тверді розчини PbTe-SbTe та PbTe-PbSb. Встановлено, що PbTe-SbTe характеризується стабільним n-типом провідності у температурному діапазоні (0-600) К, а PbTe-SbTe у різних температурних інтервалах може бути як n, так і р-типу провідності, що ускладнює можливості практичного застосування даного матеріалу у якості активних елементів термоелектричних перетворювачів. Варто зазначити, що температурні залежності термоелектричних параметрів отримані у [66] якісно та кількісно узгоджуються з даними роботи [67].

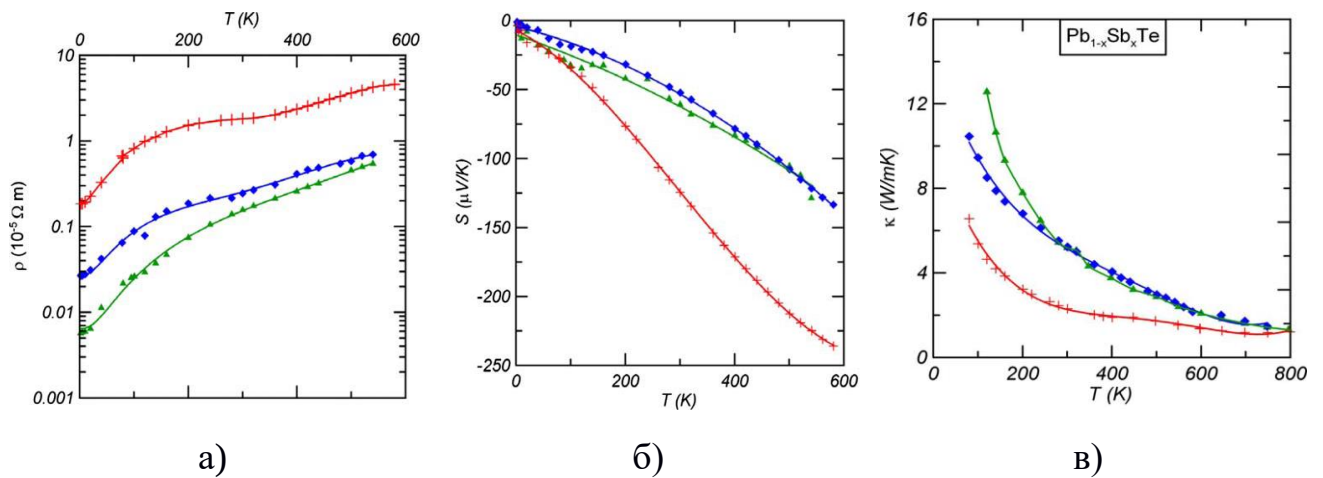


Рис. 1.24. Питомий опір (а), концентрація носіїв (б), коефіцієнт Зеебека (в) та коефіцієнт теплопровідності кристалів: $\text{Pb}_{0,9975}\text{Sb}_{0,0025}\text{Te}$ (+); $\text{Pb}_{0,995}\text{Sb}_{0,005}\text{Te}$ (▲); $\text{Pb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{Te}$ (◆) [66].

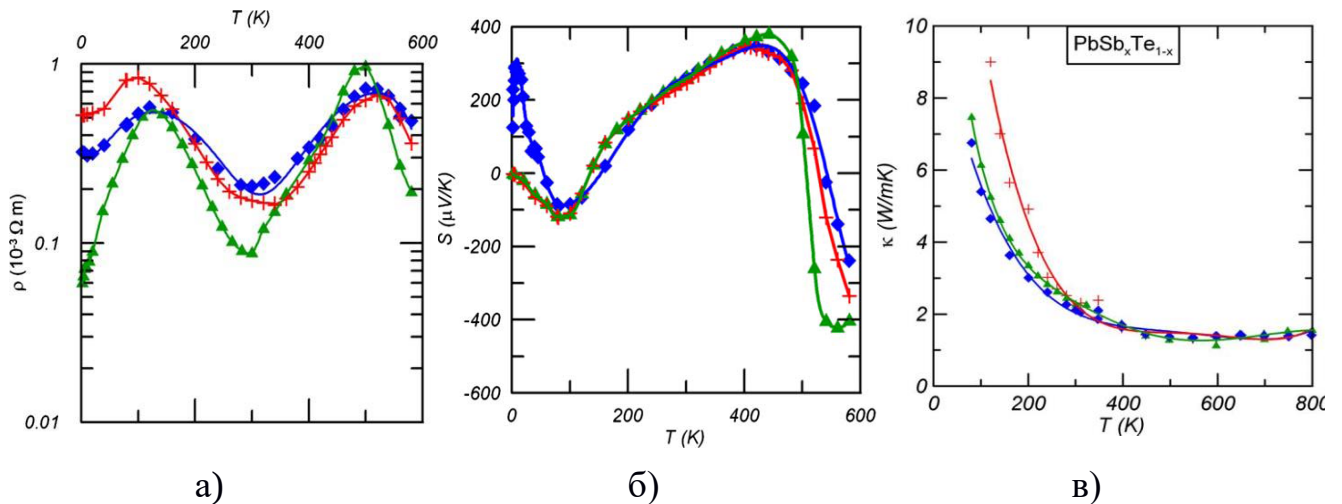


Рис. 1.24. Питомий опір (а), концентрація носіїв (б), коефіцієнт Зеебека (в) та коефіцієнт теплопровідності кристалів: $\text{PbSb}_{0,0025}\text{Te}_{0,9975}$ (+); $\text{PbSb}_{0,005}\text{Te}_{0,995}$ (▲); $\text{PbSb}_{0,01}\text{Te}_{0,99}$ (◆) [66].

Тверді розчини $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$, $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$. Додаткового покращення термоелектричних параметрів можна досягнути шляхом створення твердих розчинів $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$, $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$. Як показано в роботі [68], автори якої детально дослідити температурні залежності теплопровідності $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ при різних вмістах Bi_2Te_3 , в першу чергу це зумовлено зменшенням теплопровідності матеріалу внаслідок його дефектності.

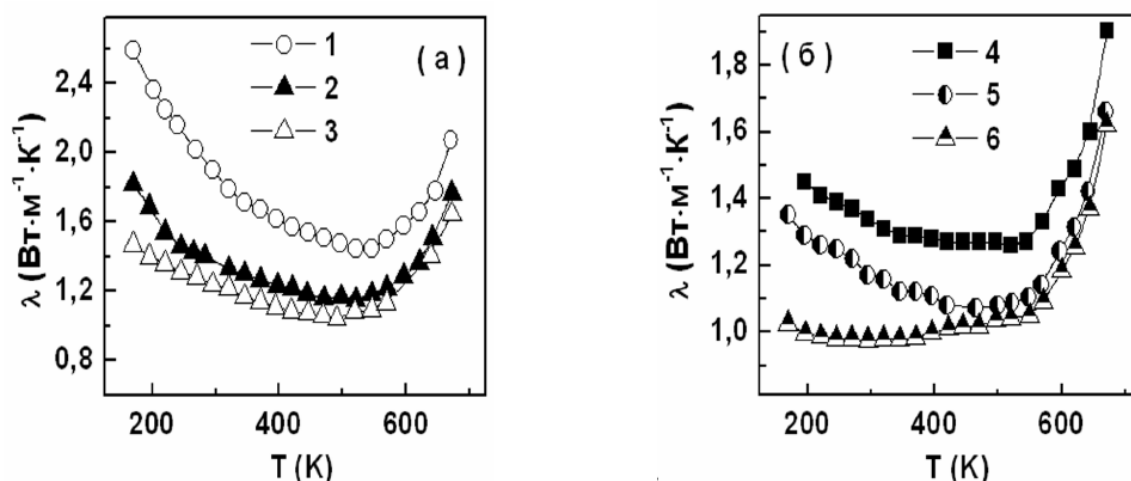
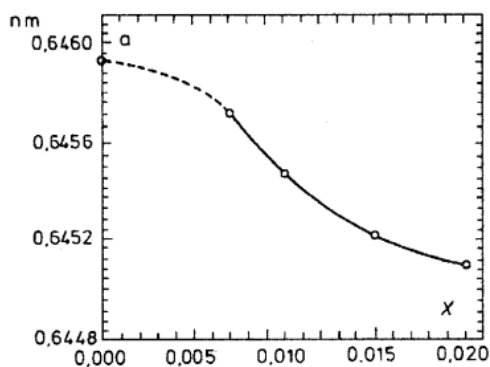


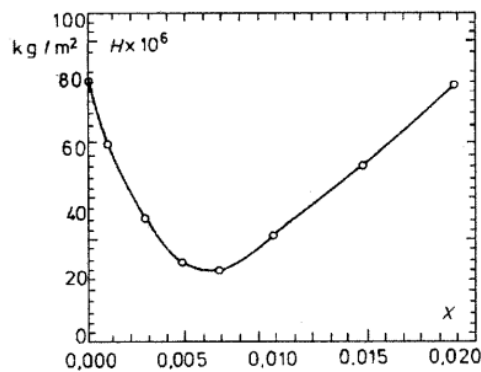
Рис. 1.25. Температурні залежності теплопровідності твердих розчинів $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$: а) 1 – PbTe , 2 – 0,5 моль.% Bi_2Te_3 , 3 – 0,6 моль.% Bi_2Te_3 ; б) 4 – 1,0 моль.% Bi_2Te_3 , 5 – 1,5 моль.% Bi_2Te_3 , 6 – 4,0 моль.% Bi_2Te_3 [68].

Визначення області існування твердих розчинів $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$ зі сторони сполуки PbTe проведено у [69-71] методами рентгенографії та металографії. Проведені дослідження мікроструктури легованих і відпалених зразків показує, що межа твердого розчину знаходиться поблизу 5 моль% Bi_2Te_3 .

Залежність параметра елементарної комірки від вмісту домішки визначена у [71] представлена на рис.1.26 На основі аналізу зміни ширини дифракційних ліній та немонотонної залежності мікротвердості зразків зі збільшенням кількості Bi_2Te_3 у сполуці, авторами [71] зроблено висновки про різні механізми формування твердих розчинів в залежності від вмісту Bi_2Te_3 .



а)



б)

Рис. 1.26. Залежність параметра ґратки (а) та мікротвердості (б) від хімічного складу розчину $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$ [71].

Так, при $x \leq 0,005$ Ві входить у ґратку PbTe вигляді окремих іонів та іонізованих атомів і хаотично розподіляється, не впливаючи суттєво на структуру матриці. Це підтверджується тим, що стала ґратки зразків з $0,001 \leq x \leq 0,005$ практично не змінюється і є близькою до чистого PbTe (Рис. 1.26.).

Зі збільшенням кількості вісмуту у сплавах, згідно [71, 72], є можливість формування електрично нейтральних комплексів типу Bi_2Te_3 . Отримані криві мікротвердості з мінімумом характерні для твердих розчинів з утворенням хімічних комплексів [73]. Очевидно, що вони найбільш активно проявляються при концентрації домішок. $x \approx 0,005$ (рис. 1.26). Тоді включення домішкових атомів Ві і Те в у вигляді окремих іонів може бути енергетично невигідно, оскільки це призводить до значних спотворення хімічного зв'язку та деформації кристалічної решітки. У цьому випадку, цілком ймовірним є ріст сил притягання між зарядженими дефектами (іонізованих атомів Ві. та власних дефектів, що існують у ґратці PbTe). Ці дефекти і зменшують мікротвердість.

Для конфігурацій з $x > 0,007$ мікротвердість зростає з ростом x . Це означає, що при великих концентраціях вісмуту утворюється єдина кристалічна ґратка пльомбум телуриду з розбавленою домішкою без дефектних комплексів, в якій мікротвердість набуває більш високих значень.

Розчинність Sb_2Te_3 в PbTe визначалася в роботах [74-77]. При температурах 573-823 К розчинність становить близько 2-4 ат. % Sb [76,77]. Максимальна розчинність (~ 6 ат. % Sb), встановлена при температурі

кристалізації [78]. За даними ж [79] границя області розчинності Sb_2Te_3 у PbTe складає ~ 2 мол. %.

На відміну від системи $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ немонотонностей у залежності мікротвердості від складу не спостерігається (рис. 1.27). Авторами роботи [76] встановлено, що збільшення вмісту Sb_2Te_3 у твердому розчині зумовлює збільшення концентрації донорних центрів. У сплавах із вмістом Sb_2Te_3 більше 1,5 – 2 мол. % холівська концентрація n_H і коефіцієнт Зеебека S (рис. 1.27) практично не змінюються.

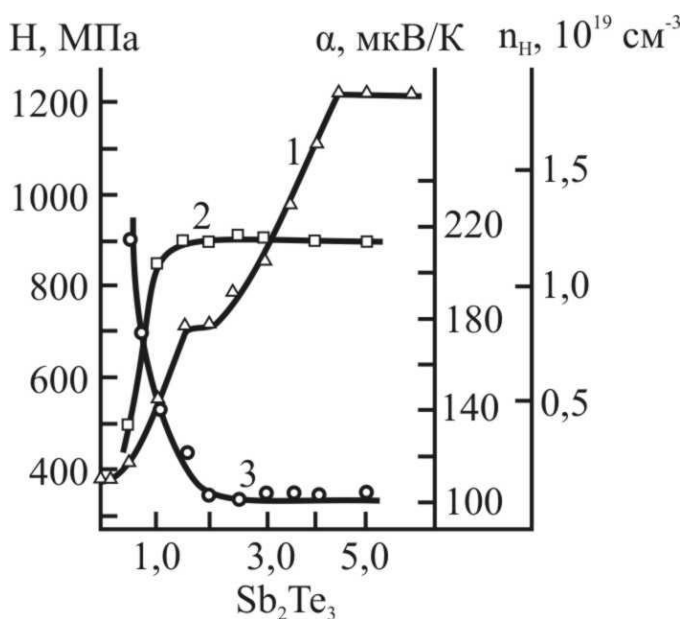
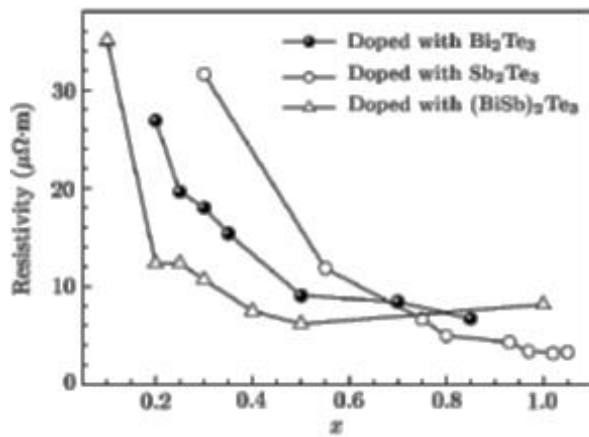
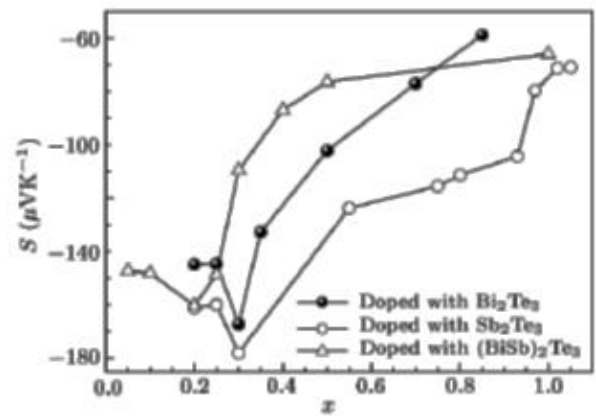


Рис. 1.27. Залежність мікротвердості H (1), холівської концентрації носіїв заряду n_H (2) та коефіцієнта термо-е.р.с. α (3) твердого розчину $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ від складу [59].

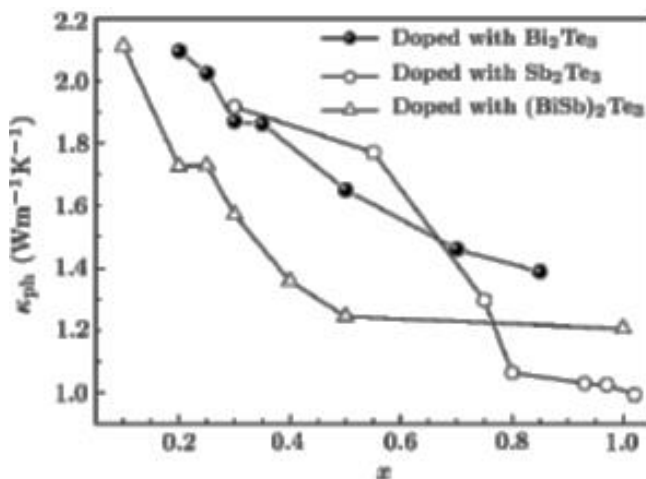
Термоелектричні властивості твердих розчинів досліджувались у роботах [80-82]. Збільшення вмісту Bi_2Te_3 чи Sb_2Te_3 твердому розчині зменшує його питомий опір та ґраткову складову теплопровідності. Як показано у [81,82], спостережувані закономірності зумовлені збільшенням концентрації електронів у матеріалів та ефективним розсіюванням фононів на точкових дефектах кристалічної ґратки. Різкі максимуми на кривих залежності коефіцієнта Зеебека від складу зумовлені переходом рівня Фермі максимуму густини станів [81].



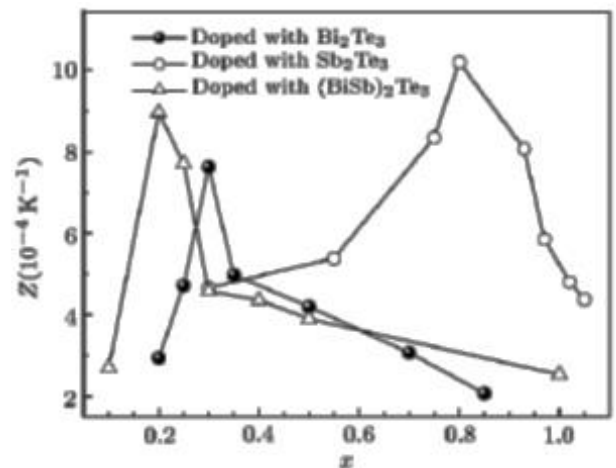
а)



б)



в)



г)

Рис. 1.28. Питомий опір (а), коефіцієнт Зеебека (б), коефіцієнт теплопровідності (в) і термоелектрична добротність (г) для сполук $\text{PbTe}:\text{Bi}_2\text{Te}_3$, $\text{PbTe}:\text{Sb}_2\text{Te}_3$ і $\text{PbTe}:(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$ [83-88].

1.5. Нанокompозитні термоелектричні матеріали

Широкого застосування для виготовлення термоелементів набув метод пресування порошку, який володіє рядом переваг у порівнянні з методами отримання монокристалічних зразків. Зокрема, метод є високопродуктивний і дозволяє отримувати зразки різної геометричної форми з точно заданими розмірами. Для телуридів металів четвертої підгрупи важливим є також той факт, що зниження термоелективності пресованих зразків у порівнянні з монокристалами незначне [89].

Важливо зазначити, що, згідно [89], між пресованими зразками та вихідними матеріалами практично відсутні кореляції термоелектричних

параметрів. Це свідчить про повну перебудову дефектної підсистеми матеріалу, та, зокрема, можливість керувати нею шляхом вибору технологічних умов пресування і відпалу зразків. Дослідження проводили на холодно пресованих зразках BiSbTeSe, розмір фракцій (70-100) мкм, тиск пресування 6 т/см², час пресування 5 хв, температура відпалу в інертній атмосфері 653 К, час відпалу – 3 год.

Крім того, отримання термоелементів методом пресування порошку дозволяє реалізувати концепцію контрольованого створення бар'єрів для розсіювання фононів у широкому спектрі їх довжин хвиль [89,90] (рис.1.29).

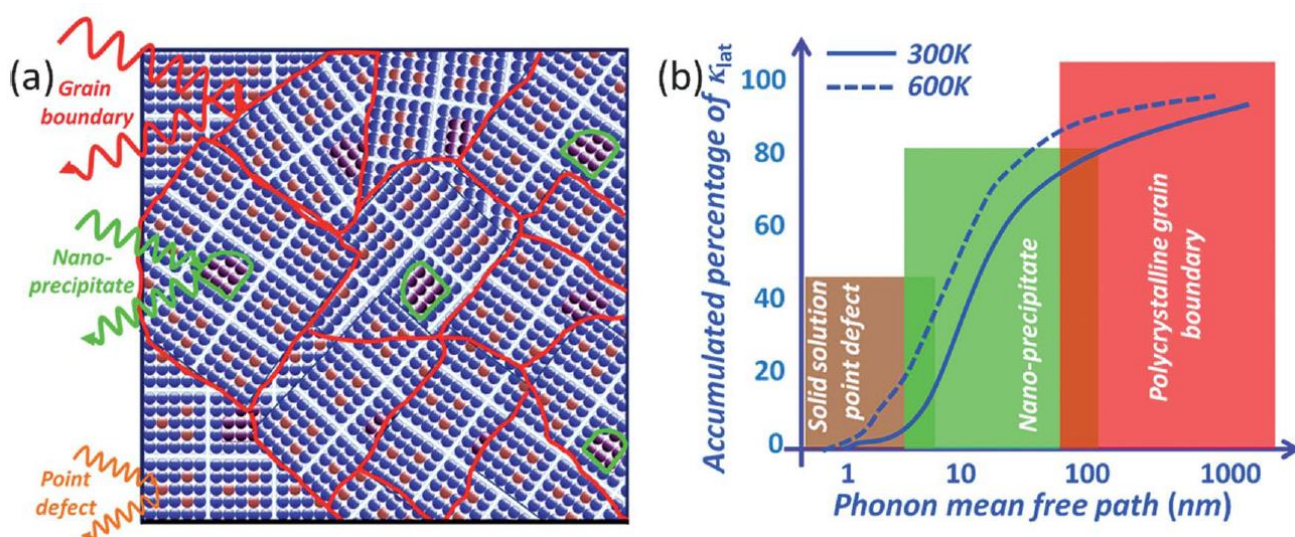


Рис. 1.29. Модель термоелектричного зразка з широким спектром структурних неоднорідностей для забезпечення низької теплопровідності (а) та парціальний внесок у теплопровідність фононів різних довжин (b). [90]

При цьому, можна виділити кілька основних напрямків оптимізації властивостей пресованих зразків:

1. Використання нанодисперсного порошку базового матеріалу;
2. Використання мікродисперсного порошку базового матеріалу з додаванням нанодисперсного порошку іншого матеріалу (зазвичай більш тугоплавкого, наприклад SiO₂, SiC, NC) (або створення умов виділення іншої фази з компонентів матриці);

3. Використання мікро- або нанодисперсного порошку базового матеріалу з додаванням нанодисперсного порошку іншого матеріалу (зазвичай більш тугоплавкого, наприклад SiC, NC);

Використання нанодисперсного матеріалу суттєво змінює термоелектричні властивості PbTe у порівнянні з масивними зразками. Особливо важливим, з точки зору практичного використання, є можливість зменшення коефіцієнта теплопровідності майже втричі (рис. 1.30). Варто зауважити, що властивості нанодисперсного матеріалу суттєво залежать не лише від розміру, а й методу їх отримання та компактування. Зокрема у [91] представлено ряд термоелектричних параметрів зразків отриманих шляхом пресування нанорозмірного порошку, які, за деяких температур, у кілька разів відрізняються від представлених на рисунку.

Згідно [92], для порошку PbTe розміром 400 нм основним механізмом розсіювання при кімнатній температурі є розсіювання на границях зерен а рухливість при цьому визначається як

$$\mu = L_q \left(\frac{1}{2\pi * kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{E_B}{kT} \right)$$

Тут L – розмір кристаліта, q – заряд електрона, m* – ефективна маса носіїв, E_B – енергія потенціального бар'єру. Для досліджуваних у [91,92] зразків E_B=60 меВ, а визначений розмір міжкристалічних границь – 20-50 нм. Зразки компактували методом SPS.

Слід зазначити, що для наноструктурованих зразків модифікації зазнають і фундаментальні властивості матеріалів. Зокрема, згідно [93], теплоємність наноструктурованого матеріалу (20 нм) при низьких температурах відповідає закону Дебая ($C_p = (12\pi^4/5) NR (T/T_D)^3$), а от при високих – суттєво (на 20%) відхиляється від закону Дюлонга-Пті.

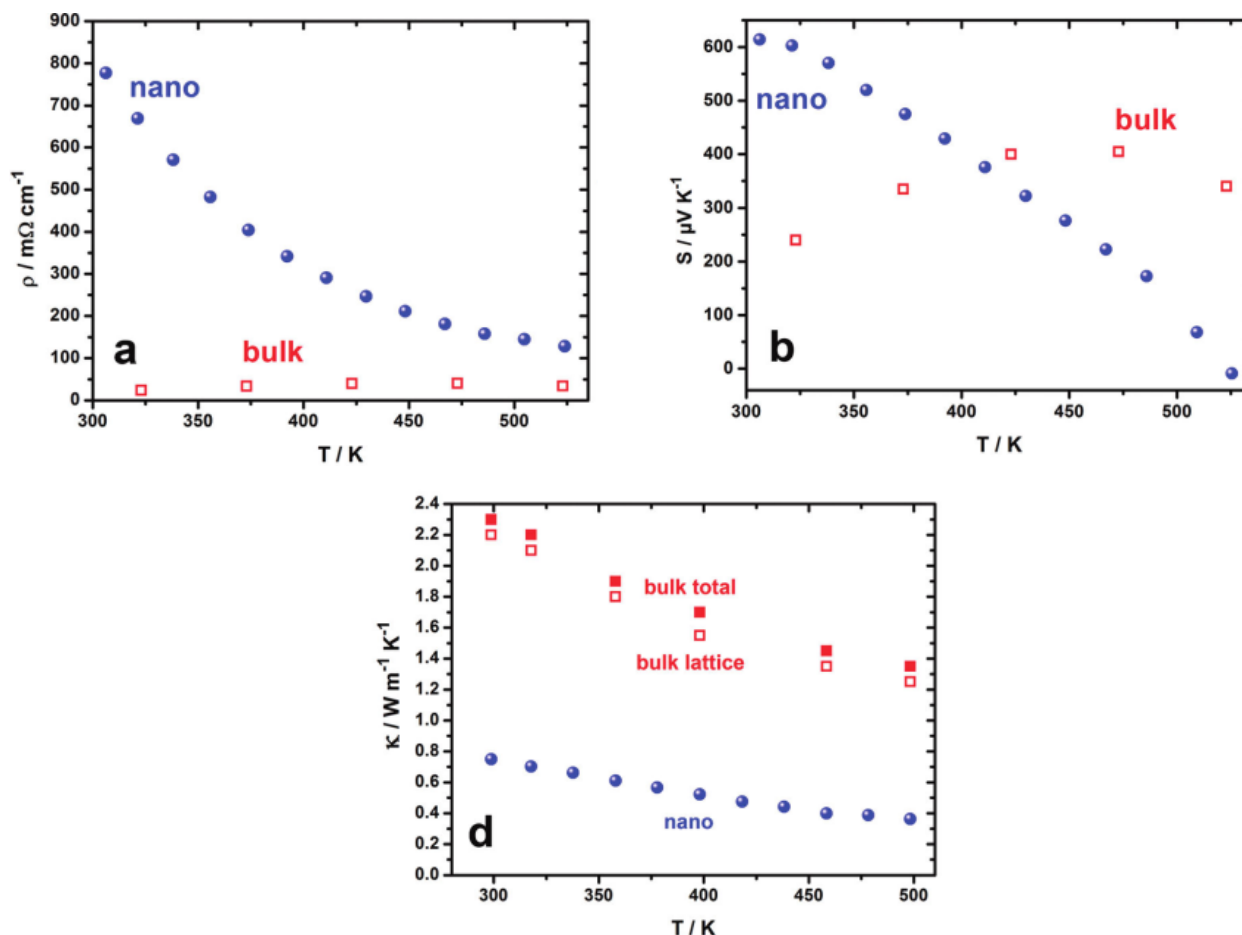


Рис. 1.30. Залежності питомого опору (а), коефіцієнта Зеебека (b) та коефіцієнта теплопровідності (d) для масивних зразків та зразків зразків отриманих пресуванням нанодисперсного PbTe [91].

Складною задачею при консолідації нанопорошків є подавлення росту зерен після спікання [94]. В процесі спікання утворюються перешийки між частинками. При цьому існує ряд механізмів їх росту, зокрема, поверхнева дифузія по поверхні наночастинок, об'ємна дифузія з поверхні вглиб, перенесення через парову фазу, зерно гранична дифузія від межі розділу між частинками, об'ємна дифузія від межі розділу між частинками, об'ємна дифузія від дислокацій. А у випадку прикладання тиску кількість механізмів зростає.

Використання додаткового нанодисперсного компоненту може виконувати роль як додаткової розсіюючої поверхні, так і, у випадку використання металів, створювати якісні провідні контакти для електронів між зернами (рис.1.31)

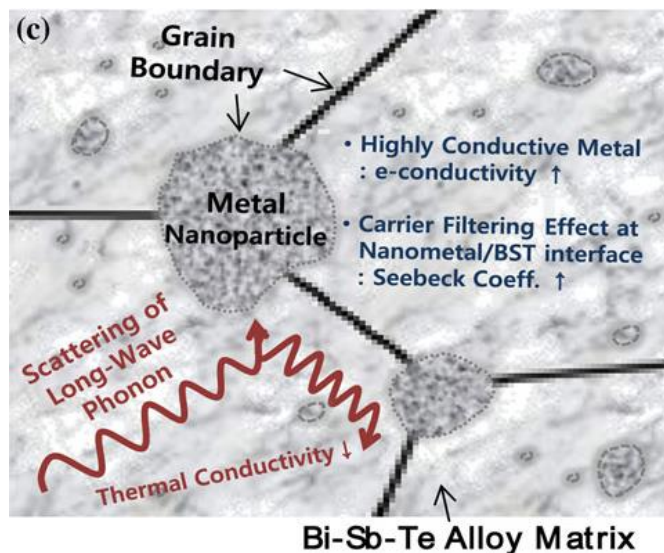


Рис.1.31 СЕМ зображення структури композиту на основі Bi-Sb-Te та кобальту, в якості додаткового компоненту [95].

Згідно [96], зменшення теплопровідності композиту у порівнянні з базовим матеріалом практично не залежить від структури композиту, а лише від площі меж розділу (Рис.1.32). Також, розсіювання носіїв на границях зерен може призводити до підвищення коефіцієнту Зеебека. Зокрема, для PbTe такий ефект спостерігали при розмірі зерен 30-50 нм, співмірному з довжиною вільного пробігу електронів, але значно меншому ніж довжина його хвилі [96].

Варто зазначити, що не для всіх композитів термоелектрична добротність буде вищою, ніж для сплавів на основі компонентів композиту [96].



Рис.1.32 Розрахункова величина теплопровідності наноструктурованих термоелектричних матеріалів з неоднорідностями різних розмірів і форми [96].

У цьому розділі зроблено аналіз літературних даних щодо методів отримання ефективних термоелектричних матеріалів на основі плюмбум телуриду та комплексу їх фізико-хімічних властивостей.

Встановлено, що метод пресування порошку забезпечує отримання матеріалів з високими показниками, необхідними для використання у термоелектричних перетворювачах. Разом з тим, встановлення факторів технологічних процесів їх отримання є малодослідженими, що ускладнює процес відтворюваного отримання вищезазначених матеріалів.

Виходячи із недостатньо вивчених на даний час питань було сформульовано основні завдання дисертаційної роботи.

Література до розділу:

1-60, 62-96, 100.

РОЗДІЛ II

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК IV-VI ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

2.1. Синтез сполук та сплавів на основі плюмбум телуриду

Напівпровідникові термоелектричні сполуки було синтезовано методом прямого сплавлення компонентів [97-100].

Халькогеніди плюмбуму і стануму синтезували у вакуумованих кварцових ампулах при залишковому тиску 10^{-4} Па, які розміщували у муфельній печі.

Вихідні компоненти завантажувались тільки після ретельної очистки ампул, яка проводилась сумішшю $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ з подальшим промиванням високо очищеною водою 1 типу, за допомогою системи очистки води Barnstead Smart2Pure, з подальшим осушенням при 420-470 К.

Чистота речовин, які використано для синтезу становить 99,99% і 99,999% і додатковій очистці не піддавались, а зважування проводили на аналітичних терезах AD50R, з точністю 0,0005г.

Синтез термоелектричних сполук проводили в муфельній печі Nabertherm P330, яка запрограмовувалась на температурні режими. Спершу піч нагрівалась до 773 К і ампула витримувалась 5 год при заданій температурі, за якої всі компоненти переходили у рідку фазу. Після цього температура в печі встановлювалась 1293 К, яка необхідна для формування хімічних зв'язків, і витримувалась протягом 1 год. Процес охолодження проводився в автоматичному режимі із поступовим зниженням температури або в режимі виключеної печі, що забезпечувало формування незначних термічних напруг у зразках.



а)



б)



в)

Рис. 2.1. Запаєна вакуумована ампула (а), синтезований злиток (б) та пресовані термоелектричні зразки PbTe (в).

Злитки, отримані в процесі синтезу, подрібнювали у агатовій ступці і відібравши фракції 0,05-0,5 мм пресувались під тиском 0,5-1 ГПа, отримуючи зразки циліндричної форми діаметром 8 мм і висотою 7-7,5 мм (рис. 2.2). В подальшому зразки відпалювались на повітрі при температурі 500 К протягом 5 год.



Рис. 2.2. Зразок (ліворуч) і прес форма для його виготовлення.

2.2. Дослідження фазового складу синтезованих сполук

Для рентгенівських досліджень використовувався порошок, який отримували із об'ємних зразків, який попередньо розмелювався у агатовій ступці. Отриманий порошок рівномірно наносився за допомогою аморфного клею на спеціальну поверхню і фіксувався у кюветі на проходження.

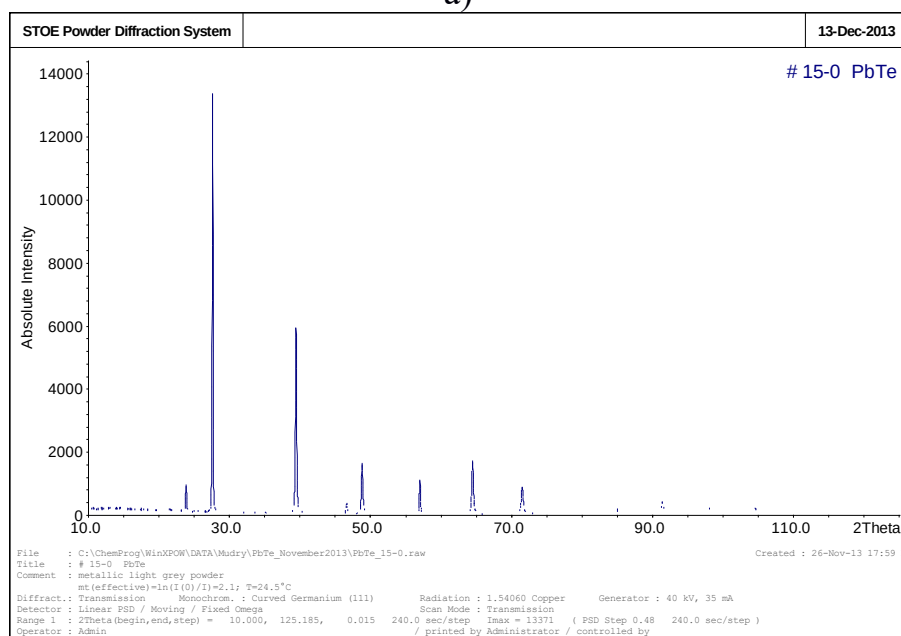
Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (рис. 2.3) (виробник фірма „STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінґе, метод на проходження ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання; увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна; $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів 2θ $10,000 \leq 2\theta \leq 125,185$ $^\circ 2\theta$ з кроком $0,015$ $^\circ 2\theta$; крок детектора $0,480$ $^\circ 2\theta$, час сканування в кроці 100-230 с, температура при зйомці $T = 24,5 \pm 0,3$ $^\circ\text{C}$, $U = 40$ кВ, $I = 35$ мА). Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання визначено шляхом логарифмічного відношення інтенсивності первинного променя до інтенсивності первинного променя після проходження крізь фоновий та робочий зразки. Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) [86] та NIST SRM 676 (Al_2O_3) [61, 101].

Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) [102] та PowderCell (версія 2.4) [61, 103].

Уточнення кристалічної структури фаз для вибіркового зразків в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів проведено методом Рітвельда [104] з використанням функції профілю *pseudoVoigt* за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30) [105] із пакета програм WinPLOTR [106]. Корекція на поглинання враховувалася шляхом виміру ефективного коефіцієнту абсорбції плівок із зразками згідно [102] та під час уточнення структури по типу “Transmission geometry (STOE)” [61, 105].



a)



б)

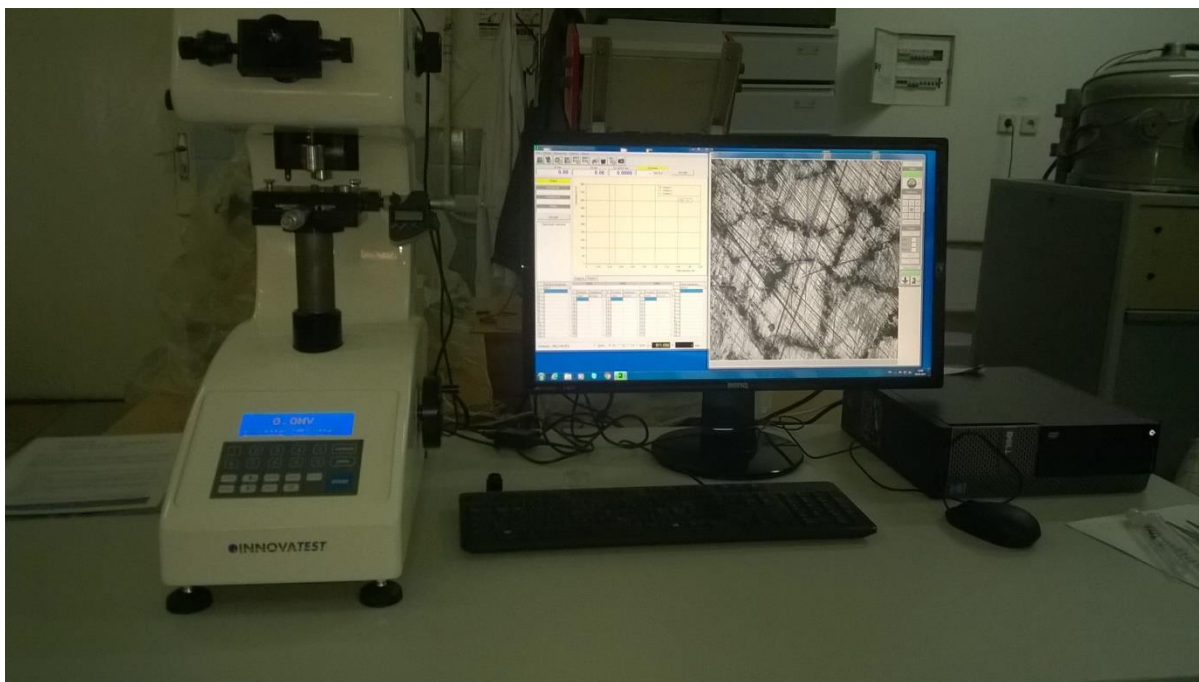
Рис. 2.3. X-дифракційний прилад STOE STADI P (а) та типові X-дифрактограми синтезованих сполук PbTe:Sb (б) [61].

Можлива переважаюча орієнтація (текстура) зерен основної фази PbTe визначалася за допомогою функції переважаючої орієнтації Марша-Долласа, імовірний зсув площини зразка із осі дифрактометра враховувався шляхом уточнення геометричних поправок. Кількісний фазовий аналіз проведено під час уточнення методом Рітвельда, використовуючи методику Хілла та Говарда [107].

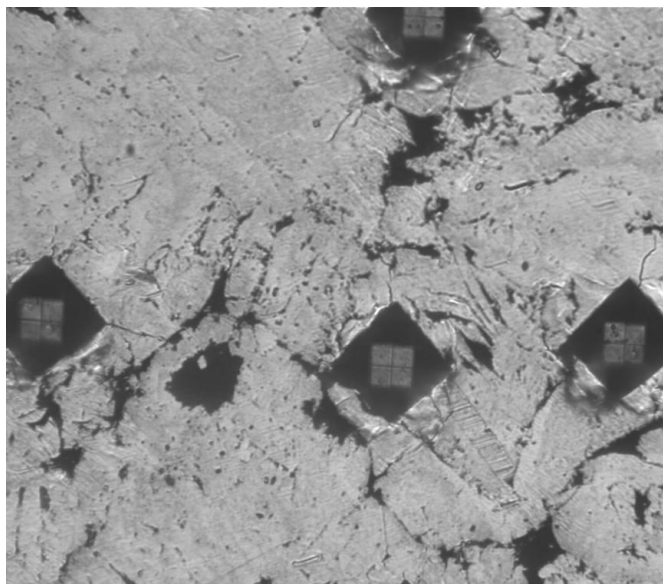
2.3. Дослідження морфології поверхні та мікротвердості

Структуру поверхні зразків та мікротвердість досліджували на мікротвердомірі NEXUS A412 (рис. 2.4). Принцип дії твердоміра заснований на статичному вдавлюванні наконечника алмазної піраміди Віккерса з подальшим вимірюванням довжин діагоналей відбитка і перерахунком значень довжин діагоналей в значення твердості по Віккерсу.

Для вимірювань мікротвердості і фотографування поверхні зразків було налагоджено методику шліфування із подальшою хімічною обробкою. Зразок фіксувався в лещатах і попередньо шліфувався дрібнозернистим шліфувальним кругом, який знімав кілька мікрометрів поверхні. Після чого на повстятий полірувальний круг наносилась паста ДОІ і ретельно оброблялась поверхня зразка протягом 10-15 хв. Після чого зразок шліфувався алмазною пастою середньої зернистості із подальшим фінальним поліруванням дрібнозернистою алмазною пастою. Варто зазначити, що між зміною процедур обробки поверхні, зразок очищався від попередньої пасти і порошку спиртованою ватою і витирався насухо. Надалі зразок поміщався на 15 хв у розчин $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ для хімічної обробки поверхні.



a)



б)

Рис. 2.4. Мікротвердоміра Nexus 412A (а) та фотографія поверхні після вимірювання мікротвердості методом Віккерса (б)

2.4. Вимірювання термоелектричних параметрів

2.4.1. Вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС і питомої електропровідності. Німецький фізик Томас Йоган Зеебек відкрив ефект Зеебека у 1821 році [108]. Він вперше виявив виникнення напруги, коли вздовж металевого стержня, між двома кінцями, присутній градієнт температури. Цей ефект пояснюється тим, що при різниці температур, носії заряду (електрони чи дірки) дифундують в матеріалі з гарячої сторони до холодної. До холодної сторони мігрують рухливі носії заряду, позаду залишаючи нерухомі і протилежно заряджені ядра на гарячій стороні, що призводить до утворення термо-ЕРС. З часом, накопичення заряду на холодній стороні припиняється при рівній кількості носіїв заряду і дрейфують назад на гарячу сторону за рахунок електричного поля, яке утворюється в результаті поділу зарядів, в таких випадках, матеріал досягає стійкого стану. Але за рахунок збільшення різниці температур, збільшується термоелектрична напруга, яка відновлює накопичення більшої кількості носіїв заряду [108-110].

На рис. 2.5 представлено вигляд приладу, на якому за стандартною методикою [111], визначають коефіцієнт термо-ЕРС (α) і питому

електропровідність (σ), а на рис. 2.6 – схему приладу. Піч U_1 , в яку поміщається зразок і затискається двома мідними стержнями, нагріває зразок до заданої температури вимірювання. Один з мідних стержнів під'єднано до печі U_2 , яка дозволяє створювати градієнт температури на зразку ≈ 10 К. Температура вимірювалась двома ХА-термопарами, які поміщались у висвердлені отвори у зразку.

Електропровідність визначали, вимірюючи спад напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги U_3 . При цьому, одна з вітки термопар використовувалась як струмовід.



а)



б)



в)

Рис. 2.5. Вигляд приладу для вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС (α) та питомої електропровідності (σ) (а), комірка для вимірювання (б), і –

розміщення зразка в приладі (в).

Коефіцієнт термо-ЕРС та питома електропровідність визначались згідно формул:

$$\alpha = \frac{U_{\text{ерс}}}{(T_2 - T_1)}$$

$$\sigma = \frac{U_{\text{ет}} \cdot l}{U_{\text{зр}} \cdot R_{\text{ет}} \cdot S}$$

$U_{\text{зр}}$ – спад напруги на зразку,

$R_{\text{ет}}$ – опір еталонного резистора,

S – площа поперечного перерізу зразка,

l – відстань між термопарами,

$U_{\text{ерс}}$ – термо-ЕРС

T_1, T_2 – температури кінців зразка.

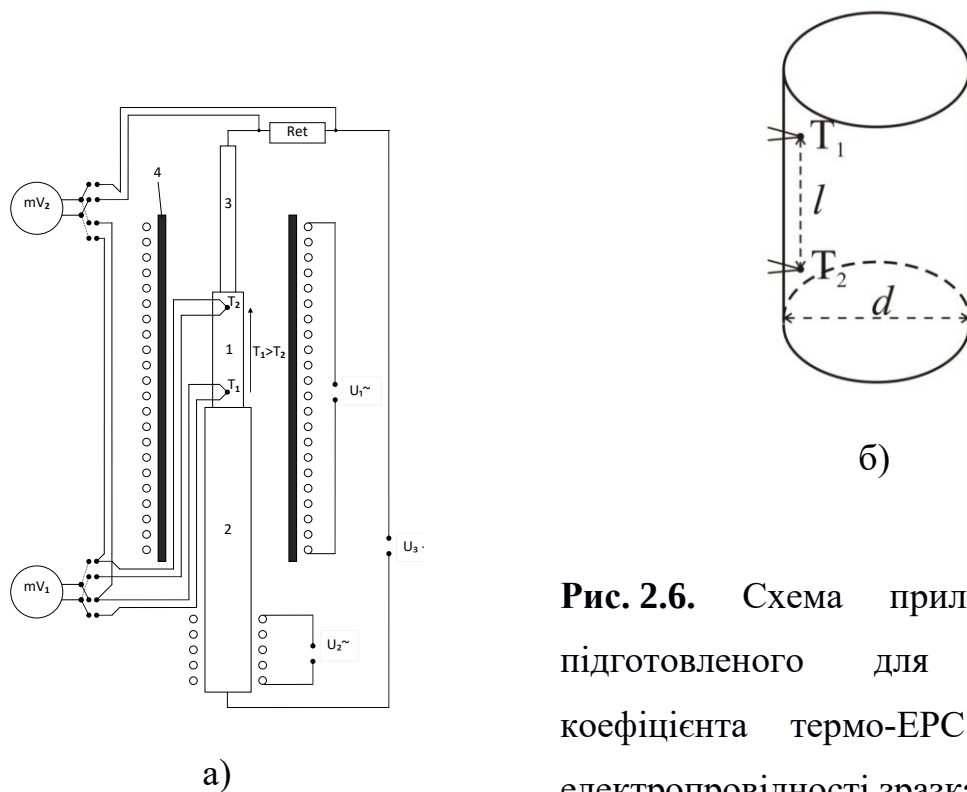


Рис. 2.6. Схема приладу (а) та підготовленого для вимірювань коефіцієнта термо-ЕРС і питомої електропровідності зразка (б).

1 – зразок; 2, 3 – мідні стержні; 4 – кварцова трубка [61].

2.4.2. Вимірювання коефіцієнта теплопровідності. Теплопровідність (χ), величина, яка визначає властивість матеріалу до передачі тепла (Q) за час (t) на відстань (L), в напрямку нормалі до поверхні площею (A), завдяки різниці температур ΔT , в стаціонарних умовах і коли передача тепла залежить тільки від градієнта температури. Ця величина вирається як [112]:

$$\chi = \frac{Q}{t} \frac{L}{A \Delta T}$$

Але визначення коефіцієнта теплопровідності є важкою задачею. Слід відзначити наступні стаціонарні абсолютні методи визначення величини χ : високотемпературний метод, метод з радіаційним екраном, метод вимірювання теплопровідності матеріалів з низькою провідністю тепла, метод Розенберга при низьких температурах, низькотемпературний метод [113-117]; до стаціонарних порівняльних - метод Стакса і Чесмара, метод Бауерса [118-120]; стаціонарні методи: метод вимірювання теплового потоку, метод Кольрауша, метод прямого нагріву, метод труби і гарячого дроту, метод динамічного калориметра, метод ізольованої гарячої пластинки і метод циліндрів [121-123], динамічні: метод Ангстрема, метод Хармана, метод Іюффе, перехідний метод гарячого дроту і гарячої смужки, зондовий метод, , , методи регулярного режиму, метод калориметра [123-129]. Але некоректне врахування теплових потоків є основним недоліком цих методів

Метод радіального теплового потоку є найбільш надійним з усіх стаціонарних методів, за рахунок мінімізації втрат тепла. Цей метод відноситься до стаціонарних абсолютних і здійснюється наступним наступним способом (рис. 2.7) [130]: нагрівач, який розміщений уздовж осі зразка, створює градієнт температури в радіальному напрямку і вимірюється двома термопарами, розташованих вздовж радіуса. Теплопровідність в цьому випадку визначається наступним співвідношенням:

$$\chi = q \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right) \frac{1}{2\pi(T_1 - T_2)}$$

де T_1 – температури в цих точках; r_1 – відстані від центра зразка до термопари; q – електрична потужність на одиницю довжини нагрівача;

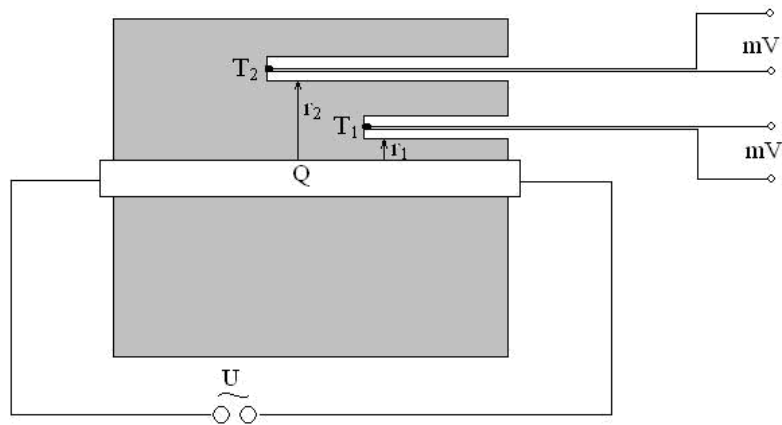


Рис. 2.7. Схема вимірювання теплопровідності методом радіального теплового потоку: Q – нагрівник; T_1 і T_2 – температури зразка на відстані r_1 та r_2 від осі [61].

З метою того, щоб внесеного кінцями зразка, збурення температурного поля не перевищувало 2-3%, необхідне відповідне співвідношення між діаметром і довжиною зразка. Також, вимірювання відстані від осі зразка до термопар вносить свою похибку на вимірювання коефіцієнта теплопровідності і оцінюється 10-20%.

Також на значення похибки при вимірюванні може впливати використання двох термопар, а саме: зміщення нагрівача у зразку, що змінює симетрію температурного поля, а також зміщення термопар у зразку, що помітно спотворює вимірювану температуру.

Але ці недоліки даного методу усуваються, якщо зразок розрізати по осі циліндра на дві половини. Таким чином, встановлення термопар і нагрівача спрощується [130].

Перевагою даного методу є розміщення термопар перпендикулярно градієнту температури, що покращує їх покази. Крім того є можливість створення таких умов, при яких випромінювання з поверхні нагрівача незначне. Це необхідно при вимірюванні теплопровідності речовин, прозорих в інфрачервоній області спектра. При високій температурі потік електромагнітного випромінювання крізь такі зразки може зрівнятися з потоком енергії, що виникає за рахунок теплопровідності ґратки, і навіть перевищити його. Мала поверхня нагрівача дає можливість усунути цей додатковий механізм теплопровідності [61].

Схема і загальний вигляд приладу для вимірювання коефіцієнту теплопровідності представлені на рис. 2.8 і рис. 2.9 відповідно. Нагрівач розміщується вздовж осі циліндричного зразка, через який пропускається струм, який дозволяє створити градієнт температури в радіальному напрямку.

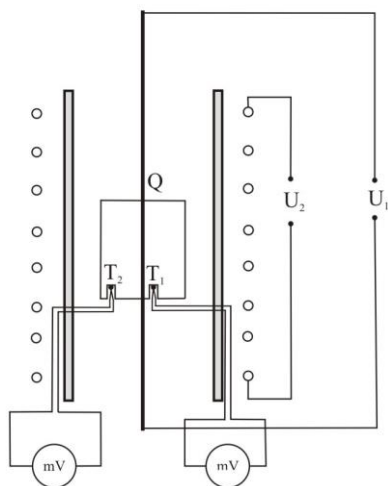
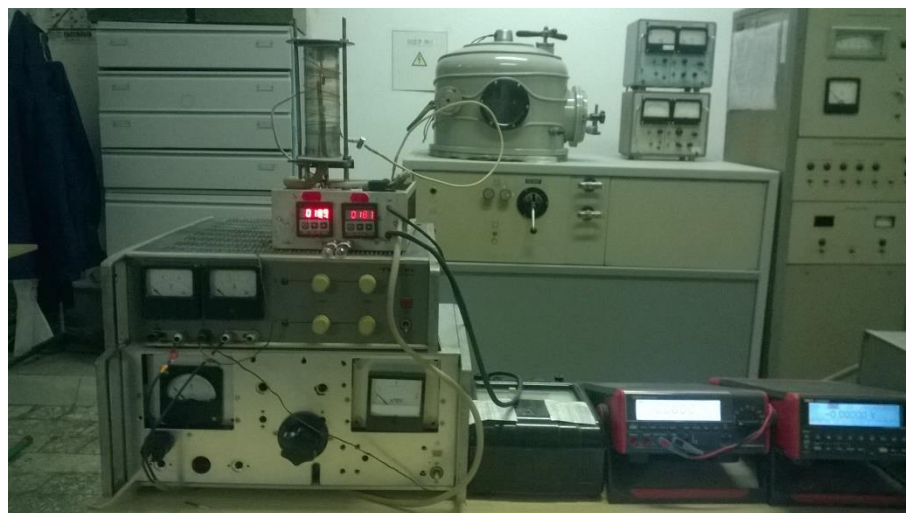


Рис. 2.8. Схема вимірювання теплопровідності методом радіального теплового потоку: Q – нагрівник; T_1 і T_2 – температури зразка на відстані r_1 та r_2 від осі [61].



a)



б)



в)

Рис. 2.9 Загальний вигляд приладу для вимірювання теплопровідності (а), вимірювальна комірка (б), і – кріплення зразка в приладі (в).

Даний прилад дає змогу визначити теплопровідність масивних напівпровідникових матеріалів в діапазоні температур 320-620 К.

У другому розділі представлені використовувані методи отримання синтезованих злитків у вакуумованих кварцових ампулах і зразків отриманих шляхом холодного пресування порошків різних фракцій з наступним відпалом. Описано методики X-променевої дифрактометрії для досліджень структурних особливостей термоелектричних матеріалів. Наведена схема, загальний вигляд і метод дослідження термоелектричних властивостей.

Література до розділу:

61, 86, 97-130.

ІІІ. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЛЕГОВАНОГО PbTe, SnTe ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ PbSnTe

3.1. Вплив технологічних режимів синтезу на властивості бездомішкового PbTe

Для дослідження властивостей бездомішкового плумбум телуриду проведено синтез полікристалічного злитку з шихти стехіометричного складу за наступною схемою: нагрів до 773 К за 0,5 год (витримка 1 год.), нагрів до 973 К за 0,5 год (витримка 3 год), нагрів до 1275 К за 0,5 год (витримка 1 год), охолодження до 1173 К за 0,5 год, витягування з печі (гартування на повітрі). Для синтезу використано телур та плумбум Alfa Aesar (виробництво Німеччина). Вміст основної речовини у Te 99,999 мас. %, а Pb – 99,99 мас. %.

Дифрактограма отриманого злитку представлена на рис. 3.1 і відповідає структурі NaCl, просторова група *Fm-3m*. Параметр елементарної комірки становить 6.4589(2) А. Слідів фаз чистих компонентів чи оксидів не виявлено.

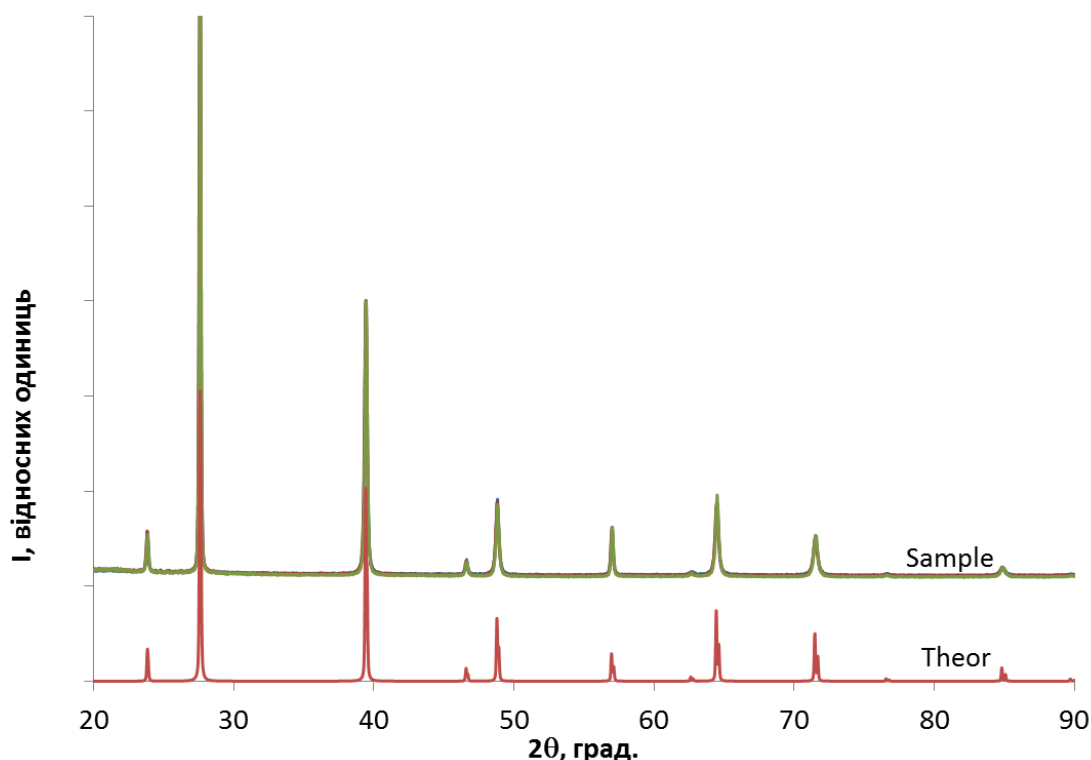


Рис. 3.1 Теоретична та експериментальна дифрактограма досліджуваного зразка PbTe.

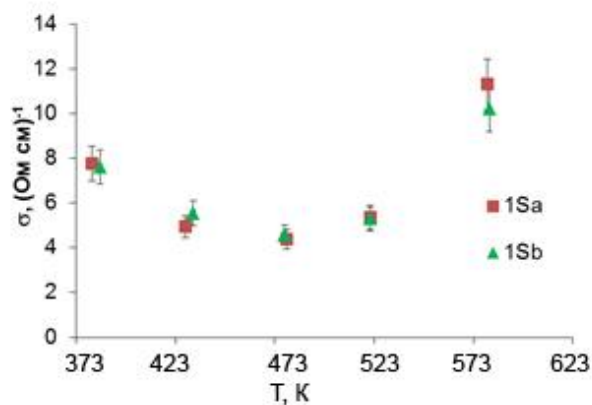
Зразки для вимірювань з обох злитків пресувались з фракцій (0,05-0,5) мм. Тиск пресування 2 ГПа. Після цього зразки відпалювали на повітрі при 773 К впродовж 15 хвилин.

Зважаючи на використання для вимірювань пресованих зразків, які можуть бути сильно неоднорідними, для всіх зразків проводили вимірювання густини методом Архімеда. Густина зразків становить (г/см^3): 8,17 (XV-1v), 8,16 (XV-2v), 8,19 (XVI-1v), 8,19 (XVI-2v).

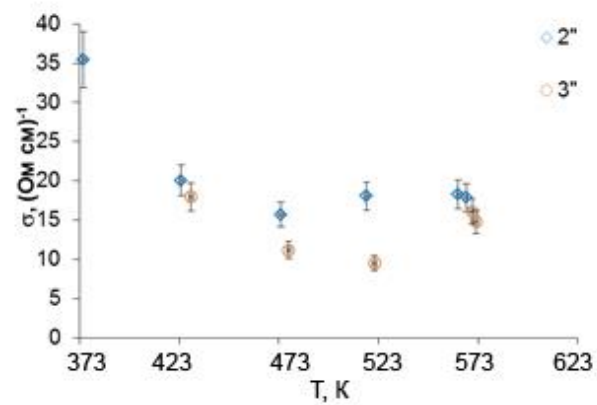
Температурні залежності питомої електропровідності, коефіцієнта термо-е.р.с. та коефіцієнта теплопровідності досліджуваних зразків PbTe приведено на рис.3.2. Видно, що результати для двох зразків практично співпадають, що свідчить про відтворюваність методики отримання зразків. Характерною особливістю бездомішкового невідпаленого PbTe є р-п перехід при температурі 473-523 К. При температурах нижче 473 К зразки проявляють дірковий тип провідності. Коефіцієнт термо-е.р.с. при 373 К становить ≈ 400 мкВ/К. З ростом температури в околі 473 К тип провідності змінюється на електронний і при 573 К $\alpha \approx 250$ мкВ/К. Температурна залежність електропровідності для всіх зразків є немонотонною з мінімумом при температурі, що відповідає р-п переходу. Коефіцієнт теплопровідності у досліджуваному діапазоні температур практично не змінюється зі зміною Т і становить $\approx (0,004-0,006)$ Вт/(см К).

На основі дослідження ефекту Холла при кімнатних температурах, встановлено, що у досліджуваних зразках концентрація носіїв становить $(0,8-1,2) \cdot 10^{18}$ см⁻³, а рухливості (110-130) см/(В с). Відносно невисокі значення концентрації носіїв свідчать про несуттєве порушення стехіометрії зразків в процесі проведення технологічних операцій для їх отримання.

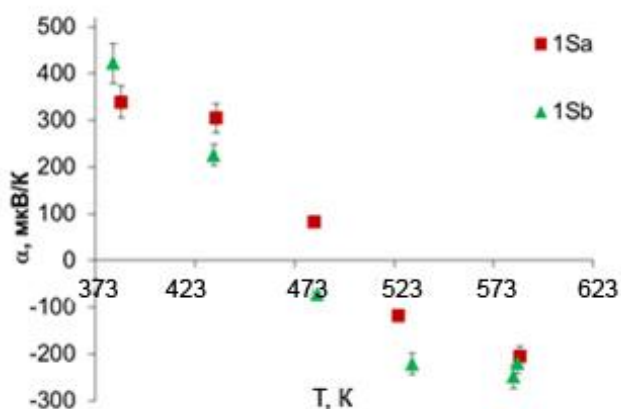
Відпал зразків призводить до підвищення питомої електропровідності та, ймовірно, зсуву температури р-п переходу вбік вищих температур, які не входять у вимірюваний діапазон. Коефіцієнт теплопровідності при цьому зростає, хоча цей приріст знаходиться в межах похибки вимірювання. Важливо зазначити, що концентрація носіїв у зразках підданих відпалу не змінюється, а спостережуваний приріст питомої електропровідності зумовлений збільшенням рухливості носіїв.



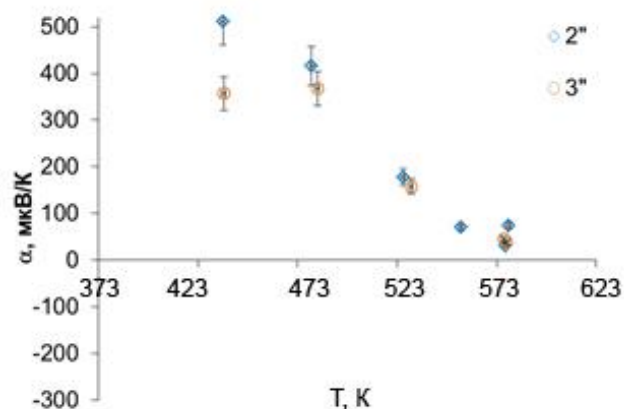
a)



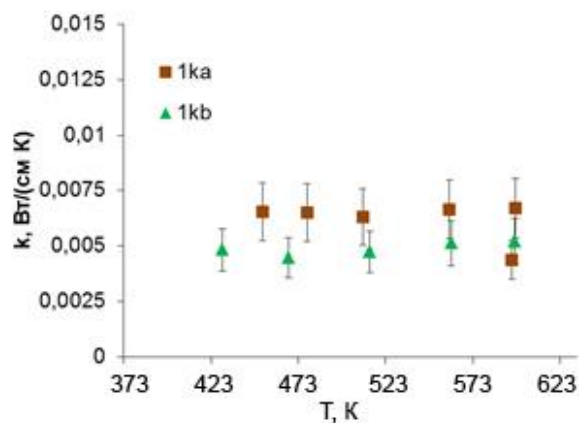
a*)



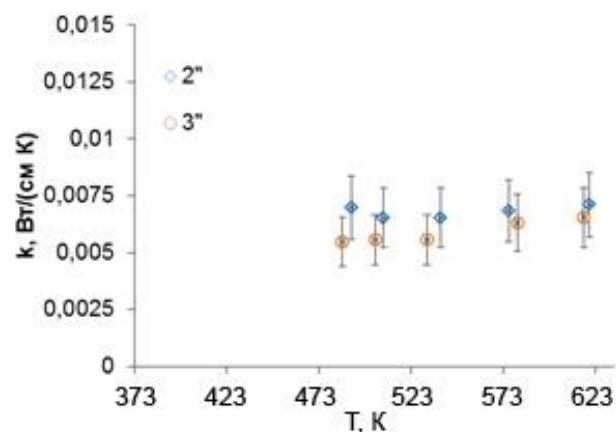
б)



б*)



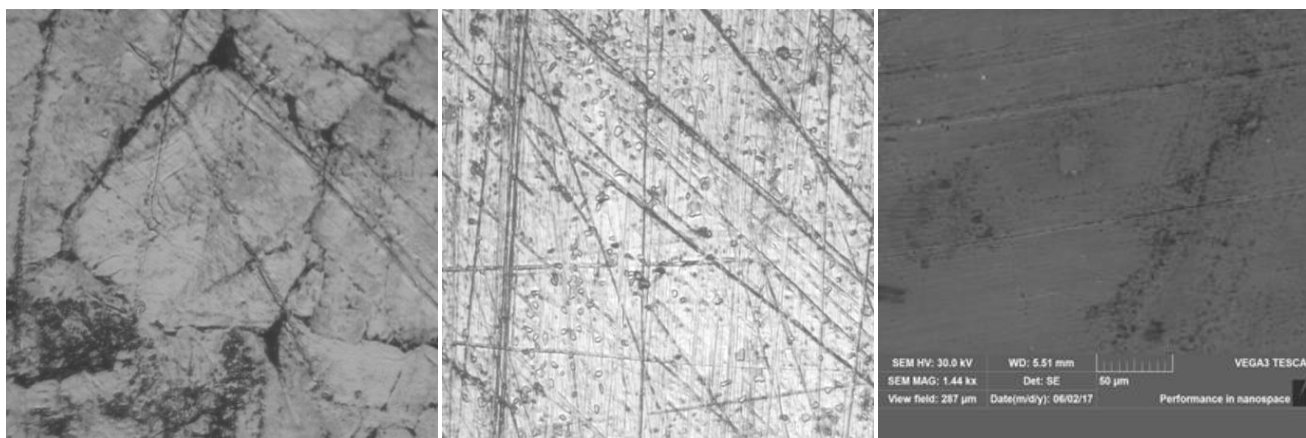
в)



в*)

Рис. 3.2. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а, а*), коефіцієнта термо-ЕРС α (б, б*) та коефіцієнта теплопровідності k (в, в*) невідпалених (а, б, в) та відпалених (а*, б*, в*) при 773 К на протязі 15 хв зразків. Усі зразки отримано методом пресування порошку (0,05-0,5) мм під тиском 2 ГПа.

Вочевидь, такий ефект зумовлений зменшенням впливу міжзеренних бар'єрів на кінетичні властивості електронів та дірок. Зокрема, мікрофотографії поверхні невідпалених та відпалених зразків свідчать про значне зменшення їх пористості, що може бути підтвердженням вищесказаного (рис. 3.3).



а)

б)

в)

Рис. 3.3 Мікрофотографії невідпаленого (а) та відпаленого при 773 К (б,в) зразків. Для рис. 3.3 (а,б) розмір зображення 100х100 мкм, для рис. 3.3 (в) 250х250 нм.

Варто зазначити, що відпал зразків на повітрі призводить до збільшення кількості кисню лише у деякому поверхневому шарі, що не впливає на властивості зразка в цілому. Тоді як як в глибині зразка концентрація кисню визначається кількістю адсорбованих на розмелених зернах атомів О в процесі розмелювання та підготовки до пресування. Тобто властивості

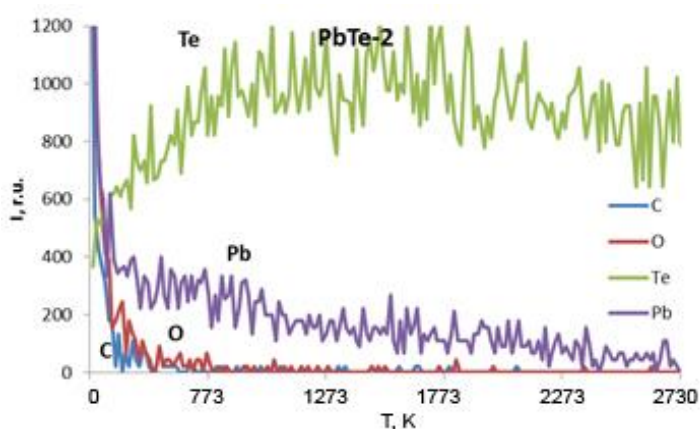


Рис. 3.4. Часові залежності інтенсивностей ліній карбону, оксигену, телуру та плумбуму у спектрах ВІМС для зразків PbTe відпалених на повітрі при 500 К.

Звертає на себе увагу відсутність температурної залежності коефіцієнта теплопровідності (рис.3.2, в, в*), яка може бути поставлена під сумнів з огляду на значну похибку радіального методу вимірювання теплопровідності. Проте, вимірювання теплопровідності за методикою лазерного спалаху використаною у інституті Макса Планка (Німеччина) аналогічно приготовленої серії холодно пресованих зразків підтверджують той факт, що при $T > 400$ K величина k для них майже стала або й зростає рис. 3.5. Числові значення при цьому порівнювати не варто, оскільки вимірювання методом лазерного спалаху проводили через рік після виготовлення зразків. Зміна теплопровідності при цьому є закономірною і спостерігається на багатьох інших зразках.

Такий ефект, зокрема, може бути пояснений ростом електронної складової теплопровідності. Так, для даних зразків витриманих один рік спостерігається підвищення концентрації носіїв до значень $(3,0-4,0) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, тобто втричі. Тут варто зазначити, що зразки виготовлені зі злитка витриманого 1 рік, не відрізняються за електрофізичними властивостями від зразків виготовлених зі свіжосинтезованого злитка. Таким чином, ріст концентрації носіїв можна пов'язати з утворенням електроактивних дефектів зумовлених технологічними операціями приготування зразка, особливо його взаємодією з киснем на етапі отримання пресування порошку.

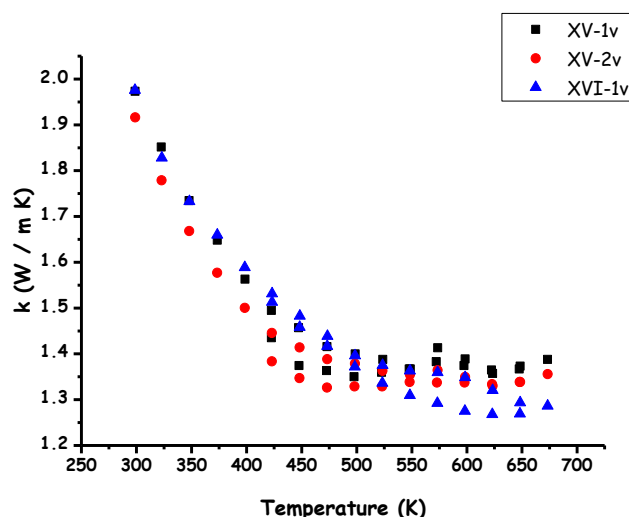


Рис. 3.5. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності k зразків PbTe виготовлених аналогічно до зразків представлених на рис. 3.2, але виміряні методом лазерного спалаху.

Варто зазначити, що отримані методом холодного пресування з наступним відпалом зразки характеризуються значно нижчою електропровідністю (рис. 3.2, а) у порівнянні з зразками отриманими методами гарячого пресування чи SPS [130]. Ймовірно, це зумовлено більшою величиною енергетичного бар'єру між зернами у випадку використовуваної нами технології, що утруднює проходження носіїв струму крізь них. Разом з тим, такі міжзеренні контакти збільшують тепловий опір зразків, призводячи до відносно низьких значень коефіцієнта теплопровідності (рис.3.2, в) та відносно високих значень коефіцієнта термо-ЕРС.

3.2. Вплив відхилення від стехіометрії на властивості отриманих металокерамічним методом зразків PbTe

Для вивчення можливості оптимізації властивостей пресованих зразків шляхом керування ступенем відхилення від стехіометрії досліджено зразки з надлишковим вмістом свинцю 1 ат.% та телуру 1 ат.% і 3 ат.%. Дані значення лежать за межами області гомогенності і були використані для отримання зразків максимально насичених одним з компонентів.

Для синтезу використано телур Т-ВЧ (вміст основної речовини 99,999 мас. %) та плумбум С-0 (вміст основної речовини 99,99 мас. %). Синтез проводили аналогічно до злитку XV, тобто, без відпалу після синтезу.

Дослідження фазового складу злитків та визначення параметра елементарної комірки проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3. Результати представлено на рис. 3.6. Видно, що отримані злитки двофазні, основна фаза PbTe, структурний тип NaCl. У матеріалі з надстехіометричним телуrom додатковою фазою є телур, який найбільш легко ідентифікується за піком при $2\theta \approx 38,5^\circ$. Параметр елементарної комірки PbTe:Te (3 ат.%) $6,45057 \pm 0,00084$ А. У випадку наявності надстехіометричного свинцю в кількості 1 ат.% додаткова фаза проявляється значно слабше. Ідентифікувати її можна за піком при $2\theta \approx 31^\circ$, який практично зливається з фоном. Параметр елементарної комірки PbTe:Pb (1 ат.%) $6,45374 \pm 0,00084$ А.

Варто зазначити, що для зразків як з надлишком металу, так і надлишком халькогену, параметр елементарної комірки є меншим ніж для матеріалу отриманого з стехіометричної шихти. Зокрема, для двох зразків виготовлених зі злитків IV і V, параметр $a = 6,4588 \pm 0,0010$ А та $6,4580 \pm 0,0010$ А. Такий результат може свідчити про домінування вакансійних механізмів дефектоутворення у матеріалах, як з надлишком металу, так і халькогену.

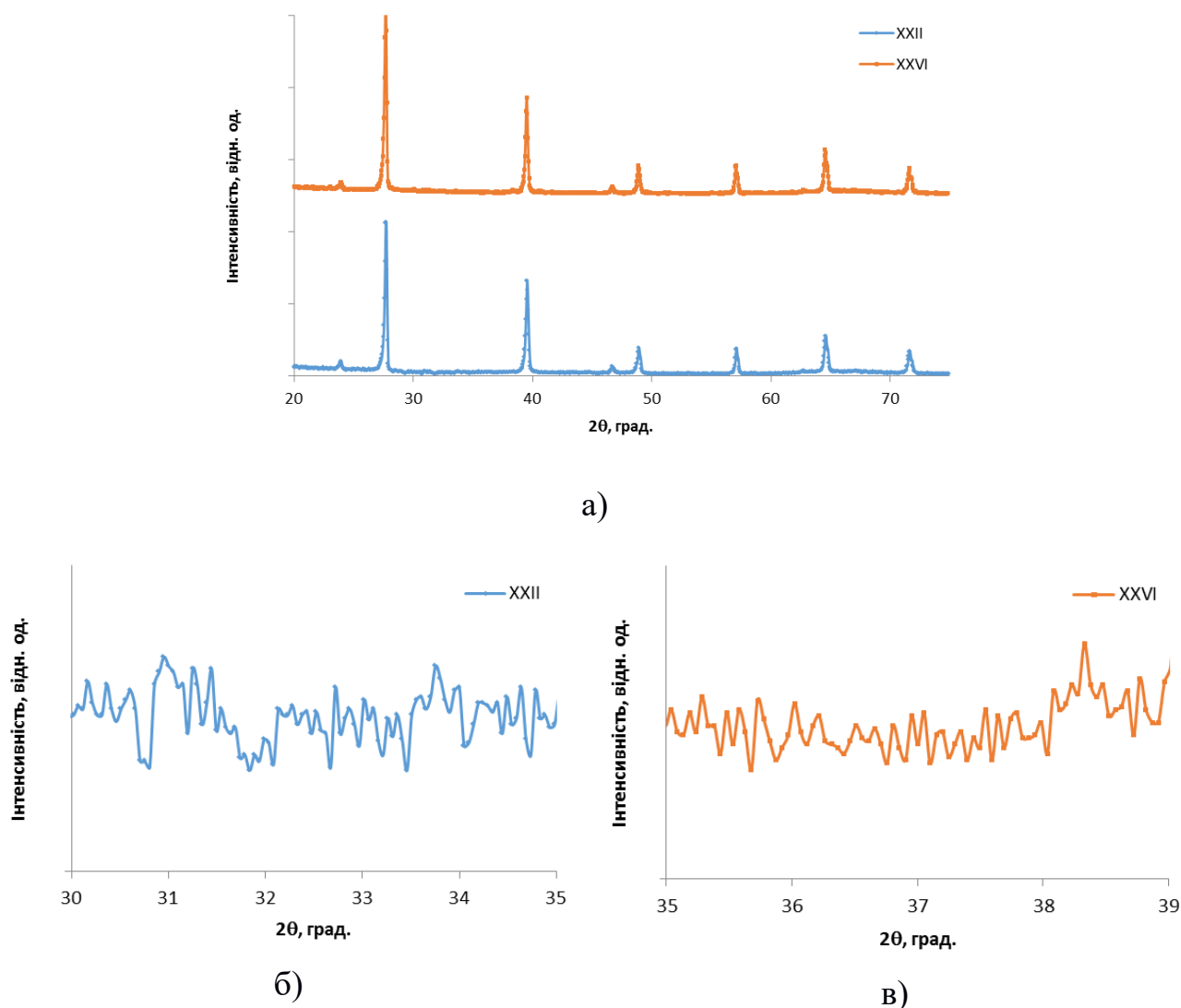


Рис. 3.6. Дифрактограми досліджуваних зразків PbTe+1ат.% Pb (злиток XXII) та PbTe+3ат.% Te (злиток XXVI). (а) та фрагменти дифрактограми в області виявлених рефлексів фази свинцю для зразка PbTe:Pb (б) і телуру для зразка PbTe:Te (в).

Зразки PbTe:Pb, PbTe:Te для вимірювання α , σ та k пресували під тиском 2 ГПа на протязі 15 хв з фракцій (0,05-0,5) мм та відпалювали на повітрі при 500 К протягом 5 год.

Зразки з надлишком металу у досліджуваному інтервалі температур прогнозовано володіли n-типом провідності з немонотонними залежностями $\sigma(T)$ і $\alpha(T)$ (рис. 3.7). Концентрація носіїв при кімнатній температурі становить $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Така величина є оптимальною з точки зору використання у термоелектричних перетворювачах, проте, як видно з (рис. 3.7, б) термо-ЕРС є відносно низькою – (100-150) мкВ/К. Також, у порівнянні з стехіометричним матеріалом, теплопровідність зразка з надлишком свинцю є вищою.

Густина усіх чотирьох приготовлених зразків (два для вимірювання питомої електропровідності і коефіцієнта термо-ЕРС і два для вимірювання коефіцієнта теплопровідності) в межах похибки однакова, що свідчить про відтворюваність в процесі пресування.

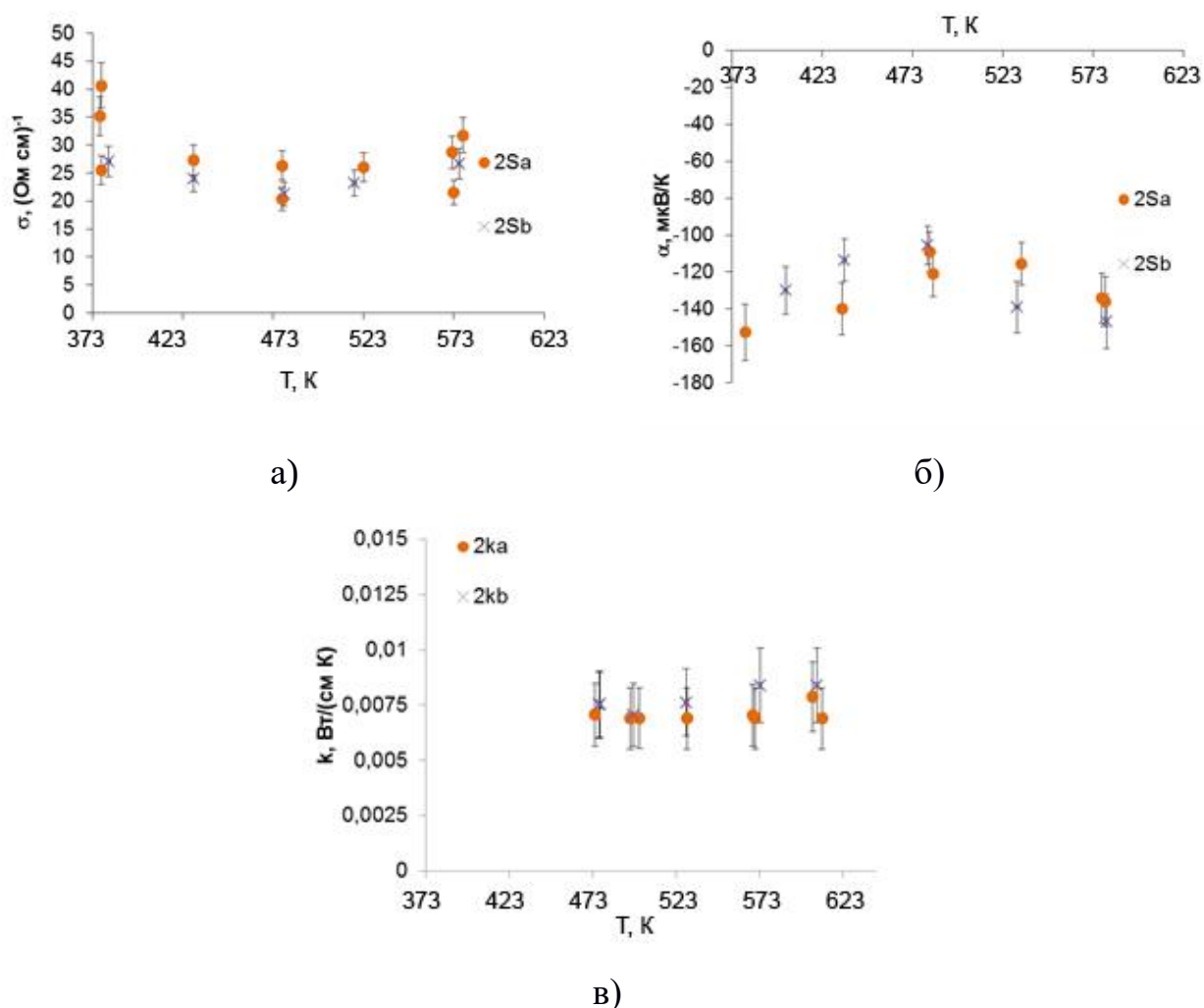


Рис. 3.7. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків PbTe+1ат.% Pb (Злиток XXII).

Зразки з надлишком телуру теж характеризуються немонотонними залежностями $\sigma(T)$ і $\alpha(T)$ та вищою у порівнянні з стехіометричним матеріалом коефіцієнтом теплопровідності (рис. 3.8). Густина досліджуваних зразків в межах похибки є однаковою ($8,2 \text{ г/см}^3$). Концентрація носіїв у зразку PbTe:Te (3 ат.%) при кімнатній температурі становить $2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Важливо відзначити, що введення відносно дуже високої концентрації надстехіометричного телуру (3 ат. %) не дозволяє отримати матеріалу з р-типом провідності у всьому досліджуваному температурному діапазоні. Для зразків PbTe:Te (1 ат.%) при температурі в околі $\sim 550 \text{ K}$, а PbTe:Te (3 ат.%) – $\sim 600 \text{ K}$, спостерігається зміна типу провідності з р на n.

При температурах (373-423) K для зразка PbTe:Te (3 ат.%) спостерігається відносно високі значення коефіцієнта термо-ЕРС – $\approx 800 \text{ мкВ/К}$. Такий ефект може представляти цінність з точки зору створення на основі даного матеріалу болометрів.

Варто зазначити, що і у випадку PbTe:Te (1 ат.%), і PbTe:Te (3 ат.%) концентрації носіїв не перевищують максимальні розчинності компонентів. Оскільки злитки після відпалу гартували на повітрі, то стан зразків, звісно ж можна вважати метастабільним. Проте, навіть за цих умов у кристалі розчинилася кількість металу чи халькогену, яка не перевищує області гомогенності. Іншим поясненням таких концентрацій (очікувалось вищих) носіїв може бути процес самокомпенсації, зокрема, за участі анти структурних дефектів. Утворення антиструктурних дефектів, зокрема $\text{Te}_{\text{Pb}+(2+)}$, дає можливість пояснити, яким чином при високому вмісті телуру, який зазвичай створює акцепторні дефекти (міжвузловий телур та вакансії металу), може відбуватися процес самокомпенсації.

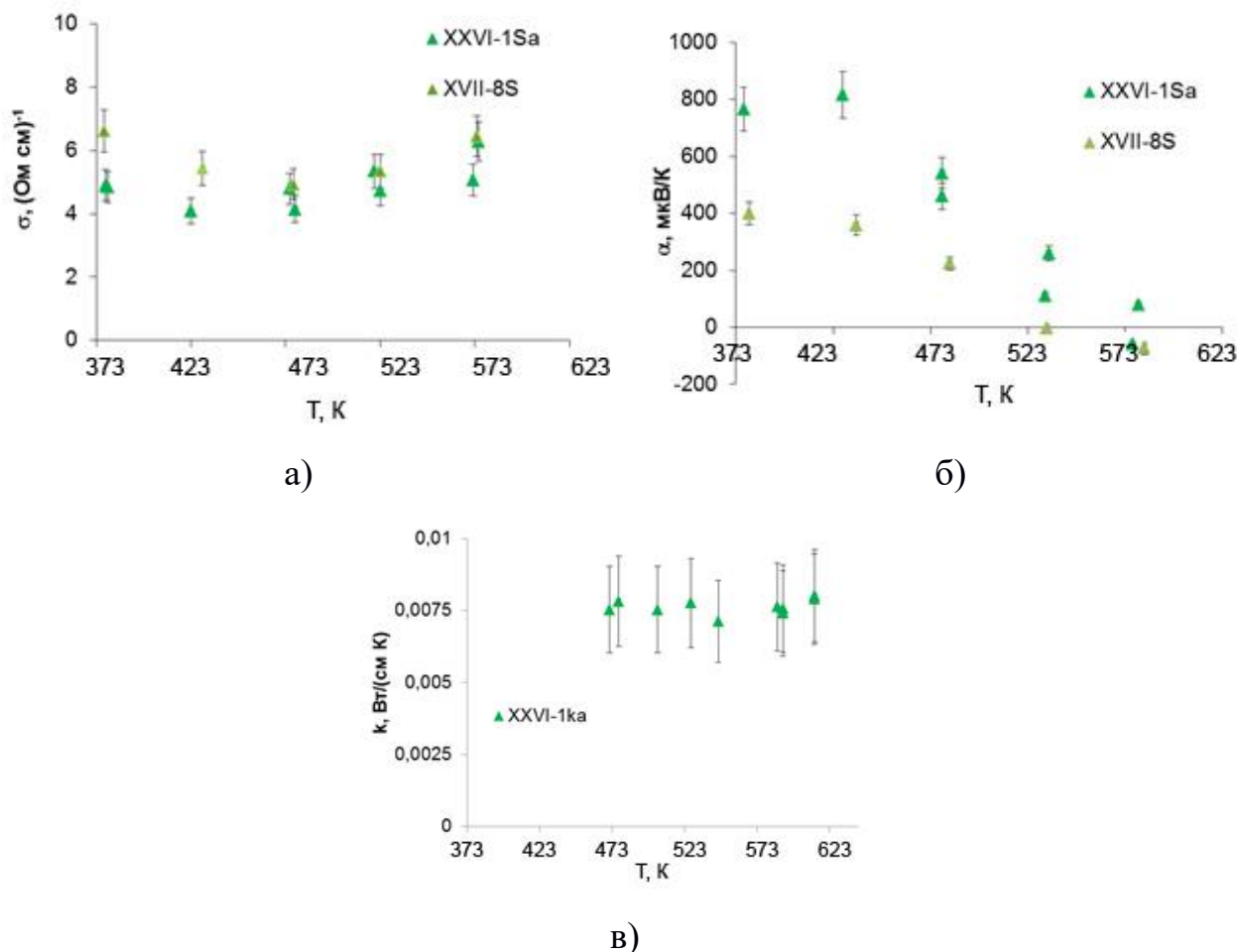


Рис. 3.8. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків $\text{PbTe}+1\text{ат.}\% \text{ Te}$ (XVII-8S) і $\text{PbTe}+3\text{ат.}\% \text{ Te}$ (XXVI-1Sa, 1ka).

3.3. Вплив домішки сурми на властивості п्लомбум телуриду

Синтез легованого сурмою п्लомбум телуриду PbTe:Sb (1%) і твердого розчину $\text{Pb}_{0,49}\text{Sb}_{0,01}\text{Te}$ здійснено за стандартною описаною у II-му розділі методикою. X-променеві дифрактограми досліджуваних матеріалів представлено на рис. 3.9. Для обох матеріалів додаткових фаз компонентів матриці чи сурми не виявлено. Параметр елементарної комірки для легованого матеріалу становить $6.45485 \pm 0.00084 \text{ \AA}$, а твердого розчину – $6.44968 \pm 0.00076 \text{ \AA}$. Можна припустити, що у першому випадку маємо твердий розчин вкорінення, а у іншому – заміщення. Відповідно, наявність міжвузлових атомів призводить вищого значення параметра a .

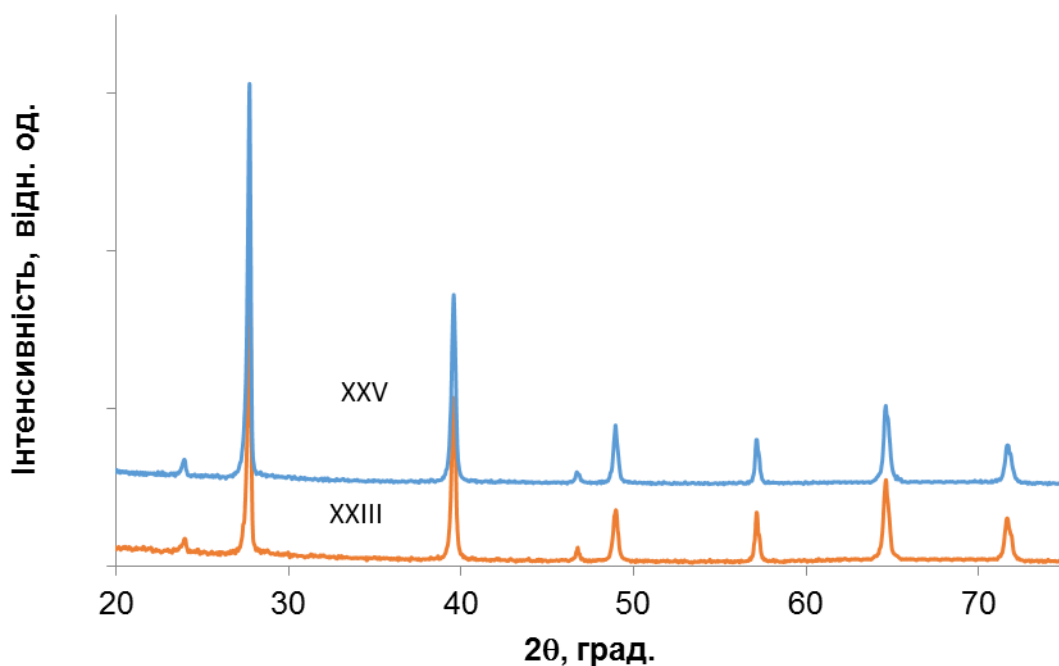


Рис. 3.9. Х-променеві дифрактограми легованого сурмою плумбум телуриду PbTe:Sb (1%) (XXIII) і твердого розчину Pb_{0,49}Sb_{0,01}Te (XXV).

Зразки для вимірювання електрофізичних параметрів отримували методом пресування порошку за стандартною описаною у II-му розділі методикою. На основі дослідження ефекту Холла встановлено, що у легованому матеріалі концентрація носіїв становить $\approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Дана величина є дещо нижчою від концентрації введених атомів стибію ($\approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Для твердого розчину концентрація електронів є ще меншою і становить $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Температурні залежності питомої електропровідності, коефіцієнта Зеебека і коефіцієнта теплопровідності представлено на рис. 2. Видно, що при кімнатній температурі легований матеріал володіє значно вищою провідністю ніж твердий розчин, а з ростом температури ця різниця дещо зменшується. Ймовірно, з нижчою концентрацією носіїв у Pb_{0,49}Sb_{0,01}Te пов'язане більше значення коефіцієнта термо-ЕРС для нього. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності для двох матеріалів аналогічна відповідній залежності питомої електропровідності: для твердого розчину як величина σ , так і k практично не змінюються з ростом температури, а їх числові значення становлять $\approx 50 \text{ (Ом см)}^{-1}$ та $\approx 0,006 \text{ Вт/(см К)}$. Для легованого матеріалу і σ , і k

з ростом температури зменшуються. Так при 100 С $\sigma \approx 300$ (Ом см)⁻¹, а $k \approx 0,015$ Вт/(см К). При 573 К $\sigma \approx 180$ (Ом см)⁻¹, а $k \approx 0,009$ Вт/(см К).

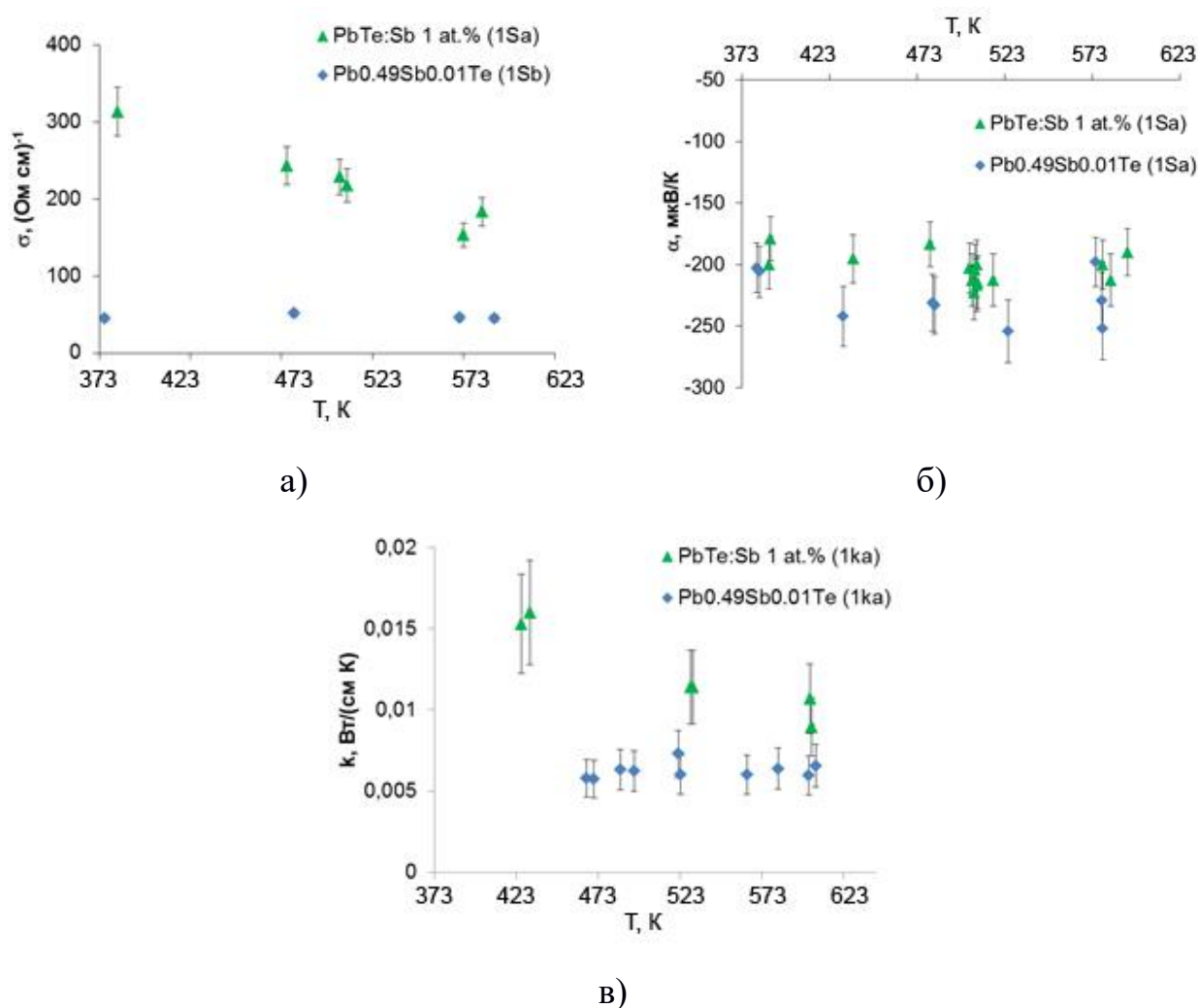


Рис. 3.10. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків легованого сурмою плюмбум телуриду PbTe:Sb (1%) (XXIII) і твердого розчину Pb_{0,49}Sb_{0,01}Te (XXV).

З аналізу фазових діаграм, представлених у [59], слідує, що концентрація домішки 1 ат.% Sb лежить вже за межею розчинності. У випадку твердого розчину Pb_{0,49}Sb_{0,01}Te розчинність повинна б бути вищою, хоча точність представленої діаграми розчинності не дозволяє сказати на скільки саме. Враховуючи те, що стибій у катіонному вузлі повинен би проявляти донорні властивості, експериментально спостережувані закономірності важко пояснити на основі моделі одного домінуючого дефекту заміщення. Менша величина сталої ґратки твердого розчину, у порівнянні з легованим матеріалом,

підтверджує високу ймовірність того, що атоми стибію розташовуються у вузлах кристалічної ґратки. А, зважаючи на хімічний склад шихти, можна припустити, що локалізація відбувається саме у катіонних вузлах. Тому, можна очікувати, що всі атоми заміщення будуть донорами. Те що концентрація носіїв у $\text{Pb}_{0,49}\text{Sb}_{0,01}\text{Te}$ значно менша концентрації введених атомів стибію, можна було б пояснити або утворенням включень додаткових фаз малого розміру, що не виявляються х-променевими методами, або розташуванням атомів і у катіонній, і у аніонній підґратках. Перший варіант може пояснити низькі значення теплопровідності твердого розчину. Проте, з ростом температури ці включення додаткових фаз мали б розчинятись збільшуючи при цьому провідність матеріалу. Крім того, наявність включень є більш ймовірною у випадку легованого матеріалу, для якого теплопровідність виявилась вищою. Таким чином, найімовірніше, для $\text{Pb}_{0,49}\text{Sb}_{0,01}\text{Te}$ лише частина введеної домішки розчинилась у катіонних вузлах, а інша частина – розподілилась між аніонною та катіонною підґратками.

Для легованого матеріалу розподіл атомів стибію між обома підґратками, найімовірніше теж має місце, зважаючи на те, що концентрація носіїв є нижчою за концентрацію введених атомів домішки. Але, оскільки параметр елементарної комірки для PbTe:Sb (1%) є більшим, то, вочевидь, у ґратці присутня певна кількість міжвузлових атомів. Такими атомами можуть бути, як власні катіони, при цьому їх максимальний заряд становитиме +2, так і атоми стибію, з можливими зарядовими станами +1, +2, +3. Найбільший ефект легування можна очікувати при заміщенні стибієм катіона з утворенням однозарядного донора SbPb^{+1} , та локалізації заміщеного катіона у міжвузлі з утворенням двозарядного донора Pb^{+1} . Така модель могла б пояснити значно вищу провідність легованого матеріалу у порівнянні з твердим розчином, а для її підтвердження необхідним є проведення додаткового експерименту при інших рівнях легування чи проведення моделювання дефектної підсистеми.

3.4. Термоелектричні матеріали на основі SnTe

3.4.1. SnTe. Синтез станум телуриду проводили за стандартною, описаною у 2-му розділі методикою. X-променевою дифрактометриєю (рис. 3.11) підтверджено однофазність отриманих злитків. Параметр елементарної комірки а становить 6,320 Å

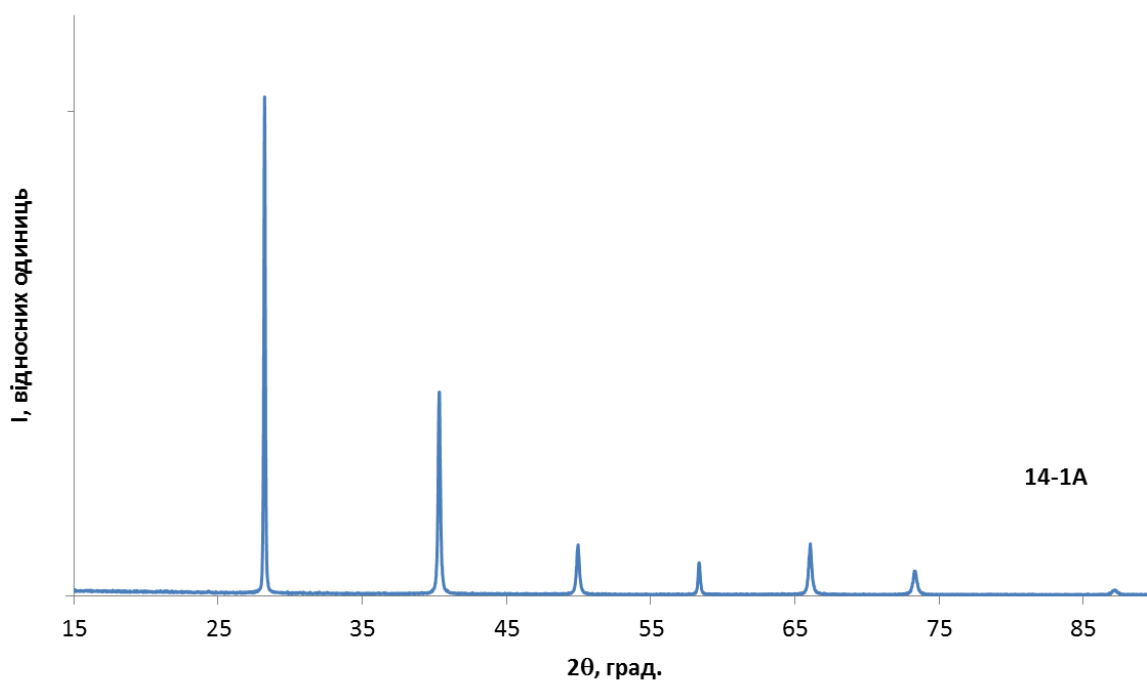


Рис. 3.11. X-променева дифрактограма синтезованих злитків SnTe

Зразки для вимірювання термоелектричних параметрів отримували методом пресування порошку за описаною у 2-му розділі методикою. Результати вимірювання питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС та коефіцієнта теплопровідності представлено на рис.3.12. Температурна залежність $\sigma(T)$ вказує на металічний характер провідності. Визначена на основі результатів дослідження ефекту Холла концентрація дірок становить $(1,0-1,5) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. За таких умов коефіцієнт термо-ЕРС є відносно низьким, як для напівпровідника, і при температурі 300 С становить $\approx 30 \text{ мкВ/К}$. Важливо зазначити, що коефіцієнт теплопровідності досліджуваних зразків, незважаючи на високу концентрацію носіїв, є відносно невисоким і близьким до відповідного значення для чистого плумбум телуриду. Можна вказати на дві причини такої закономірності. По перше, висока нестехіометричність зразків зумовлює високу концентрацію точкових дефектів, які ефективно розсіюють, в

основному короткохвильові, фонони. Іншим фактором, що визначає низьку теплопровідність, зразків є нижча, у порівнянні з плумбум телуридом, густина пресованих зразків. Її величина, визначена методом гідростатичного зважування, становить $6,35 \text{ г/см}^3$. Варто зазначити, що рентгенівська густина отриманих злитків SnTe становить $6,48 \text{ г/см}^3$. Тобто густина пресованих зразків становить 98 % від рентгенівської.

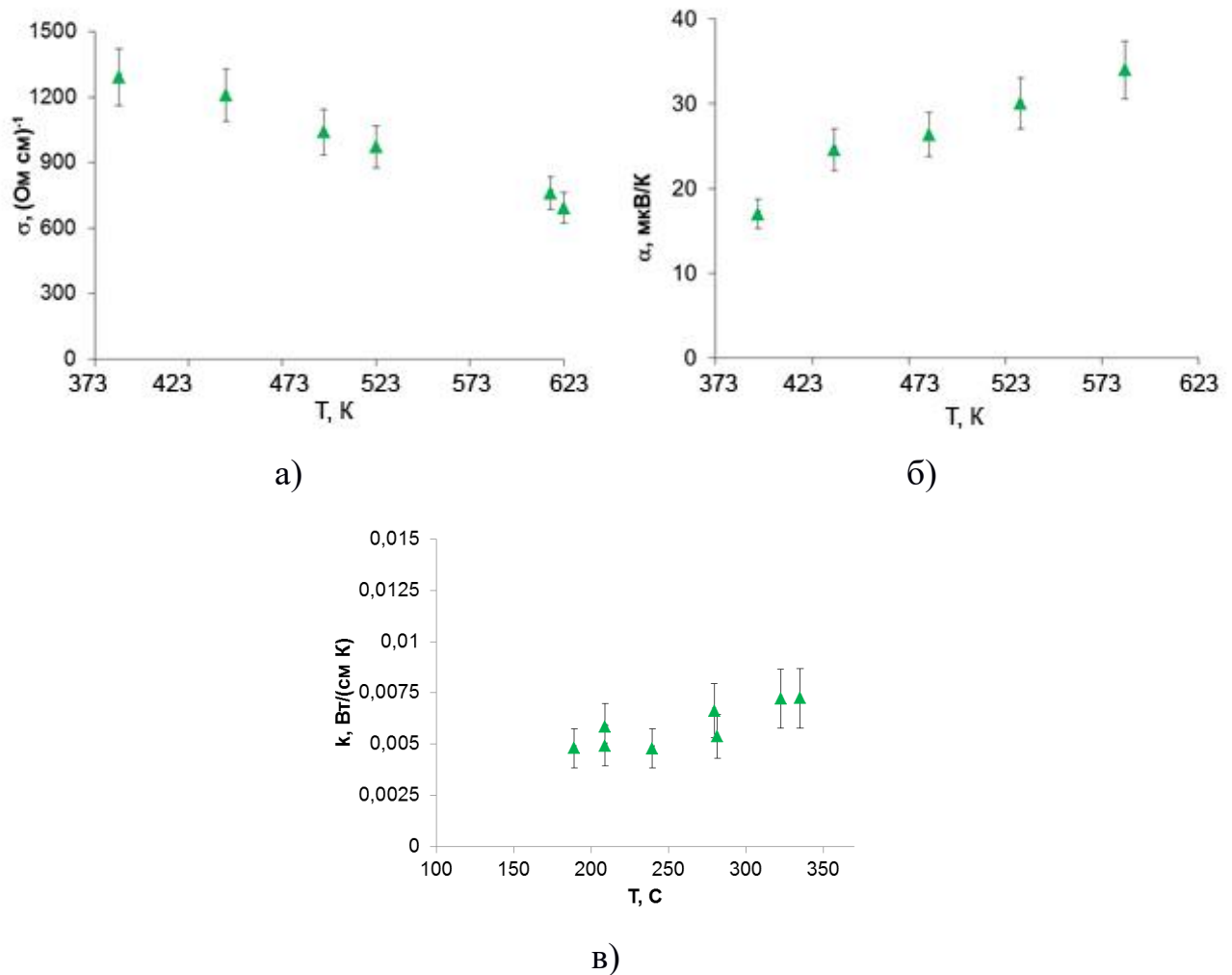


Рис. 3.12. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б), коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків $\text{Sn}_{0,495}\text{Te}_{0,505}$ (XX).

Додатковим фактором, частково взаємопов'язаним з попереднім, також може виявитись і менша, у порівнянні з PbTe , площа міжзеренних меж. Зважаючи на вищу твердість станум телуриду ($H_v \approx 73$, для зразка пресованого під тиском 2 ГПа (XX)), у порівнянні з плумбум телуридом ($H_v \approx 35$, для зразка пресованого під тиском 2 ГПа), можна припустити, що процес ущільнення буде менш ефективним, а отже і площа контакту по якому проходять фонони буде

меншою. Проте відношення густин визначених методом гідростатичного зважування до рентгенівських густин для SnTe і PbTe практично однакові, тому, наімовірніше, твердість злитка не впливає на пористість зразків та формування міжкристалічних меж.

Суттєвим, з точки зору впливу на теплопровідність, є стан поверхні кристалітів, яким буде визначатися тепловий та електричний опір пресованих зразків. У випадку станум телуриду процес окиснення поверхні є більш активним у порівнянні з плюмбум телуридом. Це, зокрема, проявляється у більш швидкій зміні кольору порошку з переходом від матового металічного до темно-сірого через 2-3 тижні зберігання на повітрі. Зазначимо, що подібних змін для порошку PbTe візуально не спостерігається. Тобто відмінність у швидкостях окиснення поверхні цих двох матеріалів є суттєвою.

Незважаючи на низьку теплопровідність матеріалу та досить високу його електропровідність, низькі значення коефіцієнта термо-ЕРС зумовлюють відсутність інтересу до практичного застосування у термоелектричних перетворювачах бездомішкового станум телуриду. З метою оптимізації його властивостей проведено дослідження легованого сурмою і вісмутом SnTe а також твердих розчинів PbSnTe.

3.4.2. SnTe:Bi (Sb). Станум телурид володіє високою питомою електропровідністю σ та хімічною сумісністю з багатьма металами, що визначає практичність його використання. Проте, значним недоліком термоелементів на основі SnTe є відносно низькі значення коефіцієнта термо-ЕРС α , внаслідок чого термоелектрична потужність ($\alpha^2\sigma$), один з основних параметрів, який визначає практичність використання матеріалу, залишається відносно невисокою. Саме цей факт є причиною дещо зниженої в останні роки уваги дослідників до SnTe. Таким чином, задача підвищення даної величини є актуальною і її розв'язання дозволить значно покращити можливості термоелектричних генераторів на основі станум телуриду.

Відомо, що висока питома електропровідність станум телуриду та р-тип провідності матеріалу зумовлені значною концентрацією у кристалах

акцепторних катіонних вакансій. Між коефіцієнтом термо-ЕРС та концентрацією носіїв існує обернена залежність, тому здійснюючи легування донорними домішками, можна, внаслідок зменшення холлівської концентрації дірок, досягнути деякого росту коефіцієнта термо-ЕРС. Оскільки одним з найбільш активних донорів у сполуках A_4B_6 є вісмут, то у роботі досліджено вплив цієї домішки на температурні залежності термоелектричних параметрів зразків станум телуриду в залежності від концентрації введених атомів бісмуту.

Синтез станум телуриду легованого вісмутом в кількості 0,1, 0,3, 1,0 ат.% та виготовлення дослідних зразків проводили за описаними у II-му розділі методиками. Результати проведених рентгенографічних досліджень синтезованих матеріалів представлені на рис. 1-3. Досліджені зразки чистого станум телуриду та з вмістом домішки 1,5 ат. % і 2,0 ат. % виявилися однофазними структурного типу NaCl, просторова група $Fm\bar{3}m$. Зразок $SnTe + 1,0 \text{ ат.\% Bi}$ містить додатково 1.07(4) мас.% чистого вісмуту (рис. 3.13) структурного типу As.

Визначена залежність сталої ґратки легованого станум телуриду від вмісту вісмуту характеризується немонотонною залежністю з мінімумом в околі 1,5 ат.% (рис. 3.15).

Результати вимірювання електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС представлено на рис.3.16 а та рис. 3.16 б, а розраховану на їх основі термоелектричну потужність – на рис. 3.16 в. Всі зразки володіли р-типом провідності, а залежність $\sigma(T)$ демонструє металічний характер. Визначені числові значення величини питомої електропровідності чистого станум телуриду є характерними для даного матеріалу [131]. Введення вісмуту в кількості 1,0 ат.% призводить до незначного зменшення питомої електропровідності у всьому температурному діапазоні. Коефіцієнт термо-ЕРС при цьому зростає, особливо при температурах в околі $T > 500 \text{ K}$. При введенні 1,5 ат. % Bi відбувається різке зменшення питомої електропровідності матеріалу до значень $\approx 200 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$. Коефіцієнт термо-ЕРС для даного зразка при високих температурах ($\approx 600 \text{ K}$) практично не змінюється у порівнянні зі зразком складу 1,0 ат. % Bi, а в області низьких температур – суттєво зростає.

Подальше збільшення кількості введеного вісмуту призводить до порівняно незначного збільшення величини питомої електропровідності та зменшення коефіцієнта термо-ЕРС.

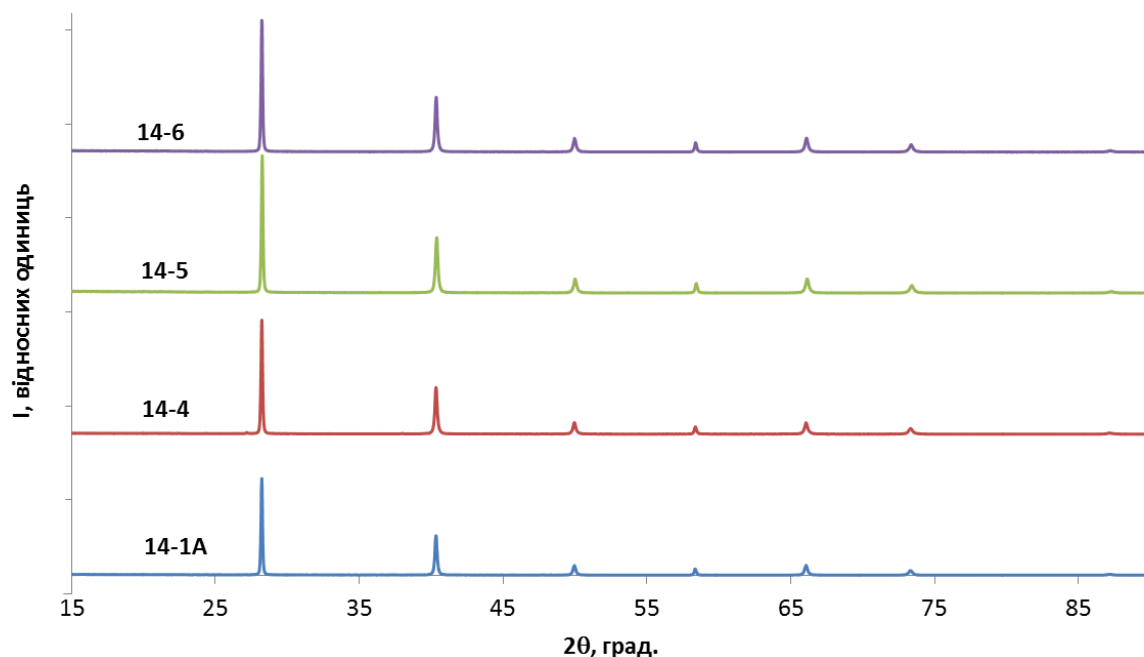


Рис.3.13. Порівняльні дифрактограми зразків станум телуриду з різним вмістом домішки вісмуту. (Зразки 14-1А, 14-4, 14-5, 14-6 містять, відповідно, 0, 1,0, 1,5 та 2,0 ат. %Bi).

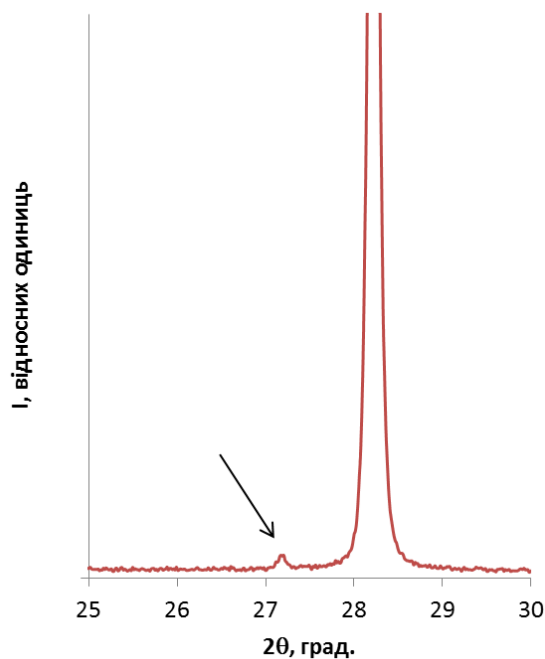


Рис. 3.14. Фрагмент дифрактограми зразка 14-4 з вмістом вісмуту 1,0 ат.%.
Стрілкою відзначено рефлекс від фази вісмуту Ві.

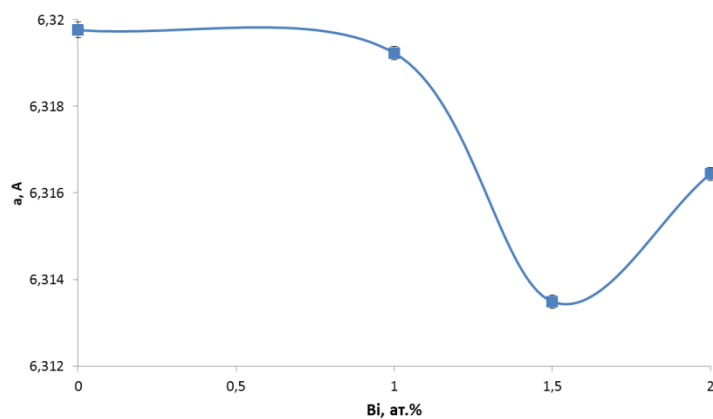


Рис. 3.15. Залежність періоду елементарної комірки досліджуваних зразків SnTe:Bi від вмісту домішки Bi.

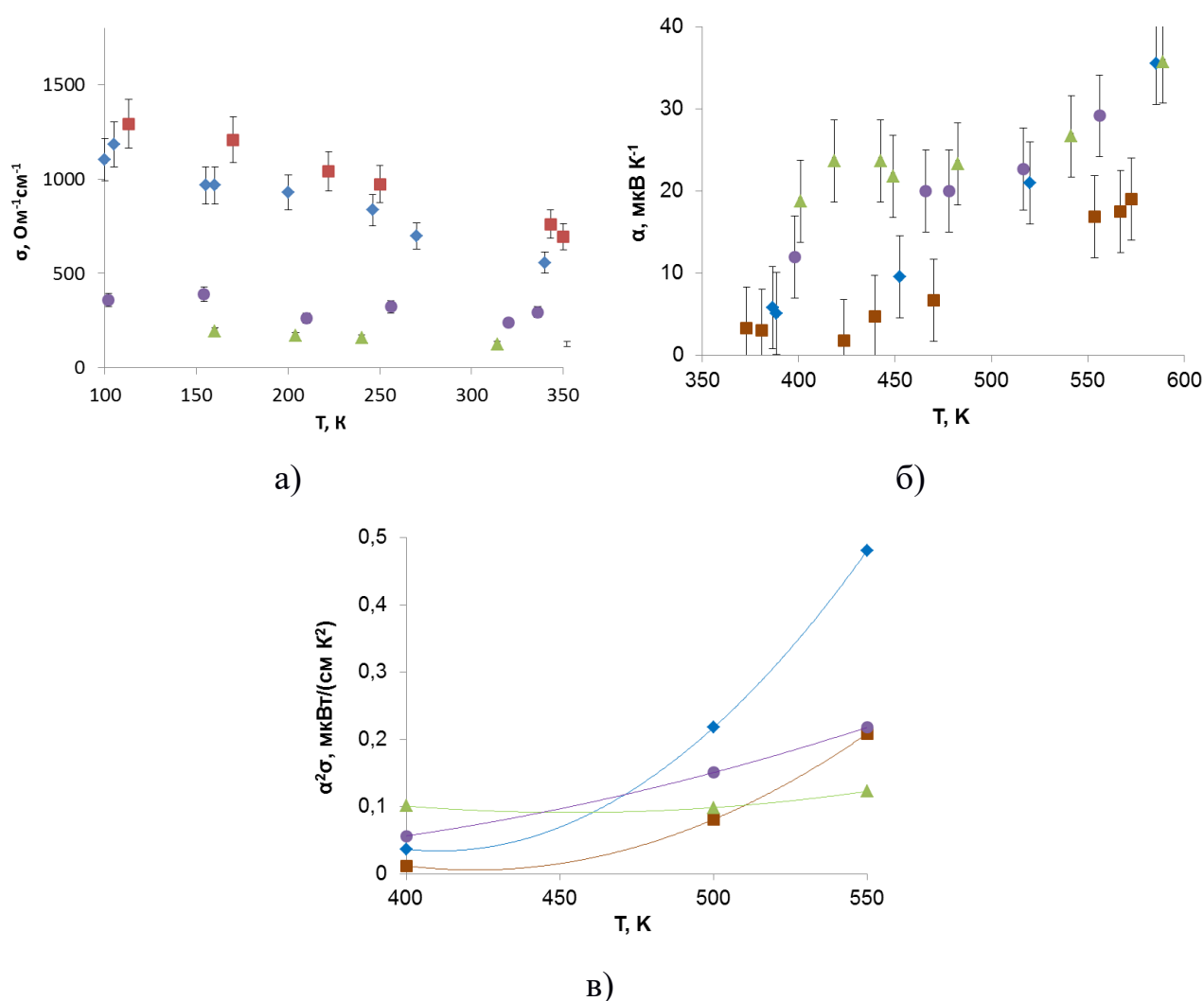


Рис.3.16. Температурна залежність питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$ (в) зразків SnTe:Bi. Вміст Bi, ат. %: 0 – ■; 1,0 – ◆; 1,5 – ▲; 2,0 – ●.

Представлені на рис.3.17. залежності дають підстави стверджувати, що в цілому поведінка домішки стибію аналогічна до дії вісмуту: при концентрації домішки 1 ат.% стибію вдається суттєво знизити електропровідність матеріалу, але приросту коефіцієнта термо-ЕРС при цьому не зафіксовано.

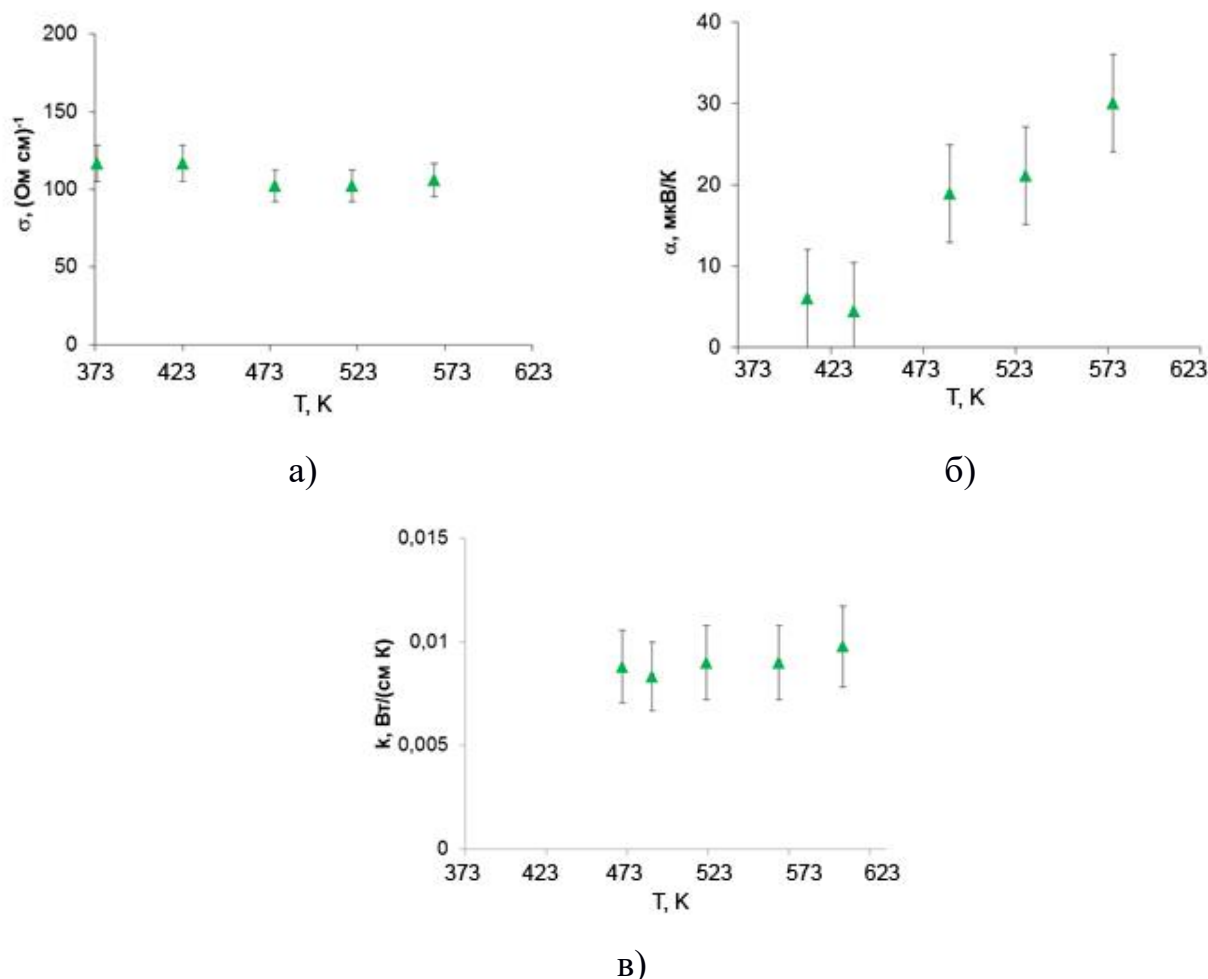


Рис. 3.17. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б), коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків SnTe:Sb (1 ат.%) отриманих пресуванням порошку при тиску 1,5 ГПа.

Співставляючи отримане значення параметра елементарної комірки для бездомішкового SnTe з даними представленими у [131], можна зробити висновок, що синтезований матеріал містить $\approx 0,2$ ат.% надстехіометричного телуру. Наявність фази чистого вісмуту у зразку SnTe з вмістом домішки 1,0 ат.% може бути зумовлена перевищенням межі розчинності домішки або некоректно вибраними умовами синтезу матеріалу, за яких домішці не вдалось повністю розчинитись у матриці. Проте, такі припущення не пояснюють чому

не утворюються додаткові фази у станум телуридi при вищих концентраціях вісмуту, отриманому при тих же технологічних умовах синтезу.

Очевидно, що такий результат є наслідком більш складних, ніж це може видатись на перший погляд, взаємодій між атомами бісмуту та власними точковими дефектами кристалічної ґратки станум телуриду. Про це, зокрема, свідчать і результати уточнення кристалічних структур методом Рітвелда, згідно з якими до концентрації 1 ат.% Ві, атоми домішки займають вакантні вузли катіонної підґратки, а при більшому вмісті вісмуту – аніонної підґратки. Таке значення концентрації атомів бісмуту практично співпадає з максимально можливою концентрацією вакансій стануму у SnTe, яка становить $\approx (0,8-0,9)$ ат. % [131]. Тобто, можна припустити, що при концентрації ≈ 1 ат.% відбувається заповнення домішковими атомами практично всіх катіонних вакансій, що призводить до зменшення холлівської концентрації носіїв і, як наслідок, експериментально спостережуваного різкого зменшення питомої електропровідності матеріалу.

Проте, як видно з рис. 3.16, а, мінімальна провідність спостерігається при дещо вищій концентрації вісмуту – 1,5 ат. %. У роботі [132], при дослідженні впливу домішки сурми на властивості SnTe, встановлено, що збільшення вмісту Sb зумовлює, ймовірно внаслідок ефекту самокомпенсації, ріст концентрації катіонних вакансій [132]. Враховуючи те, що у сполуках A_4B_6 поведінка домішок сурми і вісмуту є практично однаковою [133], можна припустити, що подібна ситуація реалізовується і для SnTe:Bi. Таким чином, те що мінімальна електропровідність спостерігається при концентрації 1,5 ат % Ві, а не 1.0 ат. %, зумовлено збільшенням кількості вакансій стануму з ростом концентрації введеного вісмуту і, відповідно, збільшенням необхідної кількості атомів Ві для їх заповнення. Збільшенням концентрації вакансій можна, зокрема, пояснити і зменшення параметра елементарної комірки в діапазоні концентрацій домішки 0-1,5 ат. %. Якщо б при легуванні утворення вакансій не відбувалось то параметр елементарної комірки повинен зростати, оскільки іонний радіус Bi^{3+} (1,2 Å) [134] є більшим за іонний радіус Sn^{2+} (1,02 Å) [134]. З ростом концентрації домішки процеси самокомпенсації посилюються, вакансії

утворюються активніше, що й посилює швидкість зменшення величини α з ростом концентрації Ві.

Оскільки Vi_{Te} найімовірніше є однократно йонізованим акцептором, то заповнення аніонних вузлів вісмутом при концентраціях $\geq 1,5$ ат.% зумовлюватиме збільшення концентрації дірок, а, отже, і питомої електропровідності, що й має місце на експерименті (рис. 3.16, а). Ріст параметра елементарної комірки при цих концентраціях домішки, очевидно, зумовлений тим, що іонний радіус Vi^{3-} (2,13 Å) [134] є більшим за іонний радіус телуру Te^{2-} (2,1 Å) [134].

З огляду на експериментально спостережувані зміни електрофізичних і структурних параметрів досліджуваних зразків зі зміною концентрації домішки, а також висловлені міркування щодо їх пояснення, можна припустити, що утворення додаткової фази чистого вісму найімовірніше зумовлене тим, що процес зміни механізму легування носить не монотонний, а стрибкоподібний характер: до концентрації $\approx 1,0$ ат. % відбувається заповнення вакансій стануму атомами бісму, а якщо такий процес стає енергетично не вигідним, атоми Ві не відразу переходять у аніонну підгратку, оскільки це теж до певної концентрації домішки енергетично не вигідно, а накопичуються утворюючи преципітати (фази чистого вісму); і лише коли концентрація атомів Ві досягне деякого критичного значення, преципітати повністю розчиняються і домішкові атоми починають заповнювати аніонні вузли ґратки.

Зрозуміло, що для підтвердження адекватності представленого механізму легування необхідно провести додаткові дослідження, зокрема кристалохімічний аналіз дефектної підсистеми, особливо для вмісту домішки в діапазоні (1,0-1,5) ат. % Ві. Проте, і результати рентгенографічних досліджень, і вимірювання електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС однозначно свідчать про те, що в цьому діапазоні концентрацій відбувається зміна механізму входження домішки у кристалічну ґратку SnTe .

3.4.3. $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$. Синтез твердих розчинів проводили за стандартними, описаними у 2-му розділі, методиками. Х-променевою дифрактометрією (рис. 3.18) підтверджено однофазність отриманих складу $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$.

Параметри елементарних комірок вибраних зразків твердих розчинів представлено у таблиці 3.1. Як і у випадку бездомішкового матеріалу, досліджувались злитки, які розмелювались безпосередньо перед вимірюванням, порошок, розмелений за 10 днів до вимірювання, і пресований злиток, який теж розмелювався безпосередньо перед вимірюванням. Усі значення параметра елементарної комірки, є проміжними величинами між відповідними значеннями для бездомішкових плюмбум та станум телуридів.

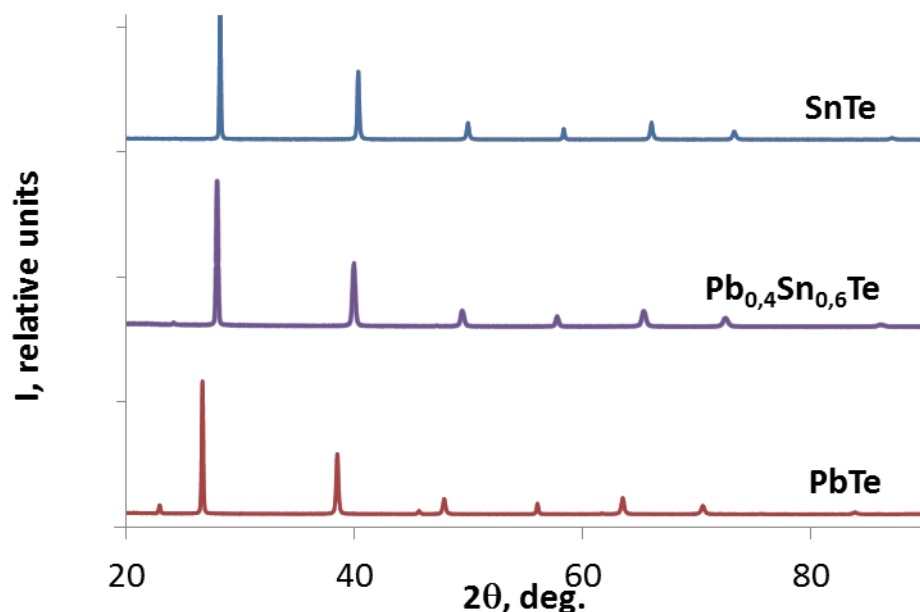


Рис. 3.18. Дифрактограми досліджуваних зразків SnTe, PbTe та їх твердих розчинів.

Табл. 3.1.

Параметри елементарної комірки зразків твердих розчинів $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$

№ зр.	Опис зразка	Параметр елементарної комірки a (Å)
X-b	$\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$, порошок	6.3753(3)
X-c	$\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$, зразок	6.3768(2)

Зразки для вимірювання електрофізичних параметрів готували згідно описаних у другому розділі методик, а їх нумерація представлена у таблиці 2. Для встановлення можливості додаткового зменшення теплопровідності зразки 2Sa, 2ка та 2Sb, 2kb для твердого розчину складу $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$ були виготовлені без відсіювання фракції (0-0,05) мм. На рис. 3 представлено результати

вимірювання питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС та коефіцієнта теплопровідності твердих розчинів PbTe-SnTe та, для порівняння, чистого станум телуриду.

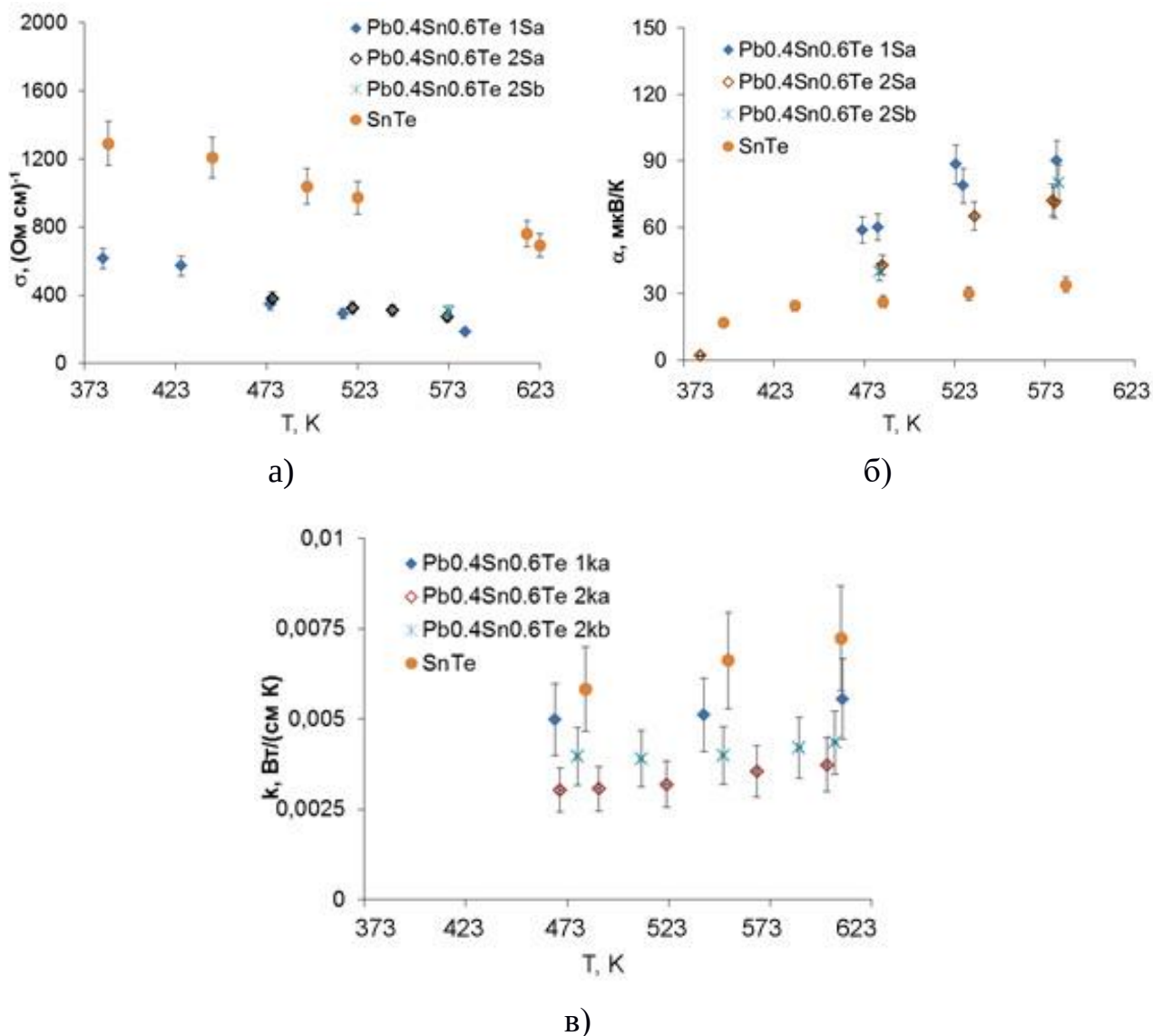


Рис. 3.19. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б), коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків Pb_{0.4}Sn_{0.6}Te та SnTe. (Маркування зразків у табл. 3.2)

Таблиця 3.2

Хімічний склад, фракції, концентрація носіїв (при $T_{\text{кім}}$) та максимальне значення ZT досліджуваних зразків твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$

Хімічний склад	Зразок, №	Концентрація носіїв p , см^{-3}	Фракції, мм	Макс. ZT
$\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$	1Sa, 1ka	$7.6 \cdot 10^{19}$	0.05-0.5	0,15
	2Sa, 2ka		0.00-0.5	0,3
	2Sb, 2kb		0.00-0.5	
SnTe		$1.4 \cdot 10^{21}$		0.01

Додавання стануму у PbTe призводить до підвищення провідності матеріалу, що, в першу чергу, зумовлено ростом концентрації вільних носіїв заряду. Коефіцієнт термо-ЕРС при цьому зменшується.

Зменшення теплопровідності вдалося досягнути для зразків складу $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$, пресованих з фракцій (0.00-0.5) мм, тобто не відсіювалась найдрібніша фракція (0-0,05) мм. При цьому, одночасно зі зменшенням величини k спостерігається незначний ріст питомої електропровідності та зменшення коефіцієнта термо-ЕРС. Вцілому, це дозволило збільшити безрозмірну термоелектричну добротність для зразків даного складу до значень $ZT \approx 0,3$.

Для зразків складу $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$ досліджено також вплив часу витримки під тиском на питому електропровідність, коефіцієнти термо-ЕРС і теплопровідності. Незважаючи на деякий приріст питомої електропровідності, для даних зразків більш суттєвим виявилось зменшення коефіцієнта термо-ЕРС та коефіцієнта теплопровідності. Вочевидь, час витримки має більш важливе значення, ніж це представлено в [135]. Вочевидь, збільшення часу витримки покращує якість міжкристалітних бар'єрів, що й призводить до покращення умов проходження крізь них електронів та фононів. Водночас, зниження висоти потенціального бар'єру створюваного міжзеренною межею, створює умови для проходження носіїв з нижчими енергіями, що зменшує ефект фільтрації, а отже, й коефіцієнт термо-ЕРС.

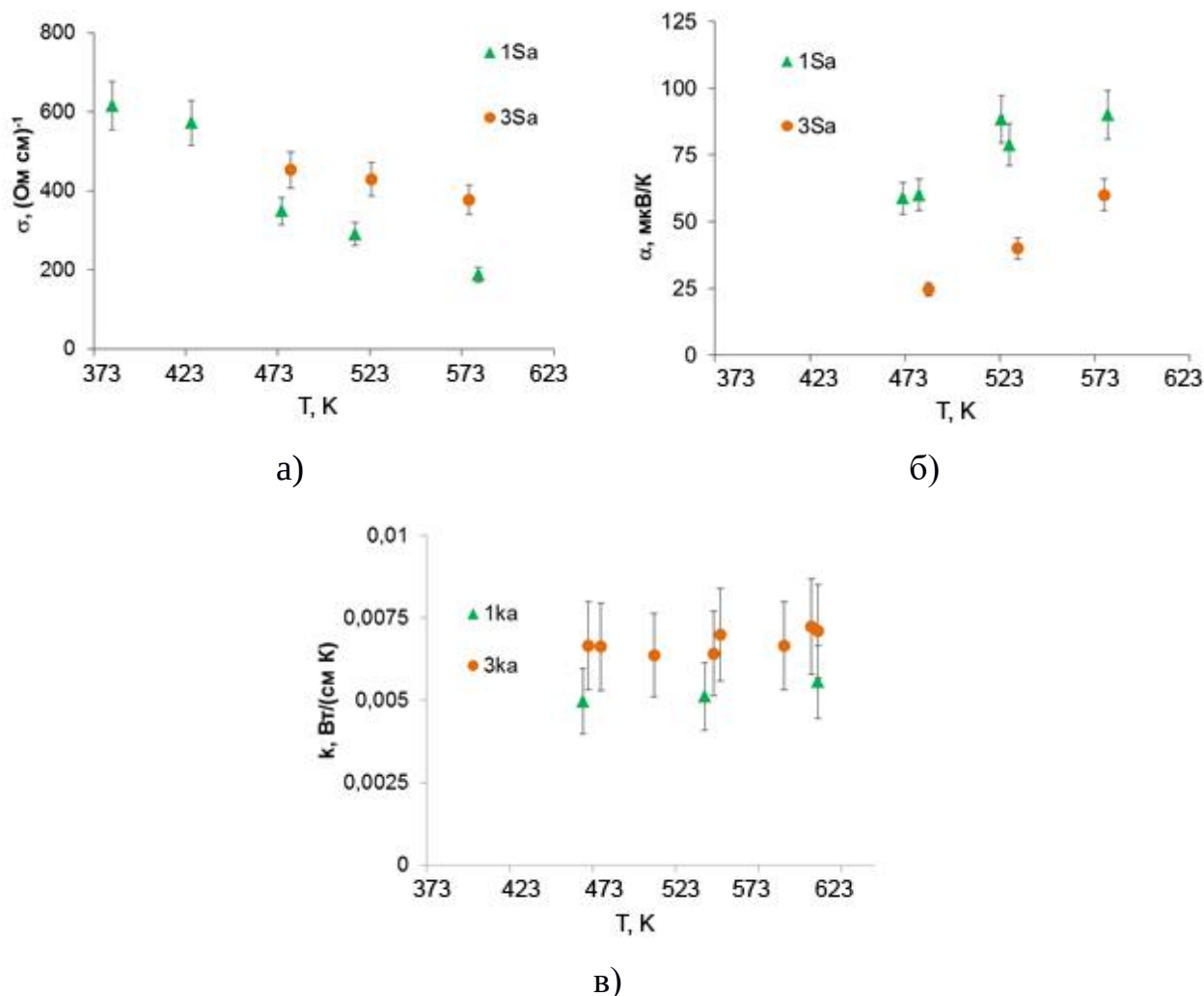


Рис. 3.20. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б), коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$ отриманих з фракцій (0-0,5) мм при тиску пресування 2 ГПа та часі витримки 15 хв (1Sa, 1ka) і 60 хв (3Sa, 3ka).

У цьому розділі представлено результати дослідження фазового складу і структурного стану бездомішкових та легованих сурмою (вісмутом) плюмбум і станум телуридів, а також твердого розчину складу $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$. Встановлено, що відпал холодно пресованих зразків при $T_{\text{відпалу}} = 773 \text{ K}$, зумовлює реструктуризацію міжкристалічних меж, що забезпечує значне підвищення питомої електропровідності матеріалів. Визначено вплив легуючих домішок на температурні залежності питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС та коефіцієнта теплопровідності.

Література до розділу:

59, 130-135.

IV. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ PbTe

4.1. Фізико-хімічні властивості наноккомпозитів PbTe/ZnO, PbTe/TiO₂

Додавання нанодисперсної фази до базового мікродисперсного порошку, згідно представлених у огляді даних, повинно б призводити до значного зменшення коефіцієнта теплопровідності матеріалу. При цьому, нанодисперсна фаза повинна володіти у порівнянні з базовою майже нульовою провідністю [77]. У протилежному випадку генерована термо-ЕРС базового матеріалу буде шунтуватись і термоелектрична ефективність покращуватись не буде. Також, згідно [90], вміст нанодисперсної фази повинен становити $\approx 60\%$. Саме за таких умов забезпечується утворення добрих електропровідних контактів між зернами базового матеріалу, та спостерігається ефективне зменшення теплопроідності зразків.

З огляду на сказане, для досліджень використано нанодисперсний оксид цинку та діоксид титану з розміром наночастинок 50-70 нм. Обидва матеріали є широкозонними з низькою власною провідністю. Проте, встановлено, що в результаті пресування зразків з вмістом ZnO чи TiO₂ близько 50 мас.% міцність зразків є дуже низькою і вони зазнають руйнувань при найменших механічних навантаженнях. Оптимальними механічними властивостями володіли матеріали з вмістом нанодисперсної фази $\leq (5-10)$ мас. %. Причому, збільшення вмісту ZnO чи TiO₂ зумовлює необхідність зменшення тиску пресування. Так, якщо бездомішковий PbTe пресували під тиском до 2,5 ГПа, то для досягнення вищезазначених вмістів нанодисперсних компонентів використовувались тиски (0,5-0,7) ГПа.

У табл.. 1. Представлено деякі склади наноккомпозитних матеріалів та технологічні умови їх отримання, для яких проведено детальні рентгенографічні дослідження (табл.. 4.1, рис. 4.1) та вимірювання термоелектричних властивостей (рис. 1). Оптимальними тиском пресування для даних складів є 1,5 ГПа, час витримки під тиском 15 хв. Розмір фракцій базового матеріалу – (0,05-0,5) мм.

Таблиця 4.1

Склад композитних матеріалів PbTe-ZnO , PbTe-TiO₂

Номер зразка	Склад зразка
1a	PbTe
1b	PbTe
2a	PbTe +1мас.%TiO ₂
2b	PbTe +1мас.%TiO ₂
3a	PbTe +1мас.%ZnO
3b	PbTe +1мас.%ZnO
3c	PbTe +1мас.%ZnO
4a	PbTe +3мас.%ZnO
4b	PbTe +3мас.%ZnO

Базовий матеріал не містив додаткових фаз компонентів Pb чи Te, або інших сполук. Додавання 1 мас.% оксиду цинку не змінює величину параметра елементарної комірки базового матеріалу, а рефлекси від фази ZnO не фіксуються, ймовірно, через те, що величина 1 мас. % знаходиться на межі чутливості методу.

Таблиця 4.2

Результати X-дифракційного аналізу пресованих зразків з механічних сумішей порошків PbTe-ZnO та PbTe-TiO₂

№ зразка	Склад зразка	Фазовий склад	Параметр елементарної комірки a (Å)
XXXIV 1a*	PbTe	PbTe	6.4591(2)
XXXIV 3b	PbTe + 1 mass.% ZnO	PbTe	6.4591(2)

Як видно з рис. 4.1, очікуваного зниження коефіцієнта теплопровідності плумбум телуриду не спостерігається. Навпаки, збільшення вмісту нанодисперсного компоненту призводить до збільшення величини k . Коефіцієнт термо-ЕРС при цьому практично не змінюється, а питома електропровідність, як і коефіцієнт теплопровідності, зростає зі збільшенням вмісту ZnO чи TiO₂. Варто зазначити, що властивості досліджуваних матеріалів практично не залежать від типу нанодисперсної фракції (ZnO чи TiO₂).

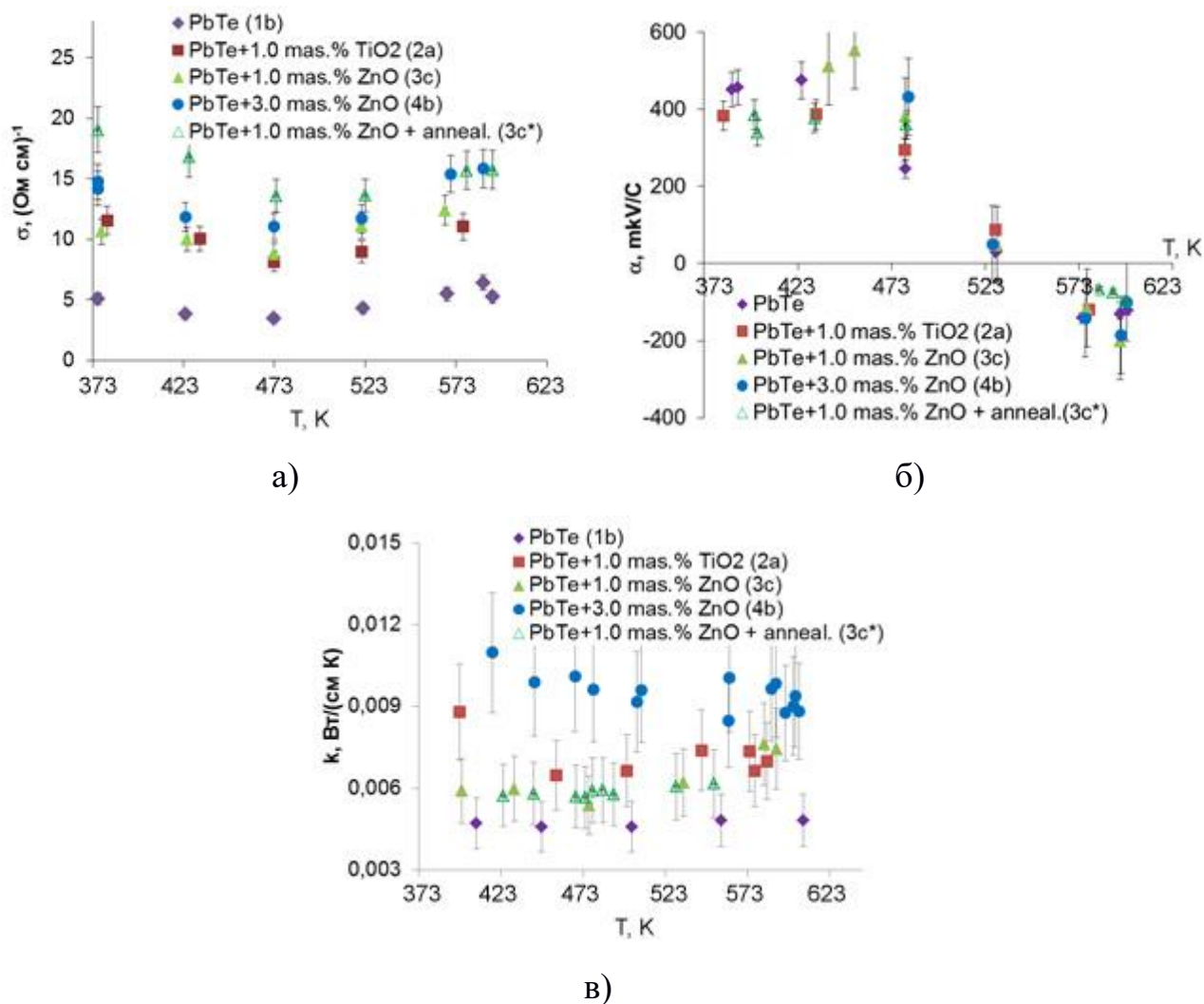
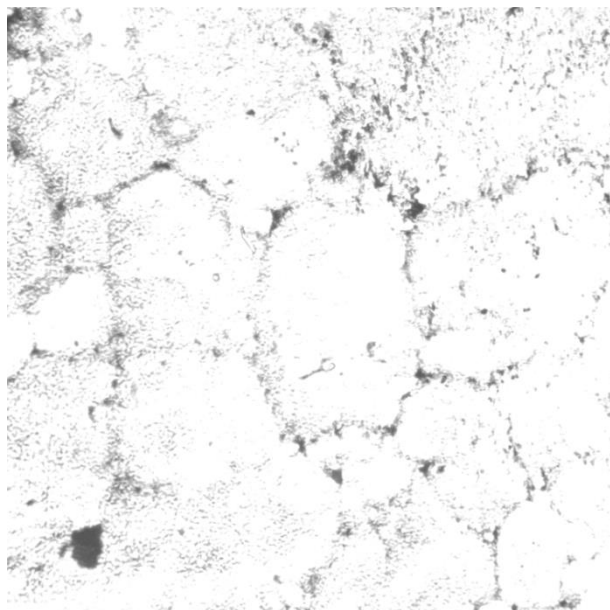


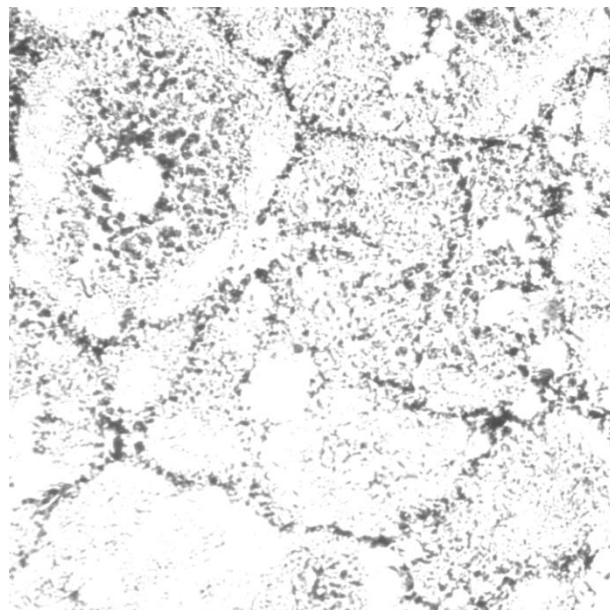
Рис. 4.1. Температурна залежність питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k зразків PbTe з домішками нанодисперсних порошків. Для всіх зразків: фракції PbTe – (0,05-0,5) мм, тиск пресування 1,5 ГПа. Зразок 3с додатково відпалювався 15 хв при температур 773 К (3с*).

З аналізу морфології поверхні (рис. 4.2) слідує, що наявність нанодисперсного порошку перешкоджає спіканню зерен (рис. 4.3 б), як це має місце у бездомішковому матеріалі (рис. 4.3 а), та формуванню провідних для електронів(дірок) каналів. Самі ж наночастинки оксиду цинку, ймовірно внаслідок відпалу, об'єднуються з утворенням агломератів розміром до кількох мікрометрів (рис. 4.3, рис. 4.4). Відсутність пластичних міжзеренних меж, вочевидь, є причиною і вищої мікротвердості матеріалу. Так, якщо для

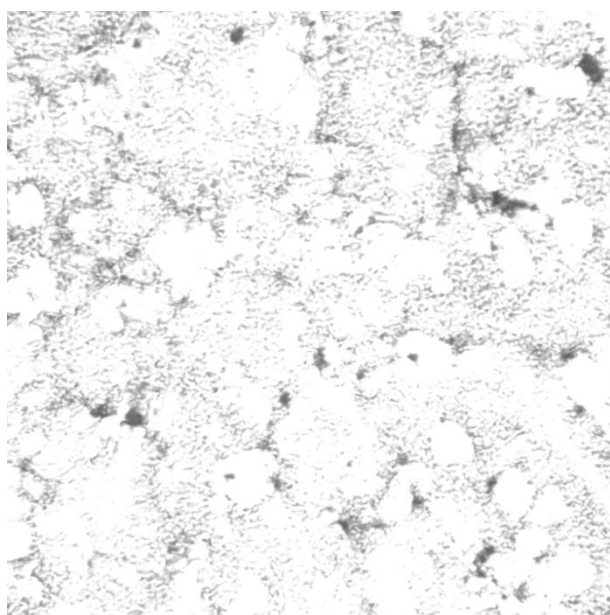
бездомішкового PbTe пресованого при 1,5 ГПа та відпаленого при 773 К (15 хв) вона становить 297 МПа, то для зразка 1 мас. % ZnO – 365 МПа.



а)

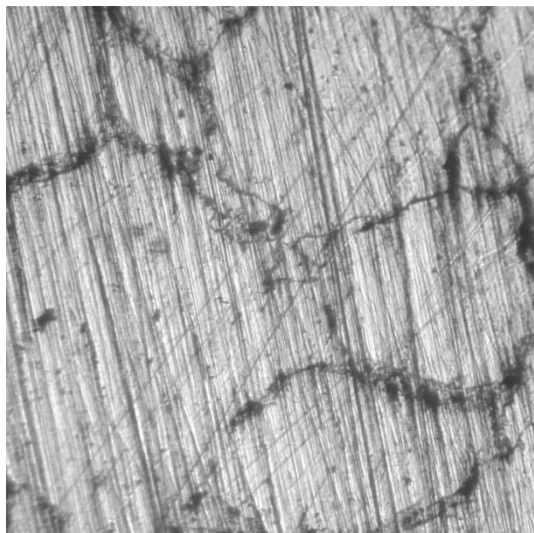


б)

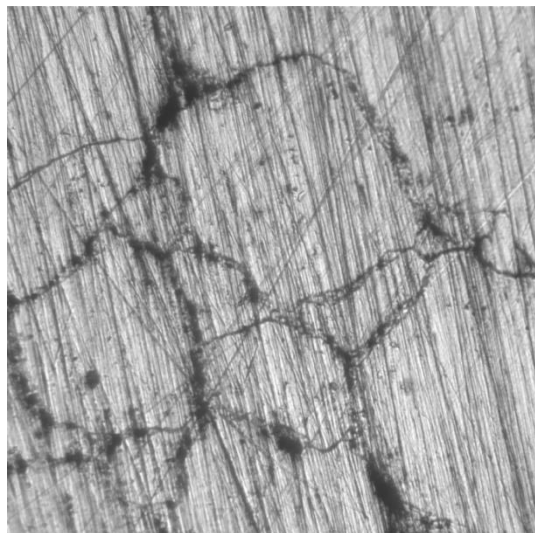


в)

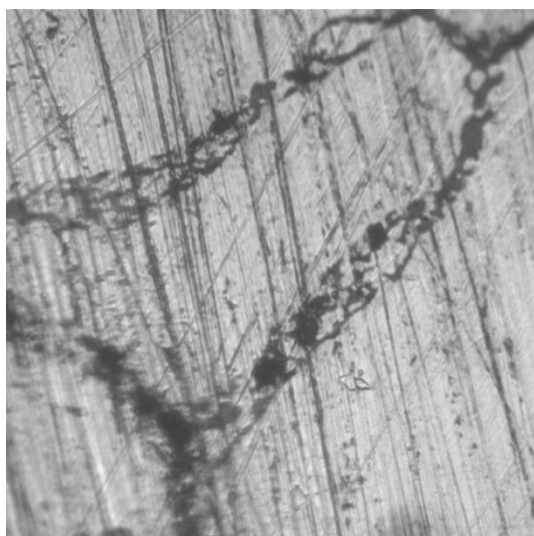
Рис. 4.2. Мікрофотографії (збільшення 100х) структури поверхні невідпалених зразків: а – 2b (мас. % TiO); б – 3 с (1 мас. % ZnO); в – 4а (3 мас. % ZnO)



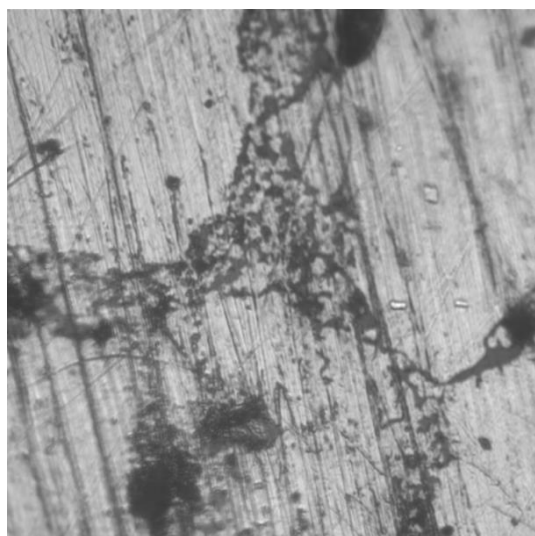
а)



б)

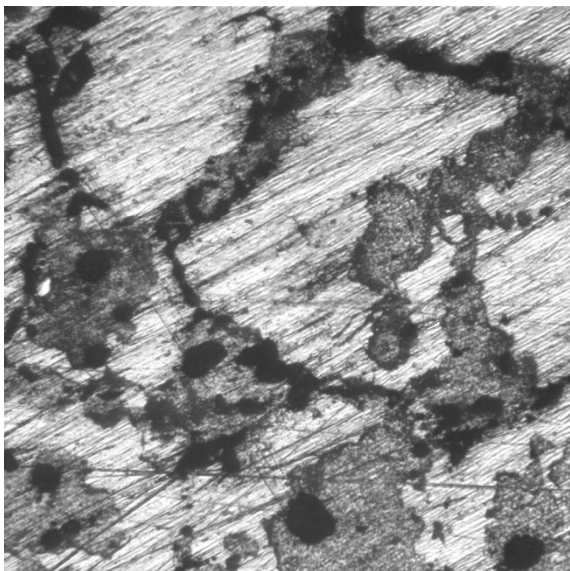


в)

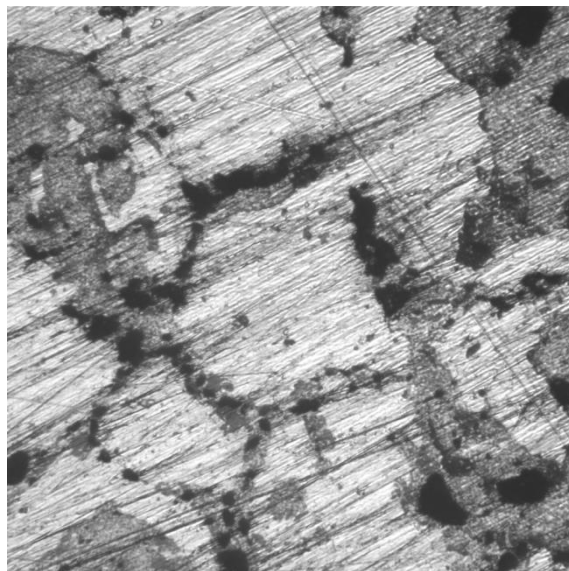


г)

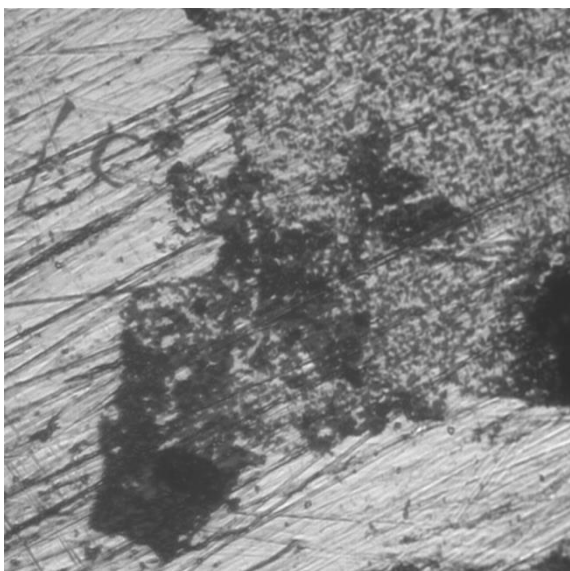
Рис. 4.3. Мікрофотографії структури поверхні зразків 3 с (1 мас. % ZnO) після відпалу на повітрі при 773 К 15 хв: а, б – збільшення 100х, в, г – збільшення 400х.



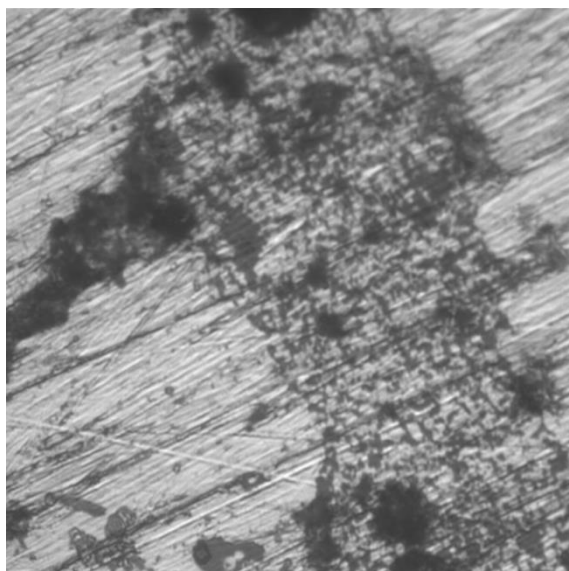
а)



б)



в)



г)

Рис. 4.4 Мікрофотографії структури поверхні зразків 4а (3 мас. % ZnO) після відпалу на повітрі при 773 К 15 хв: а, б – збільшення 100х, в, г – збільшення 400х.

На основі досліджень ефекту Холла встановлено, що у зразках з нанодисперсними порошками значно зростає концентрація носіїв, а стала ґратки зменшується з ростом вмісту ZnO (рис. 4.5). Це наводить на думку про те, що наночастинки оксидів не є електрично-неактивними. Збільшення концентрації дірок може бути зумовлене дифузією вглиб PbTe як кисню, так і цинку, який за певних умов проявляє акцепторні властивості. Ймовірно, ріст

коефіцієнта теплопровідності теж зумовлений ростом концентрації носіїв та, відповідно, електронної складової величини k . Здавалось би, що відсутність «добрих» міжкристалічних контактів повинна б була, хоча б частково, скомпенсувати цей ріст. Але, як видно з рис. 4.1 а та рис. 4.1 с, ріст електропровідності вдвоє супроводжується ростом коефіцієнта теплопровідності у стільки ж разів. У досліджуваних зразках, вочевидь, є два способи проходження фононів між кристалітами PbTe: частково по в деякій мірі сформованих міжзеренних контактах між PbTe, а частково, через зерна ZnO (чи TiO₂). І, ймовірно, у другому випадку теплопровідність буде кращою, оскільки, теплопровідність ZnO майже на порядок вища за теплопровідність PbTe.

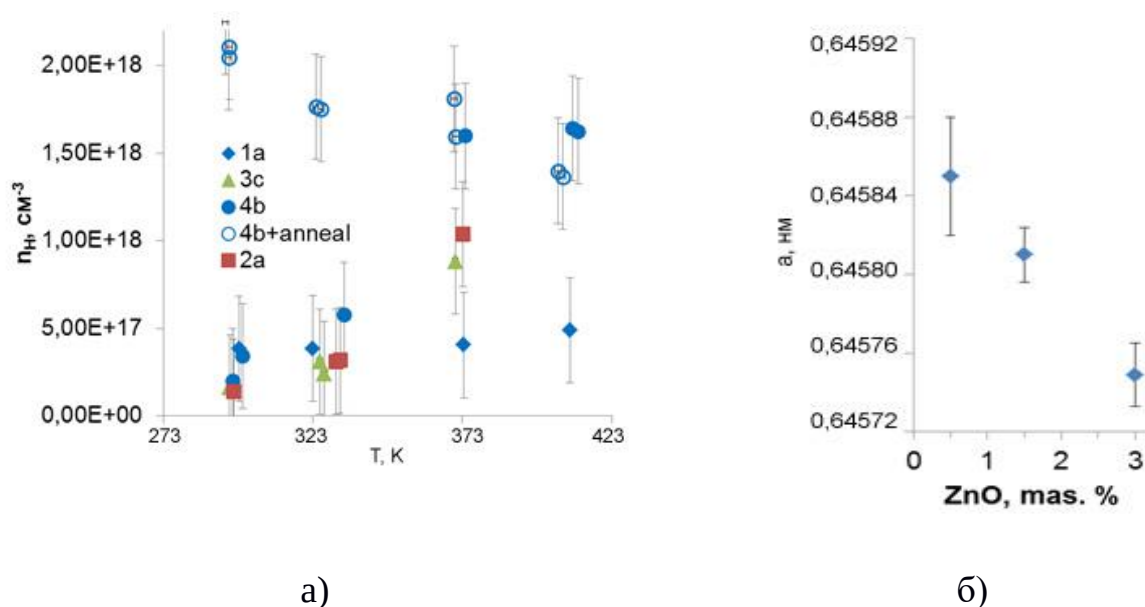


Рис. 4.5. Холлівська концентрація носіїв у композитних зразках PbTe/ZnO(TiO₂) (а) та залежність параметра елементарної комірки зразків PbTe/ZnO від вмісту ZnO (б).

4.2. Термоелектричні композитні матеріали на основі PbTe із нановключеннями колоїдного Ag

Одним з можливих способів підвищення ефективності термоелектричних матеріалів є створення механічної суміші металічних наночастинок та мікророзмірного базового матеріалу, що повинно призводити до підвищення електропровідності.

Для вивчення таких систем проведено структурні дослідження та вимірювання термоелектричних параметрів зразків отриманих пресуванням суміші мікророзмірного PbTe та наночастинок срібла. Основна ідея полягає у створенні навколо зерен матричного матеріалу провідних металічних каналів сформованих наночастиками срібла. Варто зазначити, що подібний ефект має місце у плумбум телуриді з додаванням 3 ат.% Pb. За такого складу та специфічних умов отримання надлишковий плумбум виходить на поверхню створюючи металічні канали провідності, на яких при низьких температурах навіть фіксується явище надпровідності. Недоліком таких каналів є висока теплопровідність свинцю. Використання наночастинок срібла могло б забезпечити умови для пониження коефіцієнта теплопровідності композитного зразка, та, відповідно, покращення його термоелектричної добротності.

Синтез плумбум телуриду та отримання потрібного для пресування порошку розміром (0,05-0,5) мм проводили за описаними у розділі II методами. Для досліджень вибрано склад PbTe:Pb (1 ат.%), виходячи з міркувань, що при вищій електропровідності базового матеріалу чіткіше буде видно вплив наночастинок срібла, а також для запобігання проникненню срібла в катіонні вузли і прояву акцепторних властивостей. Крім того, надлишок свинцю, який є донором у PbTe, у при поверхневому р-шарі мав би зменшити його вплив на досліджувані параметри.

Для формування наночастинок срібла проводили відновлення іонів срібла Ag^+ боргідридом натрію в присутності цитрату натрію та поліакрилової кислоти з використанням техніки описаної [136]. Синтез проводили наступним чином: 0,5 мл AgNO_3 (0,1 ммоль/л) змішували з 2,5 мл Na_3Ct (0,5 ммоль/л) та

3 мл 1 %-ого розчину поліакрилової кислоти (ПАК) і додавали 0,5 мл NaBH_4 (10 ммоль/л). Ці сполуки через кілька хвилин приймали інтенсивний жовтий колір, після чого їх піддавали опроміненню синім світлом.

Процес росту нанододекаедрів срібла відбувався у два етапи. Після додавання відновлювального матеріалу розчин приймав інтенсивний жовтий колір, характерний для сферичних наночастинок срібла. У цьому випадку спектр поглинання мав пік при довжині хвилі 410 нм [136]. Положення піку вказує на те, що розмір зародків становив менше 30 нм. Процес формування нанододекаедрів срібла відповідав моделі росту, запропонованою Чженом та співавторами [137] та стабілізувався полівінілпірролідом. Спочатку утворювалися зародки сферичної форми, які в присутності у розчині вільних іонів срібла поступово перетворювалися у термодинамічно стабільні в умовах обмеженого освітлення додекаедрів із площинами [111], про що свідчать геометричні параметри наночастинок, кути між ребрами та параметри ґратки, виміряні на електронних мікрофотографіях. Фотохімічний вплив здійснювали за допомогою світлодіодної матриці із довжиною хвилі 470 нм. Результируюча інтенсивність світла на відстані розташування пробірок із розчинами складала 4000 Lux (Showtec Digital Luxmeter 91003).

Отримані вище зазначеним методом колоїдні розчини наночастинок срібла додавали в порошковий PbTe у кількості 1 та 2 мл колоїдного розчину. Вміст нанододекаедрів срібла у розчині $[\text{Ag}]$ складав 0,4 мг/мл. Після додавання подрібненого PbTe до суспензії колоїдного срібла суміш гомогенізували ультразвуком та сушили до повного висихання (24 години) при 350-370 К, періодично гомогенізуючи за допомогою ультразвуку до постійної ваги. Результати СЕМ показали, що отримані наночастинок срібла мають структуру плоских додекаедрів із поперечним діаметром близько 50 нм та висотою 30-40 нм.

Оброблений сріблом порошок PbTe компактували методом холодного пресування під тиском 0,5 ГПа. Отримані зразки циліндричної форми із діаметром $D = 5$ мм та висотою $h \approx 8$ мм відпалювали на повітрі при температурах $T = 500$ К, 570 К та 670 К.

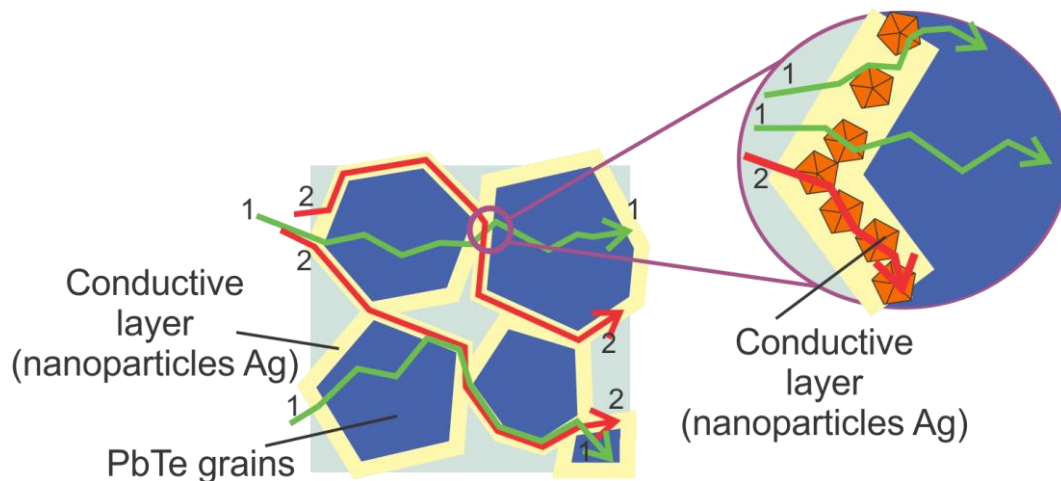


Рис. 4.6. Схема формування провідних каналів у композитному матеріалі: 1 – перенесення фононів (тепла) по об’єму композитного матеріалу; 2 – шляхи проходження електронів (електричний струм) по провідних каналах сформованих сріблом.

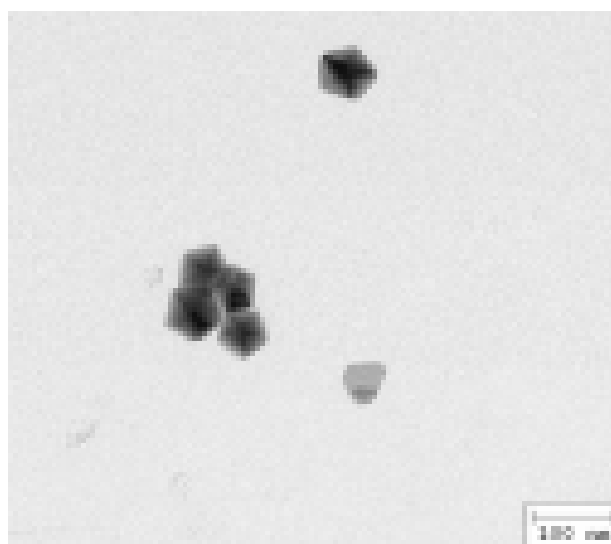


Рис. 4.7. ПЕМ зображення синтезованих наночастинок срібла

Результати фазового та структурного рентгенівського аналізів подано у табл. 4.3 та показано на рис. 4.8. Зразки пльомбум телуриду, як і очікувалось, виявилися двофазними. Основною фазою є PbTe структурного типу NaCl (просторова група $Fm-3m$), а додатково у слідових кількостях – чистий Pb, який зафіксований тільки на необроблених сріблом та невідпалених зразках № III-1В та III-1Ва. Додатковий відпал зразків, а також їхня модифікація сріблом призводять до однофазних зразків. Хоча, варто зазначити, що додаткова фаза

фіксується в кількості, меншій за похибку методу. Том, ймовірно, надлишковий плумбум присутній і у зразках із сріблом.. Слід також відзначити незначну переважаючу орієнтацію (текстуру) зерен основної фази (вісь текстури 100).

Таблиця 4.3

Результати X-дифракційного аналізу зразків PbTe+напо-Ag

№ зразка	Опис зразка	Основна фаза	Вміст (mass %)	Параметр елементарної комірки a , Å	Додаткова фаза	Вміст (mass %)
III-1B	PbTe:Pb (порошок)	PbTe Структурний тип NaCl Просторова група $Fm-3m$ $Z = 4$	99.77(63)	6.45898(15)	Pb ПГ $Fm-3m$	0.23(6)
III-1Ba	PbTe:Pb (пресований зразок)		99.8(8)	6.45820(17)	Pb ПГ $Fm-3m$	0.19(8)
III-1Bb	PbTe:Pb (пресований і відпалений зразок)		100	6.45816(18)	—	
III-1B N2 a	PbTe:Pb + Ag (1 мг/мл) (пресований зразок)		100	6.4595(3)	—	
III-1B N2 b	PbTe:Pb + Ag (2 мг/мл) (пресований і відпалений зразок)		100	6.45842(19)	—	

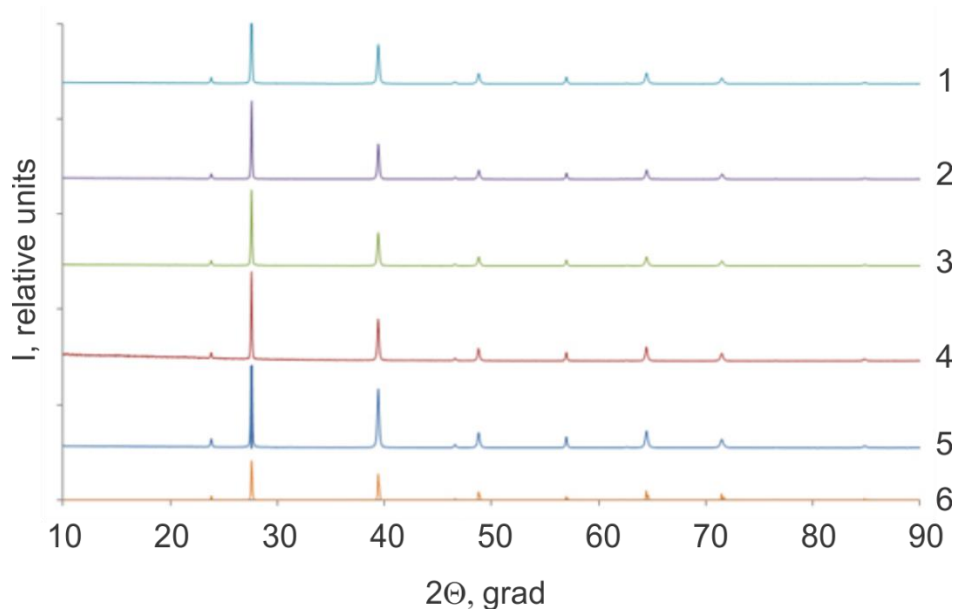
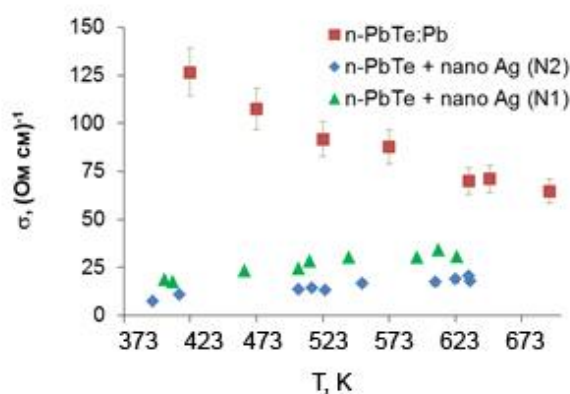


Рис. 4.8. Дифрактограма досліджуваних матеріалів PbTe+Ag та теоретична дифрактограма PbTe (6) Хімічний склад зразків та умов їх обробки наведено у таблиці: III-1B (крива 1), III-1Ba (крива 2), III-1Bb (крива 5), III-1B N2 a (крива 4), III-1B N2 b (крива 3).

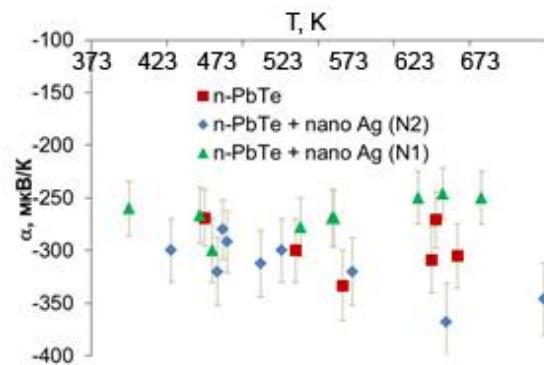
Результати вимірювання коефіцієнтів Зеебека і теплопровідності для таких композиційних матеріалів показані на рис. 4.9. Для складу з нижчим вмістом срібла суттєві зміни спостерігаються лише для питомої електропровідності. Коефіцієнт термо-ЕРС та теплопровідності майже не змінюються. Збільшення вмісту срібла призводить до додаткового зниження величини σ і суттєвого зниження теплопровідності зразка. В діапазоні температур 373-523 К його значення становить $\approx 0,002$ Вт/(см·К) (рис. 4.9, б). Також в області температур 573-673 К спостерігається деяке підвищення коефіцієнта Зеебека.

Отже, обробка порошку PbTe колоїдним розчином наночастинок срібла, на відміну від механічних сумішей PbTe/ZnO, дозволяє вдвічі знизити коефіцієнт теплопровідності матеріалу. Проте, питома електропровідність при цьому зменшується вп'ятеро. Можна припустити, що зменшення величин k пов'язане зі зменшенням електронної складової теплопровідності внаслідок зменшення концентрації вільних носіїв заряду. Така гіпотеза пояснює і зменшення величини σ . Тобто, як і у випадку системи PbTe/ZnO, додатковий

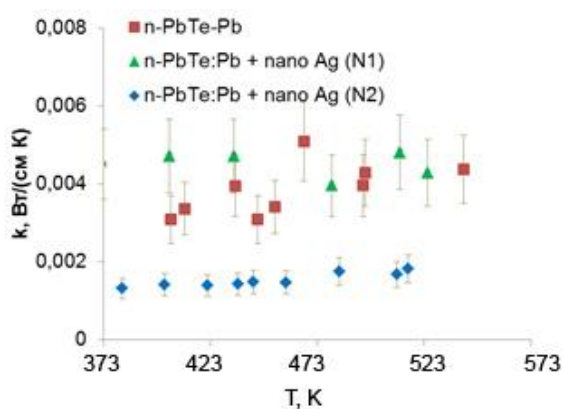
нанокomпонент електрично взаємодіє з базовим матеріалом, ймовірно, розчиняючись у ньому.



а)



б)



в)

Рис. 4.9. Температурні залежності коефіцієнтів термо-ЕРС (а) та теплопровідності (б) для композитних зразків PbTe(Ag) із вмістом колоїдного розчину срібла: 1 мг/мл (крива N1) і 2 мг/мл (крива N2), відповідно.

4.3. Фізико-хімічні властивості нанокompозиту PbTe/SiO₂

Зважаючи на наявність електричного впливу нанодисперсної фази на властивості базового матеріалу, досліджено властивості системи PbTe-SiO₂ у якій діоксид кремнію, характеризується значно нижчою електричною активністю. Технологічні параметри приготування зразків наведено у таблиці. Досліджено системи з вмістом нанодисперсного компоненту 0,1 мас. % та 1.0 мас. %. Оптимальними тиском пресування для даних складів є 1,5 ГПа, час витримки під тиском 15 хв, розмір фракцій базового матеріалу – (0,05-0,5)мм. Всі зразки піддавались відпалу при 773 K на протязі 15 хв.

Таблиця 4.4

Склад композитних матеріалів PbTe-SiO₂

Номер зразка	Склад
1a	PbTe
1b	PbTe
3a	PbTe+0,1мас%SiO ₂
4a	PbTe +1мас.% SiO ₂
4b	PbTe +1мас.% SiO ₂
4c	PbTe +1мас.% SiO ₂

Основна відмінність у термоелектричних властивостях PbTe-SiO₂ від PbTe-ZnO(TiO₂) полягає у тому, що додавання діоксиду кремнію зменшує електропровідність зразків (рис.4.11), що вочевидь, пов'язано із зменшується концентрація носіїв при збільшенні вмісту SiO₂. Також , як і для PbTe-ZnO(TiO₂), для відпалених зразків спостерігається зменшення концентрації носіїв зі збільшенням температури.

Проте, теплопровідність зразків, як і для інших матеріалів з нанодисперсним компонентом, зростає зі збільшенням кількості нанодисперсної фази. Це, ймовірно свідчить про те, що основним механізмом формування величини коефіцієнта теплопровідності є міжзеренні межі і не є принципово важливим які матеріали ці межі утворюють.

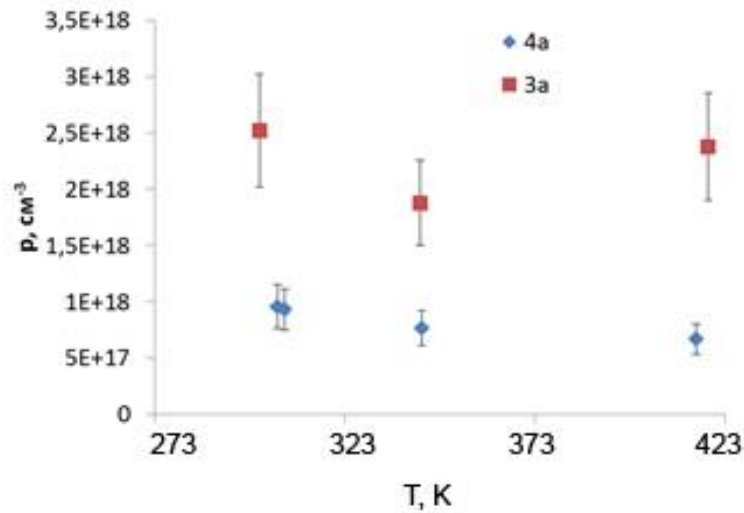
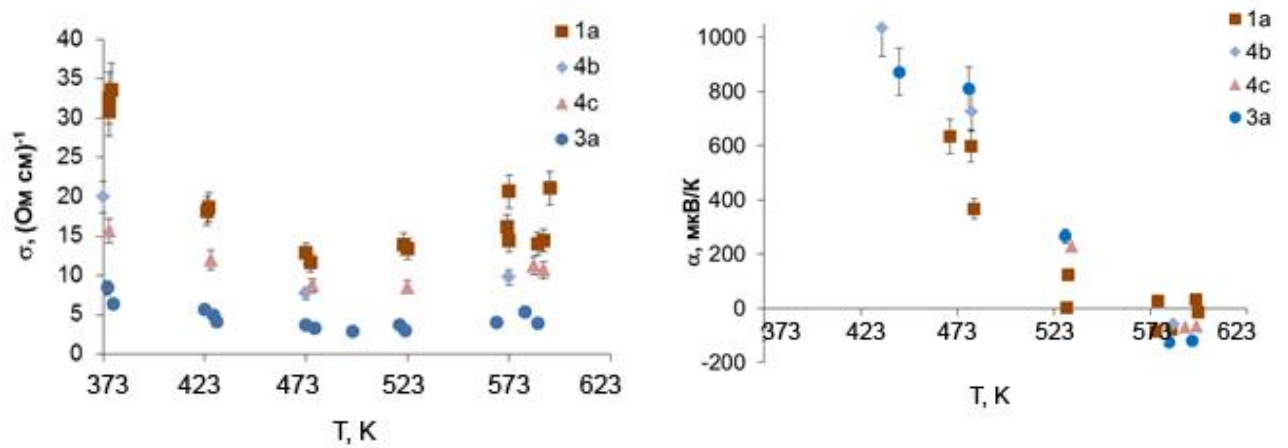
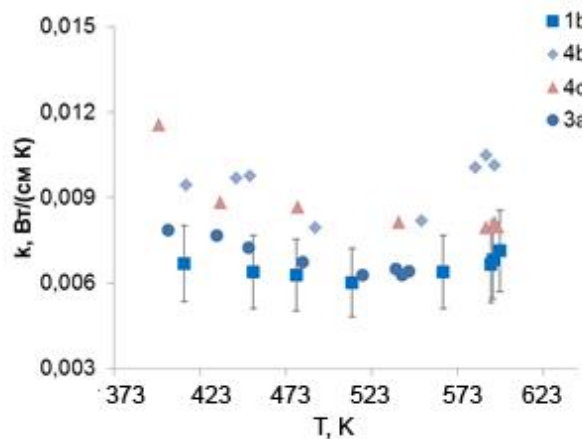


Рис. 4.10. Температурні залежності концентрації носіїв у композитних матеріалах PbTe-SiO₂ з різним вмістом нанодисперсного компоненту SiO₂: 3a – 0,1 мас.%, 4a – 1,0 мас.%.



a)

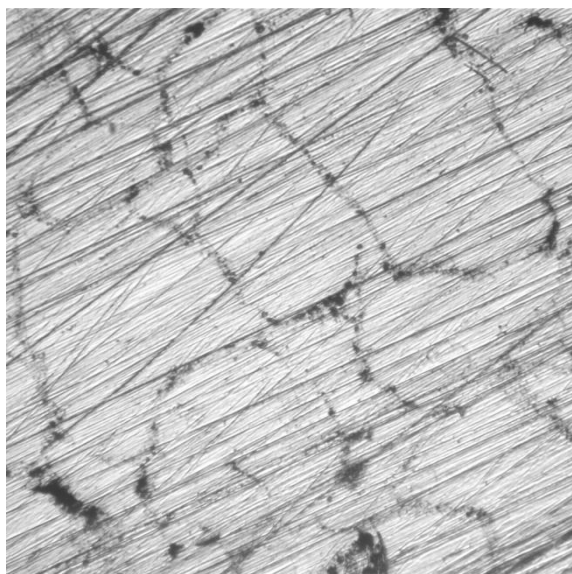
б)



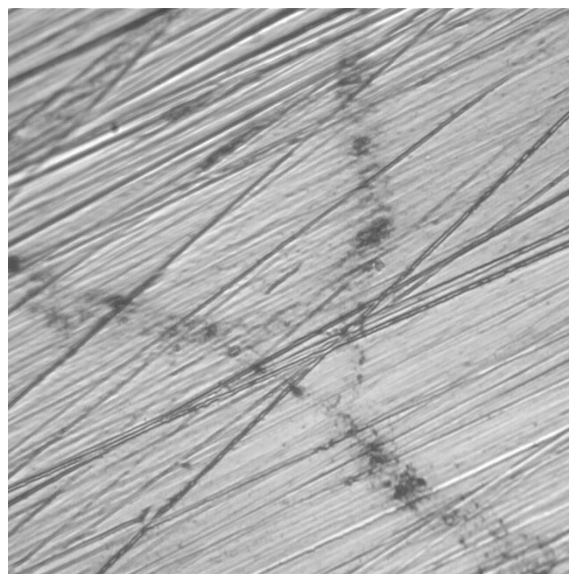
в)

Рис. 4.11. Температурні залежності питомої електропровідності (а), коефіцієнтів термо-ЕРС (б) та теплопровідності (в) для композитних зразків PbTe-SiO₂ з різним вмістом нанодисперсного компоненту.

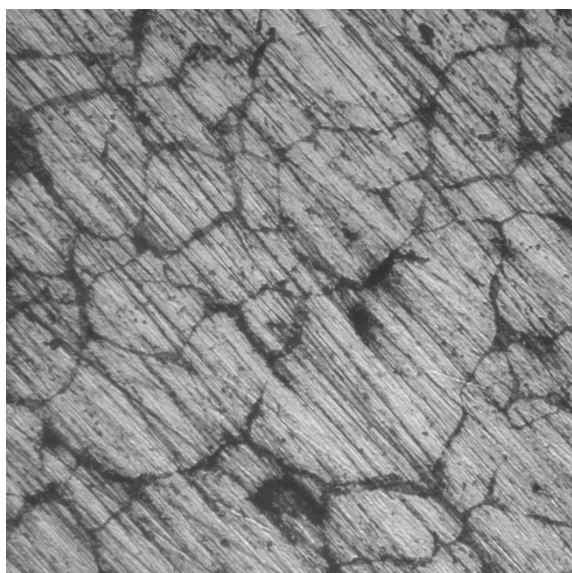
Структура міжзеренних меж PbTe-SiO₂ (рис.4.12) є аналогічною до інших матеріалів з нанодисперсним компонентом, а тому і подібність результатів вимірювання коефіцієнта теплопровідності виглядає закономірною. Твердість зразків з 1,0 мас.% SiO₂ після відпалу становить HV=436 МПа, тоді як з вмістом 0,1 мас.% SiO₂ є більш близькою до бездомішкового PbTe і становить 328 МПа. Тобто, як і у випадку інших досліджуваних композитів, вища за відповідне значення для бездомішкового PbTe.



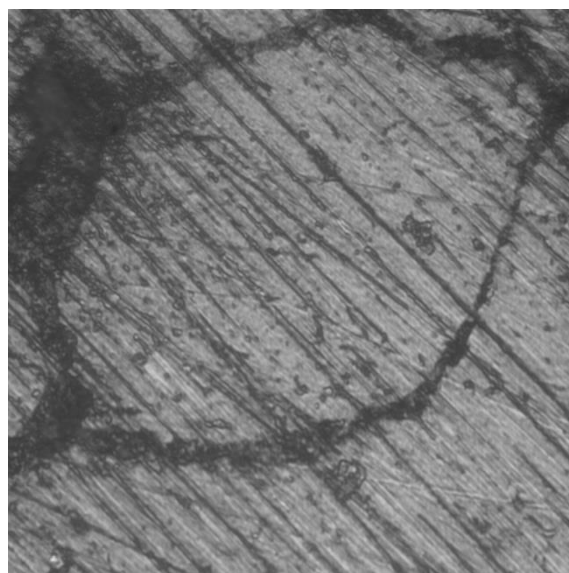
а)



б)



в)



г)

Рис.4.12. а,б – структура поверхні композитного зразка 3а (0,1 мас.% SiO₂) при збільшенні 100х (а) та 400х (б); в, г – структура поверхні композитного зразка XXXVIII 4а (1,0 мас.% SiO₂) при збільшенні 100х (в) та 400х (г)

Отже можна вважати, що внаслідок меншої електроактивності наночастинок SiO_2 , вдається зменшити вплив додаткової фази на електричні властивості матриці, проте бажаного зменшення величини k не спостерігається.

4.4. Фізико-хімічні властивості композиту PbTe/CdTe

Зважаючи на те, що додавання нанодисперсних добавок ZnO , TiO_2 , SiO_2 не призводило до бажаного зменшення теплопровідності матеріалів, досліджено систему PbTe-CdTe , у зв'язку з тим, що теплопровідність кадмій телуриду є значно нижчою ніж нанодисперсних оксидів.

Синтез кадмій телуриду, як і плумбум телуриду, проводили у запаяних кварцових ампулах. Додатково, на відміну від умов синтезу сполук IV-VI, ампули піддавались графітизації шляхом піролізу ацетону. Температурний режим синтезу складався з кількох етапів нагріву і витримки, а безпосередньо синтез проводився при температурі 1393 K. Проведений хімічний аналіз засвідчив низький вміст неконтрольованих домішок (табл.) і, водночас, значну нестехіометричність злитків. Надлишок металу становить ≈ 3 ат.%. Такий результат є закономірним. Оскільки телур є більш летким компонентом у порівнянні з кадмієм і при температурі плавлення CdTe у парі молекули сполуки практично відсутні [138].

Таблиця 4.5

Хімічний склад синтезованих злитків CdTe визначений методом ВІМС

Елемент	Відносний вміст, мас. %
Cd	53,578107
Te	46,421892
Домішки	Відносний вміст, 10^4 мас. %
B	0,66
Na	0,62
Mg	0,03
Al	0,18
S	0,25
Cl	0,11
K	0,23
Ca	0,26
Fe	0,31

Co	0,13
Ni	2,27
Ag	1,31
Sb	0,15
I	2,68
Ba	0,15
Ta	0,01
W	0,23
Pb	9,23
Bi	0,44

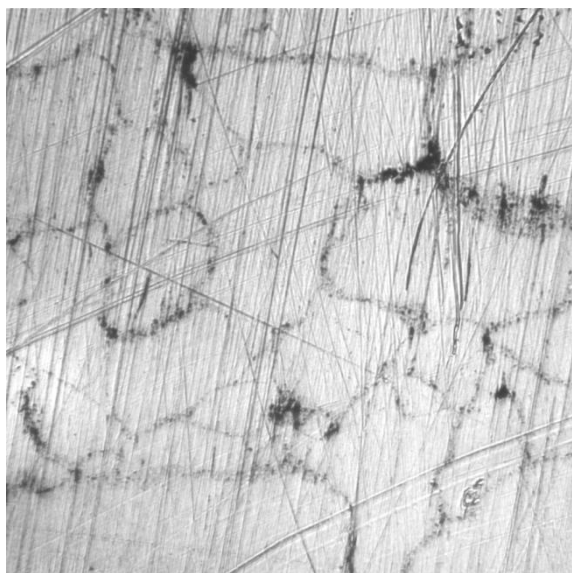
Склад та технологічні параметри приготування зразків PbTe-CdTe наведено у таблиці. Оптимальними тиском пресування для даних складів є 1,5 ГПа, час витримки під тиском 15 хв, розмір фракцій базового матеріалу – (0,05-0,5)мм. Всі зразки піддавались відпалу при 500 С на протязі 15 хв. На відміну від вищеописаних механічних сумішей порошків, для даних зразків додатковий компонент використовувався не манометрового, а мікрометрового розміру з метою збільшення об'єму додаткової фази, а не кількості додаткових меж, як у попередніх випадках.

Таблиця 4.6

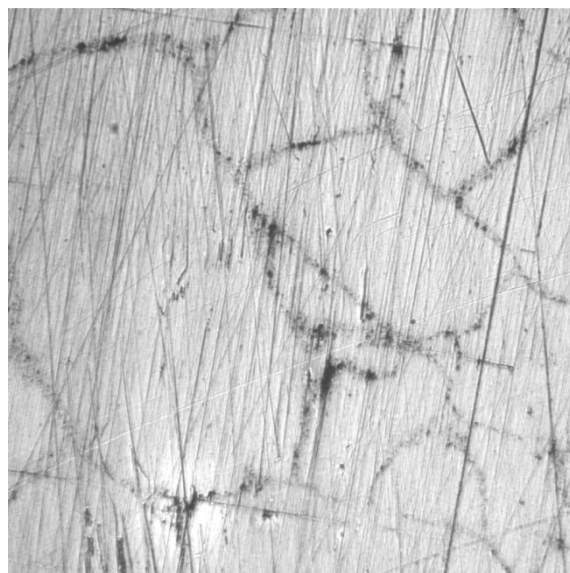
Склад композитних матеріалів PbTe-CdTe

Номер зразка	Склад
1a	PbTe
1b	PbTe
2a	PbTe+1mas.%CdTe (32-50)mkm
2b	PbTe +1mas.%CdTe (32-50)mkm
2c	PbTe +1mas.%CdTe (32-50)mkm

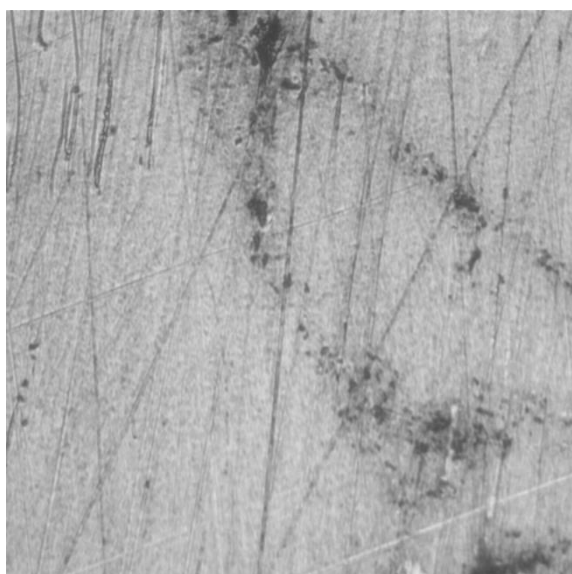
Структура поверхні пресованих і відпалених при 773 К зразків, виявилась більш пористою ніж у випадку бездомішкового PbTe, але менше ніж у випадку вище представлених композитів. Твердість становить $HV = 312$ МПа, що, на відміну від інших досліджуваних композитів, не суттєво відрізняється від бездомішкового PbTe.



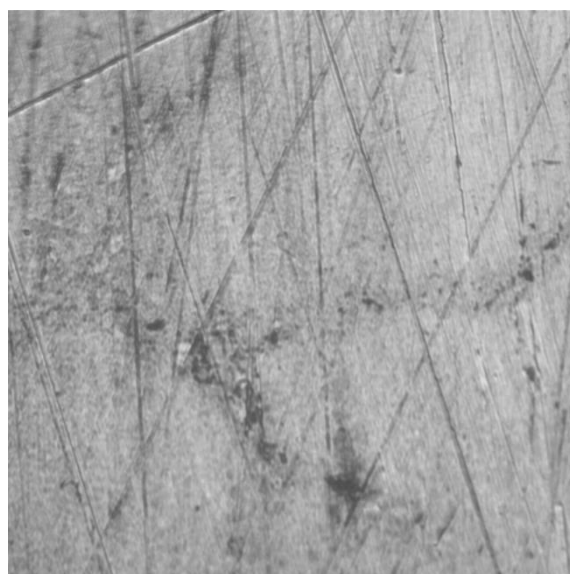
а)



б)



в)



г)

Рис.4.13. структура поверхні композитного зразка XXXIX 2а (1 мас.% CdTe) при збільшенні 100х (а,б) та 400х (в, г).

Результати вимірювання концентрації носіїв на основі дослідження ефекту Холла представлено на рис.4.13. Як і у випадку нанокompозиту PbTe-SiO₂, додавання CdTe практично не змінює концентрацію носіїв. Вочевидь, це зумовлено зменшенням сумарної площі поверхні додаткового компоненту, тобто зменшення реакційної площі. Водночас, для даної суміші, єдиної серед усіх досліджених, фіксується деяке зменшення коефіцієнту теплопровідності. Отже, можна припустити, що теплопровідність матеріалу додаткового компоненту є не менш важливим фактором (а може і більш важливим у нашому

випадку) ніж сумарна площа міжзеренних меж, створена завдяки додаванню нанодисперсного компонента.

Закономірним виглядає також зменшення електропровідності зразків та незмінність коефіцієнта термо-ЕРС при додаванні CdTe: додатковий компонент зменшує сумарну площу провідних каналів, сам не пропускаючи струм, а на кінетичні параметри проходження носіїв між зернами базового матеріалу ніякого впливу CdTe не здійснює.

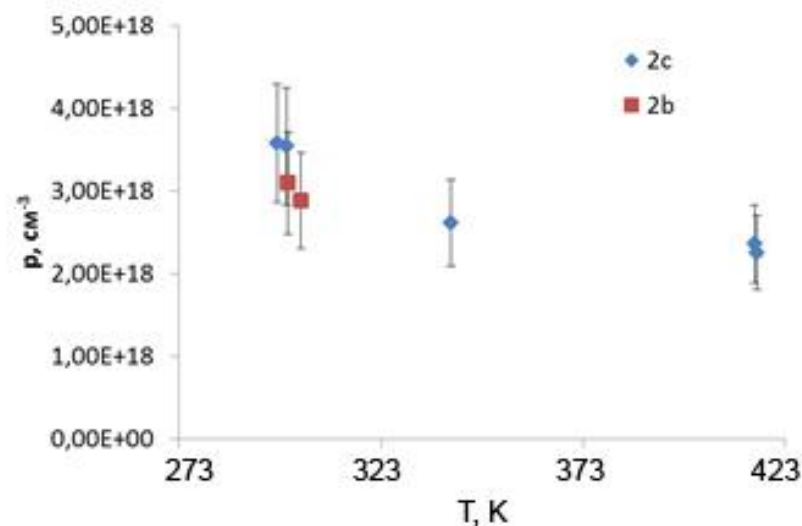
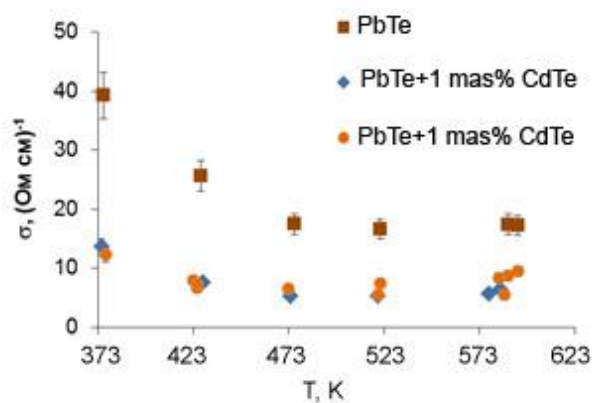
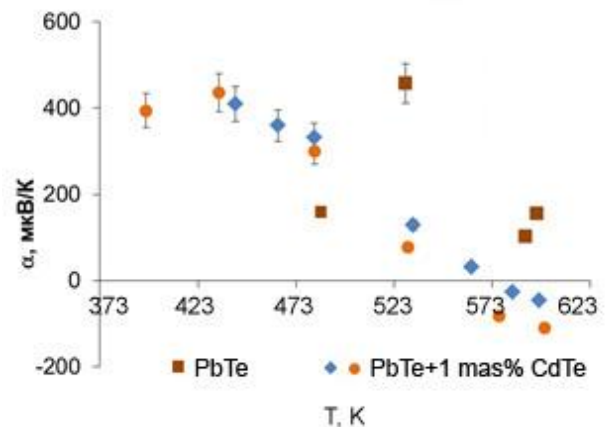


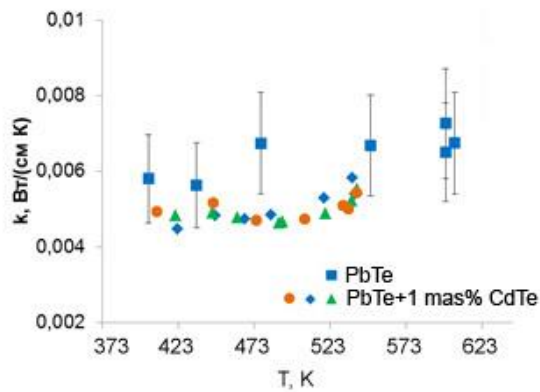
Рис. 4.14 Температурні залежності концентрації носіїв у композитних матеріалах PbTe-CdTe.



a)



б)



в)

Рис. 8. Температурні залежності питомої електропровідності (а), коефіцієнтів термо-ЕРС (б) та теплопровідності (в) для композитних зразків PbTe-CdTe з різним вмістом мікродисперсного компоненту CdTe.

У цьому розділі представлено результати дослідження отриманих методом пресування порошку матеріалів на основі мікродисперсного PbTe та нанодисперсних добавок ZnO, TiO₂, SiO₂, Ag і мікродисперсного CdTe. Визначено вплив нанодисперсного компоненту на фізико-хімічні властивості базового матеріалу та модифікацію його термоелектричних властивостей.

Література до розділу:

77, 90, 111, 136-138

РОЗДІЛ V. ПОВЕРХНЕВІ ЕФЕКТИ ТА КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ЛЕГОВАНИХ І КОМПОЗИТНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

5.1. Поверхневий шар зерен отриманих розмелюванням на повітрі злитків

PbTe: дифузійний профіль кисню

На основі співставлення результатів огляду літератури та наших досліджень, можна представити наступну модель структури окиснених зерен та термоелектричних властивостей пресованих з них зразків.

На поверхні зерен утворюється оксидна плівка, товщиною в один моношар, що згідно [141] відповідає одній годині витримки порошку на повітрі. Зазвичай час між розмелюванням та отриманням пресованого зразка становить близько години. Обірвані на поверхні зв'язки атомів свинцю і телуру активно зв'язуються з атомами кисню, ймовірно, замикаючи їх. Може саме тому поверхнева концентрація кисню активно зростає з часом до концентрацій, що відповідають кількості поверхневих атомів матриці, а далі – значно повільніше [141]. Оскільки електронегативність кисню більша ніж телуру чи свинцю, кисень стягує на себе електрони створюючи додатковий потенціал на поверхні зерна (та акцепторний рівень посередині забороненої зони), який впливатиме на проходження носіїв між зернами.

Утворення оксидних фаз можливе лише при високих температурах обробки і великих часах. Зокрема, у роботі [140] оксид свинцю у PbS виявлено після відпалу при температурі 403 K. Для наших зразків оксидні фази фіксувались лише на поверхні пресованих і відпалених зразків, на яких багатократно (сумарно не менше 10 год проводили вимірювання термоелектричних параметрів в діапазоні температур від кімнатної до 620 K. Так для зразка PbTe, який піддавався відпалу при 473 K, 5 год методом рентгенівського фазового аналізу виявлено сліди фази PbO. Видалення верхнього шару відпалених на повітрі зразків перед розмелюванням для проведення фазового аналізу призводить до відсутності рефлексу фази PbO на дифрактограмі. Також, на основі порівняльних досліджень зразків відпалених на повітрі та у вакуумі встановлено, що їх термоелектричні властивості є тотожними в межах похибки. Отже, оксидні фази утворюються лише на поверхні пресованих зразків в

кількості, що не впливає на властивості об'ємного зразка в цілому, тоді як на окремих зернах всередині об'єму дана фаза не утворюється, або її кількість є нижчою за межу чутливості рентгенівських методів.

Під цим моношаром кисню чи шаром оксиду внаслідок дифузійних процесів утворюється приповерхневий шар деякої товщини р-типу, або насичений атомами кисню, або, що більш ймовірно, збагачений катіонними вакансіями, бо, згідно [141], Pb дифундує до поверхні з утворенням оксиду. У більшості робіт визначена концентрація дірок у цьому шарі становить $1-4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [142], що добре узгоджується з нашими вимірюваннями ефекту Холла. Крім того, в області температур за яких проводили дослідження ефекту Холла концентрація носіїв практично не змінюється з ростом температури. Також концентрація носіїв (в області вимірювань ефекту Холла) не змінюється після відпалів аж до 773 К. Отже, можна припустити, що провідність пресованих зразків на основі бездомішкового PbTe в діапазоні температур (30-200) С визначається приповерхневим шаром з концентрацією носіїв $\approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Також, оскільки концентрація носіїв при відпалі 773 К не змінюється то, можна припустити, що додаткових атомів кисню у зразок не проникає.

Згідно більшості даних товщина цього шару становить порядку 1 мкм. Розподіл кисню по глибині зразка можна розрахувати на основі дифузійних рівнянь [143]. Якщо дифузія відбувається з поверхневого шару поверхнева концентрація кисню в якому скінчена і дорівнює А (обмежене джерело), то її розподіл за глибиною x в момент часу t визначається згідно рівняння

$$N(x, t) = \frac{A}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$$

Тут D – коефіцієнт дифузії кисню. Якщо ж концентрація атомів у деякому приповерхневому шарі є сталою величиною N_0 , тобто на місце атомів що про дифундували вглиб зразка підходять нові (необмежене джерело), то розподіл кисню за глибиною визначається згідно рівняння

$$N(x, t) = N_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4 D t}}\right)$$

Перший випадок відповідає ситуації, коли атоми кисню під час технологічних операцій подрібнення, витримки порошку до моменту

пресування, адсорбувались на поверхні в деякій кількості N , а їх дифузія вглиб зразка відбувається впродовж значно довшого проміжку часу, зокрема коли порошок уже спресований і доступу нових атомів кисню немає. Аргументи, що підтверджують можливість реалізації такої ситуації вже обговорювались вище.

Другий випадок, ймовірно матиме місце, коли адсорбція і дифузія відбуваються одночасно до моменту пресування порошку. Варто обговорити також інший можливий варіант. Попри високу густину зразка у ньому міститься близько 0.01 об'ємних часток пор. Якщо об'єм зразка $V = 3,14 \text{ г}^2 \text{ h} = 3,14 \cdot 0,4^2 \cdot 0,8 \approx 0,4 \text{ см}^3$, а об'єм пор 1 % $\equiv 0,004 \text{ см}^3$ і якщо тиск у порах дорівнює тиску пресування (2 ГПа), то концентрація атомів кисню у порах становить (у наближенні ідеального газу) $p = nkT \rightarrow n = p/kT \approx 2 \cdot 10^9 / 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 300 = 0,5 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$. Якщо ж тиск у порах дорівнює атмосферному, то $n \approx 0,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Помноживши це число на об'єм пор знаходимо кількість атомів кисню у зразку: $0,5 \cdot 10^{24} \cdot 0,4 \cdot 10^{-2} = 0,2 \cdot 10^{22}$ ат. Тобто концентрація атомів кисню у зразку може становити $0,2 \cdot 10^{22} \text{ ат} \cdot 0,4 \text{ см}^{-3} = 0,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Ця велика кількість атомів кисню в процесі дифузії може сприяти утворення р-областей матеріалу. Проте, зважаючи на низьку кількість таких пор, можна припустити, що внаслідок дифузії утворюватимуться деякі локальні острівці р-типу провідності, які, можливо навіть не будуть з'єднані між собою. Тому більш вірогідним виглядає варіант одночасної адсорбції і дифузії на початковій стадії приготування зразків.

Згідно [142] коефіцієнт дифузії кисню у PbTe $10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ при кімнатній температурі. Результат розрахунку з використанням даної величини представлений на рис. 5.1 а. Видно, що і у випадку обмеженого джерела, і у випадку необмеженого вже на відстані 10 мкм концентрація кисню становить 10^{15} см^{-3} . Для розрахунку за формулою (1) прийнято $A = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, за формулою (2) – $N_0 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для обох формул час дифузії – 10 год, температура – 573 К.

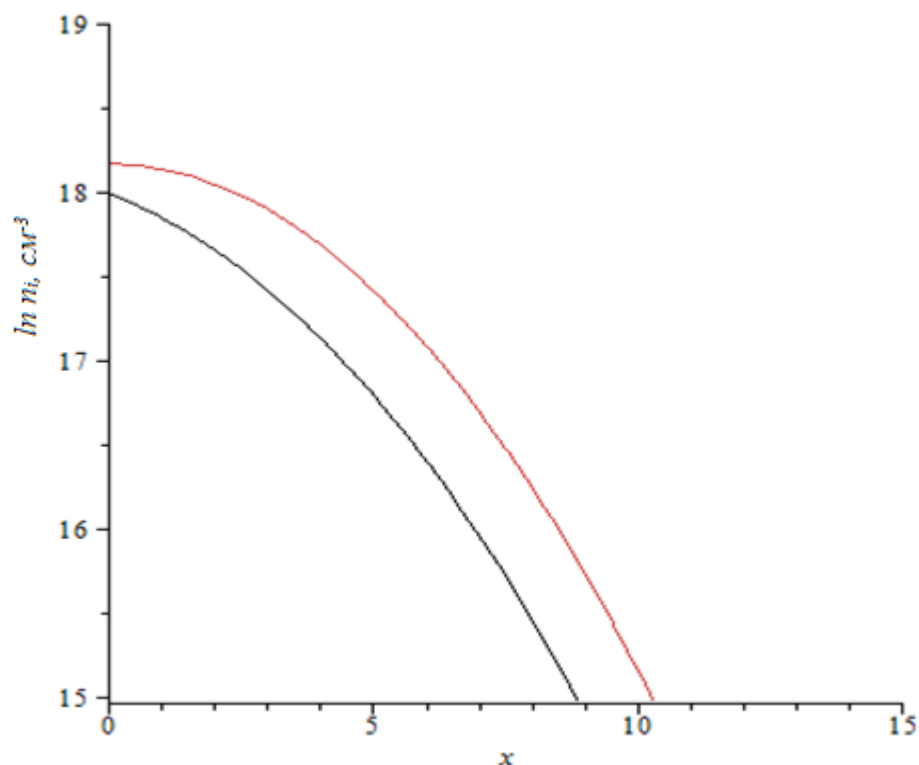


Рис. 5.1. Розрахований розподіл атомів оксигену по глибині зразка для двох ймовірних механізмів: Orange – обмежене джерело ($A = 10^{15} \text{ см}^{-2}$), black – необмежене джерело ($N_0 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$). $D=10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, $t= 10$ год, $T = 573 \text{ К}$.

Таким чином, навіть у порівнянні з відносно великими зернами, що пресуються, товщина шару у якому оксиген визначає характер електрофізичних властивості є значною і нехтувати її впливом не можна. Те, що властивості цього шару визначаються лише домішкою може свідчити той факт, що концентрація носіїв є сталою як мінімум до температури 423 К. Можна припустити, що центральна частина зерна буде неокиснена, а її провідність визначатиметься власними точковими дефектами.

5.2. Інтерпретація експериментальних даних на основі моделі зерен з приповерхневим шаром

$T > 473 \text{ К}$. Власна провідність. Якщо модель [142], про яку вже згадувалось вище, відповідає дійсності і весь нестехіометричний плюмбум вийшов на поверхню для утворення зв'язків з атомами кисню, то центральна частина зразка характеризуватиметься власною провідністю. Дійсно, якщо представити виміряні залежності питомої електропровідності від температури в координатах $\ln(\sigma)^{-1}/T$, то в діапазоні високих температур нахил

експериментальних залежностей відповідає енергії активації 0,38 еВ, що відповідає ширині забороненої зони РbТе. Після відпалу нахил досліджуваної залежності не змінюється, хоча вільний член залежності $\ln(\sigma) = -E_g/2kT + A$ зростає, і матеріал у р-тип не переходить.

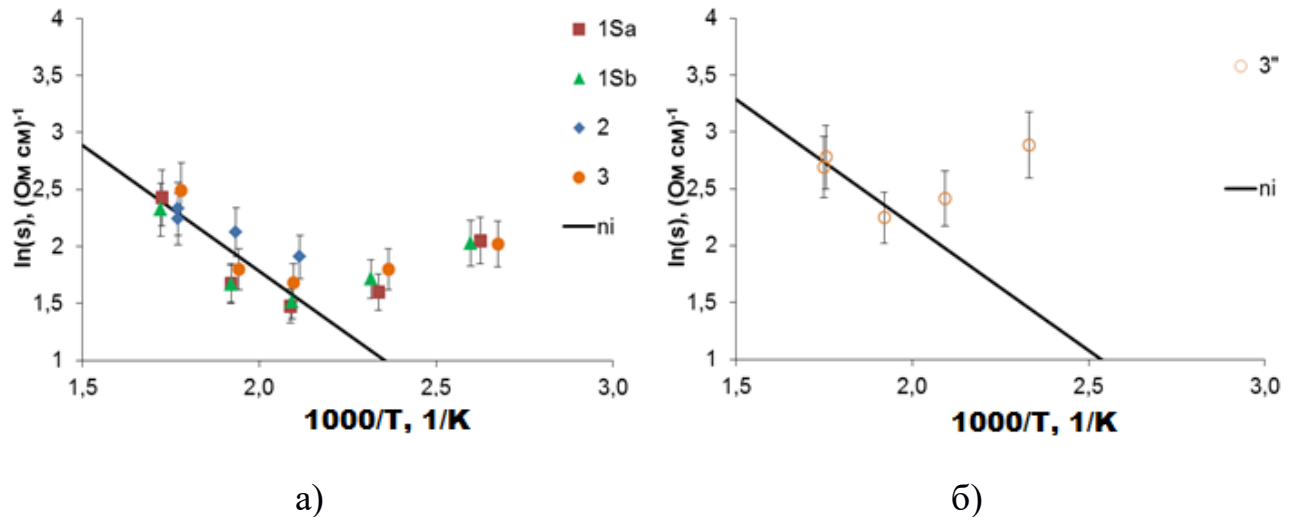


Рис.5.2. Залежності логарифму провідності від оберненої температури для зразків нелегованого РbТе до відпалу (а) та після відпалу (б) при температурі 773 К. пряма лінія відповідає залежності $\ln(\sigma) = -0,38/2kT + 6,2$ для (а) та $\ln(\sigma) = -0,38/2kT + 6,6$.

Реалізація власної провідності у цьому температурному діапазоні підтверджується і результатами вимірювання коефіцієнта теплопровідності. Для досліджуваних зразків у температурному діапазоні 100-400 С величина k слабо зростає, для деяких зразків можна відзначити, хоч і в межах похибки, але екстремальну залежність $k(T)$ з мінімумом в околі точки р-п переходу. Аналогічні залежності, але чіткіше виражені внаслідок ширшого температурного діапазону вимірювання, отримано у [144] та [145], і у обох роботах збільшення теплопровідності з ростом температури вище екстремальної точки пояснено впливом біполярної провідності. Згідно [146] для біполярної теплопровідності

$$k = \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} T (\alpha_n + \alpha_p)^2$$

У нашому випадку провідності з ростом температури збільшуються, що фіксується експериментально. Аналіз температурних залежностей парціальних

α ускладнений тим, що представлена на рис . залежність $\alpha(T)$ враховує внесок поверхневого р-шару у якому провідність не біполярна. З іншого боку, якщо, для неокисненої частини зерна електронна складова значно переважає діркову, то, зважаючи на наявність р-п переходу, можна стверджувати, що сума коефіцієнтів термо-ЕРС теж росте з підвищенням температури.

Після відпалу, якщо усереднити дані по двох зразках, спостерігається (але в межах похибки) незначне збільшення коефіцієнту теплопровідності у всьому досліджуваному діапазоні T без зміни характеру температурної залежності.

При низьких температурах, до р-п переходу, у монокристалічних зразках $k \sim 1/T$. У пресованих зразках, ймовірно, значним буде також вплив розсіювання на границях зерен. Важливість впливу цього механізму, зокрема, зумовлений низькими значеннями коефіцієнта теплопровідності досліджуваних зразків. Також, згідно [147], саме відсутність температурної залежності теплопровідності вказує на те, що основним механізмом який визначає характер $k(T)$ є розсіювання на дефектах, причому, незалежно від типу дефектів.

Використовуючи закон Відемана-Франца $k_e/\sigma = L_0 T$ ($L_0 = \pi^2/3 \cdot (k_B/e)^2$ – для виродженого напівпровідника і $L_0 = (2+r) \cdot (k_B/e)^2$ – для невиродженого напівпровідника) можна провести розрахунок електронної складової теплопровідності.

Для оцінки енергії Фермі можна використати залежність

$$p = N_v e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}}$$

Звідки

$$\frac{p}{N_v} = e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}} \quad N_h a := T \rightarrow evalf \left(4\sqrt{2} \left(\frac{\pi k m h l a t}{h^2} \right)^{3/2} \right)$$

$$-\frac{\mu + E_g}{kT} = \ln \left(\frac{p}{N_v} \right) \quad *$$

$$\mu + E_g = kT \ln \left(\frac{N_v}{p} \right) \quad **$$

При 423 К ефективна маса легких дірок становить $0.15 m_0$. За концентрації $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ енергія Фермі, відрахована від стелі валентної зони (вираз **) дорівнює ≈ -0.02 еВ, а її безрозмірне значення (вираз *) становить -1.35. Тобто

дірки є слабо виродженими. При використанні L_0 для виродженого напівпровідника отримане значення теплопровідності відповідатиме максимально можливному значенню k_e . Отримані в результаті розрахунку значення k_e на порядок меншими за виміряні величини k , і, наприклад для зразка 3* (після відпалу при 773 К) за температури 573 К становить $k_e \approx 0,00022 \text{ Вт(см}^\circ\text{С)}$. Таким чином електронна (діркова) (не біполярна) підсистема на формування температурної залежності теплопровідності практично не впливає.

$T < 473 \text{ К}$. Провідність приповерхневого шару. Представлення залежності $\sigma(T)$ в координатах $\lg(\sigma) - \lg(T)$ дає можливість зробити висновки про механізми провідності у температурному діапазоні до р-п переходу. Якщо припустити, що до температури р-п переходу концентрація носіїв стала (до температури 423 К це факт), то температурна залежність провідності визначатиметься температурною залежністю рухливості, температурну залежність якої можна представити у вигляді [148]:

$$\mu \sim m(T)^t T^{-r^*}$$

Тут m_d – ефективна маса, r – параметр розсіювання носіїв. Зважаючи на те, що ефективна маса теж є функцією температури ($m \sim T^{0,5}$), то залежність можна представити як

$$\mu \sim T^{0,5t-r^*} \quad (3)$$

У таблиці наведено значення t , r^* для різних механізмів розсіювання, згідно [155].

Таблиця 5.1

Параметри рівняння (3) для різних механізмів розсіювання [155]

Механізм розсіювання	t	r^*	$0,5t-r^*$
оптичні фоони (полярне розсіювання)	-1/2	-1/2	-0.75

Акустичні фонони	-3/2	-3/2	-2.25
Короткодіючий потенціал	-3/2	-1/2	-1.25
Кулонівський потенціал	1/2	3/2	+1.75
Нейтральна домішка	2	0	1
	-1/2	$\approx 1/2$	≈ -0.75 [149]
	Залежить від типу домішки [150]		
Термоємність	$\sim (m T)^{-0.5} \exp(-E_b/(kT)) \sim T^{-0.75} \exp(-E_b/(kT))$		
Тунелювання			>0 [148]

Відомо [148.], що при відсутності виродження основними механізмами розсіювання носіїв є розсіювання на акустичних ($0,5t-r^* = -2.25$) та оптичних (полярне розсіювання) фонах ($0,5t-r^* = -0,75$). Ймовірність реалізації інших варіантів розсіювання на оптичних фонах (неполярне, п'єзоелектричне) є низькою). Тобто, показник степеня температурної залежності $\sigma(T^\gamma)$ повинен бути в межах $-0,75 \leq \gamma \leq 3,0$. Для наших зразків $\gamma = 2,5$, якщо зразок не відпалювався і $\gamma = -3,4$ для відпалених при 773 К зразків. Тобто, у випадку невідпалених зразків температурна залежність провідності може бути пояснена на основі припущення про визначальний вплив розсіювання на акустичних і полярних оптичних фонах. Після відпалу з'являється додатковий механізм розсіювання, який призводить до посилення температурної залежності провідності.

Тут варто зазначити, що в діапазоні температур (423-473) К на кінетичні властивості носіїв значним буде вплив зони важких дірок, відстань до якої при збільшенні температури зменшується і при ≈ 450 К стає рівною нулеві. Також можливим є вплив зростаючої з температурою концентрації власних носіїв. І хоча цей вплив буде однаковим і для невідпалених і відпалених зразків, аналіз залежності $\sigma(T)$ є досить складною задачею.

Для пояснення росту степеневого коефіцієнта температурної залежності провідності після відпалу можна запропонувати дві моделі. Або після відпалу проявляється додатковий механізм з від'ємним показником температурної залежності, або після відпалу зменшується (чи взагалі зникає) вплив механізму розсіювання з додатнім показником температурної залежності рухливості (провідності). Тобто додатковими чинниками можуть бути механізми пов'язані з точковими дефектами (власними або й домішковими) чи поверхнею зерен.

Модель 1. Серед представлених у таблиці механізмів від'ємними температурними коефіцієнтами характеризуються розсіювання на короткодіючому потенціалі та термоемісія на границях зерен за умови, що експонента є близькою до нуля, тобто енергія бар'єру є дуже малою. Проте, малість енергії бар'єру призводить до слабкого впливу поверхні зерен на загальну провідність. При заданій концентрації $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та прийнятому для оцінки розміру зерен 200 мкм розрахована провідність, зумовлена термоемісією, становить $\approx 10^5\text{-}10^6 \text{ (Ом см)}^{-1}$. Згідно представлених у огляді даних, термоелектронна емісія може бути домінуючим механізмом для зразків пресованих з нанодисперсних порошків, в тому числі і PbTe. Визначена енергія бар'єру при цьому становила 60 меВ [92-93] чи 140 меВ [151]. Отже, якщо модель 1 і реалізовується, то хіба що за рахунок додавання механізму розсіювання на короткодіючому потенціалі. Проте, відпал не призводить до зміни концентрації носіїв, а тому можна припустити, що концентрації, принаймні домінуючих точкових дефектів, змінюються не суттєво. Тому, якщо механізм розсіювання на короткодіючому потенціалі і має місце після відпалу, то ймовірно, він буде присутній і до відпалу. Для встановлення того, які саме дефекти є відповідальні за цей механізм, необхідні окремі дослідження. Але зважаючи на те, що мова йде про при поверхневий шар, то очевидно, що участь оксисену при їх формуванні буде визначальною.

Модель 2. Отже, якщо розсіювання на короткодіючому потенціалі має місце і до відпалу і після, то, з тих самих міркувань, говорити про можливість реалізації розсіювання на кулонівському потенціалі чи нейтральних дефектах нема сенсу (оскільки концентрація носіїв після відпалу не змінюється, то можна

вважати що і домінуючі дефекти не змінюються). Варто лише зазначити, що нейтральними дефектами могли б бути дефекти заміщення O_{Te} , оскільки оксиген і телур є ізoeлектронними. Тобто, найімовірніше, що до відпаду на провідність значний вплив здійснюють границі зерен. Зважаючи на те, що умови реалізації процесу тунелювання у досліджуваних зразках не забезпечені (сильне легування, тонкі міжзеренні межі), то більш ймовірним є саме термоелектронна емісія.

Тут варто зауважити, що після розмелювання для пресування вибираються крупинки розміром від 50 мкм. Металографічні дослідження показують, що розмір блоків (найімовірніше монокристалічних, хоча варто мати на увазі, що розмір ОКР становить лише ≈ 150 нм) становить до 50 мкм. Тобто, практично всі крупинки будуть мати блочну структуру і містити в собі міжблочні межі, які теж здійснюватимуть вплив на розсіювання носіїв. Проте, переважаючим, ймовірно, буде все ж розсіювання на межах утворених між крупинками які пресуються, оскільки, по перше їх поверхня окиснена, а, по друге, структура утворена внаслідок спресовування буде більш дефектною ніж міжблочні межі. Отже деформація енергетичної структури, тобто енергетичний бар'єр, будуть більшими.

Також слід звернути увагу на ще одну особливість властивостей пресованих зразків: зменшення розміру пресованих частинок призводить до росту питомої електропровідності. Згідно [152], збільшення розміру зерен у полікристалічних зразках призводить до зменшення їх впливу на розсіювання носіїв, а отже, до збільшення провідності. Тобто, по перше, це підтверджує припущення про те, що границі між блоками у пресованих зразках не визначають кінетичні параметри, а, по друге, залежність розсіювання на межах пресованих крупинок є відмінною від аналогічної залежності для розсіювання на межах зерен. З іншого боку, розмір крупинок впливає на площу контакту між ними [153]: зменшення розміру крупинок збільшує площу контакту між ними, чим пояснюється ріст електропровідності для зразків $Pb_{0.4}Sn_{0.6}Te$ (рис.3.19). Вочевидь у пресованих зразках визначальними будуть два фактори: висота бар'єру між пресованими крупинками і площа контакту між

крупинками. На жаль, отримання пресованих зразків з різних фракцій та однакових при цьому площях контактів є дуже складним процесом то виокремити кожен з цих вкладів є складно.

Додаткова інформація про механізми розсіювання могла б бути отримана з аналізу температурної залежності коефіцієнта термо-ЕРС. Проте, такий аналіз ускладнена як одночасним впливом кількох механізмів розсіювання, так і двошаровістю структури зерен. У випадку наявності носіїв двох типів, зокрема і у двофазній системі, результуючий коефіцієнт термо-ЕРС визначається як

$$S = \frac{S_n \sigma_n + S_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p}$$

Згідно для сполук IV-VI при температурах до 150 С за умови наявності виродження характерною є лінійна залежність $\alpha(T)$ [154]:

$$S = \frac{8\pi^2 k^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}$$

при сталій концентрації носіїв. Для наших зразків це також має місце, оскільки концентрація носіїв є сталою а напівпровідник слабовироджений.

Також варто звернути увагу на зсув р-п переходу після відпалу вбiк вищих температур. Вочевидь, це зумовлено покращенням структури приповерхневого шару, про що зокрема свiдчить рiст його питомої провiдностi. А це, в свою чергу, призводить до посилення його впливу на коефіцієнта термо-ЕРС.

5.3. Механізми розсіювання носіїв у поверхневому шарі: теоретичний розрахунок

Для перевірки зроблених вище припущень, щодо можливих механізмів розсіювання, проведено теоретичний розрахунок залежності провідності від температури при врахуванні розсіювання на акустичних фононах та механізму проходження носіїв через границі зерен внаслідок електронної емісії.

Рухливість носіїв при розсіюванні на фононах, згідно [155], визначається як

$$u = e \left\langle \frac{\tau(E)}{m^*(E)} \right\rangle \quad (4.4)$$

Для двозонного наближення [155]:

$$\tau(E) = \tau_0(T) \frac{(x+\beta x^2)^{r-\frac{1}{2}}}{(1+2\beta x)} \quad (4.5)$$

$$m^*(E) = m_0^*(1 + 2\beta x) \quad (4.6)$$

Величина $\tau_{0r}(T)$ у (4.5) визначається окремо для кожного з можливих механізмів розсіювання, кожен з яких характеризується параметром r . Згідно [155] при розсіюванні на акустичних фононах $r = 0$ а

$$t_{0r}(T) = \frac{2\pi\hbar^4 \rho v_0^2}{(2m^* k_0 T)^{\frac{3}{2}} E_1^2} \quad (4.15)$$

де ρ — густина кристала (8,24 г/см³), v_0 — швидкість звуку у кристалі (3.6·10⁵ см/с), E_1 — константа деформації (15 еВ [156]).

Тоді:

$$u = e^{\left\langle \frac{\tau_0(T) \frac{(x+\beta x^2)^{r-\frac{1}{2}}}{(1+2\beta x)}}{m^*(1+2\beta x)} \right\rangle} = e^{\frac{\tau_0 T}{m^*} \left\langle \frac{(x+\beta x^2)^{r-\frac{1}{2}}}{(1+2\beta x)} \right\rangle} \quad (4.7)$$

Середнє значення величини $\langle A \rangle$, згідно [155]:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) k(E)^3 A(E) dE \quad (4.8)$$

де

$$n = \frac{(2m^* k T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^2} I_{3/2,0}^0(\eta, \beta) \quad (4.9)$$

Приймаючи закон дисперсії для зони: $k = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} E \left(1 + \frac{E}{E_g} \right)}$

$$x = \frac{E}{kT} \Rightarrow E = xkT \quad (4.10)$$

$$\beta = \frac{kT}{E_g} \Rightarrow E_g = \frac{kT}{\beta}$$

$$\sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} E \left(1 + \frac{E}{E_g} \right)} = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} kT x (1 + \beta x)} = \sqrt{\frac{2m^* kT}{\hbar^2} \cdot (x + \beta x^2)}$$

Тоді рухливість

$$u = e^{\frac{\tau_0(T)}{m^*}} \cdot \frac{1}{3\pi^2 n} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \left(\frac{2m^* kT}{\hbar^2} \cdot (x + \beta x^2) \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(x + \beta x^2)^{r-\frac{1}{2}}}{(1 + 2\beta x)} dE =$$

$$\begin{aligned}
&= e \frac{\tau_0(T)}{m^*} \frac{\frac{(2m^*kT)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) (x + \beta x^2)^{3/2} \frac{(x + \beta x^2)^{r-\frac{1}{2}}}{(x + \beta x^2)^2} dE}{\frac{(2m^*kT)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} I_{3/2,0}^0(\eta, \beta)} = \\
&= e \frac{\tau_0(T)}{m^*} \frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) \frac{(x + \beta x^2)^{r-\frac{1}{2}+\frac{3}{2}}}{(1+2\beta x^2)^2} dE}{I_{3/2,0}^0(\eta, \beta)} = e \frac{\tau_0(T)}{m^*} \frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) \frac{(x + \beta x^2)^{r+1}}{(1+2\beta x^2)^2} dE}{I_{3/2,0}^0(\eta, \beta)} = \\
&= e \frac{\tau_0(T)}{m^*} \frac{I_{r+1,2}^0(\eta, \beta)}{I_{3/2,0}^0(\eta, \beta)}
\end{aligned}$$

Для двозонної моделі Кейна двопараметричні інтеграли Фермі [155]:

$$I_{n,k}^m(\eta, \beta) = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) \frac{x^m (x + \beta x^2)^n dx}{(1 + 2\beta x)^k} \quad (2.2)$$

У представлених виразах [155]

$$x = \frac{E}{k_0 T}, \eta = \frac{\mu}{k_0 T}, \beta = \frac{k_0 T}{E_g}, \quad (2.3)$$

$$f_0 \frac{1}{1 + e^{x-\eta}}, -\frac{df_0}{dx} = \frac{e^{x-\eta}}{(1 + e^{x-\eta})^2} \quad (2.4)$$

У випадку сильного виродження ($\eta > 10$) можна використати наближену формулу для двопараметричного інтеграла у двозонному наближенні [155]

$$\begin{aligned}
I_{n,k}^m(\eta > 10, \beta) &\approx \frac{\eta^{n+m}(1+\beta\eta)^n}{(1+\beta\eta)^k} \times (2.5) \\
&\times \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \left(-\frac{4k(n+m)\beta}{\eta(1+2\beta\eta)} + \frac{n(n-1)\beta^2}{(1+\beta\eta)^2} - \frac{4nk\beta^2}{(1+2\beta\eta)(1+\beta\eta)} + \frac{4k(k+1)\beta^2}{(1+2\beta\eta)^2} \right) \right\}
\end{aligned}$$

Дана формула, зокрема, працює при $n > 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Припускаючи, що в досліджуваному діапазоні температур, визначальною є роль легких дірок, розраховані значення рухливості становлять кілька сотень $\text{см}^2/\text{Вс}$, а розрахована з їх використанням провідність значно перевищує експериментальні значення. Якщо ж вважати, що визначальною є роль важких дірок, то розрахункова крива $\sigma(T)$ практично співпадає з експериментальною залежністю для відпалених зразків на ділянці до р-п переходу. Концентрація носіїв при цьому вважалась сталою величиною ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Важливо зазначити, що при цьому не було використано ніяких додаткових варіаційних

параметрів. Незначна невідповідність температурного коефіцієнту даної залежності може бути пояснена як деяким впливом легких дірок, так і інших можливих механізмів розсіювання.

Отже, можна стверджувати, що для наших зразків реалізовується друга модель з обговорюваних у попередньому параграфі і для невідпалених зразків провідність визначатиметься сумарним впливом механізму розсіювання носіїв на акустичних фононах та термоелектронною емісією.

У випадку термоелектронної емісії рухливість носіїв визначається згідно виразу:

$$u = Le_0 \left(\frac{1}{2\pi m^* kT} \right) \exp \left(-\frac{E_b}{kT} \right)$$

Тут L – розмір зерен, E_b – енергія бар'єру.

Враховуючи два вищезазначені механізми, та варіюючи величину E_b , при значенні 10 меВ, досягнуто задовільної кореляції з експериментальними даними. Варто зазначити, що у роботі [93] для зразків PbTe отриманих пресуванням нанодисперсного порошку плюмбум телуриду отримано значення 50 меВ, що корелює з визначеною нами величиною.

При відомій енергії бар'єру та концентрації носіїв можуть бути визначені товщина поверхневого шару W :

$$W = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 E_b}{q^2 p} \right)^{1/2} = 15 \text{ нм},$$

що добре узгоджується з величиною 20 нм отриманою у роботі [92-93].

Також, маючи ці дані можна оцінити поверхневу концентрацію атомів. Проте, тут можлива реалізація двох випадків: 1 $-Ln_H < A$; 2 $-Ln_H > A$. У першому випадку при розрахунку отримується нефізичні значення, а у другому, використовуючи залежність $E_b = \frac{q^2 A^2}{8\varepsilon\varepsilon_0 n_H}$, отримано величину $A \approx 10^{16}$ ат/см².

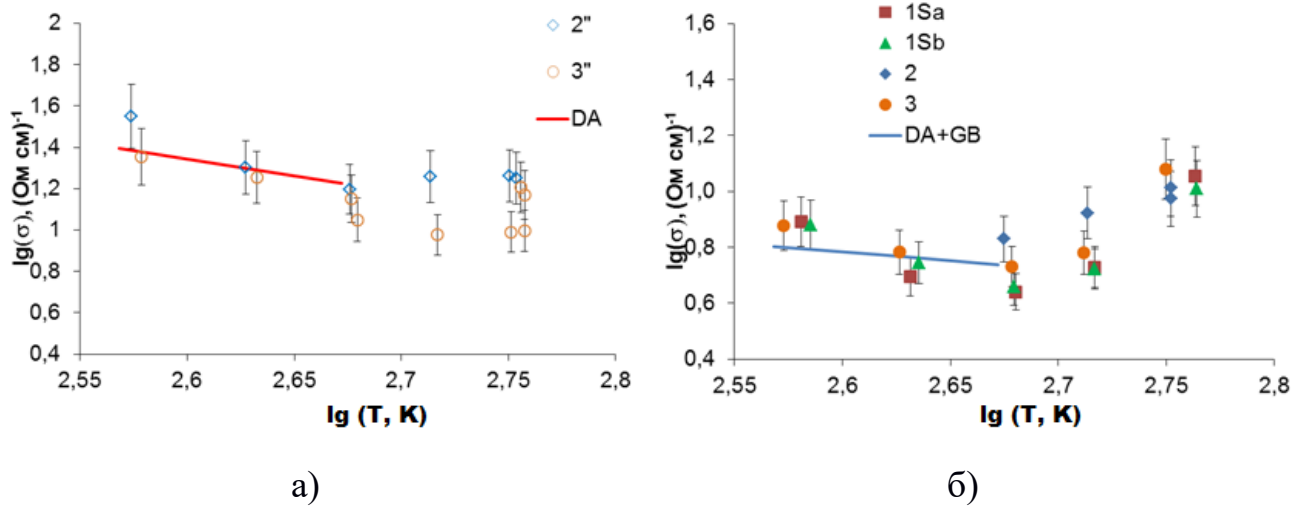


Рис.5.3. Залежність логарифму питомої електропровідності від логарифму температури для відпалених (а) та невідпалених (б) зразків. Крива на рис (а) – розрахунок на основі моделі розсіювання носіїв на акустичних фононах, на рис. (б) – з врахуванням розсіювання на акустичних фононах та електронної емісії.

5.4. Електротехнічна модель в поясненні особливостей властивостей пресованих зразків.

Для пояснення комплексу властивостей плівкових полікристалічних матеріалів, у яких поверхня зерен, як і у наших зразках, була окисненою, у роботах [157] запропонована електротехнічна модель. На її основі авторами пояснено ряд особливостей у властивостях матеріалів зумовлених саме наявністю поверхневого шару. Зокрема, з її використанням можна визначити товщину приповерхневого шару.

Зважаючи на певну подібність структури пресованих матеріалів та полікристалічних плівок представляє інтерес встановлення можливості опису отриманих нами температурних залежностей термоелектричних властивостей.

Згідно [157], полікристалічний зразок можна представити як систему кристалітів кубічної форми з довжиною ребра L які мають міжзеренні межі товщиною h (рис. 4.1,а). Відповідно, лінійний розмір самого моноблочного зерна буде дорівнювати $d = L - 2h$, а його опір $R_0 = \rho_0 d^{-1}$, де ρ_0 – питомий опір моноблочного зерна. Крім того, така електротехнічна комірка буде мати ще

чотири опори $R_{g\parallel}$ міжзеренних меж, що включені паралельно і два опори $R_{g\perp}$ послідовних до R_0 (рис. 4.1,б):

$$R_{g2} = \frac{1}{4} R_{g\parallel} = \rho_g \frac{l}{L^2 - d^2}, \quad (4.1)$$

$$R_{g1} = 2R_{g\perp} = \rho_g \frac{L-d}{d^2}. \quad (4.2)$$

Тут ρ_g – питомий опір області міжзеренних меж.

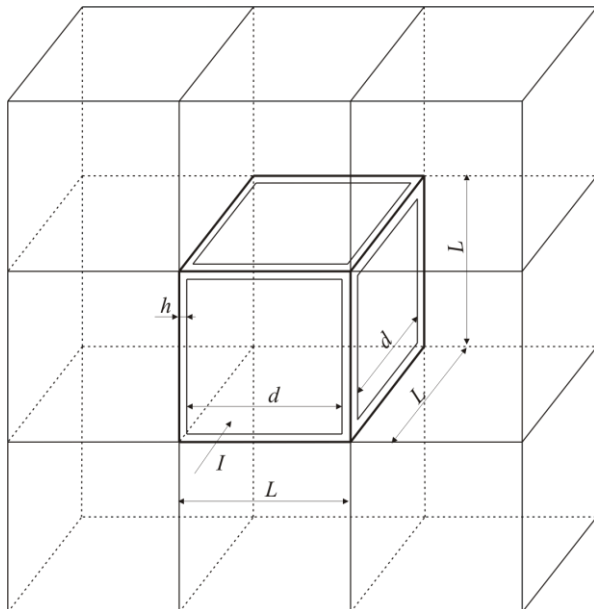
Враховуючи еквівалентну схему (рис. 5.4, в), загальний опір кристаліта з міжзеренними межами R_e буде визначатися співвідношенням:

$$\frac{1}{R_e} = \frac{1}{R_0 + R_{g1}} + \frac{1}{R_{g2}},$$

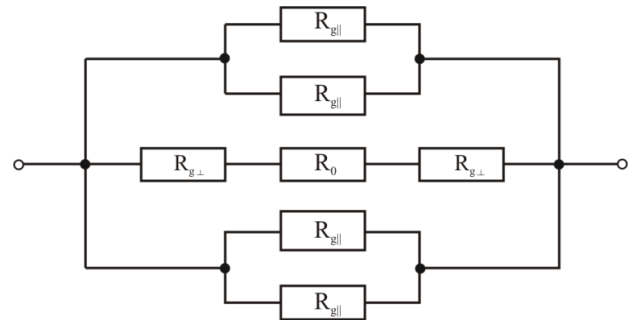
$$R_e = \frac{R_{g2}(R_0 + R_{g1})}{R_0 + R_{g1} + R_{g2}}. \quad (4.3)$$

Знаючи опір електротехнічної комірки плівки R_e можна визначити її еквівалентний питомий опір:

$$\rho_e = R_e L = \frac{R_{g2}(R_0 + R_{g1})L}{R_0 + R_{g1} + R_{g2}}. \quad (4.4)$$



а)



б)

Рис. 5.4. Модель полікристала, та її еквівалентна електротехнічна схема (б)

[157].

Використовуючи отримані у п.2 даного розділу результати, температурна залежність провідності р-шару визначається як:

Не відпалений зразок: $\sigma = 10^{7.3} T^{-2.5}$

Відпалений зразок: $\sigma = 10^{10.2} T^{-3.4}$

Температурна залежність провідності n-шару:

Не відпалений зразок: $\sigma = \exp\left(6,2 - \frac{0,38}{2kT}\right)$

Відпалений зразок: $\sigma = \exp\left(6,6 - \frac{0,38}{2kT}\right)$

Для оцінки середній розмір зерна прийнятий 200 мкм.

Проте, за прийнятих параметрів розрахунку та варіюючи товщину приповерхневого шару не вдалось досягти задовільного узгодження розрахункової залежності з експериментальною як для невідпалених, так і для відпалених зразків (рис.). Приймаючи товщину приповерхневого шару 1 мкм модель добре описує експеримент в області температур $T > 473$ К, а при $h = 25$ мкм – при нижчих температурах. Зважаючи на обґрунтований вибір параметрів моделі, можна зробити висновок про те, що деякі елементи моделі для опису властивостей наших зразків потребують корекції. Найбільш ймовірно, для пресованих зразків провідність поверхневого шару, який моделюється послідовним опором (рис.5.4) не буде такою ж, як і для шарів, модельованих паралельними опорами. Це зумовлено відмінностями у взаємодії частинок при пресуванні в напрямку вздовж осі пресування та в напрямку перпендикулярно цій осі.

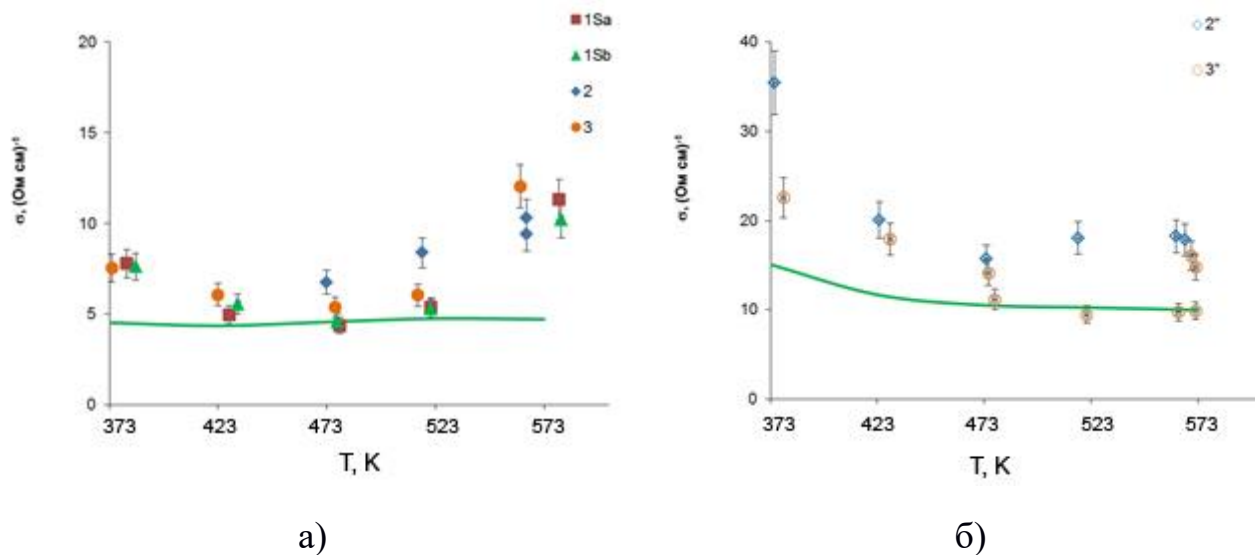


Рис. 5.5. Результати розрахунку температурної залежності питомої електропровідності невідпалених (а) та відпалених (б) зразків на основі електротехнічної моделі.

Інший важливий висновок можна отримати з додаткового аналізу провідності центральної частини зразка. А саме інтерес представляє визначення рухливості носіїв.

Приймаючи, як це вище було проговорено, що провідність центральної частини є власною, для визначення рухливості при відомій провідності необхідно визначити власну концентрацію носіїв. Вважаючи що у цікавій для нас області температур зона важких дірок буде визначальною ($dE_v=0$ при 430K).

$$\begin{aligned} alf &:= 1.11000000000000000000 \cdot 10^{-8} \\ Ne0 &:= T \rightarrow evalf\left(4\sqrt{2}\left(\frac{\pi kmeT}{h^2}\right)^{3/2}\right) \\ Nh0 &:= T \rightarrow evalf\left(4\sqrt{2}\left(\frac{\pi kmlT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot 0 + 4\sqrt{2}\left(\frac{\pi kmh2T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} + 0 \cdot e^{-\frac{0.17 - \frac{1}{2500}T}{k_0T}}\right) \\ normaA &:= T \rightarrow alf^3 a^2 Ne0(T)^2 \\ A &:= (SS, T) \rightarrow \frac{SS}{normaA(T)} \\ B &:= T \rightarrow \frac{aNh_0 e^{-\frac{bE_g(T)}{k_0T}}}{normaA(T)} \\ alfa2 &:= (SS, T) \rightarrow 108B(T) + 12\sqrt{-12A(SS, T)^3 + 81B(T)^2} \end{aligned}$$

$$m := (SS, T) \rightarrow evalf \left(\frac{k_0 T \ln \left(\frac{1}{6} \alpha^2 (SS, T)^{\frac{1}{3}} + \frac{2A(SS, T)}{\alpha^2 (SS, T)^{\frac{1}{3}}} \right)}{b} \right)$$

$$Ne := (SS, T) \rightarrow evalf(\alpha^3 Ne_0(T)^2 a e^{\frac{bm(SS, T)}{k_0 T}})$$

$$Nh := (SS, T) \rightarrow evalf(Nh_0(T))$$

$$n := (SS, T) \rightarrow evalf(Ne(SS, T) a e^{\frac{bm(SS, T)}{k_0 T}})$$

$$p := (SS, T) \rightarrow evalf(Nh(SS, T) a e^{-\frac{b(Eg(T) + m(SS, T))}{k_0 T}})$$

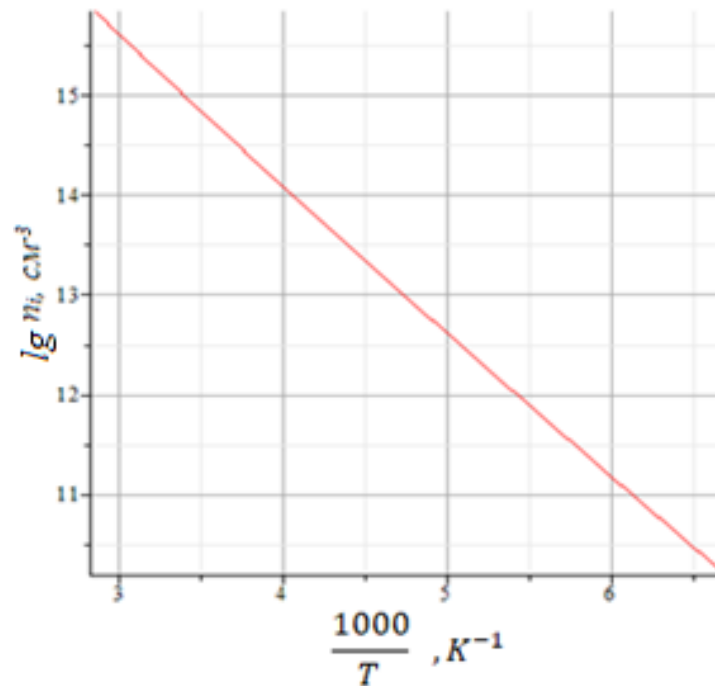


Рис. 5.6. Залежність логарифму концентрації власних носіїв від оберненої температури ($lg(n_H) - 1000/T$) визначена з врахуванням лише важких дірок.

Отже при температурі 623 К власна концентрація носіїв становить $\approx 10^{16}$ см⁻³.
Такий результат повністю узгоджується з розрахунками [93]. Отже

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p)$$

Якщо $n \approx p$ і $\mu_n \gg \mu_p$ (саме це пояснює чому в області власної провідності фіксується електронний тип провідності) бот $m_n^* \gg m_p^*$, то

$$\sigma \approx e\mu_n n$$

Звідки

$$\mu_n \approx \frac{en}{\sigma} \approx \frac{15}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{16}} \approx 10^4 \left(\frac{cm^2}{B \cdot c} \right)$$

Дане значення у згоджується з літературними даними, хоча і є практично верхньою межею з відомих у літературі даних при вищезазначеній концентрації. Тобто, можна припустити, що носії проходять від не окисненої серцевини одного кристаліта до іншого не зазнаючи ніякого додаткового опору у порівнянні з монокристалічними зразками. А це в свою чергу дозволяє припустити, що в процесі пресування зерна настільки вдавлюються один в одного, що сформований на повітрі приповерхневий шар р-типу руйнуються і утворюються канали, проходячи які електрони не зазнають зернограничного розсіювання. Розмір цих каналів, найімовірніше, є малим у порівнянні з усією площею міжзеренного контакту, тому для фононів навіть така межа залишається значним бар'єром. Зважаючи на величину тисків пресування, які становлять до 3 ГПа, такі припущення можуть мати місце.

У області ближчій до поверхні контактного перехідку до відпалу частина поверхневого шару може залишатись. Проте, після термічної обробки при 500 С внаслідок дифузійних процесів поверхневий шар (тобто та частина яка, виявилась запресована між зернами) руйнується і формується дефектна область. Така модель дозволяє пояснити зміни у температурних залежностях питомої електропровідності після відпалу.

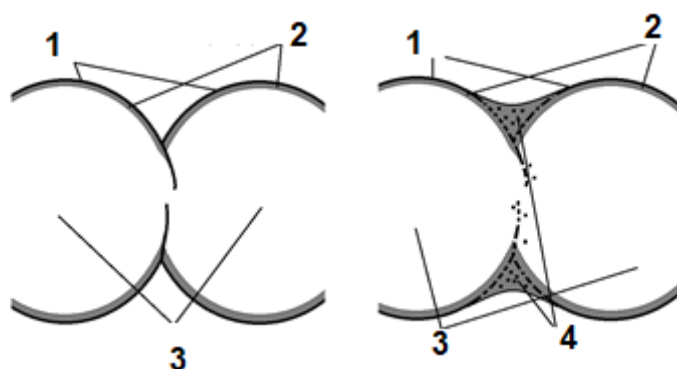


Рис.5.7. Модель структури контакту двох зерен у пресованому зразку до (а) і після (б) відпалу (1 - поверхневий шар з атомами кисню на обірваних зв'язках, 2 – приповерхневий шар р-типу провідності, 3 – центральна частина зерна з власною провідністю, 4 – зруйнований поверхневий шар, атоми якого утворили збагачену дефектами область.

5.5. Вплив легування та нанодисперсної добавки на кінетичні параметри пресованих порошків

Леговані матеріали. Досліджувані леговані матеріали характеризуються спадною залежністю $\sigma(T)$ у всьому вимірюваному діапазоні. Представлення даної залежності у логарифмічних координатах дає підстави вважати, що механізми проходження струму в них є практично однаковими, незважаючи на відмінні типи провідності. Температурні коефіцієнти представлених на рис.5.8. апроксимаційних прямих становлять -2,5, що співпадає з аналогічним значенням для нелегованих невідпалених (при 773 K) матеріалів. Ймовірно, вища провідність зразків твердих розчинів зумовлена в основному вищою концентрацією носіїв у них. Так для легованого сурмою матеріалу PbTe:Sb $n = 1.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, тоді як для твердого розчину $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$ $p = 7.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

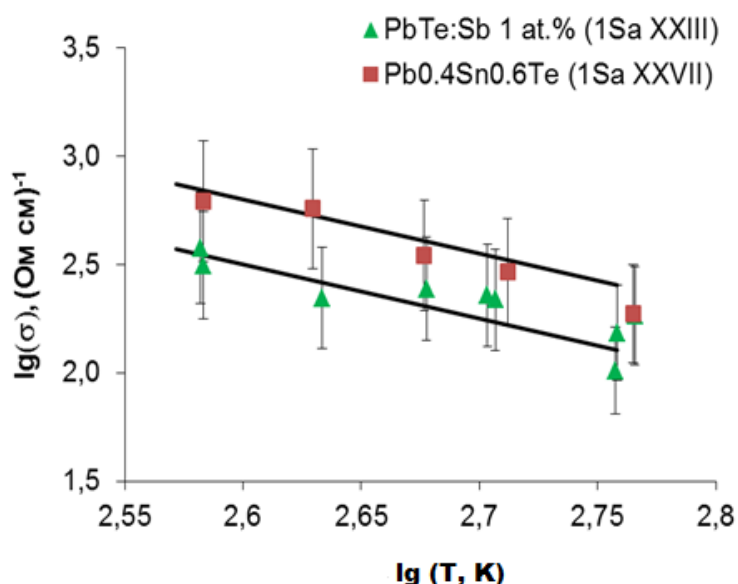


Рис.5.8. Залежність логарифму питомої електропровідності від логарифму температури для легованого сурмою матеріалу PbTe:Sb та твердого розчину $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$. Точки експеримент, крива – розрахунок згідно рівняння $\lg(\sigma) = A - 2.5 \lg(T)$. Для чистого $A = 7,2$, $3\text{с} - A = 7,55$, $3\text{с}^* - A = 7,8$.

Композитні матеріали. У випадку композитних матеріалів PbTe-ZnO перше, що привертає увагу – це відсутність зміни нахилу кривої $\lg(\sigma) - \lg(T)$ після відпалу зразків при 773 K. У випадку температур вищих температури p-n переходу, як і для бездомішкового PbTe, спостерігається власна провідність з

температурним коефіцієнтом пропорційним ширині забороненої зони. При нижчих температурах для всіх зразків температурний коефіцієнт залежності $\lg(\sigma)\text{-}\lg(T)$ становить -2,5. Причому, така закономірність характерна і для композитних матеріалів PbTe-SiO_2 , незважаючи на те, що вплив цього нанокomпоненту на числове значення питомої електропровідності є відмінним від PbTe-ZnO .

Оскільки тиск пресування для композитних зразків, і відповідно тестових зразків нелегованого матеріалу, був нижчим ніж для легованих, то можна було б припустити, що спостережувані зміни зумовлені зменшенням тиску пресування. Проте, для нелегованого матеріалу отриманого при тиску пресування 1,5 ГПа після відпалу нахил температурної залежності провідності у логарифмічних координатах змінюється до значень, характерних для зразків пресованих при 2,0 ГПа.

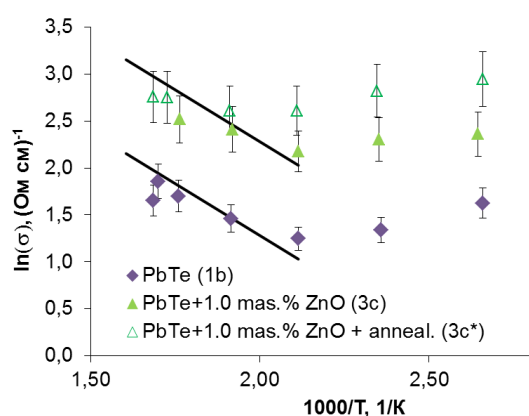


Рис.5.9. Залежність логарифму питомої електропровідності від оберненої температури для бездомішкового PbTe та композитних зразків $\text{PbTe}+1$ мас.% ZnO . Точки експеримент, крива – розрахунок для випадку власної провідності ($E_g = 0,38$ eV). Для чистого $A = 5,7$, композиту – $A=6,7$.

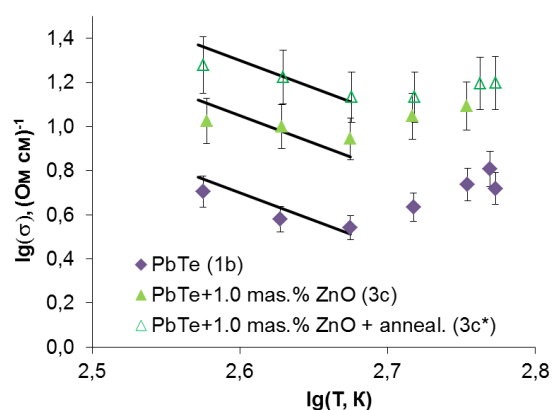


Рис.5.10. Залежність логарифму електропровідності від логарифму температури для бездомішкового PbTe та композитних зразків $\text{PbTe}+1$ мас.% ZnO . Точки експеримент, крива – розрахунок згідно рівняння $\lg(\sigma)=A-2.5 \lg(T)$. Для чистого $A = 7,2$, $3c - A=7,55$, $3c^* - A=7,8$.

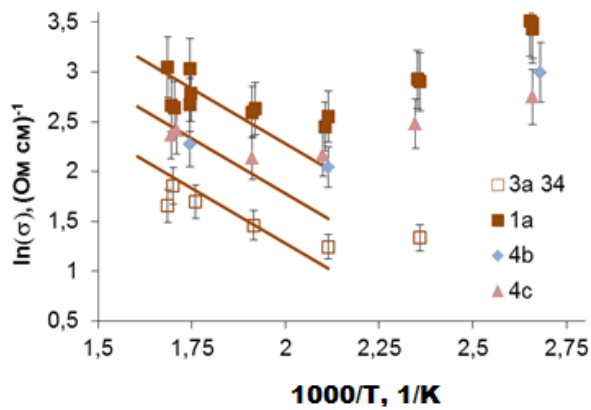


Рис.5.11. Залежність логарифму питомої електропровідності від оберненої температури для бездомішкового PbTe та композитних зразків PbTe+1 мас.% SiO₂. Точки – експеримент, крива – розрахунок для випадку власної провідності ($E_g = 0,38$ eV).

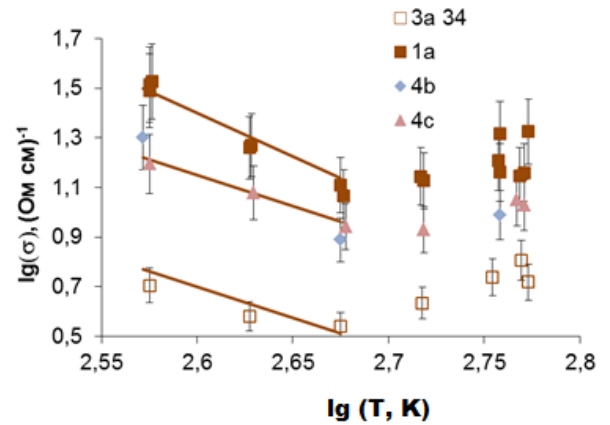


Рис.5.12. Залежність логарифму питомої електропровідності від логарифму температури для бездомішкового PbTe та композитних зразків PbTe+1 мас.% SiO₂. Точки – експеримент, криві – розрахунок. Для невідпалених зразків бездомішкового PbTe та відпалених композитних зразків $lg(\sigma) = A - 2.5 \lg(T)$, для відпаленого бездомішкового PbTe – $lg(\sigma) = A - 3.4 \lg(T)$.

Можна припустити, що наявність нанодисперсного компоненту у суміші для пресування зменшує площу контакту між спресованими зернами, що і зумовлює зменшення питомої електропровідності. У випадку наноконценту SiO₂ цей ефект очевидний, а для ZnO, TiO₂ даний ефект нівелюється збільшенням концентрації носіїв, що зумовлено значно вищою хімічною активністю поверхні цих компонентів у порівнянні з діоксином кремнію.

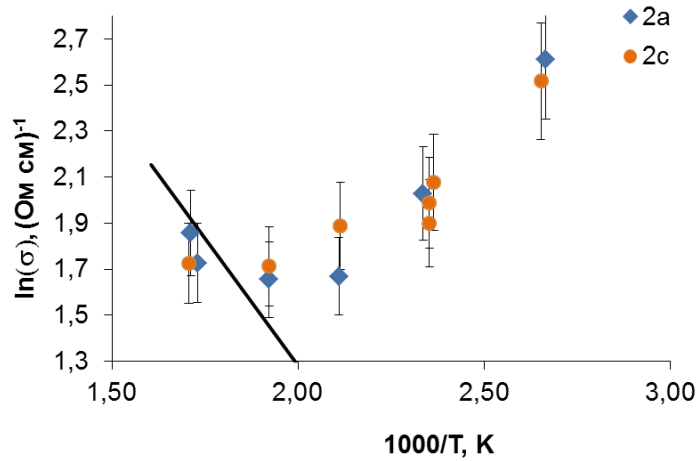


Рис.5.13. Залежність логарифму питомої електропровідності від оберненої температури для бездомішкового PbTe та композитних зразків PbTe+1 мас.% CdTe. Точки експеримент, крива – розрахунок для випадку власної провідності ($E_g = 0,38$ eV).

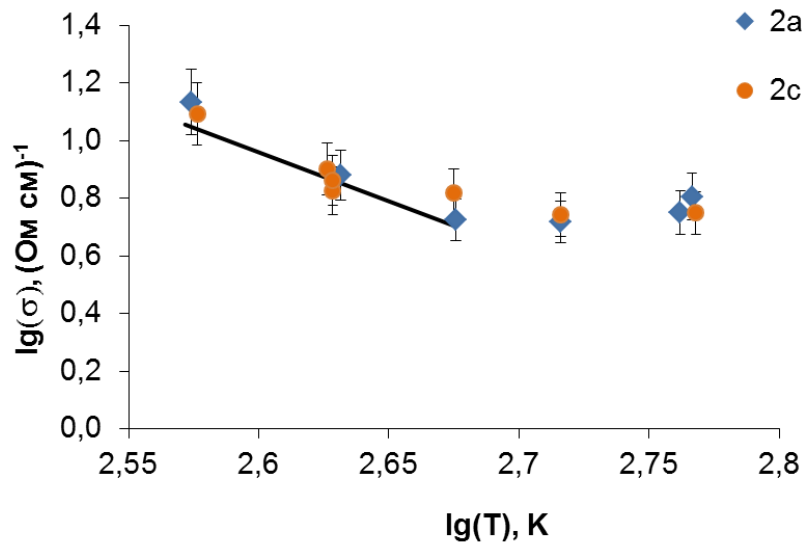


Рис.5.14. Залежність логарифму питомої електропровідності від логарифму температури для відпалених композитних зразків PbTe+1 мас.% CdTe. Точки – експеримент, криві – розрахунок згідно рівняння $\lg(\sigma) = A - 3.4 \lg(T)$

Значно інша ситуація спостерігається для композитних зразків PbTe-CdTe. При температурах вище 473 К чітко ідентифікувати ділянку власної провідності складно, через те, що ділянка домішкової провідності є ширшою

ніж у випадку інших композитних матеріалів. А от для температур нижче 473 К очевидним є збільшення нахилу логарифмічної залежності провідності у відпалених зразках до значень -3,4, що характерно для бездомішкового матеріалу. Також, композит PbTe-CdTe єдиний з досліджуваних матеріалів, для якого спостерігається зменшення коефіцієнта теплопровідності. Тобто, з одного боку, електропровідність зразків і їх теплопровідність зменшується внаслідок створення додаткових меж розділу фаз, а з іншого – у місцях контакту зерен базового матеріалу розсіювання визначається лише взаємодією носіїв з акустичними фононами. Тобто, на відміну від інших досліджуваних композитів, вплив границь зерен не є суттєвим. Отже, потенційно, додатковий компонент CdTe може бути найбільш перспективним варіантом для оптимізації властивостей термоелектричних матеріалів на основі PbTe.

У цьому розділі представлено моделі, що пояснюють комплекс структурних і термоелектричних властивостей досліджуваних матеріалів на основі бездомішкових плюмбуму і стануму телуридів, твердих розчинів на їх основі та композитних термоелектричних матеріалів. Показано, що адекватна модель структури пресованих зразків повинна враховувати наявність приповерхневого шару, утворення якого пов'язане із взаємодією матеріалу з атмосферним киснем. Встановлено вплив нанодисперсних добавок ZnO, TiO₂, SiO₂, Ag та CdTe на досліджувані структурні і кінетичні властивості.

Література до розділу:

92, 93, 140-157.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Визначено оптимальні технологічні режими отримання методом холодного пресування порошку з наступним відпалом термоелектричних матеріалів на основі $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Te}:\text{Sb}(\text{Bi})$ та композитних матеріалів мікродисперсного PbTe та мікро- або нанодисперсного додаткового компоненту, що дозволяють відтворювано отримувати зразки з заданими термоелектричними параметрами та необхідною механічною міцністю. Для бездомішкового PbTe , в тому числі з надлишком свинцю чи телуру, оптимальним тиском пресування є (1,5-2,0) ГПа, температура відпалу 773 К, час відпалу – 1 год. Для матеріалів на основі твердих розчинів – тиск пресування є (1,0-1,5) ГПа та аналогічний до PbTe режим відпалу. У випадку матеріалів з добавками нанодисперсних оксидів металів чи мікродисперсного CdTe оптимальний тиск пресування становить (0,5-1,0) ГПа, а температурна обробка є ефективною лише у випадку системи PbTe/CdTe (773 К, 1 год).

2. Встановлено немонотонний характер температурних залежностей питомої електропровідності та зміна типу провідності з р на n при нагріванні досліджуваних матеріалів за температури ~ 500 К. Представлена модель структури пресованого матеріалу та проведено кількісні розрахунки рухливостей носіїв заряду, що підтверджують її адекватність. Показано, що до температури ~ 500 К властивості пресованих зразків визначаються особливостями структури поверхні зерен, а саме формуванням окисненого шару р-типу провідності, який і забезпечує дірковий тип провідності пресованого зразка в цілому. При вищих температурах визначальною є власна провідність PbTe .

3. Виявлено, що у формуванні кінетичних властивостей вільних носіїв заряду досліджуваних зразків визначальними є розсіювання на акустичних фононах та термоелектронна емісія носіїв між зернами, причому для легованих матеріалів і твердих розчинів внесок другого механізму є незначним через пасивацію поверхневих дефектів та некомпенсованих електронів атомами домішки.

4. Досліджено вплив нанодисперсних добавок ZnO та TiO₂. Показано, що вони зумовлюють підвищення концентрації носіїв у зразку (з $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (для PbTe) до $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для PbTe/ZnO (3 мас. %)), що свідчить про їх електричну активність. Основним механізмом при цьому є утворення хімічних зв'язків між поверхневими атомами нанодобавок з поверхню PbTe та наступною дифузією вглиб зерна матриці, що підтверджується зміною параметра ґратки PbTe при збільшенні вмісту оксидів цинку і титану в пресованому зразку.

5. Виявлено збільшення теплопровідності композитних зразків від значень $\approx 0,006 \text{ Вт/(см К)}$ для PbTe до $\approx (0,008-0,01) \text{ Вт/(см К)}$ при збільшенні вмісту нанодисперсної добавки до 4 мас.% зумовленого формуванням каналів провідності тепла зерно PbTe $\rightarrow$ зерно ZnO (TiO₂, SiO₂) $\rightarrow$ зерно PbTe, теплопровідність якого є більшою у порівнянні з каналом PbTe $\rightarrow$ PbTe, оскільки $k_{\text{ZnO}}, k_{\text{TiO}_2}, k_{\text{SiO}_2} \gg k_{\text{PbTe}}$.

6. Визначено, що мікродисперсна добавка CdTe (1 мас. %), на відміну від нанодисперсних добавок ZnO (TiO₂, SiO₂), забезпечує зниження теплопровідності композитного зразка на $\approx 20\%$ у порівнянні з базовим матеріалом, що зумовлено як збільшенням питомого об'єму додаткової фази, так і низьким коефіцієнтом її теплопровідності у порівнянні з оксидними нанодобавками.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Seebek T.J. Magnetische polarization der metalle und erze durch temperature-differe. Extracted from four lectures in the K. Akademie der wissenschaften. 1895. №. 1821-1822. 120 p.
2. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. АН СССР, 1960. 346 с.
3. Баранский П.И. Буда И.С., Даховский И.В. Теория термоэлектрических и термомагнитных явлений в анизотропных полупроводниках Киев, 1987. 271 с.
4. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д. . Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках AIVBVI. Івано-Франківськ, 1999. 164 с.
5. Заячук Д.М.. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния носителей заряда в теллуриде свинца. Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. № 2. С. 1692-1713.
6. Кайданов В.И. Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа AIVBVI. Успехи физических наук. 1985. Т.145, Вып.1. С.51-86.
7. Чеснокова Д.Б. Камчатка М.И. Моделирование процессов дефектообразования и свойства халькогенидов свинца. Неорганические материалы. 2001. Т.37, № 2. С. 157-164.
8. Немов С.А. Равич Ю.И. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности. Успехи физических наук. 1998. Т.168, №8. С. 817-842.
9. Черник И.А. Березин А.В., Лыков С.Н. [и др.]. Прямое наблюдение резонансных состояний, связанных с вакансионными дефектами в халькогенной подрешетке PbTe. Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1988. Т.48, Вып.10. С.550-553.
10. Matsushita Y.. Superconductivity and mixed valency in thallium-doped lead telluride. Dissertation submitted to the department of materials science and engineering and the committee on graduate studies of Stanford university in

partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy.
2007. 164 p.

- 11.Смирнов И.К. Уханов Ю.И. Исследование валентной зоны теллурида свинца по данным отражения в инфракрасной области спектра. Физика и техника полупроводников. 1969. Т.3. №12. С. 1833-1836.
- 12.Ахмедова Г.А. Багиева Г.З., Мустафаев Н.Б., Агаев З.Ф.. Термоэлектрические свойства PbTe легированного таллием. Fizika. 2007. CILD XIII № 1-2. С 157-159.
- 13.Дубровская И.Н. Равич Ю.И. Исследование непараболичности зоны проводимости PbTe методом измерения термоэдс в сильном магнитном поле. Физика твёрдого тела. 1966. Т.8, № 5. С. 1455-1460.
- 14.Вейс А.Н., Уханов Ю.И. Исследование ИК отражения и угла Фарадеевского вращения в p-PbTe. ФТП. 1976. Т4. сс.788-790.
- 15.Sealy B.J., Crocker A.J.. The P-T-x phase diagram of PbTe and PbSe. Journal of materials science. 1973. V8. pp.1737-1743
- 16.Беженарь И.М. Низкоразмерные электронные состояния и эффекты в квантовых структурах на основе полупроводников A₄B₆ и висмута. Дис. На соиск., ученой степ. д.ф.-м.н.. Кишинев, 2006.
- 17.Черник И.А., Березин А.В.. О характере и масштабе влияния глубокого электроактивного легирования на зонный спектр соединений IV-VI на примере валентной зоны теллурида свинца. ФТТ. 1995. Т37, №6. сс.1741-1746.
- 18.Немов С.А., Равич Ю.И. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности. УФН. 1998. Т168. №8. сс. 817-842.
- 19.Грязнов О.С., Равич Ю.И. Об анизотропии рассеяния носителей в PbTe. ФТП. 1969. Т3, №9. сс. 1310-1315.
- 20.Гольцман Б.М., Дашевский З.М., Кайданов В.И., Коломоец Н.В. Пленочные термоэлементы: физика и применение. М. Наука. 1985. 232 с.
- 21.Sealy B.J., Crocker A.J. The P-T-x phase diagram of PbTe and PbSe. Journal of materials science. 1973. V8. pp.1737-1743.

22. Агаев З.Ф., Багиева Г.З., Аллахвердиев Э.А., Абдинов Д.Ш. Неоднородность электрических свойств монокристаллов PbTe. *Fizika-riyaziyyat ve texnika elmeri seriyasi, fizika ve astronomiya*. 2005. V5. сс.100-104.
23. Мустафаев Н.Б., Багиева Г.З., Ахмедова Г.А., Агаев З.Ф., Абдинов Д.Ш. Неоднородность электрических свойств монокристаллов PbTe в направлении роста. *ФТП*. 2009. Т43, №2. сс.149-151.
24. Агаев З.Ф., Багиева Г.З., Нафталиева Дж.З., Бархалов Б.Ш. Электрические свойства монокристаллов PbTe с избытком свинца. *Fizika*. 2008. CILD XIV, 3. сс.92-94
25. Багиева Г.З., Мустафаев Н.Б., Джафарова С.З., Абдинова Г.Д. Электрические свойства монокристаллов PbTe с избыточными атомами свинца. *Fizika-riyaziyyat ve texnika elmeri seriyasi, fizika ve astronomiya*. 2010. 2. сс.106-108.
26. Ахмедова Г.А., Багиева Г.З., Абдинова Г.Д., Абдинов Д.Ш. Электрические свойства неотожженных и отожженных монокристаллов PbTe. Доклады XXII межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения». (ноябрь, 2010, г. Санкт-Петербург). Санкт-Петербург, 2010. сс.315-319.
27. Шперун В.М., Фреїк Д.М., Прокопів В.В. Телурид олова. *Фізико-хімічні властивості*. Івано-Франківськ, 2002. 152 с.
28. Горда О.М. Анізотропія пружних властивостей та характер хімічного зв'язку високо- і низько симетричних кристалів: автореф. дис. на здоб. наук. ступ. к.ф.-м.н. Чернівці, 2014.
29. Рогачева Е.И., Горнс Г.В., Лаптев С.А., Балтрунас Д.И., Мотеюнас С.В., Весене Т.Б.. Влияние отклонения от стехиометрии на растворимость сурьмы в монотеллуриде олова. *Неорган, материалы*. 1988. Т.24, №6. СС.928-932.
30. Заячук Д.М. Шендеровський В. А. Власні дефекти та електронні процеси в A4B6. *Український фізичний журнал*. Т. 36, № 11. С. 1692-1713.

31. Alessio Innocenti. Stoichiometry and Materials Science - When Numbers Matter. University Campus STeP Ri Slavka Krautzeka, InTech. 2012. 436p.
32. Moldovanova M., Assenov R.. A new interpretation of the temperature dependence of the Hall coefficient in pure and doped SnTe. Phys. Stat. Sol. 1978. 48. 193-197pp.
33. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е.. Полупроводниковые материалы на основе соединений A_4B_6 . Москва, 1975. 195с.
34. Веденеев В.П., Криворучко С.П., Сабо Е.П.. Термоэлектрические сплавы на основе теллурида олова. ФТП. 1998. Т.32, № 3. СС. 268-271
35. Gresslehner K.H., Palmetshofer L., Heinrich H., Sharma N.C.. Ion-implantation-induced defect levels in $Pb_{1-x}Sn_xTe$. 444-448pp.
36. Karim Alchalabi. Eigenschaften und Anwendung epitaktischer IV-VI Schichten. Abhandlung zur Erlangung des titels doktor der naturwissenschaften. Zurich, 2001..
37. Алексеева Г.Т., Ведерников М.В., Гуриева Е.А., Прокофьева Л.В., Равич Ю.И. Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ <Te>. ФТП. 2000. Т34, №8. сс. 935-939.
38. Yu Huang, Brebrick R.F. Partial pressures and thermodynamic properties of PbTe-SnTe solid and liquid solutions with 13, 20 and 100 mole percent SnTe. J. Electrochem. Soc. 1988. V135, №6. pp. 1547-1559.
39. Bis R.F., Dixon J.R. Applicability of Vegard's law to the $Pb_xSn_{1-x}Te$ alloy systems. Journal of applied physics. 1989. V40, №4. pp.1918-1921.
40. Miotkowska S., Dynowska E., Miotkowski I., Szczerbakow A., Witkowska B., Kachniarz J., Paszkowich W.. The lattice constant of ternary and quaternary alloys in the PbTe-SnTe-MnTe systems. Journal of crystal Growth. 1999. 200. pp.483-489.
41. Беженарь И.М. Низкоразмерные электронные состояния и эффекты в квантовых структурах на основе полупроводников A_4B_6 и висмута. Дис. На соиск., ученой степ. д.ф.-м.н.. Кишинев, 2006.

- 42.Горда О.М. Анізотропія пружних властивостей та характер хімічного зв'язку високо- і низько симетричних кристалів. Автореф..дис. на здоб. наук. ступ. к.ф.-м.н. Чернівці, 2014.
- 43.Горина Ю.И., Зайнудинов С., Калюжная Г.А., Киселева К.В., Сальман В.М.. Рост и легирование из газовой фазы теллурида свинца-олова. НМ. Т20, №7. сс. 1112-1116.
- 44.Gille P., Muhlberg M., Parthier L., Rudolph P. Crystal growth of PbTe and (Pb,Sn)Te by the Bridgman Method and by THM. Crystal Res. And Technol. 1984. V19, №7. pp. 881-891.
- 45.Серебряная Н.Р. Фазовые переходы в сплавах (Pb,Sn,Ge)Te в интервале давлений 0-15 ГПа при комнатной температуре. НМ. 1991. Т27, №8. сс.1611-1614
- 46.Неизвестный И.Г., Нусеп Ю.А., Синюков М.Н. Применимость шестизонной модели к расчету закона дисперсии соединений $Pb_{1-x}Sn_xTe$. ФТТ. 1984. Т26, №6. с. 1875-1877.
- 47.Акимов Б.А., Дмитриев А.И., Лашкарев Г.В., Орлецкий В.Б., Товстюк К.Д., Чудинов С.М. Эффект Шубникова-де Гааза в узкощелевом твердом растворе $Pb_{0.82}Sn_{0.18}Te$ n-типа. ФТТ. 1977. Т19, №2. сс. 402-408.
- 48.Yi Gao Sha, Brebrick R.. Explicit incorporation of the energy-band structure into an analysis of the defect chemistry of PbTe and SnTe. Journal of electronic materials. 1989. V18, №3. pp.421-443.
- 49.Шамшур Д.В., Парфенов Р.В., Черняев А.В., Немов С.А. Низкотемпературная электропроводность и переход сверхпроводник-диэлектрик в твердых растворах $(Pb_{0.5}Sn_{0.5})_{1-x}In_xTe$, связанный с примесными состояниями индия. ФТТ. 2010. Т52, №9. сс.1693-1697.
- 50.Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Немов С.А., Серегин П.П.. Локальная симметрия решеток $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в области бесщелевого состояния. ФТТ. 1996. Т38. №10. сс. 2973-2977.
- 51.Dimmock J.O., Melngailis I., Strauss A. J. Band structure and laser action in $Pb_xSn_{1-x}Te$. Physical Review letters. V16, №26. pp. 1193-1196.

- 52.Kaszuba W., Rogalski A. The intrinsic carrier concentration in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ and $\text{PbS}_{1-x}\text{Sex}$. *Acta physica polonica*. 1981. A59, 3. pp. 397-402.
- 53.Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е.. Полупроводниковые материалы на основе соединений A_4B_6 . Москва, Наука, 1975. 195с.
- 54.Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы: получение, исследование, применение. Санкт-Петербург, 2008. 240 с.
- 55.Волков В.Л.. Электрон-фононное взаимодействие в узкощелевых полупроводниках. Вып.2., сс.396-398.
- 56.Алексеева Г.Т., Ведерников М.В., Гуриева Е.А., Прокофьева Л.В., Равич Ю.И. Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ <Te>. ФТП. 2000. Т34, №8. сс. 935-939.
- 57.Гуриева Е.А., Прокофьева Л.В., Стыльбанс Л.С., Тамарченко В.И.. О термоэлектрической эффективности сплавов PbTe-SnTe . сс. 1213-1216
- 58.Wagner J.W., Willardson R.K.. Growth of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ single crystals from nonstoichiometric melts. *Transactions of the metallurgical society of AIME*. 1969. 245. pp.461-464.
- 59.Рогачева Е.И., Лаптев С.А. Область гомогенности монотеллурида свинца в системе $\text{Pb} - \text{Sb} - \text{Te}$. НМ. 1984. Т20, №8. 1347-1349.
- 60.Rogacheva E.I. Non-stoichiometry and properties of ternary semiconductor phases of variable composition based on IV–VI compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005, 66, pp. 2104–2111.
- 61.Криницький О.С. Одержання, структура та термоелектричні властивості напівпровідникових матеріалів на основі систем Pb-Sb-Te , Pb-Bi-Te : на здоб. наук. ступ. к. тех. н.: 05.02.01. Івано-Франківськ 2015
- 62.Borisova L.D.. Thermoelectric Properties of Impurity Doped PbTe . *Phys. stat. sol. (a)*. 1979. V.53. P. K19–K22
- 63.Рогачева Е.И., Любченко С.Г. Термоэлектрические и механические свойства теллурида свинца, легированного висмутом. *Термоэлектричество*, 2005. №3, сс.23-30.

- 64.Tavrina T.V., Rogacheva E.I., Pinegin V.I.. Structural, thermoelectric and galvanomagnetic properties of PbTe-BiTe semiconductor solid solutions. Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2005. Vol.4, N4. 430-434.
- 65.Christakudi T.A., Christakudis G.Ch., Borisova L.D. Influence of Bismuth on the Kinetic Parameters of Lead Telluride. Bulgarian Journal of Physics, 1989. v.16, No.1. p.63-69.
- 66.Jaworski C. M., Tobola J., Levin E.M. , Schmidt-Rohr K., Heremans J. P.. Antimony as an amphoteric dopant in lead telluride. Physical Review B, 2009. 80, pp. 125208-1–125208-10.
- 67.Dow S., Oh M. W., Kim B. S., Park S. D., Min B., Lee H. W., Wee D. M. Journal of Applied Physics. 2010. 108, 1137709.
- 68.Водоріз О.С., Бондаренко А.С., Рогачева Е.И.. Температурные зависимости теплопроводности полупроводниковых твердых растворов PbTe-Bi₂Te₃. Науковий вісник Ужгородського національного університету. Серія Фізика. 2011 Випуск 30. сс.40-44.
- 69.Ефимова, Б. А., Захарюгина Г. Ф., Коломоец Л. А. Неорг. материалы, 1968. 4, 1. с. 32.
- 70.Елагина, Е. И., Абрикосов Н. Х. Журнал неорг. химии, 1970. 4, 7. с. 1642.
- 71.Christakudi T.A., Чолаков П.Т., Christakudis G.CH.. Технология за получаване на твърди разтвори от системата (PbTe_{1-x}(Bi₂Te₃)_x където $x \leq 0.02$ и изследване на структурните им свойства при T=300K. Годишник на Софийския Университет «Кл.Охридски», Физически факултет, 1994. N-39,т.86. с.13-22.
- 72.Рогачева Е. И., Лактев С. А., Плоская В.С., Ефимова Б. А. Неорг. материалы, 1984. 20, 8. с.1872.
- 73.Глазов, В. М., Вигдорович В. Н.. Микротвердость металлов и полупроводников. М., Металлургия, 1969.
- 74.Teruyuki Ikeda, Vilupanur A. Ravi, G. Jeffrey Snyder. Formation of Sb₂Te₃ Widmanstatten precipitates in thermoelectric PbTe. Acta Materialia, 2009. 57. pp. 666–672.

75. Reynolds R.A. Phase relations and thermoelectric properties of the alloy system $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ and $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ J. Electrochem. Soc., 1967. V114. №5, pp. 526-529.
76. Рогачева Е.И., Лаптев С.А. Область гомогенности монотеллурида свинца в системе Pb-Sb-Te . Неорган. Материалы, 1984. V20. №8. сс. 1347-1349.
77. Ikeda T., Ravi V.A., Collins L.A., Haile S.M., Snyder G.J.. Development and Evolution of Nanostructure in Bulk Thermoelectric Pb-Te-Sb Alloys. J. Elect. Mat. 2007. 37, pp. 716-720.
78. Teruyuki Ikeda, Sossina M. Haile, Vilupanur A. Ravi, Hesham Azizgolshani, Franck Gascoin, G. Jeffrey Snyder. Solidification processing of alloys in the pseudo-binary $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ system. Acta Materialia. 2007. 55, pp. 1227–1239.
79. Абрикосов Н.Х. , Елагина Е.И., Попова М.А. Исследование системы $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$. Неорган. Материалы. 1965. 1, 12, сс. 2151-2154.
80. P.-W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X.-P. Jia, G.-T. Zou. High thermoelectric properties of PbTe doped with Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 // Chin.Phys.Lett., 22 (8), pp. 2103-2105 (2005).
81. Zhu P.W, Isoda Y., Shinohara Y., Jia X.P., Zou G.T., Imai Y.. Carrier-Concentration-Dependent Transport and Thermoelectric Properties of PbTe Doped with Sb_2Te_3 . Mater. Transact. 2005. V.46. pp.1810–1813.
82. Su T., Zhu P., Ma H., Ren G., Guo J., Imai Y., Jia X.. Electrical transport and thermoelectric properties of PbTe doped with Sb_2Te_3 prepared by high-pressure and high-temperature. Journal of Alloys and Compounds. 2006. V.422. P.328–331.
83. Teruyuki Ikeda, Vilupanur A. Ravi, G. Jeffrey Snyder. Formation of Sb_2Te_3 Widmanstätten precipitates in thermoelectric PbTe . Acta Materialia. 2009. 57, pp. 666–672.
84. Ikeda T., Ravi V.A., Collins L.A., Haile S.M., Snyder G.J. Development and Evolution of Nanostructure in Bulk Thermoelectric Pb-Te-Sb Alloys. J. Elect. Mat. 2007. 37. pp. 716-720.

85. Teruyuki Ikeda, Sossina M. Haile, Vilupanur A. Ravi, Hesham Azizgolshani, Franck Gascoin, G. Jeffrey Snyder. Solidification processing of alloys in the pseudo-binary PbTe–Sb₂Te₃ system. *Acta Materialia*. 2007. 55.pp. 1227–1239.
86. Teruyuki Ikeda, Lauren A. Collins, Vilupanur A. Ravi, Franck S. Gascoin, Sossina M. Haile, and G. Jeffrey Snyder. Self-Assembled Nanometer Lamellae of Thermoelectric PbTe and Sb₂Te₃ with Epitaxy-like Interfaces. *Chem. Mater.* 2007. 19. pp. 763-767.
87. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Свечникова Т.Е., Авилов Е.С., Кртова М.А., Земсков В.С. Синтез и структура слоистых соединений в системах PbTe–Bi₂Te₃ и PbTe– Sb₂Te₃. *Неорганические материалы*. 2004. Т40. №12. сс.1440-1447.
88. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Свечникова Т.Е., Нихезина И.Ю., Авилов Е.С., Кртова М.А., Земсков В.С. Влияние легирования кадмием, серебром и телуром на свойства монокристаллов слоистых соединений PbBi₄Te₇ и PbSb₂Te₄. *Неорганические материалы*. 2008. Т44. №4. сс.436-442.
89. Li-Dong Zhao, Vinayak P. Dravid, and Mercouri G. Kanatzidis. The panoscopic approach to high performance thermoelectrics. *Energy Environ. Sci.* 2014. 7. pp.251-268.
90. Yi Ma, Richard Heijl, Anders E.C. Palmqvist. Composite thermoelectric materials with embedded nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 2013. 48. 2762-2778
91. Marcus Scheele, Niels Oeschler, Igor Veremchuk, Sven-Ole Peters, Alexander Littig, Andreas Kornowski, Christian Klinke, Horst Weller. Thermoelectric Properties of Lead Chalcogenide Core–Shell Nanostructures. *ACS Nano*, 2011. 5 (11). pp 8541–8551
92. Martin J., Nolas G.S. Syntesis and characterization of chalcogenide nanocomposites. *Advances in electronic ceramics*. 2008. pp.221-226.
93. Martin J., Wang Li, Lidong Chen, Nolas G.S.. Enhanced Seebeck coefficient through energy-barrier scattering in PbTe nanocomposites. *Phys. Rev. B*. 2009. 79. 115311.

- 94.Алымов М.И. Объемные консолидированные материалы. Тезисы докладов открытой школы-конференции стран СНГ Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы -2010: (11-15 октября 2010, г. Уфа). Уфа, 2010. 302 с.
- 95.Sungwoo HwangSang-II KimKyunghan AhnJong Wook RohDae-Jin YangSang-Mock LeeKyu-Hyoung Lee. Enhancing the Thermoelectric Properties of p-Type Bulk Bi-Sb-Te Nanocomposites via Solution-Based Metal nanoparticle decoration. Journal of Electronic Materials. 2013. V 42. Issue 7. pp 1411–1416
- 96.Дмитриев А.В., Звягин И.П., Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов. УФН. 2010. т 180. № 8. сс. 821–838
- 97.Anatychuk L. I. Thermoelectricity.. Physics of Thermoelectricity. 1998. V.1376 p
- 98.Анатычук Л.И., Семенюк В.А. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. Черновцы, 1992. с.263.
- 99.Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. СССР, 1960. с.346.
100. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. Наукова думка, 1979.
101. SRM 676: Alumina Internal Standard for Quantitative Analysis by X-ray Powder Diffraction, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD, 2005.
102. STOE WinXPOW, version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2010.
103. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows (version 2.4). Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 2000.
104. Young R.A. (Ed.) The Rietveld Method. IUCr Monographs of Crystallography. N. International Union of Crystallography. R.A. Young (Ed.) Oxford University Press, 1993. 298 p.
105. Rodriguez-Carvajal J.. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. V. 26. P. 12–19.

106. Roisnel T. Rodriguez-Carvajal J. Roisnel T. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. Mater. Sci. Forum. 2001. V. 378. P. 118–123.
107. Hill R. J., Howard C.J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. J. Appl. Cryst. 1987. Vol. P. 467–474.
108. Анатычук Л.И., Вихор Л.Н.. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. Термоэлектричество. 2012. Том IV. С.300.
109. Анатычук Л.И. Термоэлектрические преобразователи энергии Термоэлектричество. 2003. Том II. С.376.
110. Анатычук Л.И. Физика термоэлектричества Термоэлектричество. 2008. Том II. С.388.
111. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics. 1976. P.800.
112. Rosenberg. H.M.. The thermal conductivity of metals at low temperatures. Phil. Trans. Roy. Soc. 1955. A247. pp. 441-497.
113. Rosenberg H.M.. The Thermal Conductivity of Germanium and Silicon at Low Temperatures. Proc. Phys. Soc. , 1954. A67. pp. 837.
114. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Горбачев В.В. Теплофизические свойства полупроводников. Атомиздат, 1972. 318 с.
115. Goldsmid H.J. The Thermal Conductivity of Bismuth Telluride. Proc. Phys. Soc. 1956. B69. pp. 203.
116. Иорданишвили Е.К. Термоэлектрические источники питания: Совет. радио, 1968. 184 с.
117. Stuckes A.D., Chasmar R.P. Semiconductor (Conference Report). Physical Society. 1956.
118. Bowers R., Ure R.W., Bauer1e J.E., Cornish A.J. InAs and InSb as Thermoelectric Materials. Journ. Appl. Phys. 1959. №30. pp. 930.
119. Francl J., Kingery W.D.. Thermal Conductivity: IV, Apparatus for Determining Thermal Conductivity by a Comparative Method : Data for Pb, Al₂O₃, BeO, and MgO. Journ. Am. Ceram. Soc. 1954. №37. pp. 80.

120. Kohlrausch F.. Ueber den stationären Temperaturzustand eines elektrisch geheizten Leiters. Ann. d. Phys. 1900. №1. pp. 132-158.
121. Birkholz V.U. Untersuchung der intermetallischen Verbindung Bi_2Te_3 sowie der festen Lösungen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ hinsichtlich ihrer Eignung als Material für Halbleiter-Thermoelemente. f. Naturforsch. 1958. №13a. pp. 780.
122. Материалы для термоэлектрических преобразователей тез. докл. III Межгос. семинара (нояб. 1992, г. Санкт-Петербург) Санкт-Петербург, 1993. 89 с.
123. Иоффе А.В., Иоффе А.Ф. Простой метод измерения теплопроводности. ЖТФ. 1952. Т.22, №12. сс. 2005.
124. Иоффе А.В. Измерение теплопроводности полупроводников вблизи комнатной температуры. ЖТФ. 1958. Т.28, №11. сс. 2357-2363.
125. Angström A.J. Nachtrag zu dem Aufsatz: Neue Methode, das Wärmeleitungsvermögen der Körper zu bestimmen. Annalen der Physik 1864. №199. pp. 628-640.
126. Carslaw H.S. Jaeger J.C. Conduction of Heat in Solids. 2nd ed. Oxford. 1959.
127. Goldsmid H.J. // Applications of Thermoelectricity. London, 1960.
128. Harman T.C. Special Techniques for Measurement of Thermoelectric Properties. Journ. Appl. Phys. 1958. V.29. pp. 1373.
129. Галушак М.О. Ральченко В.Г., Ткачук А.І., Фреїк Д.М. Методи вимірювання теплопровідності масивних твердих тіл і тонких плівок (огляд). Фізика і хімія твердого тіла. 2013. Т.14, №2 С.317.
130. Pei Y.-L., Liu Y.. Journal of Alloys and Compounds. 2012. 514, 40.
131. Шперун В.М., Фреїк Д.М., Прокопів В.В. Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. Івано-Франківськ. 2002. 152 с.
132. Рогачева Е.И., Горнс Г.В., Лаптев С.А., Балтрунас Д.И., Мотеюнас С.В., Весене Т.Б.. Влияние отклонения от стехиометрии на растворимость сурьмы в монотеллуриде олова. Неорган, материалы. 1988. Т.24, №6. СС.928-932.

133. Веденеев В.П., Криворучко С.П., Сабо Е.П. Термоэлектрические сплавы на основе теллурида олова. ФТП. 1998. Т.32, № 3. СС. 268-271.
134. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Ленинград, 1972. с. 384
135. Сабо Є.П. Технологія халькогенідних термоелементів. Фізичні основи. Термоелектрика. 2003. № 4. С. 57 – 65.
136. Ilika I., Chikirka I.A., Halavka J.B. Sci. Bull. Chern. Univ. 2011. 555. 40.
137. Zheng X., Zhao X., Guo D., Tang B., Xu S., Zhao B., Xu W., Lombardi J.R. Photochemical formation of silver nanodecahedra: Structural selection by the excitation wavelength. Langmuir. 2009. 25:3802–3807.
138. Medvedev S.A., Kopylovskiy B.D. Sentyrina N.M. Investigation of the temperature dependence of the partial pressure of components over CdTe crystals. Moscow, 1968.
139. Green M., Lee M. J. The interaction of oxygen with clean lead telluride surfaces. J. Phys. Chem. Solids. 1966. Vol. 27. P. 797-804
140. Рувінський Б.М. Профіль розподілу носіїв заряду в полікристалічних плівках PbS при відпалі з поглинанням кисню. Фізика і хімія твердого тіла. 2002. Т3. №2. сс. 265-267.
141. Палатник Л.С., Сорокин В.К., Правдина О.В. Неорган. материалы- 1981. Т17. №6.
142. Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P., Abbott G. L.. J. Appl. Phys. 1961. 32. pp. 1679–1684
143. Салій Я.П. Комп'ютерне моделювання утворення і дифузії дефектів у твердих тілах. Фізика і хімія твердого тіла. 2008. Т9. №2. сс. 235.
144. Pei Y.-L., Liu Y. Journal of Alloys and Compounds. 2012. V40. P.514..
145. Рогачева Е.И., Кривулькин И.М. ФТТ. 2001. Т43. №6, 1000.
146. Марков О.И., Доклады 13 Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применение». (ноябрь 2012 г) С.180-185.
147. Равич Ю.И., Смирнов И.А., Тихонов В.В.. ФТП. 1967. Т7, №2. сс. 206-210

148. Атакулов Ш.Б., Зайнолобидинова С.М., Набиев Г.А., Набиев М.Б., Юлдашев А.А. Теория явлений переноса в поликристаллических пленках халькогенидов свинца. Подвижность. Невырожденная статистика. Физика и техника полупроводников. 2013. т 47
149. Гейлер В.А., Маргулслис В.А., Чучуев И.И. Рассеяние носителей заряда на точечных дефектах в полупроводниковых структурах. Физика твердого тела. 1995 Т 37. №3. с. 837-844.
150. Дыкман И.М., Томчук П.М. Явление переноса и флуктуации в полупроводниках. Киев, 1981. 320 с.
151. Marcus Scheele, Sven-Ole Peters, Alexander Littig, Andreas Kornowski, Christian Klinke, and Horst Weller. Thermoelectric properties of lead chalcogenide core-shell nanostructures URL: <https://arxiv.org/abs/1206.0452>
152. Салій Я.П., Мельник П.І., Довгий О.Я., Калинюк М.В. Розмірні ефекти у полікристалічних плівках PbTe. Фізика і хімія твердого тіла. 2001. Т.2, №1 С. 161-163
153. Гегузин Я.Е. Физика спекания. 2-е изд. Главная редакция физико-математической литературы. 1984. 312 с
154. Rawat P. K., Paul B., Banerji P.. Lead telluride based thermoelectrics: approaches for higher efficiency. Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments. 2013. 840-851.
155. Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках. М.: Наука, 1985.
156. Заячук Д.М.. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния носителей заряда в теллуриде свинца. Физика и техника полупроводников. 1997. 31(2) сс. 217-221.
157. Салій Я.П., Фреїк І.М. Електротехнічна модель електропровідності тонких полікристалічних плівок PbTe. Фізика і хімія твердого тіла. 2004. Т5.№1. с.94.

ДОДАТКИ

Список публікацій за темою дисертації

1. Freik D., Galushchak M., Nykyruy L., Horichok I., Matkivsky O., Khalavka Y. Thermoelectric Composites on the Base of PbTe with Nanoiclusions of Colloidal Silver. *Journal of nano- and electronic physics*. 2015. Vol. 7 No 4. P. 04006-1–04006-4.
2. Фреїк Д. М., Мудрий С. І., Горічок І. В., Прокопів В. В., Матківський О. М., Арсенюк І. О., Криницький О. С., Бойчук В. Термoeлектричні властивості легованого вісмутом станум телуриду SnTe:Bi. *Український фізичний журнал*. 2016. Vol. 61, N.2. P.161–165.
3. Horichok I.V., Galushchak M. O., Matkivskyj O. M., Yaremij I. P., Yavorskyj R. Ya. , Blahodyr V. S., Varunkiv O. I., Parashchuk T. O. Thermoelectric Properties of Nanostructured Materials Based on Lead Telluride. *Journal of nano- and electronic physics*. 2017. Vol.9, N.5. P. 05022-1 – 05022-7.
4. Фреїк Д. М., Криницький О. С., Матківський О. М. Композитні термоелектричні матеріали з нановключеннями: сучасний стан і перспективи (огляд). *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2013. Т. 10, № 4. С. 60–80.
5. Фреїк Д. М., Галушчак М. О., Криницький О. С., Матківський О. М. Нові термоелектричні нанокompозитні матеріали (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. №2. С. 300–316.
6. Фреїк Д.М., Мудрий С.І., Криськов Ц.А., Горічок І.В., Люба Т.С., Криницький О.С., Матківський О.М. Термоелектричні властивості легованого вісмутом плюмбум телуриду PbTe:Bi. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, №2. С. 288–294.
7. Матківський О. М., Горічок І. В., Фреїк Д. М., Гургула Г. Я. Фізико-хімічні властивості і механізми легування вісмутом станум телуриду. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т 15, №3. С. 469–475.
8. Freik D. M., Turovska L. V., Horichok I. V., Matkivskyi O. M. Crystal-Chemical Interpretation of Amphoteric Influence of Bismuth Impurity in Tin Telluride. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т 15, №4. С. 774–780.

9. Matkivsky O. M. Thermoelectric Lead Telluride with ZnO Nanoparticles. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т 16, №1, С. 62–67.
10. Матківський О. М., Прокопів В. В., Горічок І. В., Пилипонюк М. І., Шемерлюк Ю., Матеїк Г. Д., Юрчишин Л. Композитні термоелектричні матеріали на основі телуридів свинцю та кадмію. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. Т.18, №4. С. 398.
11. Прокопів В. В., Никируй Л. І., Возняк О. М., Дзундза Б. С., Горічок І. В., Яворський Я. С., Матківський О. М., Мазур Т. М. Сонячний термоелектричний генератор. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. Т.18, №3. С. 372–375.
12. Пат. на винахід 98077 Україна. Спосіб отримання термоелектричного композита із провідними каналами. Опубл. 28.08.17.
13. Криницький О. С., Матківський О. М., Семко Т. О. Технологія і властивості термоелектричних композитних матеріалів на основі плюмбум телуриду. XII Міжнародна наукова – практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна – 2014». матеріали конф. (25.03.— 28.03. 2014, м. Київ). Київ, 2014. С. 155–156.
14. Криницький О. С., Матківський О. М. Нанокompозитні матеріали для термоелектричних перетворювачів теплової енергії. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2013". матеріали конф.(02.04.— 04.04. 2013, м. Київ). Київ, 2013. С. 175–177.
15. Фреїк Д. М., Галушак М. О., Криницький О. С., Матківський О. М. Нанокompозити у термоелектричному матеріалознавстві. Шістнадцята щорічна відкрита науково-технічна конференція інституту телекомунікації радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем: матеріали конф. (2–4 квітня 2013, Львів) Львів, 2013. С.80.
16. Фреїк Д. М., Горічок І. В., Криницький О. С., Матківський О. М. Технологія і властивості термоелектричних композитів із нановключеннями. VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. матеріали конф. (30.09-04.10 2013, Чернівці) Чернівці, 2013. С. 620.

17. Mudry S. I., Freik D. M., Kryskov C. A., Gorichok I. V., Lyuba T. S. Turovska L. V., Krynyckyi O. S., Matkivskyi O. M. Defect Subsystem of Solid Solutions PbTe-Sb₂Te₃ and PbTe-Bi₂Te₃. VI International Conference “Physics of disordered systems”: materials of conf.(14.10-16.10 2013 Lviv, Ukraine) Lviv, 2013. P. 173.
18. Фреїк Д. М., Горічок І. В., Мудрий С. І., Криськов Ц. А., Криницький О. С., Матківський О. М. Синтез, структура і властивості термоелектричних напівпровідникових сплавів систем Pb-Sb-Te, Pb-Bi-Te. III Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка». матеріали конф. (20.05-23.05 2014, Кременчук) Кременчук, 2014. С. 145.
19. Matkivsky O. M., Maksymyuk M. Thermoelectric Lead Telluride with ZnO nanoparticles. International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV). (15.05-20.05, 2017, Ivano-Frankivsk) Ivano-Frankivsk, 2015. P. 137.
20. Nykyruy L., Horichok I., Prokopiv V., Matkivsky O., Ahiska R. Thermoelectric Composites on the base of PbTe with Nano inclusions (Ag, ZnO). 7-th International R&D Conference "Sensor Electronics and microsystem technologies" (SEMST-7). (30.05-3.06 2016, Odessa) Odessa, 2016. P. 118.
21. Horichok I. V., Lishchynsky I. M., Matkivskyi O. M., Dzumedzey R. O., Dron R. P., Potyak V. Yu. The Composite Thermoelectric Materials Based on Lead telluride with Nanoiclusions of ZnO and TiO₂. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI)*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 158.
22. Matkivskyi O. M., Horichok I. V., Mateik G. D., Yaworski Ya. S. Synthesis and Thermoelectric Properties of Solid Solutions of PbTe-SnTe. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI)*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 349.

Відомості про апробацію результатів дисертації

1. Науков конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання» (Київ, Україна, 2012, 2013, 2014);
2. 16-ий Міжнародний молодіжний форум «Радіоелектроніка і молодь в ХХІ столітті» (Харків, Україна, 2012);
3. 5-а Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемі технології» (Одеса, Україна 2012);
4. Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики» (Тернопіль, Україна 2012);
5. International Conference on Physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013, 2015, 2017);
6. Шістнадцята щорічна відкрита науково-технічна конференція інституту телекомунікації радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем (Львів, Україна, 2013);
7. VIII International school-conference semiconductor physics urgent problems (Drohobych, Ukraine, 2013);
8. VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Чернівці, Україна, 2013);
9. Laser technologies. Lasers and their application: Materials of international scientific and technical conference (Truskavets, Ukraine, 2013);
10. VI International Conference «Physics of disordered systems» (Lviv, Ukraine, 2013); III Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (Кременчук, Україна, 2014).