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

> Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Семко Тарас Олегович

УДК 620.3:621.362-03:621.315.59

ДИСЕРТАЦІЯ

НАНОСТРУКТУРОВАНІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ СПОЛУК Pb(Sn)-Ag-Sb-Te

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.

Т.О. Семко

Науковий керівник: Никируй Любомир Іванович, кандидат фізико-математичних наук, доцент

Івано-Франківськ- 2018

АНОТАЦІЯ

Семко Т.О. Наноструктуровані термоелектричні матеріали на основі сполук Pb(Sn)-Ag-Sb-Te. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

На основі проведених експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків встановлення закономірностей впливу технології отримання на структуру та термоелектричні властивості матеріалів на основі плюмбум телуриду при легуванні сріблом, а також утворенні твердих розчинів у системах Pb-Ag-Sb-Te та Pb-Sn-Ag-Te.

У першому розділі дисертації зроблено огляд робіт, присвячених впливу домішки срібла на фізико-хімічні властивості плюмбум телуриду, а також особливостям структури і властивостей перспективних термоелектричних матеріали системи Pb-Ag-Sb-Te (LAST).

У другому розділі дисертації детально описано використану у роботі технологію синтезу хімічних сполук, виготовлення зразків та методики дослідження їх фізико-хімічних властивостей: фазового складу, структурних характеристик та електрофізичних параметрів.

Синтез матеріалів проводили у вакуумованих ампулах з кварцового скла. Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці чи кульовому млині та пресували під тиском (0,5-2,0) ГПа. Отримані зразки піддавали відпалу при температурі T = (200-500)°C. Фазовий склад і структуру синтезованих злитків та пресованих зразків досліджували Х-дифракційними методами на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P та ДРОН-3.

Величину коефіцієнта термо-ЕРС α визначали вимірюючи термо-ЕРС на зразку при заданому градієнті температур на його кінцях. Питому електропровідність σ визначали вимірюючи спад напруги при пропусканні змінного струму. Коефіцієнт теплопровідності зразків визначали методом радіального теплового потоку. Холлівські вимірювання проводили у постійних магнітних та електричних полях чотиризондовим методом.

У третьому розділі досліджено термоелектричні властивості плюмбум телуриду, отриманого методом пресування порошку в залежності від технологічних факторів. У більшості експериментів синтез матеріалів здійснювався у кілька етапів: нагрівання до 500°С, витримка 1 год; нагівання до 700°С, витримка 3 год; нагрівання до 1020°С, витримка 1 год; охолодження до 900°С; гартування на повітрі. За вибраних технологічних режимів синтезу усі досліджувані злитки РbTe були однофазні, структурний тип NaCl. Для усіх зменшення зразків спостерігається параметра елементарної комірки пресованого та відпаленого зразка у порівнянні з розмеленим у порошок злитком, що може свідчити про виникнення макронапружень при розмелюванні та їх зняття після відпалу.

Зразки PbTe, виготовлені з компонентів високого класу чистоти, при температурах нижче 200°С проявляють дірковий тип провідності. Коефіцієнт термо-ЕРС при 100°С становить \approx 400 мкВ/°С. З ростом температури величина α зменшується і в околі 200°С тип провідності змінюється на електронний, а при T = 300°С $\alpha \approx$ -200 мкВ/С. Температурна залежність електропровідності для цих зразків є немонотонною з мінімумом при температурі, що відповідає p-n-переходу. Такі закономірності пояснюються утворенням приповерхневого шару р-типу провідності внаслідок взаємодії поверхні порошкового матеріалу з атмосферним киснем під час технологічних операцій. Властивості внутрішньої частини зерен ніякого впливу не зазнають і задаються хімічним складом шихти та умовами кристалізації злитку.

Подовження часових режимів синтезу не призводить до покращення однорідності злитків. Для дослідження проведено синтез злитків з максимально можливими витримками на різних режимах синтезу, що, як очікувалось, повинно б призвести до отримання високогомогенних зразків. Проте, за вибраних умов синтезу, згідно з результатами рентгенівського дифрактометричного аналізу, злиток виявився двофазним. Основна фаза –

РbTe, а в області кутів $2\theta \approx 31^{\circ}$ зафіксовано пік, що відповідає фазі свинцю Pb.Зважаючи на особливості T-X діаграми в області гомогенності PbTe, кристалізація на початкових стадіях може відбуватися з отриманням матеріалу з надстехіометричним халькогеном, що в результаті і є найімовірнішою причиною наявності включень металу.

Характерною ознакою усіх досліджуваних зразків є їх висока густина. Для зразків, пресованих під тиском 2 ГПа, в залежності від інших технологічних умов, величина ρ , визначена методом Архімеда, становить $\rho_A =$ (8,15 - 8,20) г/см³. При характерному для наших зразків параметрі елементарної комірки а = (6,455 - 6,459) Å, рентгенівська густина становитиме $\rho_P = (8,268 - 6,278 - 6,268 - 6,2$ 8.253) г/см³. Таким чином, відносна густина пресованих зразків становить не 98,57 %. Висока зразків, менше густина опосередковано, забезпечує однорідність густини зразків вздовж осі пресування, що є однією з основних при отриманні матеріалів металокерамічним методом. Виміряна задач мікротвердість зразків PbTe становить ≈ 35 МПа, а відмінність даної величини з двох протилежних боків зразка не перевищує 5 %.

У четвертому розділі представлено результати дослідження властивостей нанострукутрованих матеріалів системи Pb(Sn)-Ag-Sb-Te. Встановлені умови отримання двофазних зразків з нановключеннями, що забезпечує отримання низьких значень їх коефіцієнта теплопровідності і є необхідним для практичного використання матеріалів у термоелектричних перетворювачах енергії.

Для твердих розчинів Pb₁₈Ag₂Te₂₀, Pb_{17.5}Ag₂Te₂₀, Pb_{17.0}Ag₂Te₂₀, Pb₁₇Ag₃Te₂₀ на дифрактограмах ідентифікована додаткова фаза Те та Ag_{10,6}Te₇. Наявність другої з них зумовлена перевищенням області розчинення домішки, а першої – значним надлишком халькогену у шихті в порівнянні з стехіометричним складом. З метою підвищення електропровідності зразків системи Pb-Ag-Te проведені дослідження впливу ізовалентного заміщення атомів плюмбуму атомами стануму. Якісного покращення термоелектричних характеристик досліджуваних матеріалів досягнуто при зниженні тиску пресування до 1 ГПа та відпалі при 500°С. При цьому досліджено два склади: $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ та $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$. Параметри елементарних комірок для цих складів становлять 6,4402(2) Å та 6,4413(3) Å, відповідно. Як і у випадку матеріалів без олова, дані зразки містили додаткові фази $Ag_{10.6}Te_7$, проте рефлексів, зумовлених наявністю фази чистого телуру, вже не спостерігалося і, вочевидь, зумовлено тим, що збільшення вмісту олова збільшує розчинність телуру у твердому розчині PbSnTe.

У випадку складу з більшим вмістом олова питома електропровідність при 300°С становить $\approx 80 \text{ (Ом см)}^{-1}$, коефіцієнт термо-ЕРС $\approx 180 \text{ мкB/°C}$, а коефіцієнт теплопровідності $\approx 0,006 \text{ Bt/(см} \cdot ^{\circ}\text{C})$, що забезпечує термоелектричну добротність матеріалу ZT $\approx 0,55$. Концентрація дірок для даного зразка становить $3,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, що знаходиться в діапазоні оптимальних концентрацій носіїв заряду для термоелектричних матеріалів.

У системах $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ вдається досягнути досить високих значень коефіцієнта термо-ЕРС (до 600 мкВ/°С). Значне зменшення коефіцієнту теплопровідності у порівнянні з бездомішковим РbTe нівелює зменшення питомої електропровідності матеріалу і параметр ZT досягає високих значень (> 1).

У п'ятому розділі представлено результати термодинамічного аналізу взаємодії власних точкових дефектів з атомами оксигену, а також запропоновано модифіковану електротехнічну модель для інтерпретації емпіричних залежностей о(T) та проведено розрахунок температурних залежностей коефіцієнта теплопровідності, результати якого узгоджуються з отриманими експериментальними даними.

Полікристалічний зразок можна представити як систему кристалітів кубічної форми з довжиною ребра L, які мають міжзеренні межі товщиною h. Питомий опір кристаліта з міжзеренними межами буде функціонально залежати від питомих опорів центральної частини та двох міжзеренних меж, розташованих перпендикулярно та паралельно напрямку протікання струму при вимірюванні, який у нашому випадку збігався з напрямком пресування.

Встановлено, що, на відміну від полікристалічних тонких плівок, для пресованих матеріалів опір міжзеренних меж перпендикулярно та паралельно напрямку протікання струму є відмінними і $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 5$. Даний ефект пояснено відмінностями у величинах тисків, які діють на зерна вздовж та впоперек осі пресування.

V коефіцієнту теплопровідності температурних залежностях ділянки, досліджуваних матеріалів виділено дві для механізми яких формування величини k є відмінними. При температурах вище $\approx (200-250)^{\circ}$ C слабке зростання величини k пояснено визначальним впливом біполярної теплопровідності, що узгоджується з відомими літературними даними. Для температур нижче $\approx (200-250)^{\circ}$ С для нелегованого PbTe проведено теоретичний коефіцієнта теплопровідності розрахунок 3 врахуванням механізмів розсіювання фононів на фононах (U-процеси) та границях зерен. Встановлено, що лише з врахуванням другого з зазначених механізмів можна кількісно правильно пояснити комплекс експериментальних даних.

Додаткове зниження теплопровідності, яке спостерігається для твердих розчинів системи Pb-Ag-Sn-Te, пояснюється як реалізацією механізмів розсіювання на точкових дефектах, так і на границях включень додаткових фаз. Зокрема, припускаючи, що у твердому розчині $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ близько 30 % атомів катіонної підгратки заняті домішкою, атомна маса якої вдвоє менша за масу матричного атома, розрахункова крива k(T) передбачає значно нижчі значення теплопровідності, ніж це спостерігається експериментально. Тому можна припустити, і це припущення підтверджено даними X-променевої дифрактометрії, що лише атоми олова розчиняються у катіонній підгратці у повному обсязі, а більшість введеного срібла, внаслідок вузької області розчинності, утворює включення додаткових фаз. Приймаючи таку модель, розрахункова крива добре корелює з експериментальними даними.

Для визначення переважаючого типу та концентрації точкових дефектів у приповерхневому шарі, легованому оксисеном, використано метод мінімізації вільної енергії кристала як функції концентрації точкових дефектів. Енергії утворення точкових дефектів (V_{Pb} , V_{Te} , O_{Te} , O_i) та комплексів (V_{Pb} - O_{Te}) визначали, використовуючи напівемпіричні методи. Зокрема, встановлено, що енергія утворення дефекту заміщення O_{Te} є низькою (0.18 eB), що сприяє розчиненню атомів оксигену у кристалічній гратці PbTe. Енергія утворення комплексу, який складається з атома оксигену та вакансії плюмбуму у найближчому вузлі, також є дуже низькою, що свідчить про низьку ймовірність утворення таких комплексів та незначний їх вплив на формування типу провідності приповерхневого шару.

В результаті розрахунку концентрацій точкових дефектів встановлено, що домінуючими точковими дефектами, які визначають температурну залежність вимірюваної холлівської концентрації у діапазоні температур (30-150)°С, є міжвузлові атоми оксигену. З ростом температури їх концентрація змешується, а концентрація дефектів заміщення О_{те} зростає. При температурі 150°С концентрація останніх починає переважати концентрацію міжвузлових атомів.

Таким чином, можна припустити, що дифузія атомів оксигену вглиб приповерхневого шару здійснюється по міжвузлових позиціях, де й локалолізуються дефекти O_i^{-2} . Попри значно меншу енергію утворення, дефекти заміщення O_{Te} не можуть утворюватись при даній температурі, оскільки для цього необхідним є вихід атома телуру з свого вузла, а енергія цього процесу становить близько 3 еВ, тобто є досить високою. Такий висновок, зокрема, підтверджується і низькою концентрацією вакансій плюмбуму при розглядуваних температурах, для яких енергія утворення теж становить ≈ 3 еВ. З підвищенням температури ймовірність виходу атомів телуру зі свого вузла зростає, що сприяє росту концентрації дефектів заміщення O_{Te} , існування яких, згідно вище проведеного розрахунку, є енергетично більш вигідним для кристала.

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

SUMMARY

Semko T.O. Nanocrystalline thermoelectric materials based on the compounds Pb (Sn) -Ag-Sb-Te. – Scientific work on the rights of manuscripts.

Dissertation for the PhD degree in physical and mathematical sciences on the specialty 01.04.18 – Physics and chemistry of a surface. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2018.

On the basis of experimental research and theoretical calculations, the establishment of the laws of the influence of the technology of obtaining on the structure and thermoelectric properties of materials on the basis of the lead telluride during doping by silver, as well as the formation of solid solutions in the systems Pb-Ag-Sb-Te and Pb-Sn-Ag-Te.

In the first chapter of the dissertation, an overview of the works devoted to the influence of silver impurities on the physical and chemical properties of the lead telluride, as well as the peculiarities of the properties of promising thermoelectric materials of the Pb-Ag-Sb-Te system (LAST), was made.

The second chapter of the dissertation describes in detail the used technology of synthesis of chemical compounds, the production of samples and methods for studying their physical and chemical properties: phase composition, structural characteristics and electrophysical parameters. Synthesis of materials was performed in vacuum ampules made of quartz glass. The obtained ingots were crushed in agate pounderor ball mill and pressed under pressure (0.5-2.0) GPa. The obtained samples were annealed at a temperature T = (200-500)°C. The phase composition and structure of the synthesized ingots and pressed samples were investigated by X-dispersion methods on the automatic diffractometersSTOE STADI P and DRON-3. The magnitude of the Seebeck coefficient α determined by the measurement of the Seebeck coefficient on the sample at a given temperature gradient at its ends. Specific electrical conductivity σ was determined by measuring the voltage drop during AC transmission. The coefficient of thermal conductivity of samples is determined by the method of radiation heat flux. Holl's measurements were made in permanent magnetic and electric fields using the four-probe method.

In the third chapter, the thermoelectric properties of the lead telluride obtained by the powder pressing method, depending on the technological factors, were investigated. In most experiments, the synthesis of materials was carried out in several stages: heating up to 500°C, holding during 1 hour; heating up to 700°C, holding during 3 hours; heating up to 1020°C, holding during 1 hour; cooling to 900°C; hardening in the air. According to the selected technological regimes of synthesis, all investigated ingots of PbTe were single-phase, structural type NaCl. For all samples there is a decrease in the parameter of the elemental cell of the pressed and annealed sample in comparison with the powdered ingot, which may indicate on the appearance of macrointension during grinding and their removal after annealing.

PbTe samples are made of high-purity components at temperatures below 200°C, which exhibit p-type conductivity. The Seebeck coefficient at 100°C is $\approx 400 \ \mu\text{V/K}$. As the temperature rises, the value α decreases and in the vicinity of 200°C the conductivity type changes to the n-type, while at T = 300°C $\alpha \approx -200 \ \mu\text{V/The}$ temperature dependence of the electrical conductivity for these samples is nonmonotonic with a minimum at a temperature corresponding to the pn-junction. Such laws are due to the formation of a near-surface layer of p-type conductivity as a result of the interaction of the surface of the inside of the grains have no influence and are determinate by the chemical composition and crystallization conditions.

Extension of the timing ranges of synthesis does not improve the uniformity of the ingots. For the study, the synthesis of ingots with the maximum possible timing ranges in different modes of synthesis, which expected to lead to obtaining high-quality samples, was carried out. However, according to the selected synthesis conditions, according to the results of X-ray diffractometric analysis, the ingot is biphasic. The main phase is PbTe, and in the regions of the angles $2\theta \approx 31^{\circ}$, a peak corresponding to the phase of the Pb is recorded. Taking into account the peculiarities of the T-X diagrams of the PbTe homogeneity region, initialisation of crystallization

can occur in the production of material from a supersteyometric chalcogen, which is the most likely cause of the presence of metal inclusions.

A characteristic feature of all the samples studied is their high density. For samples pressed under pressure 2 GPa, depending on other technological conditions, the value of ρ , determined by the method of Archimedes, is $\rho A = (8,15-8,20)$ g/cm³. In the characteristic of our samples, the parameters of the elementary cell a = (6,455-6,459) Å and the x-ray density is $\rho_P = (8,268-8,253)$ g/cm³. Thus, the relative density of the pressed samples is not less than 98.57%. The high sample density, indirectly, ensures homogeneity of sample density along the compression axis, which is one of the main tasks in obtaining materials by the metal-ceramic method. The measured microhardness of PbTe samples is ≈ 35 MPa, and the difference of this value from two opposite sides of samples does not exceed 5%.

The fourth chapterpresents the results of studying the properties of nanostructured materials of the Pb (Sn) -Ag-Sb-Te system. Conditions for obtaining two-phase samples with nano-includes are established, which ensures obtaining low values of their coefficient of thermal conductivity and is necessary for the practical use of materials in thermoelectric converters of energy.

For the solid solutions of $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17\cdot5}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17\cdot0}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$, the additional phase Te and $Ag_{10,6}Te_7$ are identified on the diffractograms. The presence of the second of them is due to the excess of the area of impurity dissolution, and the first - a significant excess of chalcogen in starting powder in combination with the stoichiometric composition. In order to increase the electrical conductivity of Pb-Ag-Te system samples, studies have been carried out to investigate the effect of insulating substitutions of atoms Pb with atoms Sn.The qualitative improvement of the thermoelectric characteristics of the investigated materials was achieved by reducing the compression pressure to 1 GPa and annealing at 500°C.

In this case two compositions were investigated: $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ and $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$. Parameters of elementary cells for these warehouses are 6.4402(2)Å and 6.4413(3)Å, respectively. As samples without Sn this samples contained

additional phases too of Ag_{10.6}Te₇, but reflexes due to the presence of pure telluride phases were not observed and, apparently, due to the fact that an increase in tin content increases solubility in a solid PbSnTe solution. In the case of a composition with a high content of tin, the specific electrical conductivity at 300°C is $\approx 180 \text{ (Ohm} \cdot \text{cm})^{-1}$, the Seebeck coefficient is $\approx 180 \text{ µV/°C}$, the thermal conductivity coefficient is $\approx 0.006 \text{ W/(cm} \cdot \text{C})$, which provides the thermoelectric figure of merit ZT ≈ 0.55 . The concentration of holes for this sample is 3.5 · 1019 cm⁻³, which is in the range of optimal carrier concentrations for thermoelectric materials.

In systems $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ it is possible to achieve quite high values of the Seebeck coefficient (to 600 μ V /°C). Significant decrease in the coefficient of thermal conductivity in comparison with homogeneous PbTe, lowersreducing the specific electrical conductivity of the material and the ZT parameter reaches high values (>1).

The fifth chapter presents the results of the thermodynamic analysis of the interaction of intrinsic point defects with oxygen atoms, and also proposed a modified electro-technical model for interpreting the empirical dependences σ (T), and the calculation of temperature dependences of the heat conductivity coefficient, which is consistent with the experimental data obtained, is presented.

The polycrystalline sample can be represented as a system of crystallites of cubic shape with a length L of the edge, having intergranular boundaries of thickness h. Specific resistance of the crystallite with intergranular boundaries will functionally depend on the resistivity of the central part and of the two intergranular boundaries perpendicularly and in parallel with the direction of flow of current when measured, which in our case coincides with the direction of pressing. It is established that, unlike polycrystalline thin films, for the pressed materials, the resistance of the intergranular boundaries perpendicular to and parallel to the direction of flow is excellent and $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} \approx 5$. This effect is explained by the variety of pressure values acting on the grains along and throughout the axis pressing.

In the temperature dependences of the heat conduction coefficient of the investigated materials, two sections are distinguished for which the mechanisms of formation of the value of k are excellent. At temperatures above $\approx (200-250)^{\circ}$ C, a

weak increase in the value due to the decisive influence of the bipolar heat conduction, which is consistent with the literary data. For temperatures below \approx (200-250)°C for the pure PbTe, the theoretical calculation of the thermal conductivity coefficient was performed taking into account the mechanisms of phonon scattering on phonons (U-processes) and grain boundaries. It is established that only with consideration of the second of these mechanisms one can quantitatively correctly explain the complex of experimental data.

An additional reduction in the thermal conductivity observed for solid solutions of the Pb-Ag-Sn-Te system is due to the realization of scattering mechanisms at point defects and on the boundaries of the inclusion of additional phases. In particular, assuming that about 30% of the cationic substrate atoms in the solid solution $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ are occupied by an impurity whose atomic mass is twice the mass of the matrix atom, the calculated curve k (T) implies considerably lower thermal conductivity than is experimentally observed. Therefore, it can be assumed, and this assumption is confirmed by the data of X-ray diffractometry, that only tin atoms are soluble in cationic sublattice in full, and most of the introduced silver, due to the narrow region of solubility, forms the inclusion of additional phases. By adopting such a model, the calculated curve perfectly correlates with the experimental data.

To determine the predominant type and concentration of point defects in the near-surface layer of doped oxygen, the method of minimizing the free energy of the crystal as a function of the concentration of point defects is used. The energy of point defects formation (V_{Pb} , V_{Te} , O_{Te} , O_i) and complexes (V_{Pb} - O_{Te}) was determined using semiempirical methods. In particular, it has been established that the energy of formation of the defect of substitution of O_{Te} is low (0.18 eV), which contributes to the dissolution of oxygen atoms in the crystalline lattice PbTe. The energy of the formation of a complex consisting of an oxygen atom and a vacancy of the lead in the nearest node is also very low, which indicates the low likelihood of the formation of such complexes and their insignificant influence on the formation of the type of conductivity of the near-surface layer.

As a result of calculating the concentrations of point defects, it was found that dominant point defects that determine the temperature dependence of the measured Hall's concentration in the temperature range (30-150)°C are interatomic oxygen atoms. With increasing temperature, their concentration is decreases, and the concentration of O_{Te} substitution defects increases. At a temperature of 150°C the concentration of the latter begins to prevail on the concentration of interstitial atoms. Thus, we can assume that the diffusion of oxygen atoms deep into the near-surface layer is carried out through interstitial positions, where defects O_i^{-2} are localized. Despite the much lower energy of formation, the defects of O_{Te} substitution can not be formed at a given temperature, since this requires the release of the tellurium atom from its node, and the energy of this process is about 3 eV, that is, it is quite high. This conclusion, in particular, is confirmed by the low concentration of lead vacancies at the temperatures under consideration, for which the energy of formation is also ≈ 3 eV. As the temperature rises, the probability of leaving the atoms of the telluride from its node increases, which contributes to the increase in the concentration of defects in the replacement of O_{Te}, the existence of which, according to the calculations above, is energetically more beneficial for the crystal.

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

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Horichok I., Ahiska R., Freik D., Nykyruy L., Mudry S., Matkivskiy O., Semko T. Phase Content and Thermoelectric Properties of the Optimized Thermoelectric Structures Based on Ag-Pb-Sb-Te System // Journal of Electronic Materials. 2015.V.45, N 3. P. 1576-1583

2. Лоп'янко М.А., Мудрий С.І., Оптанасюк С.В., Семко Т.О., Люба Т.С., Матеїк Г.Д., Горічок І.В., Яворський Я.С. Термоелектричні властивості легованого сріблом плюмбум телуриду // Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т. 17, № 2. С.188-192.

3. Галущак М.О., Мудрий С.І., Лоп'янко М.А., Оптасюк С.В., Семко Т.О., Никируй Л.І., Горічок І.В. Фазовий склад і термоелектричні властивості матеріалів у системі Pb-Ag-Te // Термоелектрика. 2016. №3. С. 24-30.

4. Галущак М.О., Горічок І.В., Семко Т.О., Мудрий С.І., Оптасюк С.В., Дзумедзей Р.О. Термоелектричні властивості твердих розчинів PbSnAgTe // Фізика і хімія твердого тіла. 2017. Т. 18, № 2. С. 211-214.

5. Горічок І.В., Ліщинський І.М., Мудрий С.І., Оберемок О.С., Семко Т.О., Хацевич І.М., Матківський О.М., Матеїк Г.Д., Дзумедзей Р.О. Технологічні аспекти отримання термоелектричного РbTe // CEMCT. 2017. Т.14, № 3. С. 53-64.

6. HorichokI.V., SemkoT.O., MezhylovskaL.Y., PotyakV.Y.A.. Phase Content and Thermoelectric Properties of the Optimized Thermoelectric Structures $Ag_xPb_mSb_yTe_{m+2}.34^{th}$ Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT 2015). (Dresden, 28.06.-02.07, 2015). Dresden. P.PA100.

7. Лоп'янко М.А., Семко Т.О., Лещій Р.М. Термоелектричні властивості легованого сріблом плюмбум телуриду. 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників: матеріали конф. (Дніпро, 26 - 30 вересня, 2016). Дніпро. С. 436.

8. Semko T.O., Mudryy S.I., Haluschak M.O., Lopyanko M.A., Maksymiuk N.T. Phase Composition and the Thermoelectric Properties Material System Pb-Ag-Te. XVI International conference "Physics and technology of thin films and nanosystems", (Ivano-Frankivsk, 15-20 may, 2017). Ivano-Frankivsk. P. 170.

3MICT

ВСТУП	18
Розділ І.Фізико-хімічні властивості термоелектричних матеріалів	
на основі плюмбум телуриду	24
1.1. Фізико-хімічні властивості бездомішкового PbTe	24
1.2. Діаграма станусистемиРbTe-Ag та кристалічна структура	
твердого розчину Pb _{1-x} Ag _x Te	26
1.3. Структура і властивості матеріалів на основі системи	
$Ag_{x}Pb_{m}Sb_{2-x}Te_{m+2}(LAST)$	28
1.3.1. Термодинамічні властивості і енергетична структура	
LAST	31
1.3.2. Термоелектричні властивості LAST	36
1.3.3. Альтернативні чотирикомпонентні системи	43
1.4. Технологічні аспекти отримання матеріалів методом	
пресування порошку	51
1.4.1. Особливості технології синтезу матеріалів	51
1.4.2. Технологічні фактори процесу пресування	52
1.4.3. Вплив пор і кисню на властивості пресованих зразків	55
Розділ II. Технологія отримання термоелектричних матеріалів на	
основі плюмбум телуриду	57
2.1. Одержання термоелектричних матеріалів на основі PbTe	57
2.2. Дослідження фазового і хімічного складу матеріалів	62
2.3. Дослідження мікроструктури поверхні та мікротвердості	
синтезованих злитків і пресованих зразків	64
2.4. Вимірювання термоелектричних параметрів	64
2.4.1. Вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС і питомої	
електропровідності	64
2.4.2. Вимірювання коефіцієнта теплопровідності	67
Розділ III. Структура та термоелектричні властивості бездомішкового	

плюмбум телуриду, отриманого методом пресування

порошку	71
3.1. Вплив умов синтезу злитків на фазовий склад і	
термоелектричні властивості зразків бездомішкового PbTe	71
3.2. Встановлення взаємозв'язку між термоелектричними власти-	
востями PbTe та умовами пресування, відпалу і розміром фракцій	86
3.3. Вплив технологічних факторів на густину, пористість і	
мікротвердість пресованих термоелектричних матеріалів	97
3.4. Термоелектричні параметри PbTe, отриманого методом SPS	99
Розділ IV. Структура і термоелектричні властивості легованого	
сріблом плюмбум телуриду PbTe:Ag та твердих розчинів у системі	
Pb(Sn)-Ag-Sb-Te	102
4.1. Вплив домішки срібла на властивості плюмбум телуриду	
(PbTe:Ag)	102
4.2. Фазовий склад і термоелектричні властивості твердих	
розчинів p-Pb _{1-x-y} Ag _x Te	107
4.3. Термоелектричні властивості чотирикомпонентних сполук n-	
PbAgSbTe	111
4.4. Модифікація термоелектричних параметрів	
чотирикомпонентних сполук у системі p-Pb(Sn)-Ag-Te	116
Розділ V. Дефектна підсистема приповерхневого окисненого шару	
та вплив границь зерен на електропровідність і коефіцієнт	
теплопровідності досліджуваних матеріалів	121
5.1. Модифікована електротехнічна модель для інтерпретації	
результатів електрофізичних вимірювань пресованих матеріалів	121
5.2. Коефіцієнт теплопровідності пресованих матеріалів: аналіз	
результатів вимірювання та теоретичний розрахунок	124
5.3. Термодинаміка точкових дефектів плюмбум телуриду з	
домішкою оксисену	131
5.3.1. Вільна енергія дефектного кристалу та рівняння для	131

визначення концентрацій точкових дефектів	
5.3.2. Термодинамічні параметри домішкових дефектів та їх	
комплексів	135
5.3.3. Температурні залежності концентрацій точкових	
дефектів у РbTe:О	138
Основні результати та висновки	140
Список використаних літературних джерел	142
Додатки	156

ВСТУП

Актуальність теми. Забезпечення енергонезалежності є 3 ОДНИМ основних завдань підприємств, установ та держави вцілому. Діюче на сьогоднішній обладнання металургійних комбінатів, день теплових електростанцій та ін. значну частину теплової енергії не використовує, що зумовлено ЯК конструктивними його особливостями, так і донедавна відсутністю економічно обґрунтованої необхідності їх заміни. Встановлення перетворювачів на теплорозсіюючі термоелектричних елементи таких конструкцій забезпечить додаткову генерацію електроенергії для потреб підприємств. Простота конструкцій термогенераторів зумовлює значні терміни їх експлуатації (до 20 років), що створює умови для окупності генераторів, практично, за будь-яких умов використання. Крім того зараз на перший план виступають потреби для військової та оборонної техніки, для яких необхідні автономні джерела енергії та холодильні пристрої. З поміж усіх діючих такого роду пристроїв саме термоелектричні генератори є найбільш перспективними.

В температур (150-500)°C інтервалі для активних елементів перетворювачів термоелектричних широко використовується плюмбум телурид, що зумовлено як унікальністю його фізико-хімічних властивостей, так і відносно простою технологією отримання якісних кристалів. Однією з найбільш суттєвих проблем термогенераторів, і не лише на основі PbTe, є їх відносно низький коефіцієнт корисної дії – (4 - 8) %.

Еефктивним методом її вирішення є модифікація властивостей матеріалу шляхом легування та створення твердих розчинів. Зокрема, значного приросту термоелектричної ефективності матеріалів на основі плюмбум телуриду досягнуто для сполук n-Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2} (LAST). В першу чергу це зумовлено наявністю нанорозмірних порушень періодичності кристалічної гратки в областях збагачених Ag i Sb, які ефективно розсіюють фонони, значно зменшуючи коефіцієнт теплопровідності. Проте встановлено, ЩО ЯК мікроструктура матеріалу, так і його термоелектричні властивості суттєво технологічних факторів отримання залежать від зразків. Крім того

маловивченим є питання впливу на властивості РbTe окремо сурми та срібла, що зумовлено амфотерністю даних домішок, яка ускладнює їх практичне використання.

Окремої уваги заслуговує питання отримання матеріалів діркового типу провідності для р-віток термогенераторів. Зазвичай, для отримання р-РьТе використовують легування натрієм чи талієм. Проте, при їх використанні існує ряд проблем, оскільки талій досить токсичний, а натрій надзвичайно чутливий до умов зберігання та використання. Крім того PbTe:Na досить крихкий, що проблем при конструюванні генераторів. Альтернативою створює ряд бути матеріали Pb-Ag-Te. вищезгаданим домішкам можуть системи термоелектричні властивості яких в області середніх температур вивчені не достатньо.

Отже, дослідження впливу хімічного складу та технологічних режимів отримання матеріалів у системі Pb(Sn)-Sb-Ag-Te як вцілому, так і для окремих перерізів, на їх структуру і термоелектричні властивості є актуальною проблемою.

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 проекту Міністерства освіти і науки України «Нові тонкоплівкові термоелектричні матеріали композитні та на основі багатокомпонентних сполук Ag-Pb-Sb-Te (LAST): технологія, властивості, використання» (державний реєстраційний номер 0115U002303) та проекту наукової програми НАТО «Термоелектричні матеріали та пристрої для енергозаощадження та підвищення безпеки» (NATO SPS G4536). Автор дисертаційної роботи брав участь у вищевказаних проектах як виконавець технологічних завдань та експериментальних досліджень термоелектричних параметрів.

Об'єкт дослідження – закономірності змін структури і термоелектричних властивостей напівпровідникових матеріалів при легуванні та утворенні твердих розчинів.

Предмет дослідження – термоелектричні властивості нанострукутрованих матеріалів на основі систем Pb(Sn)-Sb-Ag-Te, отриманих металокерамічним методом з попередньо синтезованих у вакуумі злитків за різних технологічних умов.

Мета дослідження – встановлення закономірностей впливу хімічного складу і технологічних факторів отримання на термоелектричні властивості матеріалів системи Pb(Sn)-Sb-Ag-Te та впливу сформованих у процесі синтезу нановключень додаткових фаз та міжзеренних меж на кінетичні параметри електронної та фононної підсистем.

Для досягнення вказаної мети необхідно вирішити такі завдання:

- розробити технологічні карти синтезу термоелектричних матеріалів на основі систем Pb(Sn)-Sb-Ag-Te та отримати дослідні зразки металокерамічним методом;
- синтезувати та отримати термоелектричний матеріал з наперед заданими нановключеннями та міжзеренними межами;
- провести комплексне дослідження фазового складу, структурного стану і залежностей термоелектричних параметрів отриманих матеріалів від технологічних факторів та хімічного складу;
- на основі аналізу результатів експериментальних і теоретичних досліджень визначити оптимальні технологічні фактори отримання напівпровідникових матеріалів на основі системи Pb(Sn)-Sb-Ag-Te.

Методи дослідження. Для розв'язання поставлених завдань використано комплекс методів: синтез сполук проводили методом сплавлювання компонентів високого класу чистоти у вакуумованих кварцових ампулах. Зразки отримували металокерамічним методом шляхом холодного пресування порошків різних фракцій з наступним відпалом. Їх фазовий склад і структуру контролювали методами Х-дифрактометрії з використанням установки STOE

STADI P, а морфологію поверхні – методами металографії та на інтерферометрі Мікротвердість МИИ-4. досліджували на твердомірі INNOVATEST NEXUS 412A. Коефіцієнт термо-ЕРС визначали вимірюванням ЕРС на зразку за градієнта температури ≈ 10°С. Електропровідність визначали, вимірюючи напруги при постійному струмі. Для визначення коефіцієнта спал теплопровідності використовували метод радіального теплового потоку. Обробку результатів експериментів реалізовували у середовищі прикладних програм MAPLE 9.5 та EXEL.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Вперше досліджено термоелектричні властивості матеріалів типу LATT складу $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ та $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$. Встановлено вплив технологічних факторів отримання дослідних зразків на їх мікроструктуру та температурні залежності коефіцієнтів термо-ЕРС, питомої електропровідності та теплопровідності. Отримані значення безрозмірної термоелектричної добротності ZT для них склали ~ 0,55.

2. Показано, що з точки зору оптимізації термоелектричних параметрів p-PbTe, створення твердих розчинів $Pb_{1-x}Ag_xTe$ є більш перспективним у порівнянні із легуванням PbTe:Ag, при якому акцепторна дія атомів аргентуму є слабо вираженою внаслідок прояву амфотерних властивостей. А основним фактором, який зумовлює отримання матеріалів системи Pb(Sn)-Ag-Te з низькими значеннями коефіцієнта теплопровідності $\approx 0,002$ Bt/(см K), є наявність нановключень та міжзеренних меж, обумовлених базовою структурою типу NaCl та додатковою фазою Ag_{10.6}Te₇.

3.Визначено вплив приповерхневого шару термоелектричні на властивості матеріалів, отриманих методом пресування порошку. модифіковану електротехнічну Запропоновано модель пояснення для температурних залежностей електропровідності, яка враховує відмінності у значеннях питомого опору між поверхнями зерен вздовж та перпендикулярно осі пресування.

4. Встановлено вплив поверхневих ефектів, пов'язаних із межами зерен, на динаміку фононної підсистеми з метою пониження коефіцієнта теплопровідності досліджуваних зразків. Визначено параметри моделі, яка забезпечує кількісну та якісну інтерпретацію експериментальних даних: при температурах (150-200)°С результати експерименту пояснено за допомогою моделі між фононної взаємодії (U-процеси) та розсіювання фононів на границях зерен. При вищих температурах визначальною для транспортних явищ стає біполярна складова теплопровідності.

5. Вперше, методом мінімізації термодинамічного потенціалу як функції концентрації дефектів, визначено переважаючий тип та концентрацію домінуючих точкових дефектів у приповерхневому шарі із врахуванням взаємодії між власними точковими дефектами та атомами оксигену, присутність яких у зразку зумовлена абсорбцією атмосферного кисню на окремих етапах приготування термоелементів.

Практичне значення отриманих результатів

1. Визначено оптимальний хімічний склад ($Pb_{18}Sb_1Ag_1Te_{20}$ і $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$) та технологічні режими отримання термоелектричного матеріалу для, відповідно, n- і p-віток термоелектричних генераторів, для яких термоелектрична добротність є максимальною (ZT = 1,8 і ZT = 0,6, відповідно).

2. Отримані методом пресування порошку зразки на основі легованого сріблом плюмбум телуриду характеризуються високими значеннями коефіцієнта термо-ЕРС (≈ 500 мкВ/К при 0,3-0,5 ат.% Ag), що може бути використано для створення на його основі болометрів.

3. Новизну і практичну цінність ряду технологічних розробок відображено у наукових звітах проектів, у рамках яких виконувалося дане дисертаційне дослідження (проект МОНУ та проект наукової програми НАТО).

Особистий внесок дисертанта. Автор самостійно здійснив пошук та аналіз літературних даних за темою дисертаційного дослідження. Виконав підготовку вихідних компонентів та синтез частини напівпровідникових матеріалів, здійснив процеси пресування відповідних композитних матеріалів, отримав зразки для електрофізичних вимірювань. Провів серії вимірювань коефіцієнтів термо-ЕРС, холлівської концентрації, питомої електропровідності, теплопровідності. Конкретну участь у обробці результатів експериментальних вимірювань дисертанта відзначено у списку опублікованих праць за темою дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційного дослідження доповідалися і обговорювалися на: конференції молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання", (Київ, Україна, 2015, 2016); 7-ій Міжнародній науково-технічній конференції "Сенсорна електроніка та мікросистемі технології", (Одеса, Україна, 2016); 8-ій Міжнародній науковій конференції «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали», (Луцьк-Світязь, Україна, 2016); 7-ій Українській науковій конференція з фізики напівпровідників УНКФН-7 (Дніпро, Україна, 2016); Міжнародній конференції Physics and technology of thin films and nanosystemsmaterials, (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015, 2017); 34thAnnualInternational Conference on Thermoelectrics ICT 2015 (Dresden, Germany, 2015).

Публікації. Матеріали дисертації опубліковано у 18 наукових працях: 10 статтях, 2 з яких опубліковані у виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та WoS, та 8 матеріалах наукових конференцій.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Вона містить 159 сторінок, 92 рисунки, 20 таблиць та список літератури із 142 найменувань.

РОЗДІЛ І

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДУ

Представлено огляд робіт, присвячених впливу домішки срібла на фізикохімічні властивості плюмбум телуриду, а також особливостям структури і властивостей перспективних термоелектричних матеріали системи Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2}(LAST).

1.1. Фізико-хімічні властивості бездомішкового РbTe

Термодинамічні параметри системи Pb-Te досліджено у роботах [1-15]. Максимальна температура плавлення сполуки PbTe становить 1190 К і відповідає складу з надлишком халькогену ($\approx 0,01$ ат.%). Максимальна ширина області гомогенності, як збоку надлишку металу, так і халькогену, становить \approx 0,1 ат.%, що дозволяє віднести плюмбум телурид до сполук з широкою областю гомогенності (рис.1.1).Кристалізується PbTe у структурі типу NaCl з параметом елементарної комірки a = 6,452 Å.







Р-Т-проекція (рис.1.2) Р-Т-х-діаграми системи Рb-Те досліджувалась у роботах [10-14]. Парціальні тиски Р_{Pb} і Р_{Te}, що відповідають конгруентній сублімації плюмбум телуриду, задаються рівняннями [14]

$$lg(P_{Te_{i}},\Pi a)_{min} = -\frac{10940 \pm 350}{T} + 10,26 \pm 0,38, \qquad (1.1)$$

$$lg(P_{Pb},\Pi a)_{min} = -\frac{10940 \pm 350}{T} + 10,56 \pm 0,38.$$
(1.2)

Парціальний тиск P_{Te₂}, що відповідає стехіометричному складу плюмбум телуриду, описується рівнянням [14]

$$lg(P_{Te_z}, \Pi a) = -\frac{11360 \pm 880}{T} + 10,61 \pm 0,9.$$
(1.3)



Рис.1.3. Температурні залежності коефіцієнта термо-ЕРС (І) та питомої електропровідності (ІІ) до відпалу (а) і після відпалу (б) зразків РbTe з надлишком металу 0,005 ат.%, 0,1 ат.% та 0,5 ат.% [15].

Ширина забороненої зони PbTe при T \approx 0 K становить \approx 0.19 eB [16-22] i з ростом температури зростає. При T \approx 400 K ріст ширини забороненої зони припиняється і становить \approx 0,36 eB [16-22 властивостей вказує на існування у PbTe другої валентної зони з відносно великою ефективною масою. Зона важких дірок вважається параболічною, а зона легких, як і зона провідності, – непараболічною.

Особливості області гомогенності РbTe забезпечують можливість отримання матеріалу як p- так і n- типу провідності. Крім того, додаткової модифікації властивостей кристалів, можна досягнути шляхом відпалу зразків у вакуумі чи парі компонентів (Pb, Te) [15, 23-24] (рис. 1.3).

1.2. Діаграма стану системи PbTe-Ag та кристалічна структура твердого розчину Pb_{1-x}Ag_xTe

Домішка срібла у плюмбум телуриді може проявляти як акцепторні, заміщуючи атоми плюмбуму, так і донорні властивості, розміщуючись у міжвузлових порожнинах [5]. Цей факт ускладнює отримання матеріалу із заданою провідністю і тому на практиці для отримання матеріалу р-типу провідності срібло використовується не часто. Натомість, значно активніше досліджуються і застосовуються такі домішки, як натрій і талій. Проте, при їх використанні існує ряд проблем, оскільки Tl досить токсичний, а Na надзвичайно чутливий до умов зберігання та використання. Таким чином, срібло може бути альтернативою вищезгаданим матеріалам, які використовуються для отримання p-PbTe. Крім того, в останні роки активно досліджуються багатокомпонентні системи, що містять значну кількість срібла LAST (PbAgSbTe) i характеризуються термоелектричною високою добротністю. Тому дослідження особливостей поведінки Ag у PbTe може бути основою для розуміння процесів у більш складних системах на зразок LAST.

Структурні і термодинамічні властивості системи Pb-Te-Ag вивчались у роботах [26-28]. З телуром срібло утворює ряд тугоплавких сполук, що треба враховувати при синтезі (рис.1.4). Зважаючи на те, що температура плавлення

металічного срібла 961 °C, а Ag₂Te 959°C, температура синтезу повинна бути не нижчою даних значень.



Рис.1.4. Т-х переріз фазової діаграми РbTe-Ag [26].

У твердих розчинах $Pb_{1-x}Ag_xTe$ до значень x = 0,007 стала гратки зменшується [28] (рис. 1.5), а мікротвердість зростає [27] (рис.1.6). При вищих x обидва параметри практично не залежать від вмісту срібла. На основі цих даних автором [27-28] зроблено висновок про заміщення атомами арґентуму катіонів матриці. Збільшення густини при x > 0,007 зумовлене двофазністю системи, у якій наявна фаза Ag₂Te має густину 8,5 г/см³.

У роботі [29] на основі ab initio розрахунків встановлено, що срібло, заміщуючи плюмбум у катіонному вузлі значно збільшує густину станів на краю валентної зони, що сприяє росту коефіцієнта Зеебека [30]. Електрофізичні властивості PbTe-Ag досліджувались у роботах [31-32]. На основі їх аналізу можна зробити висновок, що електрична активність домішки в значній мірі визначається умовами отримання дослідного зразка. Так при концентрації домішки 0.5 ат.% у роботі [31] досягнуто концентрації носіїв р $\approx 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³, а у роботі [8] -p $\approx 10^{19}$ см⁻³. Таким чином, встановлення факторів, що впливають на поведінку домішки Ag, є актуальною задачею.



Рис.1.5. Параметр елементарної комірки Pb_{1-x}Ag_xTe. 1 – експериментальні дані, 2 – розрахунок на основі даних про іонні радіуси компонентів, 3 – розрахунок на основі даних про міжатомні відстані молекул Pb-Te Ag.



Рис. 1.6. Мікротвердість (а) та густина (б) твердих розчинів Pb_{1-x}Ag_xTe [27].

1.3. Структура і властивості матеріалів на основі системиAg_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2}(LAST)

В останні роки значного приросту термоелектричної ефективності матеріалів на основі плюмбум телуриду досягнуто завдяки створенню нового класу сполук $Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2}$ (LAST) [33-52]. Атоми аргентуму та стибію у цих матеріалах займають позиції у катіонній підгратці (рис.1.7) [40]. Оскільки перший є акцептором, а другий донором, вони компенсують електричну дію

один одного, не впливаючи суттєво на концентрацію носіїв зряду. Проте, створювані нанорозмірні порушення періодичності кристалічної гратки в областях, збагачених Ag i Sb [48], ефективно розсіюють фонони, що призводить до значного зменшення теплопровідності. При цьому термоелектричні властивості сильно залежать від величин **m**, **x** та умов експерименту, при якому були отримані матеріали [52].



Рис. 1.7. Кристалічна структура сполук AgPb_mSbTe_{2+m} [53].

Крім того, згідно [53], LAST матеріали характеризуються неоднорідним електронним розподілом, у якому зустрічаються фази з концентрацією носіїв $0,2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ та $2,0 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Перша з них характерна для областей, збагачених аргентумом, а друга – стибієм. Встановлено, що в другому випадку за високу концентрацію носіїв заряду відповідає фаза PbTe:Sb, а в першому існують труднощі з однозначною інтерпретацією. Встановлено, що це точно не фаза AgSbTe₂. Можлива фаза, присутність якої могла б пояснити наявність збідненої електронної області Ag₂Te, експериментально не спостерігалась. Варто також відзначити, що межа ідентифікації фаз обраним авторами [54] методом становить ≈ 2 %. Вони відзначають можливість існування у кристалах також Sb₂Te₃ фази.

Варто звернути увагу на той факт, що зміною температурних режимів синтезу або охолодження можна змінювати величину ZT в межах 0,6-1,7 для п-LAST (AgPbSbTe) та 1.0-1.6 для p-LAST (AgPbSnSbTe) (рис. 1.8) в діапазоні температур (700-800) К [55]. Також не менш важливим з практичної точки зору, є той факт, що за найбільш оптимальних умов безрозмірна термоелектрична добротність пресованих зразків мало відрізняються від злитків (рис. 1.9).



(Ag₉Pb₁₉Sn₉Sb_{0.6}Te₂₀), отриманих за різних хімічних складів та технологічних умов [55].



Рис. 1.9. Порівняння значень ZT для зразків LAST, вирізаних зі злитка, і гаряче пресованих [55].

Таким чином, зважаючи на перспективність практичного використання сполук LAST, актуальним є проведення аналізу можливих методів отримання високоефективних термоелектричних матеріалів, а також встановлення впливу технологічних факторів на їх властивості.

1.3.1. Термодинамічні властивості і енергетична структура LAST. Фазова діаграма системи PbTe-AgSbTe представлена на рис. 1.10. Видно, що область розчинності AgSbTe₂ у PbTe є відносно не широкою, особливо при низьких температурах в області кімнатної, що й зумовлює виникнення значної кількості преципітатів [56-69]. Їх можливий тип аналізується у роботах [68], на основі результатів яких можна стверджувати, що основними утвореннями є Ag₂Te та Sb₂Te₃ різних структурних типів.



Рис. 1.10. Фазова діаграма квазібінарної системи РbTe-AgSbTe₂[66].

Таблиця 1.1

Пружні сталі (ГПа) і температура Дебая (К) для PbTe і AgPb₁₄SbTe₁₆ з

атомами Ag-Sb, розміщеними у найближчих вузлах [70].

	PbTe (Expt.)	PbTe (Calc.)	AgPb ₁₄ SbTe ₁₆ (Calc. ^a)
C_{11}	128.1, ^b 105.3 ^c	110.2, ^a 115.7 ^c	63.7
C_{12}	4.4, ^b 7.0 ^c	5.7, ^a 4.2 ^c	33.5
C_{13}			9.0
C_{22}			53.9
C ₂₃			9.1
C ₃₃			100.6
C_{44}	15.1, ^b 13.2 ^c	14.3, ^a 14.3 ^c	9.6
C_{55}			13.1
C_{66}			34.0
Θ_D	168 K ^b	209 K ^a	189 K

Дослідження пружних властивостей сполук LAST здійснено у роботах [70, 73-74]. Так у роботі [70] встановлено, що коефіцієнт пружності значно відрізняється від відповідних значень для бездомішкового плюмбум телуриду (табл. 1.1). Аналогічні результати отримано і для мікротвердості (табл. 1.2). Зміна хімічного складу матеріалів LAST зумовлює зміну його мікротвердості у кілька разів. Варто зазначити, що значні зміни параметра H спостерігаються і при варіації технологічних параметрів отримання зразків. Наприклад, для зразків N43 та N48(табл. 1.2) однакового хімічного складу мікротвердість відрізняється у 2,5 раз [73].

Таблиця 1.2

Хімічний склад (моль. част.), середні значення мікротвердості H_{mean} та стандартне відхилення H_{stdev} для 17 зразків n-типу Ag_aPb_bSb_cTe_d [73].

Spec. ID	Ag a	Pb b	Sb c	Te d	H _{mean} (GPa)	H _{stdev} (GPa)
N33	0.030	0.422	0.042	0.506	0.922	0.174
N35	0.043	0.427	0.034	0.496	0.798	0.068
N37	0.017	0.427	0.043	0.513	0.727	0.107
N39	0.015	0.467	0.017	0.501	0.740	0.126
N40	0.006	0.480	0.011	0.503	0.526	0.063
N41	0.008	0.464	0.021	0.506	0.592	0.057
N42	0.011	0.454	0.030	0.505	0.855	0.186
N43	0.011	0.454	0.030	0.505	0.641	0.071
N48	0.025	0.446	0.028	0.501	0.768	0.053
N49	0.020	0.455	0.024	0.502	0.687	0.060
N50	0.009	0.472	0.016	0.503	0.578	0.039
N51	0.016	0.442	0.034	0.509	0.652	0.095
N52	0.021	0.450	0.026	0.502	0.660	0.061
N53	0.015	0.468	0.016	0.501	0.645	0.073
N54	0.043	0.427	0.034	0.496	0.743	0.102
N55	0.017	0.417	0.050	0.517	0.772	0.108
N58	0.011	0.454	0.030	0.505	0.548	0.075

У роботах [73-74] досліджено також температурні залежності мікротвердості, модуля Юнга і коефіцієнта Пуассона (рис. 1.11). Зокрема встановлено, що при охолодженні/нагріванні зразка з швидкістю ≥ 5 К/хв температурна залежність модуля Юнга характеризується наявністю гістерезису. При охолодженні/нагріванні зразка з швидкістю 2 К/хв такий ефект відсутній.



Рис. 1.11. Температурна залежність модуля Юнга (а) та коефіцієнта Пуассона (б) зразків LAST [73].

Дослідження механічних і термоелектричних властивостей та впливу на них пористості, добавок нанопорошків SiC, ZnO та технологічних факторів гарячого пресування здійснено у роботі [39]. Синтез сполук складу Ag_{0.86}Pb₁₉SbTe₂₀ проводили при температурі ≈ 1350 К протягом ≈ 10 годин і охолодження — протягом 24 годин. Пресування проводили, подаючи та знімаючи навантаження у кілька етапів; максимальний тиск пресування 60 МПа (витримка≈ 1 година), максимальна температура 823 К.

Модуль Юнга при кімнатній температурі 58,4±0,6 ГПа, коефіцієнт термічного розширення $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для злитка і $24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для пресованого зразка Ag_{0.86}Pb₁₉SbTe₂₀ (для злитків PbTe дана величина становить 20,4·10⁻⁶ K⁻¹). Встановлено, що температурні залежності модуля Юнга, модуля всебічного стиснення та коефіцієнта Пуассона практично співпадають як для злитків, так і для пресованих зразків з різною пористістю. З іншого боку, термоелектрична добротність Z з ростом пористості збільшується.

На рис. 1.12 а представлено залежності параметра елементарної комірки сполук LAST від величини параметра m, а на рис.1.12,6 – від кількості стибію.

Спостережувані залежності виглядають логічними, зважаючи на те, що атомний радіус стибію менший за атомний радіус плюмбуму. Зазначимо, що атомні радіуси арґентуму і плюмбуму практично однакові [72].



Рис. 1.12. а – залежність параметра гратки AgPb_mSbTe_{2+m} від числа m [54]; b – зміна параметра гратки AgSb_{1-x}Pb₁₈Te₂₀ як функції від х [59]; с – залежність параметра гратки AgPb_mSbTe_{2+m} від співвідношення (AgSb)/(PbTe) для двох можливих випадків розташування атомів срібла та стибію у найближчих вузлах та наступними за найближчими [70].

З рис. 1.12 с видно, що суттєвою є залежність параметра елементарної комірки від відносного місця розташування у ній атомів Ag i Sb. Якщо один з них перебуває у другій координаційній сфері відносно першого, то відносна зміна сталої гратки при зміні величини т характеризується практично лінійною залежністю. Якщо ж ці атоми є найближчими сусідами, то спостерігається відхилення від лінійності, яке підтверджується експериментально. Такі

закономірності знайшли пояснення в роботі [70]. На основі розрахунків енергій утворення LAST сполук з атомами у різних координаційних сферах встановлено, що при малих та великих m (m = 6 i m = 30) найменшою є енергія при розміщенні пари Ag-Sb у наступній за найближчою координаційній сфері (рис.1.13). Для проміжних значень, зокрема m = 14, енергії розміщення зазначених атомів у першій та другій координаційних сферах один відносно одного є приблизно однаковими.



Рис. 1.13. Енергія утворення E_f AgPb_mSbTe_{2+m} (m=6, 14 і 30) в залежності від відстані між Ag і Sb атомами, визначена з врахуванням іонної релаксації [70].

Структура енергетичних зон досліджуваних систем вивчалась у роботах [65-70] і представлена на рис.1.14 і рис. 1.15. Встановлено, що ізольовані атоми срібла створюють у валентній зоні резонансні акцепторні стани, а атоми стибію – донорні у зоні провідності (рис.1.14). В той же час наявність у кристалічній гратці одночасно Ag i Sb призводить до змін енергетичної структури, які, крім хімічного складу, проявляють сильну чутливість і до взаємного розміщення атомів [65].

З рис. 1.15 видно, що збільшення вмісту AgSbTe₂у сполуці призводить до значних змін у структурі країв головних зон, що й визначає суттєві відмінності у термоелектричних властивостях матеріалів з різним значенням параметра m.



Рис. 1.14. Густина станів сполуки у випадку наявності у гратці 1-го атома Ag (a), 1-го атома Sb (b), пари атомів Ag-Sb на відстані 11,19 A (c) та 4,57 A (d). Для порівняння штриховою лінією представлено густину станів бездомішкового PbTe [65].



Рис. 1.15. Густина станів сполук PbTe, AgPb₁₄SbTe₁₆ та AgPb₆SbTe₈ [68].

1.3.2. Термоелектричні властивості LAST. Вже перші дослідження [55-56] систем $Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2}$ дали підстави вважати, що найбільш оптимальними значеннями величини т є 18 (Рис.1.16). В діапазоні температур (300-800) К питома електропровідність зменшується від \approx 1800 (Ом см)⁻¹ до \approx 200 (Ом см)⁻¹. Коефіцієнт термо-ЕРС при цьому зростає від \approx 120 мкВ/К до \approx
380 мкВ/К, що є досить хорошим показником. Коефіцієнт теплопровідності у вказаному температурному діапазоні зменшується від $\approx 2,1$ до $\approx 1,0$ Вт/(м К). Такі значення основних термоелектричних параметрів забезпечують отримання безрозмірної термоелектричної добротності ZT> 2.

Збільшення вмісту плюмбуму у сполуці LAST понад m=18 зменшує його термоелектричну потужність внаслідок зменшення як питомої електропровідності, так і коефіцієнта термо-ЕРС [55].

Дослідження матеріалів системи складу $Pb_xAg_{20}Sb_{30-x}Te_{50}$ (x = 3, 4, 5, 6) також продемонстрували значно нижчу ефективність (ZT < 1,0 [34]) в порівнянні з LAST-18.

Варіюванням відношення Ag/Sb можна ефективно змінювати як провідність, так і коефіцієнт термо-ЕРС матеріалу [50]. Як видно з рис. 1.17, такого роду залежність для AgPb₁₈Sb_{1+x}Te₂₀ характеризується екстремальними точками в діапазоні вмісту сурми від x = 0 до x = 1. Питомий опір при максимальному вмісті Sb зменшується практично на порядок, а коефіцієнт Зеебека втричі.

Коефіцієнт теплопровідності при цьому зростає, ймовірно, за рахунок електронної складової, оскільки концентрація носіїв при цьому зростає всемеро. Подальше збільшення вмісту стибію призводить до часткового зменшення величини n та її стабілізації (табл. 1.3), що, ймовірно, зумовлено досягненням межі розчинності Sb в PbTe.

Варто зазначити, що у роботі [62] при аналогічному до [59] вмісті Sb отримано значно нижчі концентрації носіїв. Також встановлено, що якщо різниця між коефіцієнтами z та у у формулі $Ag_{1-y}Pb_{18}Sb_{1+z}Te_{20}$ є меншою (1+z) -(1-y) < 0.5, то концентрація носіїв заряду є практично незмінною і становить $\approx 3.10^{18}$ см⁻³. В області значень вказаної різниці 0,5-1,0 концентрація носіїв зростає лінійно до $\approx 3.10^{19}$ см⁻³.



Рис. 1.17. Температурні залежності питомого опору (а), коефіцієнтів Зеебека (b), теплопровідності (c) та безрозмірної термоелектричної добротності (d) сполук $AgPb_{18}Sb_{1+x}Te_{20}$ при різних значеннях **х** [60].

i

Таблиця 1.3

Концентрація носіїв та їх рухливість для зразківAgPb₁₈Sb_{1+x}Te₂₀ при різних

Samples	Carrier concentration $(10^{19} \text{ cm}^{-3})$	Carrier mobility (cm ² /V·s)
x = 0	0.36	401
x = 0.2	2.75	637
x = 0.5	1.61	564
x = 1	1.06	507

значеннях х [60]

Такі відмінності у властивостях зумовлені значним впливом на них технологічних факторів отримання дослідних зразків [60-64]. Зокрема, у роботі [63] досліджено вплив відпалу кристалів LAST на їх структурні і термоелектричні властивості. В результаті встановлено, що при однаковій кількості введених атомів Ag та Sb і температурі відпалу до 500°C у матричній фазі більше розчиняються атоми аргентуму (рис. 1.18, а), тоді як надлишкові атоми стибію утворюють численні преципітати (рис. 1.18, б). Також показано, що при збільшенні вмісту Sb об'ємна кількість преципітатів зменшується (рис. 1.19, б). При відпалі кристалів за T > 500°C співвідношення між концентраціями Ag/Sb стає практично рівним одиниці.



Рис. 1.18. Зміна співвідношення між Ag і Sb в матричній фазі (а) і об'ємна частка вторинних фаз в основній фазі в залежності від вмісту Sb в матриці [63].



Рис. 1.19.SEM зображення, що демонструють матричні і вторинні фази об'ємних матеріалів [61].

Вплив збільшення температури відпалу на термоелектричні властивості є дуже вагомим. Так підвищення температури відпалу від 360 С до 580 С зменшує величину питомої електропровідності у всьому діапазоні температур вимірювання (Рис.1.20). Особливо суттєвим це зменшення є в області кімнатних температур. Коефіцієнт теплопровідності теж монотонно зменшується з ростом температури відпалу, а коефіцієнт термо-ЕРС зразків, відпалених при 505°С, є найвищим. Цей максимум величини S і визначає оптимальність температури 505°С для отримання матеріалуз максимальним ZT.

У випадку отримання зразків шляхом пресування існує ряд додаткових технологічних факторів, що впливають на властивості сполук LAST. Зокрема, у роботі [80] досліджено зміну термоелектричних параметрів гарячопресованих зразків в залежності від тиску пресування для сполук складу AgPb₁₀SbTe₁₂. Результати представлено у табл.1.4-1.5 та на рис. 1.21. Встановлено, що із збільшенням тиску пресування густина р монотонно зростає, тоді як стала гратки практично не змінюється. При цьому теплопровідність, розрахована як $k = D\rhoC_p$, де D – термічна дифузія, до тиску 4 ГПа практично не змінюється, а при вищих тисках суттєво зростає. Також вище вказаного тиску суттєво зростає концентрація носіїв заряду, що призводить до збільшення електропровідності та зменшення коефіцієнта термо-ЕРС.



Рис. 1.20. Температурні залежності питомої електропровідності (а), коефіцієнтів Зеебека (b), теплопровідності (c) та безрозмірної термоелектричної добротності (d) сполук AgPb₁₈SbTe₂₀ при різних температурах відпалу [63].

Автори [80] такі закономірності у зміні властивостей кристалів пов'язують зі змінами в об'ємі кристаліту. Проте, на нашу думку, значними можуть бути і зміни у міжкристалічних контактах, які з підвищенням тиску можуть покращуватись. Підтвердженням таких припущень може бути той факт, що стала гратки, яка характеризує внутрішній об'єм кристаліта, при збільшення тиску пресування не змінюється, тоді як густина, яка характеризує зразок в цілому, зростає.

42

Параметр гратки і густина для Ag_{0,8}Pb₁₀SbTe₁₂ зразків, отриманих

Synthetic pressure (GPa)	Lattice constant (nm)	Density (g/cm ³)	
2	0.6454	8.01	
3	0.6452	8.12	
4	0.6452	8.28	
4.5	0.6456	8.33	
5	0.6453	8.34	

пресуванням під високим тиском [80].

Таблиця 1.5

Коефіцієнт теплопровідності і показник добротності Ag_{0,8}Pb₁₀SbTe₁₂

зразків, отриманих пресуванням під високим тиском [79].

Properties	2·0 GPa	3∙0 GPa	4∙0 GPa	4.5 GPa	5∙0 GPa
$\kappa_{\text{total}} (\text{W/mk})$	1.67	1.74	1.66	2·28	3.94
$\kappa_{\text{ph}} (\text{W/mk})$	1.63	1.66	1.62	1·65	1.64
$Z(10^{-4}\text{K}^{-1})$	1.16	1.59	0.73	0·49	0.59



Рис. 1.21.Залежність концентрації носіїв (а) та коефіцієнта Зеебека (b) від тиску пресування зразка Ag_{0,8}Pb₁₀SbTe₁₂ [80].

1.3.3. Альтернативні чотирикомпонентні системи. Окрім систем Ag-Pb-Sb-Te активно досліджувались також системи Na-Pb-Sb-Te [75] р-типу провідності і евтектики PbTe-NiSb [76], у яких атоми нітрогену та нікелю є акцепторами, а також Ag-Pb-Bi-Te, у яких вісмут є донором [77, 78].

Зокрема, у [76] в результаті структурних досліджень встановлено, що як для евтектик PbTe-NiSb, так і для PbTe-Sb проявляються регулярні пластинчато-волокнисті структури, які для PbTe-NiSb мають вигляд, показаний на рис.1.22. Аналогічні наноутворення автори [75] виявили також в гетеросистемах Na-Pb-Sb-Te (рис. 1.23). Саме їх наявність зумовлює низьку теплопровідність матеріалу (рис. 1.24). На цьому рисунку також приведена теплопровідність PbTe_{0.9}Se_{0.1} і Pb_{0.9}Sn_{0.1}Te. У цих твердих розчинах атоми селену та стануму є центрами ефективного розсіювання фононів. Оскільки атомні маси Se, Sn і Sb є близькими, то можна припустити, що граткова теплопровідність Na-Pb-Sb-Te може бути близькою до PbTe_{0.9}Se_{0.1} і Pb_{0.9}Sn_{0.1}Te. Проте, саме завдяки нановключенням, величина k є значно меншою.



Рис. 1.22. Мікроструктура поперечних (а) і повздовжніх (б) блоків PbTe-NiSb [75].

Елекропровідність системи Na-Pb-Sb-Te зі збільшенням вмісту PbTe слабо зростає, а термо-EPC слабо зменшується. Зміна ж вмісту Sb при фіксованій концентрації Na зумовлює незначне зменшення електропровідності при відчутно виразнішому рості коефіцієнта термо-EPC (рис. 1.25, b,c).



Рис. 1.23. Мікроструктура поверхні зразка Na_{0,95}Pb₂₀SbTe₂₂. [75].



Рис. 1.24. Граткова теплопровідність зразка Na_{0,95}Pb₂₀SbTe₂₂ (▲),
PbTe_{0,9}Se_{0,1} (○) і Pb_{0,9}Sn_{0,1}Te (●) [75].





 $\begin{array}{c}
2000 \\
1500 \\
500 \\
0 \\
300 \\
400 \\
500 \\
0 \\
7/K \\
b)
\end{array}$

Рис. 1.25. a температурна залежність електричної провідності і коефіцієнта Зеебека Na_{0.95}Pb₂₀SbTe₂₂. Температурна залежність провідності електричної (b) та коефіцієнта Зеебека (c) для $Na_{0,8}Pb_{20}Sb_{y}Te_{22}$ при y= 0,4 (\blacksquare), y = $0,6 (\circ), y = 0,8 (\blacktriangle)[75].$

В результаті величина термоелектричної потужності зростає зі збільшенням вмісту Sb. Відмінність величин граткової теплопровідності для зразків з різним вмістом Na i Sb в області робочих температур не є суттєвою (рис. 1.26, а). Величина ZT є найвищою для складу $Na_{0,95}Pb_{20}SbTe_{22}$ і становить 1,7 при 650 К.



Рис. 1.26. а – температурна залежність коефіцієнту теплопровідності $Na_{0,95}Pb_{19}SbTe_{21}$ (\circ) і $Na_{0,8}Pb_{20}Sb_{0,6}Te_{22}$ (\bullet). b – температурна залежність термоелектричної добротності $Na_{0,95}Pb_{19}SbTe_{22}$ (\bullet), $Na_{0,95}Pb_{19}SbTe_{21}$ (\circ), $Na_{0,8}Pb_{20}Sb_{0,6}Te_{22}$ (\Box) [75]. Для порівняння приведено також дані для p-PbTe (суцільна крива) та системи p-TAGS (штрихова лінія) [75].

У [76] проведено порівняльний аналіз термоелектричних властивостей вирізаних з полікристалічного злитку зразків $Ag_{1-x}Pb_{18}SbTe_{20}$ та $Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$. Встановлено, що обидва матеріали містять нанорозмірні включення, що зумовлює їх низьку теплопровідність. Проте, як було встановлено, безрозмірна термоелектрична добротність матеріалу, що містить стибій, є вищою, ніж у випадку, коли матеріал містить вісмут (Рис. 1.27). Це зумовлено тим, що, по-перше, коефіцієнт Зеебека $Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$ є практично вдвоє нижчим, ніж у випадку $Ag_{1-x}Pb_{18}SbTe_{20}$ (рис. 1.28). По-друге, теплопровідність Ві-вмісного матеріалу є вищою, ніж Sb-вмісного. На думку авторів, це зумовлено тим, що

різниця атомних мас стибію і плюмбуму є більшою, ніж різниця атомних мас вісмуту і плюмбуму. Тому у другому випадку зменшення граткової теплопровідності буде вагомішим. Електропровідність обох матеріалів є приблизно однаковою (рис. 1.28). При вищій концентрації носіїв у Ag_{1-x}Pb₁₈BiTe₂₀ їх рухливість є нижчою (табл. 1.6).



Рис. 1.28. Температурні залежності питомої електропровідності сполук складу Ag_{1-x}Pb₁₈SbTe₂₀ (а) та Ag_{1-x}Pb₁₈BiTe₂₀ (б) [77].

Рис. 1.27. Температурна залежність безрозмірної термоелектричної добротності для $Ag_xPb_{18}BiTe_{20}$ (x = 0; 0,3) та $Ag_xPb_{18}SbTe_{20}$ (x = 0,3) [77].



Рис. 1.29. Температурні залежності коефіцієнта Зеебека сполук складу Ag_{1-x}Pb₁₈SbTe₂₀ (а) та Ag_{1-x}Pb₁₈BiTe₂₀ (б) [77].

Таблиця 1.6

sample	type	carrier concentration (<i>n</i>) (10^{19} 1/cm^3)	mobility (cm²/V•s)	ref
PbTe	п	0.5	$1 - 1.5 \times 10^{3}$	22
		$Ag_{1-x}Pb_{18}SbTe_{20}$)	
x = 0	n	0.54	778	this work
x = 0.14	n	0.51	783	this work
x = 0.33	n	1.9	~ 800	7
		$Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$)	
x = 0	n	4.19	192	this work
x = 0.14	n	3.04	222	this work
x = 0.30	n	5.04	178	this work

Властивості Ag_{1-x}Pb₁₈BiTe₂₀ при 300 К у порівнянні із PbTe та Ag_{1-x}Pb₁₈BiTe₂₀[77]

На відміну від [77], у [78] проведено дослідження пресованих зразків. Авторами досліджено зразки, отримані холодним пресуванням (T = $T_{\kappa im}$, P = 867 МПа, 15 хв, відпал – CPA), гарячим пресуванням (T = 473 K, P = 434 МПа, 15 хв – HP), а також зразки, отримані короткотерміновим спіканням (T = 673 K, P = 56 МПа, 11 хв – STS).

Для таких матеріалів коефіцієнт Зеебека є вищим, а питома електропровідність нижчою у порівнянні з полікристалічними зразками. Проте безрозмірна термоелектрична добротність для обох матеріалів є практично однаковою, а її максимальне значення становить $ZT \approx 0.9$ (рис. 1.30).

В значній мірі встановлені у [77-78] закономірності, зумовлені відмінностями енергетичної зонної структури Sb чи Bi вмісних матеріалів (рис. 1.31). З порівняльного аналізу енергетичної структури можна зробити висновок, що для PbAgSbTe густина станів в околі країв головних зон є вищою ніж для PbAgBiTe, що пояснює, зокрема, більший коефіцієнт Зеебека, оскільки S ~dln($v^2 \cdot g \tau/d(E)$ [35]. Тут v – швидкість носіїв заряду, τ – час їх релаксації, g– густина станів.



Рис. 1.30. Температурні залежності питомої електропровідності (а), коефіцієнта Зеебека (б), теплопровідності (в) та безрозмірної термоелектричної добротності (г) сполук AgPb_mBiTe_{m+2} отриманих холодним пресуванням (CPA), гарячим пресуванням (CP) та іскроплазмовим спіканням (STS) [78].



Рис. 1.31. Зонна структура PbAgSbTe (а) та PbAgBiTe (б)[77].

Високі значення безрозмірної термоелектричної добротності було досягнуто у системі PbTe-Ag₂Te при додатковому сильному легуванні Na для отримання матеріалу р-типу чи La для отримання матеріалу п-типу провідності [79]. При заданих умовах синтезу та охолодження матеріалу (рис. 1.32), Ag_2Te нанорозмірні преципітати, які ефективно **VТВОРЮ** розсіюють фонони. зменшуючи теплопровідність матеріалу. А домішка натрію чи лантану при питомої сприяє покращенню величини електропровідності цьому та коефіцієнта Зеебека (рис. 1.33).



Рис. 1.32. Фазова діаграма системи PbTe-Ag₂Te і процедура отримання матеріалу з преципітатами на етапі низькотемпературного відпалу [79].

Для отримання високоефективного термоелектричного матеріалу р-типу провідності у роботах [81, 82] запропоновано систему $Ag(Pb_{1-y}Sn_y)_mSbTe_{2+m}$. Дослідження даних сполук у широких межах зміни величини m та у ($8 \le m \le 36$, $0.1 \le y \le 0.6$) дало можливість встановити оптимальний хімічний склад для досягнення найвищих значень ZT (рис. 1.34). Для складів p- $Ag_{0.5}Pb_6Sn_2Sb_{0.2}Te_{10}$ та n- $Ag_{0.86}Pb_{18}SbTe_{20}$ досягнуто значень безрозмірної термоелектричної добротності ZT, відповідно, 1,5 та 1,7 в околі 700 К [81].



Рис. 1.33. а – температурні залежності питомої електропровідності PbTe:Na-Ag₂Te та PbTe:Na; b – коефіцієнта Зеебека PbTe:Na -Ag₂Te та теоретично розраховані за формулою Писаренко криві для PbTe:Na i PbTe:La-Ag₂Te. c – коефіцієнт теплопровідності та його граткова компонента PbTe:Na-Ag₂Te та для порівняння, SALT (PbNaSbTe); d –безрозмірна термоелектрична добротність PbTe:Na-Ag₂Te, PbTe:La-Ag₂Te [79].



c)





с – безрозмірної термоелектричної добротності [78].

1.4. Технологічні аспекти отримання матеріалів методом пресування порошку

1.4.1. Особливості технології синтезу матеріалів. Аналіз особливостей отримання матеріалу методом пресування порошку представлено у роботах [83-95]. Отримання пресованих зразків можна умовно розділити на три основні етапи: синтез матеріалу, пресування та відпал. Для отримання порошку для пресування краще використовувати не монокристали, а полікристалічні зразки, міжзеренних які мають багато границь. Границя зерен сильно € розупорядкованою областю кристала із значною концентрацією дефектів та багатьма їх різновидами. У халькогенідних матеріалах, особливо з надлишком одного з компонентів, границі зерен практично завжди містять надлишок металу чи халькогену, виявити які прямими експериментальними методами надзвичайно складно. Навіть при стехіомеричному складі зразка для зменшення

його повної енергії у кристалітах утворюються вакансії металу чи халькогену, а відповідний надлишок одного з компонентів дифундує у міжзеренну область. При зміні термодинамічних параметрів системи атоми з поверхні кристалітів можуть повертатись в об'єм.

У випадку легування донорами чи акцепторами для підвищення їх електричної активності доцільно додавати надлишок, відповідно, халькогену чи металу. При рівноважних методах росту співвідношення між концентраціями домішки та надлишкового компоненту може бути $\approx 1:1$. У випадку отримання полікристалічних зразків процес кристалізації є нерівноважним і доцільним є введення додаткового компоненту у кількості, яка в 5-10 разів перевищує концентрацію домішки. При цьому частина надлишкового компоненту, що не війшла в гратку, кристалізується у міжкристалітних прошарках. У випадку надлишку металу цей прошарок додає зразку пластичності, а у випадку телуру – крихкості. Тому часто замість надлишку Те у кристал вводять його тугоплавкі сполуки, зокрема, Co₃Te₄.

Зміщення максимальної точки плавлення в бік надлишку одного з компонентів, переважно Те, свідчить про те, що утворення акцепторних дефектів у кристалі є енергетично вигіднішим.

Зважаючи на термодинамічні особливості системиIV-VI, точність зважування основних компонентів на рівні 0,1 мас.% є достатньою. Для домішок ця величина становить до 5 мас. %.

При великих швидкостях кристалізації, зокрема при гартуванні розплаву у ампулі на повітрі, кристаліти будуть меншого розміру, а однорідність злитку високою. З іншого боку, швидке охолодження псує термоелектричні властивості через неоднорідний розподіл домішок.

1.4.2. Технологічні фактори процесу пресування. Існує два основних варіанти пресування: холодне пресування під тиском 4-10 т/см² з наступним спіканням у вакуумі, аргоні, водні, дрібнодисперсному графіті, або гаряче пресування нагрітого у прес-формі порошку [96-97].

Підвищення тиску не завжди призводить до росту електропровідності. Крім того, при деякому оптимальному значенні тиску забезпечується отримання максимального співвідношення σ/k[97]. Варто звернути увагу на те, що згідно [97], тиск пресування матеріалів р-типу нижчий, ніж для n- тиипу. В [98] для покращення електропровідності зразків запропоновано вводити у матеріал значний надлишок свинцю, який при пресуванні утворює металічний шар на поверхні зерен, покращуючи електричний контак між ними.

Також варто звернути увагу на те, що для пресованих зразків параметр Z може проявляти залежність від геометричних розмірів зразка [96, 99]. Згідно [99], особливо суттєва ця залежність для зразків довжиною >5 мм.

Згідно [83-94], утворення зв'язку між різними зернами порошку можливе двома способами: утворення Ван дер Ваальсівського зв'язку та утворення стійкого хімічного зв'язку, який на кілька порядків міцніший за попередньо згаданий. Основною перешкодою на шляху утворення звязків є забрудненість поверхні кристалітів, уникнути якої практично не можливо. Домішкові атоми на поверхні насичують обірвані зв'язки атомів матриці і перешкоджають прямій взаємодії атомів з різних кристалітів. Проте, під дією тиску порядку ГПа зерна сколюються, утворюючи вільні від домішок поверхні, які можуть утворювати міцні хімічні зв'язки [100].

Тиск – фактор, який впливає на густину зразка найбільше з усіх аналізованих. Прикладання тиску призводить до процесу ущільнення, який умовно можна розділити на 3 стадії: 1. Частинки незалежно компактуються. 2. Частинки утворюють стійкі зв'язки; 3. Відбувається пластична деформація в області контактів. У випадку крихких керамічних матеріалів питання протікання третьої стадії часто залишається відкритим, оскільки такі матеріали слабо піддаються деформаціям.

З ростом тиску площі контактних поверхонь ростуть. При аналізі процесу пресування варто мати на увазі, що тиск, який діє на конкретне зерно, є значно більшим, ніж тиск, з яким пуансон тисне на весь порошок. Він визначається площами контактних поверхонь.

По мірі стиснення порошкового матеріалу вплив подальшого приросту тиску на щільність зразків зменшується. Залежність густини зрзка від тиску пресування визначається методом пресування, а існуючі аналітичні залежності [100 і 101] мають дуже обмежену область використання.

Актуальним питанням в методах пресування порошків є однорідність густини зразка. Тут визначальними є два фактори: передача тиску від пуансона вглиб зразка і взаємодія порошка із стінками матриці.

Згідно [100], розподіл тиску по висоті зразка може бути описаний рівнянням

$$P_{\rm h} = P_0 \exp(-mh/R),$$
 (1.1)

де P_h – тиск на відстні h, P – тиск пуансона, R – радіус шахти, m – параметр, що залежить від коефіцієнтів тертя у системі. Така залежність тиску призводить до функціональної залежності густини

$$\rho_{\rm h} = \rho_0 - \mathrm{Ch/R.} \tag{1.2}$$

З представлених рівнянь випливає, що співвідношення між тисками на різній висоті залежить не від прикладеного тиску, а лише від співвідношення h/R (рис. 1.35). Аналогічний висновок можна зробити і для густини зразка. Згідно [100], для одностороннього пресування необхідно витримувати умову h/R<1.



Рис. 1.35. Розрахункові перепади тиску при пресуванні зразків висотою h і радіусом R. 1 – при односторонньому пресуванні, 2 – при двохсторонньому пресуванні [100]. Ситуація може змінитися у випадку високих тисків, коли густина зразка близька до густини матеріалу. Тоді в рівнянні для густини параметр С прямує до нуля і можна отримати практично однорідний зразок [100].

Варто також мати на увазі, що тиск не повинен перевищувати деякого критичного значення, при якому пружні деформації перевищуватимуть залишкові. Відомо [100], що після випресовування об'єм зразка може збільшуватись на величину до 10 %, що зумовлено вищевідзначеним ефектом.



Рис. 1.36. Приріст різних видів деформацій при підвищенні тиску пресування: Δ_1 – загальна (в процесі пресування); Δ_2 – залишкова після зняття тиску; Δ_3 – пружня: а – область переважання залишкових деформацій, б – область переважання пружних деформацій [100].

Значний вплив на структуру пресованого зразка має швидкість прикладання тиску [83]. Час пресування, згідно [83], не суттєво впливає на результат. Оптимально це складає 1-2 хвилини [83]. Проте, в [100] стверджується, що збільшення часу пресування позитивно впливає на зразок. Зокрема, збільшення часу витримки діє аналогічно до збільшення тиску. Встановлено, що зразки, отримані при нижчих тисках, більш схильні до впливу інших зовнішніх факторів.

Форма гранул і їх розподіл за розмірами суттєво впливають на густину зразків. Зменшення полідисперсності забезпечує більшу рівномірність у розподілі кожного засипу. З іншого боку, збільшення полідисперсності сприяє росту густини зразка, що покращує його механічні властивості [100]. При рості дисперсності коефіцієнт упаковки зменшується, що зумовлено утворенням великої кількості центрів щеплення, які перешкоджають процесу ущільнення. **1.4.3. Вплив пор і кисню на властивості пресованих зразків.**При реалізації металокерамічного методу без спеціальної захисної атмосфери зростає можливість значного окиснення зразків, особливо у випадку високодисперсних фракцій [83]. Також кисень практично завжди буде присутній в порах, які при пресуванні закриваються [83]. Це призводить до утворення на поверхні кристалітів окисних непровідних плівок, які зменшують електропровідність матеріалу. Окисними процесами, зокрема, обмежена і температура гарячого пресування халькогенідів на повітрі – 700 К [83]. Варто відзначити, що температуру гарячого пресування треба вибирати в межах (0,5-0,8) Т плавлення, що запобігає неконтрольованому росту зерен [100, 102].

Теоретично повітря з пор може бути повністю витісненим за умов реалізації дуже повільного пресування. Кількісні оцінки тиску запресованого повітря зазвичай на порядки відрізняються від експериментально визначених, що свідчить про складність цього процесу. Зазвичай експериментальні значення Р є нижчими для орєнації [100]. Варто також мати на увазі, що при збільшенні тиску розчинність газів у кристалітах буде зростати, що може суттєво пливати на тиск повітря у порах [100].

У цьому розділі зроблено огляд робіт, присвячених впливу домішки срібла на фізико-хімічні властивості плюмбум телуриду, а також аналізу особливостей структури і властивостей перспективних термоелектричних матеріалів системи Pb-Ag-Sb-Te (LAST).

Виходячи із висвітлення проблеми сформульовано мету і завдання дисертаційного дослідження.

Література до розділу

1-102.

РОЗДІЛ ІІ

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДУ

Описано технологію отримання полікристалічних злитків сполук на основі систем Pb(Sn)-Ag-Te методом сплавлювання компонентів у вакуумованих кварцових ампулах, деталізовано метод та обланання для рентгеноструктурного аналізу, вимірювання ефекту Холла, коефіцієнта термо-EPC, питомої електропровідності та коефіцієнта теплопровідності.

2.1. Одержання термоелектричних матеріалів на основі РbTe

Телур, сурму, олово, та срібло для синтезу використано з чистотою не нижче 99,999 мас.%. Свинець використовували 99,99 та 99,999 мас.%. Серія дослідів проведена з використанням компонентів чистотою 99,99 мас.%, що піддавались додатковій очистці. Телур чистили методом перекристалізації через парову фазу у вакуумованих кварцових ампулах. Довжина ампул була 30 - 40 см, температура зони випаровування 500 С, зони кристалізації – 400 С. Свинець очищували теж у вакуумованих ампулах дловжиною 50 см шляхом переливання розплавленого матеріалу у холоду зону. Більш тугоплавкі оксиди при цьому залишались у зоні з вищою температурою. Проте, в процесі досліджень було встановлено, що використання високочистих сертифікованих матеріалів забезпечує більш відтворювані результати, особливо якщо компоненти для чистки були від різних виробників.

Кварцові ампули виготовляли з трубок зовнішнім діаметром 20 мм та товщиною стінки 2 мм (рис. 2.1). Процедура очистки полягала утравленні ампул у суміші соляної та азотної кислот (1:3) протягом двох годин та наступним почерговим промиванням деіонізованою водою та спиртом (не менше 5 разів). Далі ампула висушувалась при температурі 200°С.



Рис. 2.1. Кварцова ампула з шихтою.

Завантаження компонентів проводили, починаючи від більш летких компонентів (телур, сурма) і закінчуючи металічними компонентами (олово, свинець). Зважування проводили на електронних вагах AXIS AD 50R (рис. 2.2) з точністю 0,0005 г. При масі злитку ≈ 20 г для основних компонентів похибка між розрахунковою та завантаженою масою шихти становила не більше 0,003 %, що згідно з [90] є більш ніж достатньо. Згідно [90], похибка у масі шихти для основних компонентів не повинна перевищувати 0,1%, а для легуючих домішок 5 %.).

Вакуумування ампул з шихтою проводили з використанням вакуумного поста HiCubeEco (рис. 2.2), який використовує послідовно працюючі мембранний та турбомолекулярний вакуумні насоси. Кінцевий тиск при запаюванні становив ≈ 10⁻⁶ мм.рт.ст.

Запаяні вакуумовані ампули поміщали у муфельну піч Nabertherm з стандартною (у формі паралелепіпеда) камерою (рис. 2.3 а), у якій проходив синтез матеріалів при температурі 1020°С для РbTe, чи іншій, в залежності від хімічного складу шихти, та у відповідності з T-х діаграмою стану сполуки, що синтезується.

Окрема серія експериментів здійснювалась у трубчастих електропечах (рис. 2.3 б) з метою встановлення впливу примусового перемішування розплаву на однорідність синтезованих злитків. Трубчата піч могла здійснювати коливання на кути ±30° відносно горизонтального положення з періодом 300 с. Проте, було встановлено як на основі рентгенографічних досліджень, так і при вимірюванні термоелктритчних параметрів, що при масі злитків до 70 г

додаткове перемішування не є обов'язковим. Навіть без його використання розкид параметрів на різних кінцях злитка не перевищував похибки вимірювань.



Рис. 2.2. Вакуумний пост HiCubeEco.

Нагрівання матеріалу до температури синтезу проводили у кілька (зазвичай два) етапів, на кожному з яких розплав витримувався для покращення перемішування не менше години. Зокрема, для чистого PbTe шихта нагрівалась до 500°C і витримувалась 1 годину, а потім до 700°C і витримувалась 3 годни. У випадку матеріалів з домішкою час витримки на другому етапі збільшували до 5 годин. Такий метод виходу на задану температуру синтезу зменшував ризик різкого підвищення тиску телуру в ампулі, і, відповідно, зменшував ймовірність її розриву. Він також забезпечував надійне перемішування компонентів ще до початку процесу синтезу.

Охолодження печі зі злитком проводили різними способами. У випадку бездомішкового плюмбум телуриду ампулу контрольовано охолоджували до температури 900°С (на 20°С нижче температури кристалізації) і витягали з печі для гартування на повітрі. Результати окремої серії експериментів засвідчили, що подовження часових режимів синтезу не завжди призводить до покращення структурних і термоелектричних властивостей матеріалу.



Рис. 2.3. Електропечі Nabertherm (а) та трубчаста піч (б), що використовувались для синтезу злитків.

Для забезпечення умов, при яких утворюються нанорозмірні включення додаткових фаз, Pb-Sn-Ag-Te системи витримували при температурі 800°C - 900°C протягом 5 - 72 годин в залежності від складу системи.

Синтезовані злитки характеризувались металічним блиском, з деяким матовим відтінком в залежності від хімічного складу (рис. 2.4). При використанні компонентів нижчої чистоти (99,99 мас.%) на злитках могли появлятись незначні включення, які легко видалялись скальпелем, а їх наявність чи відсутність ніяк не впливала на результати вимірювання досліджуваних прараметрів.

Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці вручну, або використовуючи автоматичний кульовий млин Pulverisette 6. Сепарація потрібних фракцій здійснювалась з використанням автоматичної просіюючої машини AS200 (рис.2.5), що дозволяло отримувати фракції різних розмірів: 32-500 мкм.



Рис. 2.4.Синтезований злиток РbTe.



Рис. 2.5.Кульовий млин Pulverisette 6 (а) та автоматична просіююча машина AS200 (б).

Формування зразків для досліджень здійснювали методом холодного пресування порошку при тисках (0,5-2,5) ГПа на автоматичному гідравлічному пресі CARVER (рис.2.6). Тиск пресування вибирався залежно від хімічного складу матеріалу і залежав, в першу чергу, від його твердості. Час виходу на задане навантаження, час витримки та час зняття навантаження, зазвичай становили, відповідно, 5, 15 та 5 хв. Діаметр зразків був 5 або 8 мм, а відношення діаметру до висоти вибиралось близьким до одиниці для покращення їх однорідності.



Рис. 2.6. Автоматичний прес CARVER (а) та пресформи для виготовлення зразків різного діаметру із розміщеними поряд зразками (б)

Відпал зразків проводили на повітрі та у вакуумі. У другому випадку реалізовувавиль дві методики. Згідно першої, зразок запаювався у кварцовій амулі, а згідно іншої він поміщався у кварцову трубку, яка з одного боку була запаяна, а з іншого під'єднана до вакуумного поста. Тобто, відпал проводився з одночасним відкачуванням. Температура відпалу варіювалась від 200°С до 500°С, а час відпалу від 1 год до 50 годин.

2.2. Дослідження фазового і хімічного складу матеріалів

Для рентгенівських досліджень із об'ємних зразків були приготовлені порошкові зразки шляхом обережного розтирання в агатовій ступці. Порошок наносився рівномірним шаром на спеціальну аморфну плівку для рентгенівських експериментів на проходження за допомогою аморфного клею та фіксувався другою плівкою у кюветі на проходження [103].

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI Р (виробник фірма "STOE & Cie GmbH", Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження (Си*К*а₁-випромінювання; увігнутий

Ge-монохроматор (111) типу Іоганна; 20/ ω -сканування, інтервал кутів 2 θ 10,000 \leq 2 $\theta\leq$ 125,185 °2 θ з кроком 0,015 °2 θ ; крок детектора 0,480 °2 θ , час сканування в кроці 100-230 с, температура при зйомці T = 24,5 \pm 0,3 °C, U = 40 кВ, J = 35 мА). Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання визначено шляхом логарифмічного відношення інтенсивності первинного променя до інтенсивності первинного променя після проходження крізь фоновий та робочий зразки [103]. Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) [104] та NIST SRM 676 (Al₂O₃) [105].

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) та PowderCell (версія 2.4) [106].

Уточнення кристалічної структури фаз для вибіркових зразків в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів проведено методом Рітвельда [103, 107] з використанням функції профілю *pseudoVoigt* за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30) [108] із пакета програм WinPLOTR [109]. Корекція на поглинання враховувалася шляхом виміру ефективного коефіцієнта абсорбції плівок із зразками згідно [105] та під час уточнення структури по типу "Transmission geometry (STOE)" [108].

Можлива переважаюча орієнтація (текстура) зерен основної фази РbTe 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 [110].

Елементний склад та розподіл домішок по глибині зразків досліджували методом вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС). Для вимірів було використано іонно - мікрозондовий мас-спектрометр IMS 4F (виробник фірма "Cameca", Франція). Розпилення поверхні зразків первинним іонним пучком

проводилося в режимі прямокутного растра 200 мкм × 200 мкм під кутом падіння - 45°. Енергія та струм пучка первинних іонів O_2^+ складали 12.5 кеВ та 0.4 мкА, відповідно. Детектування вторинних іонів відбувалося з площі діаметром 60 мкм в центрі растра, що дозволяло позбутися ефекту кратера [103].

2.3. Дослідження мікроструктури поверхні та мікротвердості синтезованих злитків і пресованих зразків

Морфологію поверхні досліджували на інтерферометрі МИИ-4. Мікротвердість визначали на мікротвердомірі INNOVATESTNEXUS 412A. Зразки для досліджень послідовно шліфували алмазними пастами з розмірами зерен 8 та 3 мкм і протравлювали у розчині H₂O:H₂O₂:CH₃COOH у співвідношенні 6:1:3[111].

2.4. Вимірювання термоелектричних параметрів

коефіцієнта термо-ЕРС 2.4.1. Вимірювання i питомої електропровідності. Коефіцієнт термо-ЕРС α і питому електропровідність σ визначали за стандартною методикою на установці, вигляд якої представлено на (рис. 2.7), а схема – на (рис. 2.8) [112]. Зразок затискається двома мідними стержнями, поміщеними у піч U₁, яка нагріває зразок до заданої температури вимірювання. На один із мідних стержнів намотано піч U₂ для створення градієнту температури (≈10 K) на зразку. Вимірювання температури проводили двома ХА-термопарами, поміщеними в отвори, висверлені V зразку. Електропровідність визначали, вимірюючи спад напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги U₃. При цьому, одна з віток кожної термопари використовувалась як струмовід.

Коефіцієнт термо-ЕРС та питома електропровідність визначались згідно виразів:

$$\alpha = \frac{U_{epc}}{\left(T_2 - T_1\right)},\tag{2.1}$$



Рис. 2.7.Загальний вигляд установки для вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС α та питомої електропровідності σ (а) та вимірювальна комірка (б) із зразком.



Рис. 2.8. Схема установки для вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС і питомої електропровідності. 1 зразок; 2, 3— мідні стержні; 4 кварцова трубка.

$$\sigma = \frac{U_{er} \cdot l}{U_{3p} \cdot R_{er} \cdot S}.$$
(2.2)

де U_{3p} – спад напруги на зразку, R_{eт} – опір еталонного резистора, S – площа поперечного перерізу зразка, l – відстань між термопарами, U_{epc} –термо-ЕРС, T₁, T₂ – температури на кінцях зразка.



Рис. 2.9. Автоматизована установка для вимірювання ефекту Холла.

Додатково вимірювання електропровідності проводили в комплексі при дослідженні ефекту Холла [113]. Холлівські вимірювання проводили згідно оптимізованої методики вимірювання у постійних магнітних та електричних полях чотиризондовим методом (рис. 2.9), на удосконаленій автоматизованій установці,. струм через зразки складав ≈ 100-500 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до повздовжньої осі циліндричного зразка при індукції 1,5 Тл [112]. 2.4.2. Вимірювання коефіцієнта теплопровідності. З усіх стаціонарних методів вимірювання теплопровідності при високих температурах радіальний метод є найбільш надійним внаслідок мінімізації у ньому втрат тепла [114-120]. Нижче представлена методика вимірювання і установка для вимірювання згідно даного методу. Метод радіального теплового потоку відноситься до числа стаціонарних абсолютних. Здійснюється він у такий спосіб (рис. 2.10) [112]. Вздовж осі циліндричного зразка розміщується нагрівач для створення градієнта температури в радіальному напрямку, який вимірюється двома термопарами, розташованими вздовж радіуса. Теплопровідність при цьому обчислюється із співвідношення:

$$\chi = q \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right) \frac{1}{2\pi(T_1 - T_2)},$$
(2.3)

де q – електрична потужність на одиницю довжини нагрівача; r_i – відстані від центра зразка до термопари; T_i – температури в цих точках [112].

Для того, щоб збурення температурного поля, внесеного кінцями зразка, не перевищували (2-3) %, необхідно зберігати певне співвідношення між довжиною зразка L і діаметром d. Крім того, на похибку в абсолютній величині теплопровідності впливає неточність вимірювання відстані від осі зразка до термопар, яка може досягати 10-20 % [134, 112].

Таким чином, задача кріплення термопар і нагрівача в даному методі має свої практичні складності. Зразок із нагрівачем і термопарами є основною частиною вимірювальної схеми (установки), яку треба монтувати для кожного нового вимірювання. Цей недолік радіального методу усувається, якщо використовувати зразок, розрізаний по осі циліндра на дві половини. У цьому випадку установка нагрівача і термопар значно спрощується, і вони можуть бути використані для вимірювання декількох зразків [120].



Рис. 2.10. Схема вимірювання теплопровідності з використанням методу радіального теплового потоку: Q – нагрівник; T₁ і T₂ – температури зразка на відстані r₁ та r₂ від осі.

Безсумнівно, що при температурах, які перевищують (1000-1200) К, радіальний метод є в тих або інших модифікаціях основним. Вимірювання температур при цьому проводиться високотемпературними термопарами або оптичними пірометрами. Схема і загальний вигляд даноустановки представлені на рис. 2.11 і рис. 2.12 відповідно. Уздовж осі циліндричного зразка поміщається нагрівач (ніхромовий дріт). При пропусканні через нього струму створюється градієнт температури на зразку в радіальному напрямку. Останній вимірюється двома хромель-алюмелевими термопарами.

Для визначення реальної похибки вимірювань було проведено вимірювання теплопровідності еталонного фторопластового циліндричного зразка з L/d≈1, як і в термоелектричних стержнях. Виміряна теплопровідність становить 0,0027 Вт/(К см) при табличному значенні 0,0025 Вт/(К см). Тобто відносна похибка становить ≈ 10%.



Рис. 2.11. Схема вимірювання теплопровідності з використанням методу радіального теплового потоку: Q – нагрівник; T₁ і T₂ – температури зразка на відстані r₁ та r₂ від осі.



Рис. 2.12. Загальний вигляд установки для вимірювання теплопровідності (а) та кріплення зразка у приладі (б).

У цьому розділі описано технологію синтезу хімічних сполук, металокерамічним зразків виготовлення методом та за допомогою іскроплазмового спікання, висвітлено методики дослідження їх структури і фізико-хімічних властивостей: фазового складу, структурних характеристик, електрофізичних та термоелектричних параметрів. Наведена схема та загальний вигляд розробленої установки для дослідження теплопровідності та коефіцієнта термо-ЕРС.

Література до розділу

103–120.

РОЗДІЛ ІІІ

СТРУКТУРА ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БЕЗДОМІШКОВОГО ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДУ, ОТРИМАНОГО МЕТОДОМ ПРЕСУВАННЯ ПОРОШКУ

Представлено результати дослідження термоелектричних властивостей плюмбум телуриду, отриманого методом пресування порошку, в залежності від ряду технологічних факторів, зокрема, тиску пресування, розміру фракцій, температури відпалу пресованих зразків. Особлива увага приділена дослідженню технології синтезу полікристалічних злитків, з метою їх відтворюваного отримання.

3.1. . Вплив умов синтезу злитків на фазовий склад і термоелектричні властивості зразків

Для дослідження фазового складу, структурного стану та електрофізичних властивостей бездомішкового плюмбум телуриду, а також впливу на них чистоти вихідних компонентів, проведено синтези PbTe з свинцю марки C-0 (вміст основної речовини 99,99 мас. %) та телуру марки T-ВЧ (вміст основної речовини 99,9997 мас. %, злитки IV, V),T-B3 (вміст основної речовини 99,997 мас. %, злиток III) і T-A1 (вміст основної речовини 99,96 мас. %, злиток II).

Рентгенівський структурний та фазовий аналіз проведено на дифрактометрі STOE-STADI. Для встановлення впливу технологічних факторів на структурний стан i фазовий склад досліджуваних матеріалів дифрактометричні дослідження проводили окремо для синтезованих злитків (розмелювали безпосередньо перед проведенням вимірювань), порошку, розмеленого за 10 днів до проведення аналізу, та пресованих зразків, які, як і ЗЛИТКИ, розмелювали безпосередньо перед вимірюваннями. Отримані дифрактограми представлено на рис. 3.1, а визначені параметри елементарних комірок у таблиці 3.1 [112].

Таблиця 3.1

Параметри елементарних комірок зразків РbTe, для синтезу яких використано

телур різної чистоти: II – Т-А1, III – Т-В3, IV, V – Т-ВЧ

(Абсолютна похибка ±0,0010 Å)

№злитка	Параметр елементарної комірки a (Å) ¹		
	ЗЛИТОК	порошок	Зразок
II	6,4561	6,4571	6,4547
III	6,4571	6,4570	6,4552
IV	6,4548	6,4588	6,4594
V	6,4577	6,4580	6,4564



Рис. 3.1. Дифрактограми зразків PbTe, для синтезу яких використано телур різної чистоти: II – T-A1, III – T-B3, IV, V – T-BЧ. Для всіх злитків використано свинець C-0. (а – злиток, b – порошок, с – пресований зразок)
Усі досліджувані матеріали однофазні, структурний тип NaCl. Незважаючи на різну чистоту вихідних матеріалів, параметри елементарних комірок зразків, в межах похибки, однакові.

Для зразків II, III і V спостерігається зменшення параметра елементарної комірки та відповідний зсув дифрактометричних ліній (рис. 3.2) для пресованого та відпаленого зразка у порівнянні з порошком, що може свідчити про виникнення макронапружень при розмелюванні та їх знятті після відпалу. Відмінностей у ширині піків для різних зразків, які могли б вказувати на наявність мікронапружень чи відмінності у розмірах ОКР не виявлено (рис. 3.2). Для зразка IV аналогічна закономірність, найімовірніше, теж має місце, але спостережувані зміни вписуються у межі похибки експерименту.

Варто зазначити, що параметри елементарних комірок для злитків, тобто свіжо розмеленого матеріалу, і витриманого порошку в межах похибки однакові (за винятком зразка IV). Це може свідчити про те, що напруги в процесі витримки не знімаються.



Рис. 3.2. Співставлення ширини рефлексів (220) рентгенівських дифрактограм зразківРbTe (II) та PbTe (V).

Результативимірювань питомої електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС представлено на рис.3.3.3разки для вимірювання α, σ та к пресували під тиском 2 ГПа протягом 15 хв з фракцій (0,05-0,5) мм та відпалювали на повітрі при 230°С протягом 5 годин.

Вплив умов відпалу на властивості зразків буде обговорено окремо. Тут лише варто зазначити, що відпалені за таких умов зразки характеризувались, на відміну від не відпалених, часовою стабільністю властивостей на повітрі не менше двох тижнів, що дозволяло без застосування додаткового захисту проводити практично весь комплекс досліджень.



б)

Рис. 3.3.Температурні залежності питомої електропровідності σ (а) і коефіцієнта термо-ЕРС α (б) зразків стехіометричного РbTe, отриманого зі злитків, для синтезу яких використано телур різної чистоти: II-1 – T-A1, III-1 – T-B3, IV-3, V-2 – T-BЧ. Для всіх злитків використано свинець C-0. (w – зразки виміряні через місяць після виготовлення, у – зразки виміряні через рік після виготовлення).

Зразки, виготовлені зі злитків II та III при температурах нижче 200°С, проявляють дірковий тип провідності. Коефіцієнт термо-ЕРС при 100°С становить $\approx 400 \text{ мкB/°C}$. З ростом температури величина α зменшується і в околі 200°С тип провідності змінюється на електронний, а при T = 300°С $\alpha \approx 200 \text{ мкB/°C}$. Температурна залежність електропровідності для цих зразків є немонотонною з мінімумом при температурі, що відповідає p-n-переходу.

Використання телуру T-A1 зумовлює отримання матеріалу п-типу провідності у всьому досліджуваному діапазоні температур з питомою електропровідністю $\approx 200 (Om \text{ cm})^{-1}$ та досить високим коефіцієнтом термо-ЕРС – >300 мкВ/°С. Вища чистота телуру T-B3 зменшує і питому електропровідність і коефіцієнт термо-ЕРС у порівнянні з результатами, отриманими при використанні телуру T-A1, проте досягти результату, аналогічного використанню T-B4 не вдається.

Варто зауважити, що нижча чистота вихідних компонентів призводить до значних змін властивостей з часом у порівнянні з високочистим телуром Т-ВЧ. Найбільш помітні зміни спостерігаються на температурних залежностях питомої електропровідності (рис. 3.3 а).

Для дослідження впливу чсових режимів синтезу на структуру і термоелектричні властивості отримано злитки з максимально можливими витримками на різних режимах синтезу злитків для отримання високогомогенних зразків. Для синтезу використанотелур Т-В3, додатково очищений методом перекристалізації через парову фазу, та свинець С-0, додатково очищений описаним у розділі II методом.

Ампули з шихтою вакуумувались до залишкового тиску 10^{-4} Па, герметизувались і розміщувались у двозонні електропечі. Синтез проходив у кілька етапів. Спочатку в печах встановлювалась температура до 500 °C, за якої всі компоненти переходили у рідку фазу. Для підвищення гомогенності сполуки при цій температурі виконувалось 6 повних коливань електропечі з відхиленням її від горизонтального положення на кути ±30°. Після цього електропіч витримувалась впродовж 50 год для дифузії речовин. Потім в печі

встановлювалась температура 1240 К, необхідна для формування хімічних зв'язків, і знову виконувалось 6 повних коливань. Після цього піч встановлювалась горизонтально і в такому стані процес синтезу тривав 70 год. Охолодження електропечі проводилось до температури 700 К з швидкістю 5 К/год, а надалі охолодження відбувалось з двічі більшою швидкістю до кімнатної температури [136].

Зразки для вимірювання α, σ та к готували аналогічно до зразків зі злитків II-V. Виявлено, що у порівнянні із зразком III (рис.3.3) електропровідність матеріалу, одержаного з додатково очищених вихідних компонентів, знизилася (рис. 3.4). Це зв'язано, очевидно, зі зменшенням кількості неконтрольованих домішок.



Рис. 3.4. Температурні залежності питомої електропровідності σ (a), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків PbTe,

отриманих холодним пресуванням.

Незважаючи на вибрані умови синтезу, згідно результатами 3 14-36 рентгенівського дифрактометричного аналізу, злиток виявився двофазним. Основна фаза – PbTe, а в області кутів $2\theta \approx 31^{\circ}$ зафіксовано пік, що відповідає фазі чистого свинцю Рb (рис.3.5).



Рис. 3.5.Порівняльні дифрактограми злитка 14-36 та виготовленого з нього зразка (14-36SG) (а) і фрагмент дифрактограми з відзначеними рефлексами від додаткових фаз (б).

При дослідженні поверхні злитку скануючим електронним мікроскопом виявлено включення додаткових фаз (рис. 3.6). У межах візуально однорідних

ділянок (№№ 1-3) співвідношення між елементами матриці Te/Pb в ат.% 51.10/48.90, 1.21/48.79, 51.37/48.63. становить Тобто, фіксується нестехіометричність злитку з надлишком халькогену до 1,5 ат. %. В області № 4 склад залишається нестехіометричним, але кількість атомів плюмбуму зростає і відношення Те/Рь становить 50.88/49.12. Натомість області № 5 і №6 є практично вкраплення свинцю з домішкою сурми (рис. 3.8). Так, в області №5 Te/Pb = 0,00/100,00, а в області №6 співвідношення Pb/Sb/Nастановить 14,01/81,05/4,93. Тобто, основною домішкою неконтрольованою У використаному телурі є сурма.





Рис. 3.6.SEM - зображення поверхні злитка PbTe 14-36(а, б) та відзначені ділянки проведення EDX-аналізу (в).



Рис. 3.7.EDX-діаграма ділянки №6 (див. рис. 3.6) злитка 14-36.

Відхилення від стехіометрії в межах 1 ат.% можна було б проігнорувати з огляду на точність рентгенівських методів кількісного аналізу. Проте, наявність фази свинцю все ж спонукає до прийняття факту нестехіометричної кристалізації розплаву. Зважаючи на особливості Т-Х діаграми області гомогенності PbTe, кристалізація на початкових стадіях може відбуватися з отримання матеріалу з надстехіометричним халькогеном, що в результаті, і є найімовірнішою причиною наявності включень металу. Зважаючи на те, що температура плавлення Pb є набагато меншою температури плавлення PbTeiSb, можна пояснити наявність домішок у включеннях металу.

На основі структурних та фазових досліджень пресованих та відпалених зразків встановлено наявність у них окрім фази свинцю також включення фази чистого телуру (рис. 3.6, 3.8, 3.9). На ділянках 6, 7, 8, 9, 13 співвідношення між частками атомів матриці Те/Pb, відповідно, становить51.37/48.63, 0.91/49.09, 51.25/48.75, 51.13/48.87, 50.73/49.27. В той же час, ділянка № 10 відповідає фазі основним елементом якої є телур (Те/Pb = 93.56/6.44), а №11, 12 – фазі свинцю з розчиненою вньому сурмі. Відношення Те/Pb для ділянки №11 становить 1,11/98,89, а №12 – 0,00/2,08 з вмістом сурми 97,95 ат.%.

Найімовірніше, надстехіометричний розчинений за високої температури в матриці телур при відпалі зразків за температури, при якій його розчинність значно нижча, випадає в окрему фазу.

Важливо зазначити, що на дифрактограмах пресованого і відпаленого зразка закономірно з'являються також піки від фази оксиду свинцю. Проте рефлекс даної фази в області $2\theta = 28,5^{\circ}$ практично співпадає з рефлексом фази телуру структурного типу As (в області $2\theta = 38^{\circ}$ фіксується фаза телуру структурного типу Se), що ускладнює їх ідентифікацію та розділення.





Рис. 3.8.SEM - зображення поверхні зразка PbTe 14-36(а, б) та відзначені ділянки проведення EDX-аналізу (в).





Рис. 3.9. ЕDХ-діаграми ділянок №№ 10-12 пресованого зразка зі злитка

РьТе 14-36, у яких виявлено включення свинцю, телуру та сурми.

З огляду на більш рівноважні умови синтезу злитка 14-36, можна було б очікувати вищої структурної досконалості, зокрема більших областей когерентного розсіювання D, що може бути причиною відмінностей у структурі рефлексів (рис. 3.10).



Рис. 3.10. Порівняння структури рефлексів (200) для злитків V і 14-36 (а) та виготовлених з них методом пресування порошків зразків (б).

Для підтвердження цього припущення проведено розрахунок з використанням формули Ширера

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos(\theta)},$$
(3.1)

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (для мідного джерела 1,5406 A°), β – ширина рефлекса на половині висоти (у радіанах), θ – кут дифракції, К – коефіцієнт Ширера, який для кубічних кристалітів визначається згідно виразу:

$$K = \frac{6|h|^{3}}{\sqrt{h^{2} + k^{2} + l^{2}} \left(6h^{2} - 2|hk| + |kl| - 2|hl|\right)}.$$
 (3.2)

Тут h, k, l – індекси Міллера.

Вже з співставлення рефлексів злитка 14-36 та V (рис. 3.11), видно, що для першого з них лінії є ширшими, що вказує на менші області когерентного розсіювання. Дана картина є характерною як для злитків, так і пресованих і відпалених зразків. У випадку злитка 14-36 величина D, визначена за найінтенсивнішим рефлексом (200) становить 113 нм, а V – 176 нм.

Такий результат не підтверджує висновку [83-95], про те, що при великих швидкостях кристалізації, зокрема, при гартуванні розплаву у ампулі на повітрі (витягування з печі розплаву), кристаліти будуть меншого розміру а однорідність злитку високою.

Практичний представляє дослідження хімічного інтерес складу досліджуваних матеріалів, особливо ідентифікація основних домішок. Згідно [83-95], у телурі ТВ-3 основними домішками повинні б бути миш'як, олово та сурма, причому приблизно у одинакових кількостях (0,0001%). У Т-А1 також може бути хлор. Проте, на основі проведених дослідженьметодом BIMC, встановлено, що хлор, миш'як та олово у зразкахвідсутні. Також не виявлено домішок йоду та вісмуту. Ідентифікація стибію ускладнена наявністю багатьох ізотопів телуру та олова з близькими атомними масами (табл.. 3.2, рис. 3.11). Та все ж елементів з масою, близькою до 121 а.о.м., що могло б відповідати ізотопу ¹²¹Sb, не виявлено. Натомість, для всіх досліджуваних зразків спостерігається серія смуг, що відповідає елементам з масами 54, 55, 56, 57 а.о.м., що можуть бути зумовлені ізотопами заліза.

Дані висновки підтверджуються і результатами дослідження ВІМС станум телуриду та твердого розчину плюмбум станум телуридускладу $Pb_{0.8}Sn_{0.2}$ Te. Такий експеримент ставився з метою підтвердження того, що домішка присутня саме у телурі. У випадку, якщо домішка є у свинці, для SnTeвoна не повинна б спостерігатися, а для PbSnTeінтeнcuвнicть повинна б зменшитись. Проте даного ефекту не спостерігалося, що дозволяє стверджувати про наявність основної донорної домішки саме у телурі.

Таблиця 3.2

Стабільні ізотопи стануму, свинцю, телуру та деяких інших можливих

Sn	Sb	Te	Ι	Pb	Bi
112 Sn				²⁰² Pb	
¹¹⁴ Sn				²⁰⁴ Pb	
¹¹⁵ Sn				²⁰⁵ Pb	
¹¹⁶ Sn				²⁰⁶ Pb	
¹¹⁷ Sn				²⁰⁷ Pb	²⁰⁷ Bi***
¹¹⁸ Sn				²⁰⁸ Pb	²⁰⁸ Bi
¹¹⁹ Sn					²⁰⁹ Bi
120 Sn		¹²⁰ Te		²¹⁰ Pb	
121 Sn*	¹²¹ Sb				
122 Sn		¹²² Te			
	¹²³ Sb	¹²³ Te			
¹²⁴ Sn		¹²⁴ Te			
¹²⁵ Sn	¹²⁵ Sb**	¹²⁵ Te			
		¹²⁶ Te			
			¹²⁷ I		
		¹²⁸ Te			
			¹²⁹ I		
		¹³⁰ Te			

домішкових атомів [121].

* – стабільність 40 років.

** - стабільність 2,7 років.

** - стабільність 33 роки.



Рис. 3.11. ВІМС – спектри зразків РbTe (а), SnTe (б) і Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te (в).

3.2. Встановлення взаємозв'язку між термоелектричними властивостями РbTe та умовами пресування івідпалу і розміром фракцій

Порошок в процесі підготовки до пресування і під час пресування піддається впливу атмосферних газів, а його розмелювання може наводити механічні напруги на зернах, тому важливим є встановлення закономірностей таких процесів та визначення оптимальних умов отримання відтворюваних результатів. Варто також зазначити, що відзначені фактори можуть проявляти і часову залежність.



Рис. 3.12. Дифрактограми зразків PbTe (VI) (а) та структура рефлексів злитку (порошку) і двох пресованих і відпалених зразків (б).

Для дослідження цих явищ проведено дослідження серії зразків, отриманих зі злитка $Pb_{0.5}Te_{0.5}$ (злиток VI). Для його синтезу використано свинець C-0 та телур T-A1. Рентгенівські дослідження даного злитку підтвердили його однофазність (рис. 3.12) [112]. Параметр елементарної комірки дослідженого порошку 6,4566 A° узгоджується з результатами для інших злитків, зокрема, II, III, IV, V.

Пресування здійснювали під тиском 1,5 ГПа, час витримки під тиском 15 хвилин. Відпал пресованих зразків здійснювали на повітрі за температури 230°С протягом 5 годин. Результати вимірювання термоелектричних параметрів приведено на рис. 3.13.

Зразок 2 пресування і відпал пройшов у той же день, що й розмелювання, зразок 3 пресувався і відпалювався через два дні після розмелювання, а зразок 5 пресувався через 2, а відпалювався через 3 дні після розмелювання. З рис. 3.13 видно, що зразок, виготовлення якого відбулося в один день, демонструє електропровідність і високий коефіцієнт термо-ЕРС. найвищу питому Витримка порошку на повітрі зменшує і електропровідність і коефіцієнттермо-ЕРС, хоч і в межах похибки. В той же час відтермінування операції термообробки на властивості зразків практично не впливає. Такий ефект може мати два пояснення. Перший, і найбільш імовірний варіант пов'язаний з тим, що витримка порошку на повітрі призводить до виникнення окисного шару на поверхні кристалітів, що в подальшому і зменшує електропровідність зразка. Інший варіант пов'язаний з особливостями пресування свіжо розмелених порошків. Процес розмелювання сприяє виникненню значної концентрації дислокацій у зернах, які зменшують в'язкість матеріалу. А це, згідно [102], покращує на етапі відпалу умови для створення більш якісних міжзеренних контактів. Варто зазначити, що, згідно [102], пластична деформація, зумовлена втисненням зерен одне в одне під дією капілярних сил, є основним механізмом утворення міжзеренних перешийків на початковому етапі. І лише на наступних етапах формування домінуючими механізмами є поверхнева дифузія та в меншій мірі об'ємна дифузія. Дана закономірність у [102], досліджена на металічних частинках, проте для керамічних матеріалів вона, ймовірно, повинна б зберігатись.



Рис. 3.13. Температурні залежності питомої електропровідності σ зразків PbTe, виготовлених за різних технологічних факторів (злиток VI).

Для більш детального вивчення впливу атмосферного кисню на властивості зразків, отриманих методом пресування, досліджено термоелектричні властивості і ефект Холла для серії зразків, пресованих з порошку, відпаленого на повітрі при температурах 200°С 5годин, та 350°С 2 години [122]. Результати вимірювань представлено на рисунках 3.14-3.15.

Як видно з рис. 3.14, відпал порошку при 200°С практично не впливає на провідність зразків, якщо не проводити їх відпалу. Коефіцієнт термо-ЕРС теж кількісно і якісно відповідає результатам, отриманим для зразків з невідпаленого порошку. Відпал зразків з підданого термічній обробці порошку призводить до росту питомої електропровідності, проте максимальні значення є меншими у порівнянні з зразками, отриманими за стандартною схемою (зразок 1а). А от коефіцієнт термо-ЕРС такого зразка практично нічим не відрізняється від зразка 1а. Також практично ніяких змін відпал порошку не зумовлює у величині коефіцієнта теплопровідності.



Рис. 3.14. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків бездомішкового PbTe, пресованих з відпаленого на повітрі при 200°С (5годин) порошку.

Підвищення температури відпалу порошку до 350° С більш радикально впливає на величину питомої електропровідності. Як видно з рис. 3.15, значення $\sigma(T)$ як для відпалених, так і не відпалених зразків є значно меншими, ніж аналогічні значення для зразків, отриманих за стандартною схемою.

Важливо зазначити, що, незважаючи на значні відмінності у величині $\sigma(T)$ для зразків, отриманих з порошків, відпалених за різних умов, концентрація носіїв у них є практично однаковою (рис.3.16). Так невідпалені зразки, як і зразки, отримані з невідпаленого порошку, характеризуються зростаючою залежністю n(T). Після відпалу зразків концентрація носіїв зростає до значень вищих, ніж для невідпалених порошків, а залежність n(T) стає від'ємною.





Таким чином, можна припустити, що умови відпалу зразка на повітрі не лише визначають концентрацію акцепторних дефектів, ймовірно атомів оксигену у ньому, але і модифікують приповерхневий шар, що впливає на структуру контактного перешийка, яка визначає величину питомої електропровідності пресованих зразків.

Проте, говорячи про зміну структури, мається на увазу не зміна фазового складу, а, найімовірніше, радикальна перебудова дефектної підсистеми поверхневого шару. Відсутність додаткових фаз підтверджується результатами рентгенографічних досліджень (рис. 3.17, табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Параметри елементарних комірок зразків порошку РbTe не відпаленого та відпаленого на повітрі при 350°С (Згодини)

№зразка	и Умови обробки зразка				Фазовий склад				Параметр елементарної комірки <i>а</i> (Å)) 10ï Å)		
XL	РbTe, порошок				(S	PbTe (ST NaCl, SG Fm -3 m , Z = 4)				6.4	45866(14	4)	
XL a	РbTe порошок,відпалений на повітрі при 350°С 3 години			(S	PbTe (ST NaCl, SG Fm -3 m , Z = 4)			Sm,	6.4	45815(15	5)		
Intensity (arb. units)	1000 9000 7000 5000 3000 1000 1000 20 11000 9000 1000 1000 1000 1000				50	60 60		80	90 2θ (°)		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	120	
		20	50	40	50	6) ()	00	2θ (°)	100	110	140	

Рис. 3.17. Дифрактограми зразків порошку РbTe не відпаленого (а) та відпаленого на повітрі при 350 °C 3 години (б).

Збільшення часу пресування від 15 хв до 60 хв не зумовлює змін, які б виходили за межі експериментальної похибки, що узгоджується з [85].Варто зазначити, що згідно [85], оптимальний час пресування 1-2 хв. Проте за таких умов у нашому випадку часто спостерігалась наявність дефектів (тріщин). При часі пресування 15 хв їх присутність спостерігалась значно рідше.



Рис. 3.18. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків РbTe+3at.% Te (XXVI) (Технологічні параметри приготування див. табл. 3.4).

Незначне зниження електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС спостерігається при збільшенні часу відпалу від 5 год до 50 год (рис. 3.18). Відсутність якісних змін при цьому дає можливість стверджувати, що така закономірність зумовлена частковою деградацію зразка внаслідок впливу

атмосферного кисню. Зменшення тиску пресування до 1,5 ГПа та відпал впродовж 50 годин забезпечує отримання зразків, що характеризуються провідністю, близькою до провідності зразків, пресованих при тиску 2 ГПа та відпалених за аналогічною схемою (230°С, 50 год.).

Таблиця 3.4

Зразок	Тиск	Час	Температура	Час	Фракції,		
	пресування	пресування	відпалу*	відпалу	ММ		
	P, Gpa	t, xb	T,°C	t, години			
1 S , 1k	2	15	230	5	0,05-0,5		
2S, 2k	2	15	230	50	0,05-0,5		
4S, 4k	1,5	15	230	50	0,05-0,5		

Технологічні умови приготування дослідних зразків PbTe: Te (3 ат. %)

* – відпал проводився на повітрі.

Більш очевидне погіршення термоелектричних властивостей, зумовлене впливом атмосферного кисню, спостерігається при відпалі при підвищеній до 330°С, температурі (рис. 3.19). Порівняння часових залежностей спектрів ВІМС (рис.3.20) підтверджує висловлене припущення. Для зразків, відпалених при температурі 330°С інтенсивність спектральних ліній, зумовлених оксисеном є вищою, особливо на його поверхні. В об'ємі зразка ця різниця менш помітна. Також варто звернути увагу на те, що, згідно результатів ВІМС, на поверхні зразка співвідношення між концентраціями атомів свинцю та телуру є вищим, ніж у об'ємі зразка, що може свідчити про реалізацію ефекту випотівання.

Відпал зразків у вакуумі забезпечує отримання матеріалу, властивості якого не суттєво відрізняються від властивостей відпалених на повітрі при 230°С зразків. Крім того, у випадку відсутності атмосферного повітря зміна температури відпалу від 230°С до 330°С практично не впливає на властивості зразків. Вочевидь вже температура 230°С забезпечує необхідні для протікання релаксаційних процесів умови. В першу чергу мається на увазі досягнення квазірівноважного розподілу точкових дефектів та, в деякій мірі, релаксація

напружень в кристалітах, які виникають при розмелюванні та пресуванні. Варто зазначити, що релаксаційні процеси, пов'язані з реструктуризацією міжкристалітних контактів, при таких температурах не відбуваються [90].



Рис. 3.19. Температурні залежності питомої електропровідності σ (a), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків PbTe+1at.% Te (XVII), а їх технологічні умови наведені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5.

Технологічні умови приготування дослідних зразків PbTe:Te (1ат. %).

Зразок	Температура відпалу* Т, С	Фракції, мм
8S	230 (на повітрі)	0,05-0,5
2S, 2k	330 (на повітрі)	0,05-0,5
3S, 3k	230 (у вакуумі)	0,05-0,5
4S, 4k	330 (у вакуумі)	0,05-0,5
5Sa, 5kb	230 (на повітрі)	0-0,5
7S, 7k	230 (на повітрі)	$(0-0,05)_{50 \text{ Mac.\%}}:(0.05-0.5)_{50 \text{ Mac.\%}}$

Для всіх зразків тиск пресування 2 ГПа, час пресування 15 хв., час відпалу 5 годин.



Рис. 3.20. Часові залежності інтенсивностей ліній карбону, оксигену, телуру та плюмбуму у спектрах ВІМС для зразків РbTe, відпалених при температурі 230 °C (а) та 330 °C(б).

Температурні залежності термоелектричних параметрів для зразків, пресованих з порошку різних фракцій, представлені на рис. 3.21. Порівнюючи представлені дані з даними рис. 3.19, видно, що дрібна фракція збільшує електропровідність матеріалу та зменшує його теплопровідність. Це може свідчити про різний вплив границь зерен на електронну та фононну підсистему.



Аналіз впливу розміру фракцій на коефіцієнт термо-ЕРС ускладнений наявністю p-n-переходу.

Рис. 3.21. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків
PbTe+1at.% Те (XVII), пресованих з різних фракцій. Технологічні параметри приготування зразків приведені у таблиці 3.5.

Згідно [102], відношення радіусу контактного перешийка х до радіусу зерен R визначається як $x/R = f(t, T) R^{-3/5}$. Тобто, більша контактна площо буде в кристалітах меншого діаметру. Це пояснює чому при додаванні малих фракцій росте електропровідність зразків. Варто також зазначити, що час, необхідний для досягнення заданого x/R при заданому механізмі повинен збільшуватись із збільшенням R, бо більші зерна довше досягають заданого x.

Зменшення теплопровідності, найімовірніше, зумовлене зменшенням густини зразка (k~р), оскільки з ростом дисперсності зростає і пористість пресованого зразка [102].

3.3. Вплив технологічних факторів на густину, пористість і мікротвердість пресованих термоелектричних матеріалів

Характерною ознакою усіх досліджуваних зразків є їх висока густина. Для зразків, пресованих під тиском 2 ГПа, в залежності від технологічних умов, величина ρ , визначена методом Архімеда, становитиме (8,15 - 8,2) г/см³. При параметрі елементарної комірки (6,455 - 6,459) А° (таб. 3.1, зразки II - V) рентгенівська густина $\rho_P = (8,268 - 8,253)$ г/см³, відповідно Таким чином, відносна густина пресованих зразків буде не менше 98,57 %. Для зразків, пресованих під тиском 1,5 ГПа, густина менша (8,05 - 8,15) г/см³ в залежності від інших технологічних факторів При однаковій ρ_P відносна густина становить 97,36 %.

Як зазначено в огляді, при відносно невисоких тисках (МПа) та відношенні висоти зразка до його радіусу \approx 1, нерівномірність розподілу тисків може досягати 50 %, що призведе до аналогічних неоднорідностей як густини зразка, так і його властивостей, зокрема пористості та мікротвердості (рис. 3.22). При тиску пресування 0,6 ГПа мікротвердість не відпаленого зразка Pb_{0.49}Sb_{0.01}Te_{0.5} (фракції 0-0,5 мм) з боку Пуансона 61,8 Hv, а з протилежного 53,7 Hv. При тиску 1,5 ГПа відповідні значення становлять 50,56 Hv та 51,44 Hv. Тому вибір високих тисків пресування здійснено саме з метою отримання високих густин, при яких пресований зразок повинен мати високу однорідність.

На мікрофотографіях пресованих під тискоком 2 ГПа та відпалених при температурі 230°С зразках практично відсутні мікропори (рис. 3.23). Мікротвердість цього зразка (h/R=1) з боку пуансона була 34 Hv, а з протилежного боку 37 Hv. Вимірювання проводили при навантаженні 300 gf при часі навантаження 10 секунд. Відносна різниця становила 5 %.





a)

б)



Π

Рис. 3.22. Мікрофотографії поверхні зразків, пресованих під тиском 0,6 ГПа (I) та 1,5 ГПа (II) з боку пуансона (а) та протилежного до нього боку (б). Розмір фотографій – 120*120 мкм².



Рис.3.23. Мікрофотографії поверхні зразка XV-1kпри 100х (а) та 400х (б) кратному збільшенні. (розмір зображення: 100х – 460 х 460 мкм², 400х – 120 х 120 мкм²)

3.4. Термоелектричні параметри PbTe, отриманого методомSPS

Використання холоднопресованих зразків у термоелектричних перетворювачах обмежене відносно низькою електропровідністю, яка, в першу чергу, зумовлена вибором технологічних режимів отримання зразка, що не забезпечують отримання високопровідних границь зерен. Так при температурі 200°С максимальне значення ZT \approx 0,1. Проте дана проблема може бути легко вирішена, зокрема, шляхом зміни умов відпалу зразків.

500°C випадку підвищення температури відпалу Зокрема, y до електропровідність збільшити вдається вдвоє. При цьому всьому V досліджуваному діапазоні темпертур зразок проявляв р-тип провідності з підвищеним коефіцієнтом термо-ЕРС у порівнянні з зразком, відпаленим при 230°С. Варто зазначити, що збільшення температури відпалу до 500°С не змінює концентрацію носіїв заряду у зразках, визначених при кімнатній температурі, але значно підвищує їх рухливість.

Проте, з точки зору використання у середньотемпературних термоелектричних перетворювачах, більш доцільно використовувати леговані матеріали, у яких відсутній p-n-перехід при 200-250°C.



Рис. 3.24. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків, отриманих зі злитка XVметодом пресування порошку (0,05-0,5) мм під тиском 2 ГПа протягом 15 хвилин та відпалених при 500 °C на повітрі 15 хвилин.

методу іскроплазмового спікання При використанні (SPS) лля виготовлення зразків з матеріалу 14-36 (телур Т-В3) електропровідність суттєво зростає, а p-n-перехід відсутній (рис. 3.25). Варто відзначити і відмінну від залежність коефіцієнта холоднопресованих зразків температурну теплопровідності зразків, отриманих методом SPS. Якщо для холодно пресованого зразка з ростом температури величина k слабо зростає, то для зразка, виготовленого методом SPS, - зменшується. При цьому, в області температури 600 К для обох зразків коефіцієнт теплопровідності становить ≈ 0,001 Вт/ (см К). Ймовірно, такі відмінності пов'язані із особливостями впливу на теплопровідність холоднопресованих зразків міжкристалічних бар'єрів. Таким використання методу SPS злитків, синтезованих чином, та 3 T-B3, отримання забезпечує матеріалу використанням телуру 3 термоелектричною добротністю ZT≈ 0,9 при 650 К (рис. 3.25, г).



Рис. 3.25. Температурні залежності питомої електропровідності σ(a), коефіцієнта термо-ЕРС α (б), коефіцієнта теплопровідності k (в) та безрозмірної термоелектричної добротності ZT (г) зразка PbTe, отриманого методом SPS.

У цьому розділі досліджено структуру та термоелектричні властивості пресованого плюмбум телуриду в залежності від ряду технологічних факторів: тиску пресування, розміру фракцій, температури відпалу пресованих зразків. Особлива увага приділена дослідженню технології синтезу полікристалічних злитків, з метою досягнення відтворюваних параметрів.

Література до розділу 83-95, 102, 112, 121-122.

РОЗДІЛ ІV

СТРУКТУРА І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНОГО СРІБЛОМ ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДУ РЬТе:Аg ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ У СИСТЕМІ Pb(Sn)-Ag-Sb-Te

Представлено результати дослідження властивостей матеріалів системи Pb(Sn)-Ag-Sb-Te. Встановлені умови отримання двофазних зразків, що забезпечує отримання низьких значень їх коефіцієнта теплопровідності і є необхідним для практичного використання матеріалів у термоелектричних перетворювачах енергії.

1. Вплив домішки срібла на властивості PbTe (PbTe:Ag)

Результати Х-дифракційних досліджень зразків PbTe:Аg представлено у табл. 4.1, та на рис. 4.1, рис. 4.2 а.

Таблиця 4.1

Результати Х-дифракційного аналізу та вимірювання ефекту Холла (при кімнатних температурах) пресованих (1,5 ГПа) і відпалених зразків PbTe:Ag (Основна фаза PbTe, структурний типNaCl)

Зразок	Хімічний склад	Темп.	Додатк.	Парам.	Концен	Рухли
		відпалу,	фаза	елемент.	трація	вість
		Т, С		комірки а	носіїв	μ, см ² /
				(A)	$n,10^{18},$	(B c)
					см ⁻³	
15-18 2S	Pb _{0,5} Te _{0,5}	228	-	6,4565	4.9	124.5
15-22 18	Pb _{0,5} Te _{0,5} +0,3at.%Ag	228	-	6,4561	0.8	15.7
15-22 28	Pb _{0,5} Te _{0,5} +0,3at.%Ag	300	-	6,4570	1.6	21.8
15-23 18	Pb _{0,5} Te _{0,5} +0,5at.%Ag	228	Pb	6,4571	1.2	16.6
15-23 28	Pb _{0,5} Te _{0,5} +0,5at.%Ag	300	Pb	6,4553	0.6	34.7
15-21 18	Pb _{0,5} Te _{0,5} +1at.%Ag	228	Pb	6,4552	0.6	32
15-21 28	$Pb_{0,5}Te_{0,5}+1at.\%Ag$	300	Pb	6,4554	0.6	38.5

¹Примітка. Абсолютна похибка ±0,0005



Рис.4.1. Дифрактограми досліджуваних зразків з різним вмістом домішки срібла (див. табл.1): (а) та фрагмент дифрактограми в області виявлених рефлексів фази свинцю (б).

Зразки нелегованого матеріалу та з вмістом домішки 0,3 ат. % є однофазними незалежно від температури відпалу. При вищих концентраціях домішки проявляються сліди фази чистого свинцю. Залежність параметра

елементарної комірки від кількості введеного срібла характеризується немонотонною залежністю з максимом, положення якого залежить від температури відпалу зразків. При Т відпалу 228°С максимум відповідає концентрації 0.5 ат.% Ад, а при Т відпалу 300°С – 0.3 ат.%. Подібні закономірності характерні і для залежностей холлівської концентрації та рухливості від кількості введеного срібла (рис. 4.26, 4.2в)[123].



Рис.4.2. Залежність параметра елементарної комірки (а), холлівської концентрації (б) та рухливості (в) від кількості введеного срібла (вимірювання проведені при кімнатній температурі).

Зразки бездомішкового плюмбум телуриду, отримані зі злитку з стехіометричної шихти методом холодного пресування з відпалом на повітрі при температурі 228°С, характеризуються п-типом провідності (рис. 4.3, 4.4). Легування сріблом призводить до значного зменшення електропровідності, але переходу в р-тип не відбувається.



4.3. Температурні Рис. залежності електропровідності питомої σ (a), коефіцієнта термо-ЕРС (б) α та коефіцієнта теплопровідності k **(B)** зразків РbTe (■), РbTe:Ад (0.3 ат.%) (●), PbTe:Ag (0.5 at.%) (▲), PbTe:Ag (1.0 ат.%) (◊) пресованих під тиском 1.5 ГПа та відпалених на повітрі при температурі 228 С.

Температурні Рис. **4.4**. залежності питомої електропровідності σ (a), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k **(B)** зразків РbTe (■), РbTe:Ад (0.3 ат.%) (◊),PbTe:Ag (0.5 at.%) (▲), PbTe:Ag (1.0 ат.%) (•) пресованих під тиском 1.5 ГПа та відпалених на повітрі при температурі 300 °С.

Коефіцієнт термо-ЕРС зразків з вмістом домішки 0.3 та 0,5 ат. % Ад є практично однаковим і монотонно спадає від значень 500 мкВ/К при температурі 100°С, до значень 350 мкВ/К при температурі 350°С. Температурна залежність коефіцієнта термо-ерс зразків з вмістом домішки

1 ат. % Ад характеризується немонотонною залежністю з максимумом 400 мкВ/К при 200°С. Коефіцієнт теплопровідності зростає з збільшенням кількості домішки від 0 до 0,5 ат.% Ад. При вищих концентраціях срібла спостерігається його зменшення. Причому, для концентрації 1,0 ат.% Ад нахил залежності k(T) є відмінним від нахилів кривих, що характеризують зразки з вмістом срібла 0.3 та 0,5 ат. % Ад [27].

При збільшенні температури відпалу до 300°С для зразків з концентрацією домішки 0.3 та 0,5 ат. % Ад при температурах нижче 150°С спостерігається перехід у р-тип провідності та зменшення коефіцієнта термо-ЕРС. Питома електропровідність усіх зразків чисельно не суттєво відрізняється від аналогічних значень з отриманих на зразках відпалених при температурі 228°С. Проте серед зразків, відпалених при 300°С, найвищими значеннями усіх вимірюваних параметрів володіє зразок з вмістом 1,0 ат.% Ад [27].

Таким чином, можна констатувати слабку акцепторну дію срібла у РbTe якої необхідним для встановлення причини, для проведення € кристалохімічного чи термодинамічного аналізу дефектної підсистеми. Проте, на основі встановленого збільшення сталої гратки з ростом вмісту Ag та появи слідів фази чистого свинцю можна зробити висновок про заміщення сріблом атомів плюмбуму шляхом їх витіснення у міжвузля з наступною преципітацією. Оскільки міжвузловий атом плюмбуму є двократним донором, а атом аргентуму у катіонному вузлі однократним акцептором, то це може бути поясненням слабкої акцепторної дії срібла та неможливістю переведення матеріалу у р-тип провідності [27].

4.2. Фазовий склад і термоелектричні властивості твердих

розчинів Рb_{1-х-у}Аg_уТе

Для твердих розчинів $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17.5}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17.0}Ag_2Te_{20}$ стала гратки і концентрація носіїв заряду практично однакові, а для зразка складу $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$ є більшою (табл. 4.2, рис.4.5). Для усіх зразків твердих розчинів Pb-Ag-Te на дифрактограмах спостерігається додаткова фаза Te та $Ag_{10,6}Te_7$ (рис. 4.6, б) [123]. Наявність другої з них зумовлена перевищення області розчинення домішки, а першої – значним надлишком халькогену у шихті в порівнянні з стехіометричним складом.



Рис. 4.5. Залежність параметра елементарної комірки фази РbTe (а), холлівської концентрації (б) та рухливості (в) від кількості введеного срібла (m) для твердих розчинів Pb_mAg₂Te (вимірювання проведені при кімнатній температурі, технологічні фактори отримання зарзків – у табл..4.2).

Таблиця 4.2

Результати Х-дифракційного аналізу та вимірювання ефекту Холла при кімнатних температурах пресованих (2 ГПа) і відпалених (230°С на повітрі) зразків Pb_{18-x}Ag₂Te₂₀ (Основна фаза PbTe, структурний тип NaCl)

Зразок	Хімічний склад	Додатко-	Парам.	Концен-	Рухли-
		ві фази,	елемент.	трація	вість
		мас. %	комірки	носіїв	μ, см ² /
			a (Å) ¹	n, cm ⁻³	(B c)
16-12 1S	РbТе	-		2.3 10 ¹⁸	41.4
14-17	PbTe+ Ag ₂ Te (10 mol.%)	~3%	6.4579	$4.9 \cdot 10^{17}$	247.75
		Ag ₂ Te	0,1077		
16-13 2S	$Pb_{18}Ag_2Te_{20}$	Ag _{10.6} Te ₇	6,4571	1.4 10 ¹⁸	35.4
16-14 2S	$Pb_{17.5}Ag_{2}Te_{20}$	Te i	6 4 5 8 2	$1.2 \ 10^{18}$	72 1
		$Ag_{10.6}Te_7$	0,1302	1.2 10	/ 2.1
16-15 1S	$Pb_{17.0}Ag_{2}Te_{20}$	Te i	6 4 5 7 6	$1.3.10^{18}$	48 1
		Ag _{10.6} Te ₇	0,1370	1.5 10	10.1
XIX	$Pb_{17}Ag_3Te_{20}$	Te i	6 1592	$1.1.10^{18}$	26.3
		Ag _{10.6} Te ₇	0,4392	1.1 10	20.3

¹Примітка. Абсолютна похибка ±0,0005

На відміну від легованого матеріалу, для всіх досліджуваних складів $Pb_{18-x}Ag_{2(3)}Te_{20}$ (x=0; 0,5; 1,0) отримано стабільний р-тип провідності. З рис. 4.6, а видно, що електропровідність матеріалу є вищою у порівнянні з легованим матеріалом. Спостерігається виражене зростання величини σ зі зменшенням вмісту свинцю у розчині, хоча, згідно холівських вимірювань, концентрація носіїв практично не змінюється (табл.4.2). Коефіцієнт термо-ЕРС для всіх складів $Pb_{18-x}Ag_2Te_{20}$ є практично однаковим і становить ≈300 мкВ/С при 300°С. Коефіцієнт теплопровідності зменшується зі зменшенням вмісту свинцю у розчині, хоча, згідно холівських вимірювань, концентрація носії в практично не змінюється (табл.4.2). Коефіцієнт термо-ЕРС для всіх складів $Pb_{18-x}Ag_2Te_{20}$ є практично однаковим і становить ≈300 мкВ/С при 300°С. Коефіцієнт теплопровідності зменшується зі зменшенням вмісту свинцю у розчині, що можна пояснити збільшенням кількості вакансій
плюмбуму, на яких розсіються фонони. Найнижчим значенням величини k характеризуються зразки складу Pb₁₇Ag₃Te₂₀. Важливо, що саме для цього зразка є найбільш інтенсивними піки додаткової фази Ag_{10,6}Te₇ [123].



Рис. 4.5. Дифрактограми досліджуваних зразків з різним вмістом домішки срібла (див. табл.4.2) (а) та фрагмент дифрактограми в області виявлених рефлексів фази свинцю (б).

Таким чином, у випадку твердих розчинів електрофізичний вплив срібла є виразнішим у порівнянні з легованим матеріалом. Крім того, включення додаткових фаз суттєво знижує теплопровідність, що є важливим з практичної точки зору.



Рис. 4.6. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків
Pb₁₈Ag₂Te₂₀ (×), Pb_{17.5}Ag₂Te₂₀(●), Pb_{17.0}Ag₂Te₂₀(◊), пресованих під тиском 2,0 ГПа та відпалених на повітрі при температурі 230 С.

Подальша модифікація властивостей плюмбум телуриду шляхом додавання 10 мол.% Ag_2Te не дозволила суттєво покращити безрозмірну термоелектричну добротність в області досліджуваних температур. Не зважаючи на утворення додаткової фази Ag_2Te у кількості 3 мас. %, коефіцієнт

теплопровідності у межах похибки є таким, як і для складу $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$. Проте, за рахунок значного зменшення концентрації вільних носіїв заряду (до $4.9 \cdot 10^{17}$ см⁻³), питома електропровідність у досліджуваному діапазоні температур не перевищує 5 (Ом см)⁻¹.



Рис. 4.7. Фрагмент дифрактограми зразка 14-17 (PbTe+10mol. % Ag₂Te), на якій відзначено рефлекси від додаткових фаз.

4.3. Термоелектричні властивості чотирикомпонентних сполук PbAgSbTe

Згідно дифрактометричних рентгенівських досліджень, полікристалічні злитки $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ кристалізуються у двох фазах одного структурного типу (NaCl) з параметрами елементарної комірки 6.4481(2) Å та 6.4334(3) Å [124]. Після пресування та відпалу залишається одна фаза, але зі значно вищим параметром *a* (6.4509 Å), який, проте, є ближчим до відповідного значення для нелегованого матеріалу PbTe (6.450 Å). Ніяких додаткових фаз як чистих компонентів (Pb, Te), так і їх можливих сполук не було виявлено (табл. 4.3).

Питання двофазності системи $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ є, безперечно, дискусійним і для більш чіткого уявлення про цей ефект необхідними є додаткові дослідження. При порівнянні дифрактограм зразків 14-15 та 14-15А між собою та з теоретичною було встановлено, що рефлекси для не пресованого та не відпаленого матеріалу є значно ширші, ніж у двох інших випадках. Оскільки це уширення є характерним для всіх рефлексів, то було зроблене припущення про

наявність двох фаз з різними параметрами гратки. В результаті побудови теоретичних дифрактограм цих фаз та їх співставлення з експериментально отриманою була встановлена задовільна кореляція. Також слід зазначити, що сполуки LAST характеризуються сильною неоднорідністю хімічного складу по об'єму зразків. Ймовірно, наш матеріал був закристалізований із значними неоднорідностями у розподілі домішкових компонентів, що й зумовило утворення двофазної системи. У процесі відпалу компоненти сполуки, внаслідок процесів дифузії, розподілились більш рівномірно, що й спричинило перехід до однофазної системи.

Таблиця 4.3

		Основия	Вміст	Параметр	Рентгенівська
№ зр.	Опис зразка	фаза	(мас.	елементарної	густина р,
			%)	комірки <i>а</i> , Å	г/см ³
		Структурний			
		тип NaCl,	100	6.450	
12.1	РbТе	просторова			8,287
12-1		група <i>Fm</i> -			
		<i>3m</i> ,			
		Z = 4			
14-15	$Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$	2 фази структу			
		1 ϕ asa (80 \pm 2 mass %) a = 6.4481(2) Å			8,306
		2 ϕ asa (20 \pm 1 mass %) a = 6.4334(3) Å			
14-	$Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$	Структурний			
15A	(pressed&annealed)	тип NaCl,			
		просторова	100	6.4509(3)	8,284
		група <i>Fm</i> -			
		<i>3m</i> ,			
		Z = 4			

Результати Х-дифракційного аналізу синтезованих матеріалів та зразків Pb₁₈Ag₁Sb₁Te₂₀ [136].

Термоелектричні зразки, пресовані під тиском 2 ГПа та відпалені на повітрі (табл. 4.4, рис. 4.8) мали п-тип провідності, а величина питомої

електропровідності становила $\approx (2 - 4)$ (Ом см)⁻¹. Концентрація носіїв заряду становить 6.9·10¹⁸ см⁻³ і є близькою до концентрації у нелегованому матеріалі. Такий результат підтверджує вихідне припущення про взаємокомпенсацію електричної дії атомів аргентуму та стибію. Коефіцієнт Зеебека з ростом температури зменшується від значень ≈ 350 мкВ/К при температурі 100°C до значень ≈ 250 мкВ/К при температурі 300°C. Коефіцієнт теплопровідності є нижчим, ніж у бездомішковому матеріалі, слабко змінюється з ростом температури і становить (0,003 - 0,004) Вт/(см К) у температурному діапазоні (100-300) К.

Зменшення вмісту телуру у сполуці сприяє підвищенню концентрації електронів та, відповідно, електропровідності зразків до значень ≈ 10 (Ом см)-1. Очевидно, такі зміни пов'язані з утворенням вакансій халькогену, які є донорами і відповідальні за збільшення концентрації основних носіїв заряду. Коефіцієнт термо-ЕРС при цьому незначно зменшується. Проте, суттєво підвищується коефіцієнт теплопровідності зразків такого складу, а це не сприяє покращенню термоелектричної добротності матеріалів вцілому.

Таблиця 4.4

№ зразка	Хімічний склад	Фракції, мм	Температура
			відпалу, ⁰С
16-17 1S, 1k	$Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$	0.05-0.5	228
16-18 1S, 1k	$Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{19}$	0.05-0.5	228
16-182S, 2k	$Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{19}$	0-0.5	228
16-18 3S, 3k	$Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{19}$	0-0.5	-
16-19 1S, 1k	$Pb_{18,5}Ag_{1}Sb_{1}Te_{20}$	0.05-0.5	228

Технологічні параметри приготування дослідних зразків

(тиск пресування 2 ГПа)



Рис. 4.8. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків

 $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}(\blacktriangle), Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{19}(\bullet) \ Ta \ Pb_{18.5}Ag_1Sb_1Te_{20}(\times).$

Варто зазначити, що надлишок металу у сполуці в порівнянні з нестачею халькогену впливає на властивості інакше. Питома електропровідність практично не змінюється, а коефіцієнт термо-ЕРС зростає. Та найбільший приріст спостерігається для коефіцієнта теплопровідності, який сягає значень 0,01 Вт/(см К).

Додаткового покращення властивостей матеріалу з нестачею халькогену досягнуто при використанні для пресування зразків фракцій (0-0,5) мм, тобто без відсіювання фракцій (0-0,05) мм (рис.4.9). Їх питома електропровідність збільшується при високих температурах практично вдвічі. При цьому коефіцієнт Зеебека в області низьких температур зменшується приблизно на



Рис. 4.9. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків Pb₁₈Ag₁Sb₁Te₁₉, пресованих з фракцій (0,05-0,5) мм (●) та (0-0,5) мм (×, ■).

Особливо важливим фактором, який визначає властивості матеріалів між кількістю LAST. € співвідношення атомів аргентуму стибію. та Встановлено, що у випадку збільшення вмісту срібла можна отримати досить низькі значення коефіцієнта теплопровідності (рис. 4.10). Так, якщо для PbTe $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ $k \approx 0.006 \text{ Bt/(см}$ К), $k \approx 0.005 BT/(см$ К), для то ДЛЯ $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$ k $\approx 0.002BT/(см K)$. При цьому спостерігається зменшення провідності матеріалу та підвищення його коефіцієнту термо-ЕРС, що пояснюється зменшенням концентрації носіїв до значень 4,5 10^{17} см⁻³. Такий результат визначає актуальність дослідження матеріалів з надлишком срібла для можливого створення перспективного матеріалу р-віток термогенераторів.



Рис. 4.10. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків Pb₁₈Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te₂₀ (фракції (0,05-0,5) мм, тиск пресування 2ГПа, температура відпалу 230°С).

4.4. Модифікація термоелектричних параметрів чотирикомпонентних сполук у системі p-Pb(Sn)-Ag-Te

З метою встановлення можливості підвищення електропровідності зразків системи PbAgTe проведені дослідження впливу ізовалентного заміщення атомів плюмбуму атомами стануму. Зважаючи на р-тип провідності та високі

117

концентрації носіїв у SnTe, можна очікувати підвищення концентрації носіїв і у твердому розчин PbSnAgTe. Також, кілька зразків були виготовлені при більшому часі витримки під тиском та відпалені при вищій температурі (табл. 4.5, 4.6).

Таблиця 4.5

Технологічні умови приготування дослідних зразків твердих розчинів Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀ [125].

2manare	Тион	Haa	Тантаратира	Haa	Anomii
эразок	ТИСК	9ac	температура	9ac	Фракції,
	пресування	пресування	відпалу*	відпалу	ММ
	P, Gpa	t, xb	Т, С	t, год	
1S, 1k	2	15	228	5	0,05-0,5
2S, 2k	2	30	320	2	0,05-0,5
3S, 3k	2	60	320	2	0,05-0,5

* – відпал проводився на повітрі.

Таблиця 4.6

Результати Х-дифракційного аналізу твердих розчинів $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ та $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ (Основна фаза PbTe, CT NaCl) [125].

№ зразка	Хімічний склад	Додаткові фази	Параметр
			елементарної
			комірки a (Å) ¹
XXIV	$Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$	<~1 mass. %Ag _{10.6} Te ₇	6.4402(2)
XXIX	$Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$	Сліди фази Аg _{10.6} Те ₇	6.4413(3)

На основі проведених досліджень встановлено, що в результаті ізовалентного заміщення концентрація носіїв зростає від значень 1.4 10^{18} см⁻³ для Pb₁₈Ag₂Te₂₀ до 3,5·10¹⁹ см⁻³ для Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀. Проте, електропровідність при цьому не змінюється, а коефіцієнт термо-ЕРС зменшується від значень 300 мкВ/°C для PbAgTe до 200 мкВ/К для Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀.

Варіація технологічних умов приготування зразка (збільшення часу пресування та температури відпалу) не покращує суттєво основні термоелектричні параметри матеріалу (рис. 4.12).



Рис. 4.11. Дифрактограми твердих розчинів Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀(XXIV) та Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀ (XXIX) (а) та фрагмент дифрактограми в області виявлених рефлексів додаткових фаз (б).



Рис. 4.12. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків
 Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀ отриманих при різних технологічних факторах (див. табл. 4.5).

Якісного покращення термоелектричних характеристик досліджуваних матеріалів досягнуто при зниженні тиску пресування до 1 ГПа та збільшення температури відпалу до 500°С (рис. 4.13) (час пресування 30 хв, час відпалу 15 хвилин на повітрі). При цьому досліджено два склади: $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ (зразок 16-20) та $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ (зразок 16-21) [125].

У випадку складу з більшим вмістом олова питома електропровідність при 300°С становить ≈ 180 (Ом см)⁻¹, коефіцієнт термо-ЕРС ≈ 180 мкВ/К, а коефіцієнт теплопровідності $\approx 0,006$ Вт/(см К), що забезпечує термоелектричну добротність матеріалу ZT $\approx 0,55$. Концентрація дірок для даного зразка становить 3,5 $\cdot 10^{19}$ см⁻³, що знаходиться в діапазоні оптимальних концентрацій носіїв заряду [125].



Рис. 4.13. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀ (зразок 16-20) та Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀ (зразок 16-21), відпалених при 500°С.

У цьому розділі наведено результати дослідження властивостей матеріалів на основі багатокомпонентної системи Pb(Sn)-Ag-Sb-Te. Встановлено умови отримання двофазних зразків, що забезпечує підсилення розсіювання фононів на нанорозмірних включеннях таких фаз та спричинює низькі значення коефіцієнта теплопровідності. Розроблена оптимізація технології є необхідною для ефективного практичного використання матеріалів у термоелектричних перетворювачах енергії.

Література до розділу

123-125.

РОЗДІЛ V

ДЕФЕКТНА ПІДСИСТЕМА ПРИПОВЕРХНЕВОГО ОКИСНЕНОГО ШАРУ ТА ВПЛИВ ГРАНИЦЬ ЗЕРЕН НА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ І КОЕФІЦІЄНТ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

Представлено результати термодинамічного аналізу взаємодії власних точкових дефектів плюмбум телуриду з атомами оксигену. Визначено енергії утворення домішкових дефектів О_{те} у кристалах, а також енергії утворення комплексів домішових та власних дефектів. Запропоновано модифіковану електротехнічну модель для інтерпретації емпіричних залежностей $\sigma(T)$ та проведено розрахунок температурних залежностей коефіцієнта теплопровідності, отриманими результати якого узгоджуються 3 експериментальними даними.

5.1. Модифікована електротехнічна модель для інтерпретації результатів електрофізичних вимірювань пресованих матеріалів

Для розрахунку провідності полікристалічних зразків з приповерхневим шаром, властивості якого відрізняються від властивостей центральної частини зерен, можна використати електротехнічну модель [122, 126]. В результаті проведених розрахунків можуть бути встановлені деякі параметри приповерхневого шару, зокрема його товщина.

Згідно [122], полікристалічний зразок можна представити як систему кристалітів кубічної форми з довжиною ребра L, які мають міжзеренні межі товщиною h (рис. 5.1,a). Відповідно, лінійний розмір самого моноблочного зерна буде дорівнювати d = L - 2h, а його опір $R_0 = \rho_0 d^{-1}$, де $\rho_0 -$ 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), тобто:

122

$$R_{g2} = \frac{1}{4} R_{g||} = \rho_g \frac{1}{L^2 - d^2},$$
 (5.1)

$$R_{g1} = 2R_{g\perp} = \rho_g \frac{L - d}{d^2}.$$
 (5.2)

Тут ρ_{g} – питомий опір області міжзеренних меж.



Рис. 5.1. Модель полікристала та її еквівалентна електротехнічна схема (б) [126].

Враховуючи еквівалентну схему (рис. 5.1, б), загальний опір кристаліта з міжзеренними межами R_e буде визначатися співвідношенням [122]:

$$\frac{1}{R_{e}} = \frac{1}{R_{0} + R_{g1}} + \frac{1}{R_{g2}},$$
(5.3)

$$R_{e} = \frac{R_{g2}(R_{0} + R_{g1})}{R_{0} + R_{g1} + R_{g2}}.$$
 (5.4)

Знаючи опір електротехнічної комірки плівки R_e, можна визначити її еквівалентний питомий опір [122]:

$$\rho_{e} = R_{e}L = \frac{R_{g2}(R_{0} + R_{g1})L}{R_{0} + R_{g1} + R_{g2}}.$$
(5.5)

Використовуючи представлені у третьому розділі результати та вважаючи, що до температури 200°С питома електропровідність визначається приповерхневим шаром р-типу провідності, а при вищих температурах – центральною частиною n-типу [122], температурна залежність провідності р-шару визначається як $\sigma = 10^{10.2}$ T^{-3.4} 1/(Ом см) (відпалений зразок), а температурна залежність провідності n-шару $\sigma = 703, 1 \cdot \exp(-0, 38/(2kT))$ 1/(Ом см) (відпалений зразок) [122].

Приймаючи середній розмір зерен рівним 200 мкм та варіюючи товщину приповерхневого шару, отримати навіть якісного узгодження розрахованої кривої $\sigma(T)$ з експериментальними даними не вдалось. Вочевидь, окремі модельні уявлення для пресованих зразків та тонких плівок, для яких модель і розроблялась, будуть відмінними. Так, при рості полікристалічної плівки структура міжзеренних меж повинна б бути однаковою для різних напрямків. Водночас, для пресованих зразків тиски, що діють на зерна взовж та впоперек осі пресування, є різними, що, вочевидь, зумовлюватиме відмінні параметри приповерхневих шарів і, в першу чергу, їх провідностей [122].

Якщо тиски пресування вдовж і впоперек осі пресування відмінні, то, ймовірно, й опір сформованих контактів буде різним. Тобто, у формулах (5.1) і (5.2) замість величини питомого опру ρ_g варто ввести окремо ρ_{g1} та ρ_{g2} . Результати такого розрахунку представлено на рис 5.2. При цьому задовільної кореляції з експериментом можна досягнути для двох наборів модельних параметрів. У першому випадку припускалось, що опір приповерхневих шарів вздовж осі пресування становить $\sigma_1 = 10^{10.2} \text{ T}^{-3.4} 1/(\text{Ом см})$, а опір інших чотирьох та товщина приповерхневого шару варіювались. Найбільш оптимальними значеннями при цьому є $\rho_{g2} = 5 \rho_{g1}$, h = 2,5 мкм. Інша модель передбачала $\sigma_2 = 10^{10.2} \text{ T}^{-3.4} 1/(\text{Om cm})$, а інші параметри, встановлені шляхом підгонки, становлять $\rho_{g1} = 30 \rho_{g2}$, h = 13,5 мкм. Проте, така товщина приповерхневого шару виглядає не обгрунтованою, а тому перший варіант (набір параметрів) є більш логічним. Варто звернути увагу на те, що в обох випадках необхідним є припущення про ріст провідності одного з шарів. Тобто, можна припустити, що менші тиски пресування в напрямку перпендикулярному до осі пресування, будуть значно менше руйнувати приповерхневий шар, що й зумовлюватиме вищі значення його провідності [122].



Рис. 5.2. Розрахована на основі модифікованої електротехнічної моделі залежність питомої електропровідності PbTe, отриманого методом пресування, від температури. Параметри розрахунку: суцільна крива: $\rho_{g2} = 5 \rho_{g1}$, h = 2,5 мкм; штрихована крива: $\rho_{g1} = 30 \rho_{g2}$, h = 13,5 мкм. • - експеримент.

5.2. Коефіцієнт теплопровідності пресованих матеріалів: аналіз результатів вимірювання та теоретичний розрахунок

Зважаючи на отримані дуже низькі значення теплопровідності деяких з досліджуваних зразків, слід більш детально проаналізувати ці результати і деякі особливості, в тому числі і похибку вимірювання теплопровідності методом радіального теплового потоку. Перед усім зазначимо, що близькі до наших значень теплопровідності були отримані для матеріалів (Ag_{1-x}Pb₁₈BiTe₂₀ та PbTe-Ag₂Te) у роботах [42] (≈ 0.005 Bt/(см K)) та [46] ($\approx 0,003$ -0.005 Bt/(см K)). Недоліком використаного нами методу вимірювання теплопровідності є неохідність отримання зразків зі збереженням відношення їх довжини до

діаметру L/d \approx 4, а також висвердлювання отвору вздовж осі крихкого зразка. Недотримання цих вимог, а також неточності при вимірюванні геометричних розмірів, збурення теплового фронту в околі термопар може зумовлювати похибку \approx 25% [127].

Для визначення реальної похибки було проведено вимірювання теплопровідності фторопластових циліндричних зразків з L/d \approx 1, як і для термоелектричних стержнів. Її середнє значення становитьї 0,027 Вт/(К см) при табличному значенні 0,0025 Вт/(К см). Тобто, відносна похибка становить \approx 10%. Зважаючи на близькість значень теплопровідності фторопласту та зразків, можна надіятись, що похибка в обох випадках буде знаходитись в околі цього значення.

використовуючи закон Відемана-Франца ($k_e/\sigma = L_0T$, Також. де $L_0 = \pi^2 / 2 \cdot (k_B / e)^2$ для виродженого напівпровідника і $L_0 = 2 \cdot (k_B / e)^2$ для не виродженого напівпровідника, здійснено розрахунок електронної складової теплопровідності окремих зразків. Для зразка Pb₁₈Ag₂Te₂₀, який згідно наших вимірювань має найнижчий коефіцієнт теплопровідності, при температурі $T \approx 500$ К розраховане значення $k_e \approx 0.0012$ Вт/(см К), тоді як виміряне нами значення повної теплопровідності k_e ≈ 0.0016 Вт/(см К). Якщо ж наші матеріали є не виродженими, розраховані значення k_e будуть майже вдвічі меншими. такі можна вважати, Зважаючи на результати, ШО наші значення теплопровідності, отримані методом радіального потоку, є достовірними.

Одним з факторів, які впливють на теплопровідність пресованого зразка, є його густина (k ~ ρ). З таблиці 5.1 видно, що зі збільшенням вмісту срібла та олова густина зразків, визначена методом Архімеда, зменшується. Варто зазначити, що рентгенівська густина при цьому зростає. І якщо у першому випадку зміни спостерігаються в першому знаку після коми, то другому – в другому знаку. Зменшення густини пресованих зразків зумовлене ростом мікротвердості злитків при додаванні олова та срібла, що зменшує можливість їх ущільнення при прикладанні тиску. Для не відпаленого зразка 16-20 (Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀) мікротвердість становить 103,3 Hv, тоді як для PbTe приблизно 35 Hv. Вимірювання проводили при навантаженні 300 gf, час навантаження 10 секунд. Варто відзначити також зменшення мікротвердості зразка після відпалу на повітрі при 500 °C, 15 хвилин до значення 93,5 HV [134]. Такий висновок, зокрема, підтверджується тим, що на відміну від бездомішкового PbTe, пористість пресованих зразків твердих розчинів (Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀) є вищою (рис. 5.3).

Таблиця 5.1

Залежність густини зразків від хімічного складу та технологічних факторів їх отримання [134].

Матеріал	Зра- зок №	Тиск прес. ГПа	Час прес., хв	Темп. відп., T, C	Час відпалу , год	Густ., г/см ³	Рент. густ., г/см ³
PbTe (XVIII)	1Sb	2	15	230	5	8,19	8,268** (V)
$Pb_{17}Ag_3Te_{20}$	1Sa	2	15	230	5	7,90	8,2517**
(XIX)	1Sb	2	15	230	5	7,90	
$\begin{array}{c} Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}\\ (XXIV) \end{array}$	1Sa	2	15	230	5	7,88	8,3245**
$Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$	1 S	2	15	230	5	7,75	8,3207**
(XXIX)	28	2	30	320	2	7,79	
	3S	2	60	320	2	7,87	
$Pb_{16}Sn_{2}Ag_{2}Te_{20}$ (16-20)	1	1	30	500	0,25		
$\frac{Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}}{(16-21)}$	1	1	30	500	0,25	7,05	

* – Для всіх зразків фракції – (0,05-0,5) мм.

** – Порошок.



Рис.5.3. Мікрофотографії поверхні зразка Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀ (а) та PbTe (б) після відпалу при температурі 500°C 15 хв. (розмір зображення –460х460 мкм²).

Відомо [128], що у монокристалічних матеріалах основним механізмом розсіювання фононів є фонон-фононна взаємодія, яка зумовлює залежність $k \sim 1/T$. У пресованих зразках значним буде також вплив розсіювання на границях зерен. Причому, згідно [129], слабка температурна залежність теплопровідності вказує на те, що основним механізмом, який визначає характер k(T), є розсіювання на дефектах, причому незалежно від типу дефектів.

Для температур вище ≈ (200-250)°С (температура зміни провідності) на деяких зразках спостерігається ріст коефіцієнта теплопровідності. Аналогічні залежності, більш чітко виражені внаслідок ширшого температурного діапазону вимірювання, отримано у [130] та [131]. В обох роботах збільшення теплопровідності з ростом температури вище екстремальної точки пояснено впливом біполярної провідності. Згідно [132], для біполярної теплопровідності

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

Для температур нижче ≈ (200-250)°С можна провести теоретичний розрахунок коефіцієнта теплопровідності, ґрунтуючись на залежності[133,134]

$$\mathbf{k} = 3\mathbf{c}_{\mathbf{v}}\mathbf{v}_{\mathbf{s}}\mathbf{l} \tag{5.6}$$

Тут C_{v} – питома теплоємність, v_{s} – швидкість звуку, 1 – довжина вільного пробігу фононів. Оскільки $l = v_{s} \tau$, то

$$\mathbf{k} = 3c_{\rm v} \mathbf{v}_{\rm s}^2 \mathbf{\tau} \tag{5.7}$$

Враховуючи залежність даних параметрів від частоти, одержимо

$$k = 3 \int_{0}^{\omega_{\rm D}} c_{\rm V}(\omega) v_{\rm S}(\omega)^2 \tau(\omega) d\omega$$
(5.8)

Тут ω_D – частота Дебая.

У випадку високих температур (T>T_D, T_D – температура Дебая), а також нехтуючи різницею між фазовою і груповими швидкостями, одержимо

$$c_{\rm v}(\omega) = \frac{3k\omega^2}{2\pi^2 v_{\rm s}^3}$$
(5.9)

Час релаксації визначається механізмом розсіювання фононів. Найбільш вагомим механізмом є фонон-фононне розсіювання, а саме U-процеси, для яких т визначається як:

$$\tau_{\rm U}(\omega) = \frac{\left(6\pi^2\right)^{1/3}}{2} \frac{\overline{\rm M} v_{\rm s}^3}{{\rm k} {\rm V}^{1/3} \gamma \omega^2 {\rm T}},$$
(5.10)

де М –приведена маса атомів матриці, V–атомний об'єм, γ – параметр Грюнайзена.

Проте, за умов реалізації лише даного механізму розсіювання фононів пояснити отримані експериментальні дані не можливо (рис. 5.4). Суттєве зниження коефіцієнта теплопровідності, на нашу думку, забезпечується активним розсіюванням фононів на границях зерен. Згідно [133], час релаксації для даного механізму становить

$$\tau_{\rm B}(\omega) = \frac{L}{v_{\rm s}} P_{\rm B}$$
(5.11)

Тут L– розмір зерен, P_B – коефіцієнт, що враховує особливості природи матеріалу (наприклад, для InGaAs $P_B = 1,3 \cdot 10^{-3}$). Для наших зразків, приймаючи середній розмір частинок рівним 200 мкм, задовільної кореляції теоретичної

кривої k(T) з експериментальними даними досягнуто при значенні $P_B = 0.2 \cdot 10^{-4}$ (рис.5.4).



Рис. 5.4. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури: точки – експериментальні дані для нелегованого РbTe, пресованого під тиском 1,5 ГПа, та відпаленого при 500°С; верхня крива – розрахунок на основі припущення про домінування U-процесів у розсіюванні фононів, нижня крива – з врахуванням U-процесів та розсіювання на границях зерен.

Додаткове зниження теплопровідності, яке спостерігається для твердих розчинів системи Pb(Sn)-Ag-Te можна пояснити як реалізацією механізмів розсіювання на точкових дефектах, так і на границях включень додаткових фаз. У випадку першого з них час релаксації визначатиметься, як

$$\tau_{\rm PD}(\omega) = \frac{4\pi v_{\rm s}^3}{V\omega^4} \left(\sum_{\rm i} f_{\rm i} \left(1 - \frac{m_{\rm i}}{m} \right)^2 + \sum_{\rm i} f_{\rm i} \left(1 - \frac{r_{\rm i}}{r} \right)^2 \right)^{-1} .$$
(5.12)

Для іншого

$$\tau_{\rm D}(\omega) = \frac{k^3}{\omega^4 \hbar^3} \cdot \frac{4T_{\rm D}^3}{3N_{\rm i}R^2}$$
(5.13)

Тут f_i – атомна частка атомів домішки, m_i/m – відношення атомних мас домішкового та матричного атомів, r_i/r – відношення атомних

радіусівдомішкового та матричного атомів, N_i-концентрація включень додаткової фази, R-їх радіус.

Припускаючи, що у твердому розчині Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀близько 30 % атомів катіонної підгратки заняті домішкою, атомна маса якої вдвоє менша за масу матричного атома, розрахункова крива k(T) передбачає значно нижчі значення теплопровідності, ніж це спостерігається експериментально. Тому можна припустити, і це припущення підтверджується даними Х-променевої дифрактометрії, що лише атоми олова розчиняються у катіонній підгратці у повному обсязі, а більшість введеного срібла утворює включення додаткових фаз. Приймаючи таку крива модель, розрахункова корелює 3 експериментальними даними значно краще (рис. 5.5).





5.3. Термодинаміка точкових дефектів плюмбум телуриду з домішкою

оксигену

5.3.1. Вільна енергія дефектного кристалу та рівняння для визначення концентрацій точкових дефектів. Концентрації точкових дефектів у кристалі при заданій температурі Т визначаються з умови мінімуму вільної енергії кристала[135]:

$$F = F_0 + E_{O_{Te}^0}[O_{Te}^0] + E_{O_i^-}[O_i^-] + E_{V_{Pb}^-}[V_{Pb}^-] + \mu(n-p) - TS_k, \qquad (5.14)$$

де F_0 – вільна енергія, що не залежить від наявності дефектів, E – енергія утворення дефекту, [D] – концентрація дефектів D, n та p – концентрації електронів та дірок, S_k – конфігураційна ентропія, μ – хімічний потенціал електронів..

Енергія утворення дефекту

$$E^{z} = (E_{0} - \frac{Z}{|Z|} \sum_{i=1}^{z} \varepsilon_{i}) + F_{vib}, \qquad (5.15)$$

де E₀ – енергія утворення нейтрального дефекту, ε – енергія йонізації дефекту, F_{vib} - вільна коливна енергія дефекту:

$$F_{\text{vib}} = \pm \left\{ 3kT \ln\left(\frac{T_{\theta}}{T}\right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right).$$
 (5.16)

Знак "+" – для міжвузлових атомів, "–" – для вакансій.

У випадку матеріалу р-типу провідності

$$F = F_0 + E_{O_{Te}^0}[O_{Te}^0] + E_{O_i^-}[O_i^-] + E_{V_{Pb}^-}[V_{Pb}^-] - TS_k - \mu p$$

Мінімізацію даної функції необхідно проводити з урахуванням умови

$$[O_{Te}^{0}] + [O_{i}^{-}] = O_{tot}, \qquad (5.17)$$

Конфігураційна ентропія кристалу при наявності дефектів у катіонній та аніонній підгратках, а також у міжвузлових порожнинах, визначатиметься як:

$$S_{k} = S_{k,c} + S_{k,a} + S_{k,i}, \qquad (5.18)$$

$$S_{k,c} = k \ln(N_c \ln N_c - [V_{Pb}^{-2}] \ln[V_{Pb}^{-2}] - (N_c - [V_{Pb}^{-2}]) \ln(N_c - [V_{Pb}^{-2}]))$$

$$S_{k,a} = k \ln(N_a \ln N_a - [O_{Te}^{0}] \ln[O_{Te}^{0}] - (N_a - [O_{Te}^{0}]) \ln(N_a - [O_{Te}^{0}]))$$

$$S_{k,i} = k \ln(N_i \ln N_i - [O_i^{-2}] \ln[O_i^{-2}] - (N_a - [O_i^{-2}]) \ln(N_a - [O_i^{-2}]))$$

Хімічний потенціал вільних носіїв заряду можна визначити з рівняння електронейтральності, представленому у вигляді

$$\sum Z[D] = N_{C} a e^{b \frac{\mu}{kT}} - N_{V} a e^{-b \frac{E_{g} + \mu}{kT}}.$$
(5.19)

Тоді:

$$-2[V_{Pb}^{-2}] - 2[O_{i}^{-2}] = -N_{V}ae^{-b\frac{E_{g}+\mu}{kT}}.$$

$$2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_{i}^{-2}] = N_{V}e^{-\frac{E_{g}+\mu}{kT}}.$$

$$e^{-\frac{E_{g}+\mu}{kT}} = \frac{2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_{i}^{-2}]}{N_{h}}.$$

$$\mu = -E_{g} - kT \ln \frac{2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_{i}^{-2}]}{N_{h}}.$$
(5.20)

А добуток, що входить у вираз (5,14), матиме вигляд:

$$\mu p = \left(-E_{g} - kT \ln \frac{2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_{i}^{-2}]}{N_{h}}\right) \left(2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_{i}^{-2}]\right).$$

Для проведення процедури мінімізації вільної енергії необхідно знайти похідні по кожному з дефектів. Похідна від конфігураційної ентропії по концентрації дефектів:

$$\frac{\mathrm{dS}_{\mathrm{J}}}{\mathrm{dD}} = \mathbf{k} \cdot \ln \frac{\mathbf{N}_{\mathrm{J}} - [\mathbf{D}]}{[\mathbf{D}]}.$$

Похідна від доданку, що враховує енергію підсистеми вільних носіїв заряду:

$$\frac{d(\mu p)}{dD} = -kT \frac{N_{h}}{2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_{i}^{-2}]} \cdot \frac{2}{N_{h}} \cdot \left(2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_{i}^{-2}]\right) + \left(-E_{g} - kT \ln \frac{2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_{i}^{-2}]}{dD}\right) \cdot 2$$
$$\frac{d(\mu p)}{dD} = -2kT - 2E_{g} - 2kT \ln \frac{2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_{i}^{-2}]}{N_{h}} \cdot \frac{1}{2}$$

Отже,

$$\frac{dF}{d[V_{Pb}^{-2}]} = E_{V_{Pb}^{-2}} - kT \ln\left(\frac{N_c}{[V_{Pb}^{-2}]}\right) - 2kT\left(1 + \frac{E_g}{kT} + \ln\frac{2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_i^{-2}]}{N_h}\right).$$
(5.21)

$$\frac{dF}{d[O_i^{-2}]} = E_{O_i^{-2}} - kT \ln\left(\frac{N_i}{[O_i^{-2}]}\right) - 2kT \left(1 + \frac{E_g}{kT} + \ln\frac{2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_i^{-2}]}{N_h}\right).$$
(5.22)

$$\frac{dF}{d[O_{Te}^{0}]} = E_{O_{Te}^{0}} - kT \ln\left(\frac{N_{a}}{[O_{Te}^{0}]}\right).$$
(5.23)

Прирівнюючи кожен з отриманих виразів до нуля

$$\frac{\mathrm{dF}}{\mathrm{dD}}=0,$$

отримаємо систему рівнянь для визначення концентрацій дефектів. Проте, концентрація нейтральних дефектів заміщення явно не залежить від концентрацій інших дефектів, а тому можна просто отримати аналітичний вираз для їх визначення:

$$E_{O_{Te}^{0}} - kT \ln\left(\frac{N_{a}}{[O_{Te}^{0}]}\right) = 0 \cdot$$
$$kT \ln\left(\frac{N_{a}}{[O_{Te}^{0}]}\right) = E_{O_{Te}^{0}} \cdot$$
$$\ln\left(\frac{N_{a}}{[O_{Te}^{0}]}\right) = \frac{E_{O_{Te}^{0}}}{kT} \cdot$$

$$\frac{N_{a}}{[O_{Te}^{0}]} = \exp\left(\frac{E_{O_{Te}^{0}}}{kT}\right)$$
$$[O_{Te}^{0}] = N_{a} \exp\left(-\frac{E_{O_{Te}^{0}}}{kT}\right)$$
(5.24)

Концентрація вакансій свинцю виражається як функція концентрації міжвузлових атомів оксигену:

$$\begin{split} \mathbf{E}_{\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}} &-kT \ln \left(\frac{\mathbf{N}_{c}}{[\mathbf{V}_{p_{b}}^{-2}]} \right) - 2kT \left(1 - \frac{\mathbf{E}_{g}}{kT} - \ln \frac{2[\mathbf{V}_{p_{b}}^{-2}] + 2[\mathbf{O}_{i}^{-2}]}{\mathbf{N}_{h}} \right) = 0 \cdot \\ \mathbf{E}_{\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}^{-2}} - kT \ln \left(\frac{\mathbf{N}_{c}}{[\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}^{-2}]} \right) - 2kT - 2\mathbf{E}_{g} - 2kT \ln \frac{2[\mathbf{V}_{p_{b}}^{-2}] + 2[\mathbf{O}_{i}^{-2}]}{\mathbf{N}_{h}} = 0 \cdot \\ -kT \ln \left(\frac{\mathbf{N}_{c}}{[\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}^{-2}]} \right) - 2kT \ln \frac{2[\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}^{-2}] + 2[\mathbf{O}_{i}^{-2}]}{\mathbf{N}_{h}} = -\mathbf{E}_{\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}} + 2kT + 2\mathbf{E}_{g} \cdot \\ -\ln \left(\frac{[\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}]}{\mathbf{N}_{c}} \right) - \ln \left(\frac{2[\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}^{-2}] + 2[\mathbf{O}_{i}^{-2}]}{\mathbf{N}_{h}} \right)^{2} = \frac{\mathbf{E}_{\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}} - 2kT - 2\mathbf{E}_{g}}{kT} \cdot \\ \ln \left\{ \left(\frac{[\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}]}{\mathbf{N}_{c}} \right) \left(\frac{2[\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}] + 2[\mathbf{O}_{i}^{-2}]}{\mathbf{N}_{h}} \right)^{2} \right\} = -\frac{\mathbf{E}_{\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}} - 2kT - 2\mathbf{E}_{g}}{kT} \cdot \\ \left(\frac{[\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}]}{\mathbf{N}_{c}} \right) \left(\frac{2[\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}] + 2[\mathbf{O}_{i}^{-2}]}{\mathbf{N}_{h}} \right)^{2} \right\} = -\frac{\mathbf{E}_{\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}} - 2kT - 2\mathbf{E}_{g}}{kT} \cdot \\ \left(\frac{[\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}]}{\mathbf{N}_{c}} \right) \left(\frac{2[\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}] + 2[\mathbf{O}_{i}^{-2}]}{\mathbf{N}_{h}} \right)^{2} = \exp \left(-\frac{\mathbf{E}_{\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}} - 2kT - 2\mathbf{E}_{g}}{kT} \right) \cdot \\ \left([\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}] \right) \left(2[\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}] + 2[\mathbf{O}_{i}^{-2}] \right)^{2} = \mathbf{N}_{c} \mathbf{N}_{h}^{2} \exp \left(-\frac{\mathbf{E}_{\mathbf{V}_{p_{b}^{-2}}} - 2kT - 2\mathbf{E}_{g}}{kT} \right) \cdot \\ (5.25)$$

Власне концентрація міжвузлових атомів оксигену може бути визначена або з рівняння (5.22), або, що значно простіше, з умови-звязки (5.17):

$$[O_i^-] = O_{tot} - [O_{Te}^0].$$
(5.26)

Таким чином, з рівняння (5.24) отримуємо концентрацію атомів оксигену у вузлах телуру; знаючи її, а також O_{tot}, з рівняння (5.26) визначаємо концентрацію міжвузлових атомів оксигену; при відомому [O_i] з (5.25) визначаємо концентрацію вакансій плюмбуму. Рівняння (5.25), розв'язували чисельно, у середовищі MAPLE 14. З трьох можливих коренів – один дійсний (фізичний) і два комплексно спряжені.

5.3.2. Термодинамічні параметри домішкових дефектів та їх комплексів. *Атоми заміщення*. Літературні дані про енергії утворення дефектів заміщення О_{те}, відсутні. Для їх оцінки було використано формулу[137]:

$$E(O_{Te}) = 6(E_Z^{PbTe} - E_Z^{PbO}), \qquad (5.28)$$

де E_Z^{PbTe} та E_Z^{PbO} – енергії одного зв'язку у плюмбум телуриді і плюмбум оксигені. Множник перед дужками – кількість зв'язків, які утворює атом у структурі NaCl з найближчими сусідами. Використовуючи дані [138],енергія утворення дефектів заміщення O_{Te}:

$$E(O_{Te}) = 4,84 - 5,02 = -0,18 (eB).$$
 (5.28)

Зважаючи на ізоелектронність домішкового атома та заміщуваного атома, можна припустити, що локалізованих домішкових рівнів не повинно б утворюватись.

Зміна частот коливань атомів в околі дефекту заміщення О_{те} визначалась за формулою [135]:

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \frac{T_0 \theta_{PbTe}}{T_{PbTe} \theta_0}.$$
(5.29)

Тут Т_о, Т_{Рьте} – температури плавлення, θ_{O} , $\theta_{Pьтe}$ – температури Дебая для кристалівоксигену та плюмбум телуриду. Результати розрахунку приведено у таблиці 5.2.

Вільна коливна енергія дефекту заміщення:

$$F_{\rm vib} = x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right), \qquad (5.30)$$

де x – кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань з ω_0 на ω .Зважаючи на те, що $\omega_0/\omega \ll 1$, то $F_{vib}\epsilon$ відємною величиною, утворення таких дефектів ϵ енергетично вигідним кристалу, оскільки при T = 1000 К $F_{vib} \approx -5$ eB.

Таблиця 5.2

Температури плавлення і температури Дебая основної речовини та домішки [138], а також зміни частот коливань в околі атомів заміщення

	РbТе	0	
Т _{пл} , К	1190	54.5	
Θ, Κ	125	155	
ω/ω_0	0,04		

Комплекси точкових дефектів. Енергія утворення комплексу «домішковий атом – вакансія свинцю» може бути визначена за теорією, запропонованою у [139,140]. Вкорінення домішки у вузол ґратки спричинює виникнення локальних деформацій навколо дефекту через неоднаковість ковалентних радіусів основного атома і атома заміщення. Ці деформації змінюють енергію утворення вакансії у околі дефекту, і цю зміну кількісно можна визначити за формулою [139]:

$$\Delta E \approx \frac{6\pi (r_{Te} - r_O)^2 r_O}{z(1 - \alpha) x_{Te}}, \ \alpha = \frac{(1 + \eta) x_{Te} r_O}{2(1 - \eta) x_O r_{Te}}.$$
(5.31)

 r_{Te} , r_O – ковалентні радіуси домішкового атома та атома, що заміщується, x_O і x_{Te} – стискуваності домішкового атома та атома що заміщується, η – коефіцієнт Пуассона основної речовини ($\eta_{PbTe} = 0,67$ [141]).

Якщо дефекти, які утворюють комплекс йонізовані, то необхідно враховувати електростатичну енергію їх взаємодії:

$$\Delta E_{\rm K} = \frac{z_{\rm V_{Te}} z_{\rm Ln_{\rm Pb}} \cdot e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \qquad (5.32)$$

де z_i – заряди дефектів, г – відстань між ними. Проте, оксиген у вузлі телуру перебуває у електронейтральному стані, тому даний доданок не є актуальним. З іншого боку, у випадку моделі чисто іонного зв'язку відносно кристалічної гратки оксисен у аніонній підгратці повинен мати заряд -2, а отже між даним атомом та двократно негативно йонізованою вакансією свинцю може виникати електростатичне відштовхування. Але, зважаючи на високу статичну діелектричну проникність є(PbTe) = 400 [138] (а для розрахунку необхідно використовувати саме статичну діелектричну проникність [139]) $\Delta E_{\rm K} = 0,02$ еВ, що практично не впливатиме на результат розрахунку. Відстань між дефектами приймалась рівною міжатомній відстані у ідеальному кристалі PbTe (r(V_{Pb}-O_{Te}) $\approx 3,23$ Å).

Згідно проведеного розрахунку (таб. 5.3), енергія утворення комплексу (тобто, енергетичний виграш при його утворенні) становить 0,26 еВ при використанні для розрахунку ковалентного радіусу, чи 0,55 при використанні іонного радіусу. У будь якому випадку ці значення є відносно малими і очікувати значних концентрацій таких дефектів у кристалі, найімовірніше, не варто.

Таблиця 5.3

Параметри елементів[138] та деформаційні вклади в енергію

VTBODEHHЯ	комплексів
yibopoinin	KOMIIJICKCID

Елемент	х, ГПа ⁻¹	r _{cov} , A	$r_{ion}(2-), A$	$\Delta E^*, eB$
Pb	0,025	1,47	1,12	
Te	0,048	1,40	1,92 (2-)	
0	0,455	0,73	1,16	0,26
				0,55

* – два значення відповідають розрахунку з використанням ковалентного та йонного (2-) радіусів, відповідно.

Як і для точкових дефектів, складним завданням є розрахунок коливної енергії комплексу F_{vib}. У [135] пропонують цим ефектом знехтувати, особливо

при високих температурах. І тільки при низьких температурах його необхідно враховувати.

5.3.3. Вплив оксигену на електричні властивості кристалівРbТе

На рисунку 5.6 представлено результати розрахунку залежності концентрацій точкових дефектів від температури для приповерхневого шару складу PbTe:O. Термодинамічні параметри вакансії плюмбуму взято з роботи [142]. Значення O_{tot} варіювалось для досягнення найкращого узгодження розрахункової кривої з експериментальними даними p(T). Отримане найоптимальніше значення становить $lg(O_{tot})=18,2$ см⁻³.



Рис 5.6. Залежність концентрації дірок р і точкових дефектів (1 – O_i⁻², 2 – O_{Te}⁰) від температури у кристалах плюмбум телуриду з домішкою оксигену

$$(lg(O_{tot})=18,2 \text{ cm}^{-3}).$$

Концентрації вакансій плюмбуму на рисунку не приведені, оскільки дані числові значення знаходились на рівні $lg(V_{Pb}^{-2})=(10-12)$ см⁻³. Отже, домінуючи точковим дефектом, який визначає температурну залежність вимірюваної холлівської концентрації у діапазоні температур (30-150)°С є міжвузлові атоми оксигену. З ростом температури їх концентрація змешується, концентрація дефектів заміщення О_{те} – зростає. При температурі 150°С концентрація останніх починає переважати концентрацію міжвузлових атомів. Проте, в даному температурному діапазоні для більш коректного визначення типу домінуючого дефекту та його концентрації варто було б врахувати активну генерацію власних носіїв заряду n-типу.

На основі отриманих розрахункових залежностей можна припустити, що дифузія атомів оксисену вглиб при поверхневого щару відбувається по міжвузлових позиціях, де й локалолізовуються термодинамічно рівноважні дефекти O_i^{-2} . Попри значно меншу енергію утворення дефекти заміщення O_{Te} не можуть утворюватись при даній температурі, оскільки для цього необхідним є вихід атома телуру з свого вузла, а енергія цього процесу становить близько 3 еВ [142], тобто є досить високою. Такий висновок, зокрема підтверджується і низькою концентрацією вакансій плюмбуму, для яких енергія утворення теж становить ≈ 3 еВ [142]. З підвищенням температури ймовірність виходу атомів телуру зі свого вузла зростає, що сприяє збільшенню концентрації дефектів заміщення O_{Te} , існування яких, згідно вище проведеного розрахунку, є енергетично більш вигідним для кристала.

У розділі подано результати термодинамічного аналізу взаємодії власних точкових дефектів з атомами оксигену у приповерхневому шарі, а також запропоновано модифіковану електротехнічну модель для інтерпретації емпіричних залежностей $\sigma(T)$ та проведено розрахунок температурних залежностей коефіцієнта теплопровідності, який узгоджується з експериментальними даними. Показано, що термоелектричні характеристики пресованих зразків твердих розчинів (Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀) є вищими у порівнянні із бездомішковим РbTе завдяки більшій пористості матеріалу, що підтверджує домінування ролі поверхні зерен при описі траспортних явищ.

Встановлено, що заміщення оксигеном телуру є енергетично більш вигідним процесом порівняно із локалізацією атома оксигену у міжвузлі.

Література до розділу

42, 46, 126-142.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Домішка срібла у плюмбум телуриді проявляє слабку акцепторну дію, концентрація акцепторних дефектів є значно нижчою за концентрацію введених атомів Ag, а найбільш ймовірним механізмом легування є заміщення атомами арґентуму у кристалічні гратці атомів плюмбуму. Легований матеріал характеризується високими значеннями коефіцієнта термо-ЕРС (\approx 500 мкВ/К при 0,3-0,5 ат.% Ag), що може бути використано для створення на його сонові болометрів.

2. Тверді розчини $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17.5}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17.0}Ag_2Te_{20}$ та $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$ характеризуються наявністю включень додаткових фаз Te та $Ag_{10,6}Te_7$, які зумовлюють низькі значення коефіцієнта теплопровідності ($\approx 0,003$ BT/(см K)) та високі у широкому діапазоні значення коефіцієнта термо-ЕРС (≈ 300 мкВ/K), що необхідно для практичного використання матеріалу у термоелектричних перетворювачах.

3. Заміщення атомів плюмбуму у твердих розчинах PbAgTe атомами стануму призводить до підвищення величини питомої електропровідності матеріалу, що позитивно впливає на його термоелектричну добротність.

4. Оптимальне співвідношення між концентраціями атомів арґентуму і сурми у матеріалах n-LAST становить Ag/Sb = 1, при якому отримується матеріал з параметром безрозмірної термоелектричної добротності ZT> 1; встановлені технологічні фактори систезу даних матеріалів та отримання термоелементів на їх основі методом пресування порошку.

5. Напрямлене пресування при тисках 1,0-2,0 ГПа термоелектричних матеріалів на основі плюмбум телуриду призводить до відмінних властивостей міжзерених меж паралельно та перпендикулярно до осі пресування. Відношення величин їх питомих електропровідностей становить σ_∥/σ⊥≈ 5.

6. Для нелегованого плюмбум телуриду температурні залежності коефіцієнта теплопровідності характеризуються двома ділянками: до температури 200°С експериментальні дані інтерпретовано в рамках моделі

розсіювання фононів на фононах (U-процеси) та фононів на границях зерен; при вищих температурах визначальною є біполярна складова теплопровідності.

7. На основі розрахунків енергій утворення дефектів заміщення O_{Te} та міжвузлового атома оксисену O_i , встановлено, що заміщення оксигеном телуру є енергетично більш вигідним процесом порівняно з локалізацією атома оксисену у міжвузлі. Розрахована енергія утворення домішково-вакансійного комплексу $(O_{Te}-V_{Pb})^{2-}$ є низькою, що свідчить про неможливість утворення таких асоціатів у кількостях, які впливають на результат експерименту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sealy B. J., Crocker A. J. TheP-T-xphasediagramofPbTeandPbSe // Journalofmaterialsscience.1973. № 8. P. 1737–1743.

2. Зломанов В. П., Новоселова А. В. Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген. – Москва : Наука, 1987. 208 с.

3. Зломанов В. П. Р-Т-х диаграммы двухкомпонентных систем. – Москва : МГУ, 1980. 132 с.

4. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений А^{IV}В^{VI}. – Москва : Наука, 1975. 195 с.

5. Brebrick R. F., Strauss A. I. Partial pressures in equilibrium with group IV tellurides // J. Chem. Phys. 1964. V. 41, № 1. P. 197–205.

6. Петухов А. П., Корнев Б. Ф., Головченко В. В. Теплоты плавления PbSe, PbTe, SnSe и SnTe // Неорган, материалы. 1980. Т. 16, №2. С. 358–359.

7. Sealy B.J., Crocker A. J. The P-T-x phase diagram of PbTe and PbSe // J. Mat. Sci. 1973. V.8, № 12. P. 1737–1743.

8. Пашинкин А. С., Новоселова А. В. Определение давления насыщенного пара твёрдого РbTe // Ж. Неорган. Химии. 1959. Т. 4, № 12. С. 2657–2660.

9. Govez M. P., Stevenson P. A., Hugjins R. A. Self diffusion of Pb and Te in lead telluride // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. P. 335–344.

10. Heinrich H. Defects in IV-VI compounds // Lect. Notes. 1980. V. 133. P. 407–426.

11. Хариф Я. Л., Аветисов И. Х., Ковтуненко П. В. Физико-химический метод определения растворимости Те в РbTe // Электронная техника: Материалы. 1984. Т. 2. С. 72–74.

12. Popov Yu.M. Stoishiometry in crystal compounds and its influence on their physical properties. Proceedings of the Lebedev Physics institute Academy of sciences of the USSR. Series editor N.G.Basov. V. 177. – New York : Commak, 1988. 530 p.

13. Muhlberg M. Phase Diagrams for Crystal Growth / Crystal growth technology. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. 24p.

14. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках А^{IV}В^{VI} / Фреїк Д.
 М. та ін. Івано-Франківськ : Плай, 1999. 164 с.

15 Багиева Г. З., Мустафаев Н. Б., Джафарова С. З., Абдинова Г. Д. Электрические свойства монокристаллов PbTe с избыточными атомами свинца // Fizika-riyaziyyatvetexnikaelmeriseriyasi, fizikaveastronomiya. 2010. № 2. С.106–108.

16. Равич Ю. Н., Ефимова В. А., Смирнова В. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. – Москва : Наука, 1968. 384 с.

17. Hansen M., Elliott R. P. Constitution of Binary Alloys.First Supplement. – New York : McGraw-Hill, 1958. 1305 p.

18. 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.

19. 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.

20. Чеснокова Д. Б., Камчатка М. И. Моделирование процессов дефектообразования и свойства халькогенидов свинца // Неорганические материалы. 2001. Т.37, № 2. С. 157–164.

21. 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.

22. Прямое наблюдение резонансных состояний, связанных с вакансионнными дефектами в халькогенной подрешетке PbTe / Черник И. А. и др. // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1988. Т.48, Вып.10. С. 550–553.

23 Агаев З. Ф., Багиева Г. З., Нафталиева Дж. З., Бархалов Б. Ш. Электрические свойства монокристаллов РbTe с избытком свинца // Физика. 2008. CILDXIV, № 3. С. 92–94.

24 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». Санкт-Петербург, 2010. С. 315–319.

25. Волков Б. А., Рябова Л. И, Хохлов Д. Р. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца // УФН. 2002. 172(8). С. 875–906.

26. Горічок І. В., Никируй Л. І., Галущак М. О., Лоп'янко М. А., Семко Т. О., Соколов О. Л. Структура і властивості матеріалів на основі систем Ag-Pb-Sb-Te з високою термоелектричною добротністю // Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т. 17, № 1. С. 114–128.

27. Лоп'янко М. А., Мудрий С. І., Оптанасюк С. В., Семко Т. О., Люба Т. С., Матеїк Г. Д., Горічок І. В., Яворський Я. С. Термоелектричні властивості легованого сріблом плюмбум телуриду // Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т. 17, № 2. С.188–192.

28. Sharov M.K..Crystal Structure of Solid Solutions of Silver in PbTe // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2009. № 54(1), P.33-35.

29. Hoang K., Mahanti D., and Jena P.. Theoretical study of deep-defect states in bulk PbTe and in thin films // Phys. Rev. 2007, B 76, 115432.

30. Дмитриев А.В., Звягин И.П., Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН, 2010. № 180(8), С.821-838.

31. Шаров М.К. Электрофизические свойства твердых растворов серебра в РbTe // Физика и техника полупроводников, 2012. № 46(5), С.613-615.

32. Borisova L. D. Thermoelectric Properties of Impurity Doped PbTe // Phys. Stat. Sol. 1979. A 53, K 19.

33. The panoscopic approach to high performance thermoelectrics / Li-Dong Zhao and other // Energy Environ. 2014. № 7. P. 251–268.
34. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials / Joseph R. and other // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. № 48. P. 8616 – 8639.

35. Дмитриев А. В, Звягин И. П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. Т.180, №8. С. 821–838.

36. Right sizes of nano- and microstructures for high-performance and rigid bulk thermoelectrics / Hongchao Wang and other // PNAS. July 29. 2014. vol. 111. № 30. July 29, 2014. P. 10949–10954.

37. Terry M. Tritt, Harald Böttner, Lidong Chen. Thermoelectrics: Direct Solar Thermal Energy Conversion // MRS Bulletin. 2008. V. 33. P. 366–368.

38. Jin-cheng Zheng. Recent advances on thermoelectric materials // Front. Phys. China. 2008. № 3(3). P. 269–279.

39. Jennifer Elisabeth Ni. Powder processing and mechanical properties of $Ag_{0.86}Pb_{19}SbTe_{20}$ (LAST) and $Pb_{0.95}Sn_{0.05}Te - PbS$ 8% (PbTe-PbS) thermoelectric materials // A dissertation doctorate of philosophy Materials Science Engineering. Michigan State University. 2012. 300 p.

40. Епремян А. О., Арутюнян В. М., Ваганян А. И. Добротность современных полупроводниковых термоэлектрических материалов // International scientific journal for alternative energy and ecology. 2005. № 5 (25). Р. 7–18.

41. Shevelkov A. V. Chemical aspects of the design of thermoelectric materials // Russian Chemical Reviews. 2008. № 77 (1). P. 1–19.

42. Yanzhong Pei, Aaron LaLonde, Shiho Iwanaga and G. Jeffrey Snyder. High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe // Energy Environ. Sci. 2011. № 4. P. 2085–2089.

43. Borisova L. D.Thermoelectric Properties of Impurity Doped PbTe // Phys. Stat. Sol. 1979. A 53, K 19.

44. Chr. Jaworski, J. Tobola, E.M. Levin, Kl. Schmidt-Rohr, J. Heremans. Antimony as an amphoteric dopant in lead telluride // Physical Review. 2009. B. 80. P. 125208. 45. Freik D.M., Kryskov C.A., Horichok I.V., Lyuba T.S., Krynytsky O.S., Rachkovsky O.M.. Synthesis, properties and mechanisms of doping with Sbof thermoelectric lead telluride PbTe:Sb // Journal of Thermoelectricity. 2013, № 2, P.42-50.

46. Freik D.M., Mudryi S.I., Gorichok I.V., Dzumedzey R.O., Krunutcky O.S., Lyuba T.S.. Charge carrier scattering mechanisms in thermoelectric PbTe:Sb //Ukr. J. Phys. 2014. № 59(7), P.706-711.

47. Zhu P.-W., Imai Y., Isoda Y., Shinohara Y., Jia X.-P., Zou G.-T.. <u>High</u> <u>Thermoelectric Properties of PbTe Doped with Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ // Chin.Phys.Lett.,</u> 22 (8), 2103-2105 (2005).

48. Hsu K-F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J. S., Uher C., Hogan T., Polychroniadis E. K., Kanatzidis.M. G. Cubic AgPb_mSbTe_{2+m}: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit // Science, 2004. № 303(5659), P.818-821.

49. Hazama H., Mizutani U.. First-principles calculations of Ag-Sb nanodot formation in thermoelectric $AgPb_mSbTe_{2+m}$ (m=6,14,30) // Phys. Rev. 2006. B. 73, P.115108.

50. Quarez E., Hsu K.F., Pcionek R., Frangis N., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G..Nanostructuring, Compositional Fluctuations, and AtomicOrdering in the Thermoelectric Materials AgPb_mSbTe_{2+m}. TheMyth of Solid Solutions // J. Am. Chem. Soc. 2005. №127, P. 9177-9190.

51. Sootsman J., Pcionek R., Kong H., Uher C., Kanatzidis M.G..Phase Segregation and Thermoelectric Properties of $AgPb_mSbTe_{m+2}$, m=2, 4, 6, and 8 // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2006. No 886, P.0886-F08-05.

52. Bilc D., Mahanti S.D., Quarez E., Hsu K.F., Pcionek R., Kanatzidis M.G.. Resonant States in the Electronic Structure of the High Performance ThermoelectricsAgPb_mSbTe_{2+m}; The Role of Ag-Sb Microstructures // Phys. Rev. Lett. 2004. No 93, P.146403.

53. Electronic inhomogeneity and Ag:Sb imbalance of $Ag_{1-y}Pb_{18}Sb_{1+z}$ Te₂₀ highperformance thermoelectrics elucidated by 125Te and 207Pb NMR / Levin E. and other // Physical Review. 2009.B. 80. 115211 p. 54. Cubic AgPb_mSbTe_{2-m}: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit / Kuei Fang Hsu and other // Science. February. 2004.Vol. 303. № 6. P. 818–121.

55. Thermoelectric Conversion of Waste Heat to Electricity in an IC Engine Powered Vehicle / Harold Schockand other // Michigan State University Iowa State University Northwestern University NASA Jet Propulsion Laboratory Cummins Engine Company. April 30, 2011.178p.

56. Sootsman J., Pcionek R., Kong H., Uher C., Kanatzidis M.G..Phase Segregation and Thermoelectric Properties of $AgPb_mSbTe_{m+2}$ m=2, 4, 6, and 8 // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2006. No 886, P.0886-F08-05.

57. Hsin-jay Wu, Sinn-wen Chen, Teruyuki Ikeda, G. Jeffrey Snyder. Reduced thermal conductivity in Pb-alloyed AgSbTe₂ thermoelectric materials // Acta Materialia 60. 2012. P. 6144–6151.

58. Quarez E., Hsu K.F., Pcionek R., Frangis N., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G..Nanostructuring, Compositional Fluctuations, and AtomicOrdering in the Thermoelectric Materials AgPb_mSbTe_{2+m}. TheMyth of Solid Solutions // J. Am. Chem. Soc. 2005. №127, P. 9177-9190.

59. Yan F., Zhu T. J., Yang S. H., Zhao X. B. Microstructure and thermoelectric properties of cubic $AgPb_{18}Sb_{1-x}Te_{20}$ (x = 0.1, 0.3, 0.5) compounds // Physica Scripta. 2007. T. 129. P. 116–119.

60. Improvement of Thermoelectric Properties through Controlling the Carrier Concentration of $AgPb_{18}SbTe_{20}$ Alloys by Sb Addition / Lee J. K. and other // Electronic Materials Letters. 2012. Vol. 8. No 6.P. 659–663.

61. Microstructure analyses and thermoelectric properties of $Ag_{1-x}Pb_{18}Sb_{1-y}Te_{20}/$ Perlt S. and other // Journal of Solid State Chemistry.2012. 193 P.58-63.

62. Electronic Properties as a Function of Ag/Sb Ratio in $Ag_{1-y}Pb_{18}Sb_{1+z}Te_{20}$ Compounds / Jayaram Dadda and other // Journal of Electronic Materials. 2012.Vol. 41. No 8. P.2065-2072.

63. Jayaram Dadda, Eckhard Müller Susanne Perlt, Thomas Höche, Paula Bauer Pereira, Raphaël P. Hermann. Microstructures and nanostructures in long-term annealed $AgPb_{18}SbTe_{20}$ (LAST-18) compounds and their influence on the thermoelectric properties //Materials Research Society. 2011. Vol. 26, No. 15, S1800-1812.

64. Nanostructures and defects in thermoelectric AgPb₁₈SbTe₂₀ single crystal / Lijun Wu and other // Journal of Applied Physics. 2009. № 105, p 094317.

65. Bilc D., Mahanti S.D., Quarez E., Hsu K.F., Pcionek R., Kanatzidis M.G.. Resonant States in the Electronic Structure of the High Performance ThermoelectricsAgPb_mSbTe_{2+m}; The Role of Ag-Sb Microstructures // Phys. Rev. Lett. 2004. No 93, P.146403.

66. Khang Hoang S. D. Mahanti, J. Androulakis, and M. G. Kanatzidis. Electronic Structure of $AgPb_mSbTe_{m+2}$ Compounds – Implications on Thermoelectric // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2006. Vol. 886, P. 0886-F05-06.1

67. **Khang Hoang,**S. D. Mahanti, **Puru Jena**. Theoretical study of deep-defect states in bulk PbTeand in thin films // Physical Review 2007, V B 76, N 11, P.115432. 2007.

68. Evolution of phase segregation and eutectic structures in AgPb₁₈SbTe₂₀/ Jayaram Dadda and other // Phys.Status Solidi.V. 211. № 6.P.1276–1281.

69. Barabash S.V., Ozolins V., and Wolverton C..First-Principles Theory of Competing Order Types, Phase Separation, and Phonon Spectrain Thermoelectric AgPb_mSbTe_{m+2} Alloys // Physical Review Letters. 2008. V.101, P.155704.

70. Hirofumi Hazama, Uichiro Mizutani, Ryoji Asahi. First-principles calculations of Ag-Sb nanodot formation in thermoelectric $AgPb_mSbTe_{2+m}$ (m=6,14,30) //Physical Review. 2006. B 73. P. 115108-1–115108-7.

71. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Ленинград : Наука, 1972. 384 с.

72. Pereira P. B. Structure and Lattice Dynamics of Thermoelectric Complex Chalcogenides // Dissertation presentee par Paula Bauer Pereira en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences Annee academique. 2011–2012. 133 p. 73. Ren F., Case E.D., Timm E.J., Schock H.J.. Hardness as a function of composition for n-type LAST thermoelectric material // Journal of Alloys and Compounds, 2008. № 455. P.340–345.

74. Ren F., Case E.D., Timm E.J., Lara-Curzio E., Trejo R.M.. Anomalous temperature-dependent Young's modulus of a cast LAST (Pb–Sb–Ag–Te) thermoelectric material // Acta Materialia. 2010. № 58, P. 31–38.

75. Pierre F. P. Poudeu, Jonathan D_Angelo,Adam D. Downey, Jarrod L. Short, Timothy P. Hogan,and Mercouri G. Kanatzidis. High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type Na_{1-x} Pb_mSb_yTe_{m+2} // Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, P.3835–3839.

76. Kagramanov K.Sh., Kagramanov S.Sh., Moroudor E.D., Pishkin M.G. The supramolecular structures on the base of A_4B_6 -Sb (NiSb) eutectic systems // CILD 2006. XII. No 3. P. 38-43.

77. Substitution of Bi for Sb and its Role in the Thermoelectric Properties and Nanostructuring in $Ag_{1-x}Pb_{18}MTe_{20}$ (M = Bi, Sb) (x = 0, 0.14, 0.3) / Mi-Kyung Han and other // Chemistry. Materials. 2008. No 20. P. 3512–3520.

78. Thermoelectric Properties of Nanostructured $AgPb_mBiTe_{m+2}$ / Oliver Falkenbachr' and other // The 2014 International Conference on Thermoelectrics, Nashville, Tennessee, USA. July 6–10. 2014. 10p.

79. Yanzhong Pei, Nicholas A. Heinz, Aaron LaLonde, Jeffrey Snyder G. Combination of large nanostructures and complex band structure for high performance thermoelectric lead telluride // Energy & Environmental Science. 2011.№ 4. P. 3640–3645.

80. Electrical transport and thermoelectric properties of $AgPb_{10}SbTe_{12}$ prepared by high pressure method / Taichao Su and other // Bull. Mater. Sci. October, 2011.Vol. 34. No 6.P. 1209–1212.

81. Nanostructuring and High Thermoelectric Efficiency in p-Type Ag(Pb_{1-y} Sn_y)_mSbTe_{2+m} / John Androulakis and other // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 1170–1173.

82. Terry Dr., Hendricks Dr., Tim Hogan Dr., Eldon Case. Advanced Soldier Thermoelectric Power System for Power Generation from Battlefield Heat Sources // Technikal Report SERDP Project EW-1652. 2010. 165p.

83. Сабо Е.П.Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы // Термоэлектричество. 2000. № 3. С. 30–46.

84. Сабо Е.П.Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. // Термоэлектричество. 2000. № 4. С. 49–57.

85. Сабо Е.П.Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. // Термоэлектричество. 2001. № 1. С. 25–35.

86. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. // Термоэлектричество. 2001. № 2. С. 46–55.

87. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. // Термоэлектричество. 2001. № 3. С. 55–59.

88. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. // Термоэлектричество. 2001. № 4. С. 59–67.

89. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. // Термоэлектричество. 2002. № 4. С. 61–67.

90. Сабо Е.П.Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. // Термоэлектричество. 2003. № 4. С. 57–66.

91. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. // Термоэлектричество. 2004. № 1. С. 56–69.

92. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. // Термоэлектричество. 2005. № 1. С. 50–61.

93. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. // Термоэлектричество. 2005. № 3. С. 51–67.

94. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. // Термоэлектричество. 2006. № 1. С. 43-62.

95. Кузнєцов А. В., Летюченко С.Д., Моцкін В.В. Дослідження зв'язку між властивостями вихідних і пресованих термоелектричних матеріалів // Термоелектрика. 2002. № 2. С. 43–48.

96. Поздняков Б. С., Коптелов Е. А. Термоэлектрическая энергетика. Москва : Атомиздат, 1974. 264 с.

97. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: справочник.Киев : Наукова думка, 1979. 676 с.

98. Житинская М. К., Кайданов В. И., Лыков С. Н. Об особенности электропроводности поликристаллов n-PbTe // ФТП. 1978. В.1. С.183–184.

99. Gao Min. Thermoelectric Energy Harvesting. Cardiff University, United Kingdom, 2000. 24p.

100. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических мас. Москва : Металлургия, 1983, 176 с.

101. Феномнологические теории прессования порошков / Штерн М. Б. и др. Киев : Наук. Думка, 1982. 140 с.

102. Гегузин Я. Е. Физика спекания. 2-е изд., перераб. и доп. Москва : Наука. Главнаяредакцияфизико-математическойлитературы, 1984. 312 с.

103. Фреїк, Д. М., Дзундза Б. С., Мудрий С. І., Костюк О. Б., Маковишин В. І., Яворський Р. С., Криськов У. А.,. Семко Т. О. Структура і явища переносу у плівках Pb18Ag2-xSbxTe20 (LAST) на ситалі. // Фізика і хімія твердого тіла 15,№ 4. 2014: 752-757.

104. SRM 640b: Silicon Powder 2θ/d-Spacing Standard for X-ray Diffraction, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD, 1987.

105. 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

106. STOE WinXPOW, version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2010.

107. Young R. A. IUCr Monographs of Crystallography. N. 5. International Union of Crystallography / R. A. Young (Ed.). Oxford University Press, 1993. 298 p.

108. Rodriguez-Carvajal J.. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on Powder Diffraction (IUCr) // Newsletter. 2001. V. 26. P. 12–19. 109. Roisnel T. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis/ T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal // Mater. Sci. Forum. 2001. V. 378–381. P. 118–123.

110. Hill R. J., Howard C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method // J. Appl. Cryst. 1987. Vol. 20. P. 467–474.

111. Ащеулов А. А., Горобець М. В., Добровольський Ю. Г., Романюк І.С. Термоелектричні модулі Пельтьє на основі кристалів твердих розчинів Ві-Те-Se-Sb. Чернівці: Прут, 2011. 168 с.

112. Горічок І. В., Ліщинський І. М., Мудрий С. І., Оберемок О. С., Семко Т. О., Хацевич І. М., Матківський О. М., Матеїк Г. Д., Дзумедзей Р. О. Технологічні аспекти отримання термоелектричного PbTe // CEMCT. 2017. Т.14, № 3. С. 53–64.

113. ДзундзаБ. С. Вплив міжфазних меж на механізми розсіювання носіїв струму у плівках халькогенідів свинцю : дис ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.18. Івано-Франківськ, 2008. 187 с.

114. Иоффе А. В., Иоффе А. Ф. Простой метод измерения теплопроводности // ЖТФ. 1952. Т.22, №12. 2005 с.

115. Иоффе А. В., Иоффе А. Ф. Измерение теплопроводности полупроводников вблизи комнатной температуры // ЖТФ. 1958. Т.28, №11. С.2357–2363.

116. AngströmA. J. Nachtrag zu dem Aufsatz: Neue Methode, das
Wärmeleitungsvermögen der Körper zu bestimmen // Annalen der Physik. 1864. №
199. P. 628–640.

117. Cars1aw H. S., Jaeger J. C. Conduction of Heat in Solids. 2nd ed. Oxford, 1959. 286 p.

118. Голдсмид Х. Применение термоэлектричества. Москва : Наука, 1963. 365 с.

119. Harman T. C. Special Techniques for Measurement of Thermoelectric Properties // Journ. Appl. Phys. 1958. V.29. 1373 p.

120. Галущак М. О., РальченкоВ. 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. 317 с.

121. Patnaik P. Handbook of inorganic chemicals. New York, United States of America McGraw-Hill Companies, 2002. 546 p.

122. Горічок І.В., Галущак М.О., Семко Т.О., Матківський О.М., Дзумедзей Р.О. Електротехнічна модель провідності плюмбум телуриду, отриманого методом пресування порошку // Фізика і хімія твердого тіла. 2018. Т.19, № 2. 317 с.

123. Фазовий склад і термоелектричні властивості матеріалів у системі Рь-Аg-Те / Галущак М. О. та ін. // Термоелектрика. 2016. № 3. С. 24–30.

124. Phase Content and Thermoelectric Properties of the Optimized Thermoelectric Structures Based on Ag-Pb-Sb-Te System / Horichok I.and other// Journal of Electronic Materials. 2015. V.45, № 3. P. 1576–1583.

125. Термоелектричні властивості твердих розчинів PbSnAgTe / Галущак
М. О. та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. 2017. Т. 18, № 2. С. 211–214.

126. Салій Я. П., Фреїк І. М. Електротехнічна модель тонких полікристалічних плівок РbTe // Фізика і хімія твердого тіла. 2004. Т. 5, № 1. С. 94–95.

127. Фреїк Д. М., Михайльонка Р. Я., Кланічка В. М. Методи вимірювання теплопровідності напівпровідникових матеріалів. // Фізика і хімія твердого тіла. 2004. Т. 5, № 1. С. 173–191.

128. Eric S. Toberer, Alex Zevalkink, G. Jeffrey Snyder. Phonon engineering through crystal chemistry // J. Mater. Chem. 2011. № 21. 15843 p.

129. Равич Ю. И., Смирнов И. А., Тихонов В. В. О числе Лоренца в n-PbTe и твердых растворах PbTe-PbSe // ФТП. 1967. Т 7, № 2. С. 206–210.

130. Pei Y.-L., Liu Y.. Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe, and PbS // Journal of Alloys and Compounds. 2012. № 514. P. 40–44.

131. Рогачева Е. И., Кривулькин И. М. Изотермы теплопроводности в твердых растворах PbTe-MnTe // ФТТ. 2001. Т.43, № 6. С. 1000–1003.

132. Марков О. И. Термоэлектрическая эффективность для модели двухзонного термоэлектрика // Доклады 13 Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применение». Ноябрь, 2012. С.180–185.

133. ChoudharyK. K., PrasadD., JayakumarK., VarshneyD.
Effectofembeddingnanoparticlesonthermalconductivityofcrystallinesemiconductors:
phonon scattering mechanism // Internationale Journal of Nanoscience. 2009. V.8,
№ 6. C. 551–556.

134. Горічок І. В., Семко Т. О., Матківський О. М., Матеїк Г. Д. Механізми теплопровідності у пресованих термоелектричних матеріалах на основі сполук A₄B₆ // Фізика і хімія твердого тіла. 2018. Т.19, № 3. 230-233.

135 Горічок І. В. Термодинаміка і кристалохімія точкових дефектів у бездомішкових та легованих галогенами (Cl, Br, I) кристалах кадмій телуриду : дис. канд. хім. наук : 02.00.21 / Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. Івано-Франківськ, 2010. 178 с.

136. Фреїк Д. М., Мудрий С. І., Криськов Ц. А., Горічок І. В., Матківський О. М., Семко Т. О. Синтез і властивості високоефективних термоелектричних матеріалів на основі систем Pb-Ag-Sb-Te // Фізика і хімія твердого тіла. 2015. Т. 16, № 1. С. 49-54.

137. Фреїк Д. М., Горічок І. В., Юрчишин Л. Д. Енергії утворення вакансій та антиструктурних дефектіву напівпровідникових кристалах GeTe, GeSe, GeS // ФХТТ. 2011. Т. 12, № 4. С.966–969.

138. Бацанов С. С. Структурная химия. Факты и зависимости. Москва : Диалог-МГУ, 2000. 292 с.

139. Сакалас А., Янушкевичюс З. Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях. Москва : Наука, 1988. 153 с.

140. Горічок І. В. Ентальпії утворення домішково-вакансійних комплексів у кристалах А2В6 // Український хімічний журнал. 2012. Т. 78, № 12 С. 27–30.

141. Сергеєва Л. А. Упругие свойства и дефекты полупроводниковых пленок A^2B^6 // HM. 1980. Т.16, № 8. С. 1346–1351.

142. Фреїк Д. М., Горічок І. В., Шевчук М. В., Туровська Л. В. Власні точкові дефекти у плюмбум телуриді на межі області гомогенності // ФХТТ. 2011. Т. 12, № 2. С. 378–388.

ДОДАТКИ

Список публікацій за темою дисертації

1. HorichokI., AhiskaR., FreikD., NykyruyL., MudryS., MatkivskiyO., Semko T. Phase Content and Thermoelectric Properties of the Optimized Thermoelectric Structures Based on Ag-Pb-Sb-Tetem // Journal of Electronic Materials. 2015.V.45, N 3. P. 1576–1583.

2. Фреїк Д. М., Мудрий С. І., Криськов Ц. А., Горічок І. В., Матківський О. М., Семко Т. О. Синтез і властивості високоефективних термоелектричних матеріалів на основі систем Pb-Ag-Sb-Te // Фізика і хімія твердого тіла. 2015. Т. 16, № 1. С. 49-54.

3. Горічок І. В., Никируй Л. І., Галущак М. О., Лоп'янко М. А., Семко Т. О., Соколов О. Л. Структура і властивості матеріалів на основі систем Ag-Pb-Sb-Te з високою термоелектричною добротністю // Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т. 17, № 1. С. 114–128.

4. Лоп'янко М. А., Мудрий С. І., Оптанасюк С. В., Семко Т. О., Люба Т. С., Матеїк Г. Д., Горічок І. В., Яворський Я. С. Термоелектричні властивості легованого сріблом плюмбум телуриду // Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т. 17, № 2. С.188–192.

5. Горічок І. В., Никируй Л. І., Галущак М. О., Мудрий С. І., Семко Т. О., Межиловська Л. Й., Гатала І., Юрчишин Л. Д. Синтез і термоелектричні властивості твердих розчинів PbTe-SnTe // Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т. 17, № 4. С. 570–574.

6. Галущак М. О., Мудрий С. І., Лоп'янко М. А., Оптасюк С. В., Семко Т. О., Никируй Л. І., Горічок І. В. Фазовий склад і термоелектричні властивості матеріалів у системі Pb-Ag-Te // Термоелектрика. 2016. № 3. С. 24–30.

7. Галущак М. О., Горічок І. В., Семко Т. О., Мудрий С. І., Оптасюк С. В., Дзумедзей Р. О. Термоелектричні властивості твердих розчинів PbSnAgTe // Фізика і хімія твердого тіла. 2017. Т. 18, № 2. С. 211–214. 8. Горічок І. В., Ліщинський І. М., Мудрий С. І., Оберемок О. С., Семко Т. О., Хацевич І. М., Матківський О. М., Матеїк Г. Д., Дзумедзей Р. О. Технологічні аспекти отримання термоелектричного РbTe // CEMCT. 2017. Т.14, № 3. С. 53–64.

9. HorichokI., AhiskaR., FreikD., NykyruyL., MudryS., MatkivskiyO., Semko T. Phase Content and Thermoelectric Properties of the Optimized Thermoelectric Structures Based on Ag-Pb-Sb-Te System // Journal of Electronic Materials. 2015.V.45, N 3. P. 1576–1583.

10. Фреїк Д. М., Мудрий С. І., Горічок І. В., Криницький О. С., Матківський О. М., Люба Т. С., Семко Т. О. Фазовий склад термоелектричних матеріалів на основі твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃, PbTe-Bi₂Te₃ // Фізика і хімія твердого тіла. 2013. Т. 14. № 4. С. 831–834.

11. Семко Т. О. Синтез і властивості високоефективних термоелектричних матеріалів на основі плюмбум-телуриду з домішками сурми і срібла // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2015" : матеріали конф. м. Київ. 1–3 квітня. 2015 р. Київ, 2015. С. 118.

12. Горічок І. В., Семко Т. О., Соколов О. Л., Шевчук Ю. П., Сворак А. Р. Термоелектричні властивості легованого вісмутом станум телуриду SnTe:Bi // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2016" : матеріали конф., м. Київ, 6–8 квітня. 2016 р. Київ, 2016. С. 37.

13. Горічок І. В., Лопянко М. А., Семко Т. О., Гайдай С. А., Балан В. Р. Термоелектричні властивості легованого вісмутом станум телуриду SnTe:Bi // VIII міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» : метеріали конф., м. Луцьк-Світязь, 1–4 квітня. 2016 р. Луцьк, 2016. С. 95.

14. Галущак М. О., Лопянка М. А., Семко Т. О., Максимюк Н. І., Горічок І. В. Ефективні термоелектричні матеріали на основі твердих розчинів системи PbTe-SnTe // 7-ма міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна

електроніка та мікросистемні технології» : метеріали конф., м. Одеса, 30.05-3.06. 2016 р. Одеса, 2016. С.134.

15. Gorichok I.V, Semko T.O., Mateik G. Synthesis and Properties of High-Efficiency Thermoelectric Materials basis on the Systems Pb-Ag-Sb-Te // XV International conference "Physics and technology of thin films and nanosystems". c. Ivano-Frankivsk. 11-16 may. 2015. Ivano-Frankivsk. 2015. P. 330.

16. HorichokIV., SemkoT. O., MezhylovskaL. Yo., PotyakV. Yu. Phase Content and Thermoelectric Properties of the Optimized Thermoelectric Structures $Ag_{x}Pb_{m}Sb_{y}Te_{m+2}.34^{th}$ // Annual International Conference on Thermoelectrics Dresden, 28.06.–02.07, 2015 y. Dresden, 2015.P. 100.

17. Лоп'янко М. А., Семко Т. О., Лещій Р. М. Термоелектричні властивості легованого сріблом плюмбум телуриду // 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників : матеріали конф. м. Дніпро, 26–30 вересня. 2016 р. Дніпро, 2016. С. 436.

18. Semko T. O., Mudryy S. I., Haluschak M. O., Lopyanko M. A., Maksymiuk N. T. Phase Composition and the Thermoelectric Properties Material System Pb-Ag-Te // XVI International conference "Physics and technology of thin films and nanosystems". c. Ivano-Frankivsk. 15–20 may. 2017 y. Ivano-Frankivsk, 2017. P. 170.

Відомості про апробацію результатів дисертації

Конференціямолодих вчених з фізики напівпровідників
 "Лашкарьовські читання", (Київ, Україна, 2015);

 Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання", (Київ, Україна, 2016);

3. 7-а Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемі технології", (Одеса, Україна 2016);

4.8-а Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали», (Луцьк-Світязь, Україна, 2016);

5.7-а Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-7 (Дніпро, Україна, 2016);

6. Міжнароднаконференція Physics and technology of thin films and nanosystemsmaterials, (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015);

7. Міжнародна конференція Physics and technology of thin films and nanosystemsmaterials, (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017);

8.34thAnnualInternationalConferenceonThermoelectricsICT 2015 (Dresden, Germany, 2015).