

Васильев Алексей Евгеньевич

**ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ НЕТЕКСТУРИРОВАННЫХ И ТЕКСТУРИРОВАННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Белгород - 2020

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Иванов Олег Николаевич

Официальные оппоненты: Кожемякин Геннадий Николаевич

доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории космического материаловедения Института Кристаллографии РАН – филиала федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН» (г. Калуга)

Пшеный-Северин Дмитрий Александрович

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики термоэлектриков федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург)

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (г. Москва).

Защита состоится «24» декабря 2020 г. в 16 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д212.015.04 при Юго-Западном государственном университете по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Юго-Западного государственного университета по адресу: г. Курск, ул. 50 лет. Октября, 94, и на сайте <https://www.swsu.ru>.

Автореферат разослан «___»_____2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н., доцент



Кочура Алексей Вячеславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Разработка новых эффективных источников электрической энергии во многом определяет развитие современной техники и технологий. Помимо высокой эффективности, необходимым требованием, предъявляемым к таким источникам, является их экологичность (вырабатываемая энергия должна быть, во-первых, возобновляема и, во-вторых, не оказывать вредного влияния на окружающую среду). Термоэлектрические генераторы, удовлетворяющие требованиям экологичности, осуществляют прямое преобразование тепловой энергии (как правило, в виде отработанного или «сбросового» тепла) в электрическую энергию и обладают многими другими достоинствами (надежность, долговечность, бесшумность работы и т.д.). Однако эти достоинства термоэлектрических генераторов нивелируются их низким коэффициентом преобразования тепловой энергии в электрическую (как правило, не превышает ~8%). Такой низкий КПД обусловлен свойствами используемого термоэлектрического материала. Лучшими термоэлектриками являются полупроводники, обладающие одновременно высокой электропроводностью и значением коэффициента Зеебека, и низкой теплопроводностью. Комбинация этих свойств определяет термоэлектрическую добротность термоэлектрика. Для низкотемпературных термоэлектрических применений основным материалом является теллурид висмута Bi_2Te_3 . Однако максимальное значение добротности и этого материала не превышает 1, что не позволяет использовать его во многих потенциально перспективных областях промышленности и техники, и стимулирует поиск и разработку новых научных и технологических подходов к повышению термоэлектрической эффективности Bi_2Te_3 .

Степень разработанности темы исследования. Соединения на основе теллурида висмута электронного и дырочного типа проводимости в настоящее время являются основным материалом для низкотемпературных термоэлектрических применений. Особенностью этих соединений является их способность текстурироваться при приложении одноосного давления в процессе получения поликристаллических образцов. Текстурирование частично восстанавливает кристаллическую анизотропию в термоэлектрических свойствах, характерную для монокристаллов, и может быть использовано в качестве важного параметра для управления термоэлектрической добротностью материалов. Влияние текстурирования на термоэлектрические свойства соединений на основе теллурида висмута исследуется во многих научных центрах и университетах (Ben-Gurion University, Israel; Huazhong University of Science and Technology, Shanghai Institute of Ceramics, Zhejiang University, People's Republic of China; Laboratoire CRISMAT UMR, France; 'Ecole Polytechnique de Montr'éal, Canada и др.). Однако, при проведении таких исследований, как правило, не учитывается, что формирование текстуры происходит при достаточно высокой температуре и может сопровождаться

изменением элементного состава материала и образованием дополнительных дефектов, которые будут оказывать дополнительное влияние на концентрацию и подвижность носителей тока, а также на термоэлектрические свойства текстурированных материалов. Кроме того, в текстурированных материалах может развиваться дополнительный механизм, влияющий на анизотропию их транспортных свойств, и связанный с размерными эффектами, по-разному проявляющимися при измерении транспортных свойств вдоль и перпендикулярно оси текстуры. Следовательно, отмеченные особенности термоэлектрических свойств текстурированных материалов на основе теллурида висмута требуют специального изучения.

Целью диссертационной работы явилось установление закономерностей и механизмов влияния микроструктуры на термоэлектрические свойства нетекстурированных (полученных с помощью холодного изостатического прессования с последующим спеканием в инертной атмосфере) и текстурированных (полученных с помощью искрового плазменного спекания) соединений на основе теллурида висмута. В качестве объектов исследования были использованы поликристаллические соединения $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ и $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие **основные задачи:**

- Получение нетекстурированных и текстурированных образцов на основе теллурида висмута с различной зеренной структурой (форма и средний размер зерна, ориентационный фактор), которые определяют особенности термоэлектрических свойств образцов.
- Проведение сравнительного анализа особенностей термоэлектрических свойств (удельное электрическое сопротивление, коэффициент Зеебека, полная теплопроводность и термоэлектрическая добротность) нетекстурированных и текстурированных образцов.
- Определение закономерностей изменения кристаллической и зеренной структуры, а также элементного состава образцов, полученных с помощью холодного изостатического прессования и искрового плазменного спекания, в зависимости от температуры спекания.
- Установление механизмов изменения подвижности и концентрации основных носителей тока, а также термоэлектрических свойств образцов с различной зеренной структурой и элементным составом, определяемыми как способами получения материала, так и температурой спекания.
- Определение оптимальной температуры спекания образцов, полученных с помощью холодного изостатического прессования и искрового плазменного спекания, обеспечивающей достижение максимальной термоэлектрической добротности.
- Идентификация и анализ размерных эффектов в транспортных свойствах текстурированных образцов с различным средним размером зерна.

Методы исследования. Для решения поставленных задач были использованы следующие методы исследования: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, метод Архимеда, четырехзондовый метод измерения удельного электрического сопротивления и коэффициента Зеебека, метод лазерной вспышки для определения полной теплопроводности, исследование эффекта Холла.

Научная новизна работы.

- Определена анизотропия в термоэлектрических свойствах (удельное электрическое сопротивление, коэффициент Зеебека, полная теплопроводность) текстурированных образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, полученных с помощью искрового плазменного спекания.
- Установлены закономерности эволюции зеренной структуры нетекстурированных и текстурированных образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$, полученных соответственно с помощью холодного изостатического прессования и искрового плазменного спекания, в зависимости от температуры спекания.
- Идентифицированы механизмы влияния зеренной структуры, контролируемой способом получения и температурой спекания, на особенности поведения параметров кристаллической структуры, элементного состава, концентрации и подвижности электронов, а также удельного электрического сопротивления, коэффициента Зеебека и полной теплопроводности (с вкладами от решеточной, электронной и биполярной теплопроводности), как нетекстурированных изотропных образцов, так и текстурированных анизотропных образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$.
- Определены условия получения как нетекстурированных, так и текстурированных образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$, с оптимальной комбинацией термоэлектрических свойств, способствующей достижению максимальной термоэлектрической добротности.
- Идентифицированы размерные эффекты в транспортных свойствах текстурированных образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$ с микро- и нанозеренной структурами.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы обусловлена тем, что полученные результаты углубляют и развивают физические представления о закономерностях и механизмах влияния способов и условий получения на микроструктуру нетекстурированных и текстурированных термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута.

Практическая значимость работы состоит в том, что установленные закономерности и механизмы могут быть использованы при разработке новых или модифицировании существующих термоэлектрических материалов с высокой термоэлектрической добротностью.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Для текстурированных образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ с ориентационным фактором $\sim 0,38$ коэффициент анизотропии удельного электрического сопротивления, измеренного параллельно и перпендикулярно оси текстуры, при комнатной температуре достигает аномально высокого значения $\sim 5,85$, близкого к коэффициенту анизотропии сопротивления для монокристалла; высокое значение коэффициента анизотропии может быть связано с рассеянием электронов на межзеренных границах.
- Для нетекстурированных образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$, полученных с помощью холодного изостатического прессования и спеченных при различных температурах, максимальное значение термоэлектрической добротности, равное $\sim 0,55$, достигается для образца, спеченного при температуре 750 К, соответствующей переходу от мелко- (средний размер зерна ~ 500 нм), к крупнозернистым (средний размер зерна > 1100 нм) образцам; максимальное значение добротности обеспечивается максимальным значением фактора мощности, определяемым, в свою очередь, минимальным значением электрического сопротивления вследствие достижения наивысшей подвижности электронов.
- Для текстурированных образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$, полученных с помощью искрового плазменного спекания, максимальное значение термоэлектрической добротности, равное $\sim 0,75$, достигается для образца, спеченного при температуре 750 К и в направлении, перпендикулярном оси текстуры; максимальное значение добротности преимущественно обеспечивается максимальным восстановлением анизотропии термоэлектрических свойств при текстурировании, определяемым ориентационным фактором.
- Для текстурированных образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$ с различным средним размером зерна, контролируемым температурой искрового плазменного спекания, идентифицирован слабо-анизотропный размерный эффект в удельном электрическом сопротивлении, измеренным параллельно и перпендикулярно оси текстуры, обусловленный рассеянием электронов на межзеренных границах.

Достоверность. Достоверность научных результатов обеспечивается:

- Использованием взаимодополняющих экспериментальных методов исследования.
- Воспроизводимостью результатов, полученных на большом количестве предварительно аттестованных образцов.
- Удовлетворительным качественным и количественным описанием установленных закономерностей в рамках используемых физических моделей и механизмов и получением физически обоснованных оценок некоторых величин, сделанных при анализе экспериментальных данных.

Связь работы с научными программами и темами. Диссертационная работа выполнена на кафедре теоретической и математической физики

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» в рамках следующих научных проектов: грант на проведение научно-исследовательских работ по приоритетным направлениям развития науки, техники и критическим технологиям для студентов и аспирантов вузов Белгородской области от «31» июля 2018 года № 55 «Повышение термоэлектрической эффективности материалов на основе твердых растворов теллурид висмута – селенид висмута, легированных тулием, предназначенных для производства термоэлектрических генераторов»; соглашение №14.A18.21.0149 «Получение, структура и свойства композиционных материалов (наноматериалов) для возобновляемых источников энергии» (федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг., 2012 – 2013 гг.); проект № 3.308.2014/К «Влияние внутренних поверхностей раздела на электрофизические свойства керамических и композиционных материалов» (Государственное задание образовательным учреждениям высшего образования, подведомственным Минобрнауки России, в сфере научной деятельности).

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XVI Межгосударственная Конференция ТЕРМОЭЛЕКТРИКИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ – 2018 (ISCTA 2018) Санкт-Петербург, 8 – 12 Октября 2018 г.; Международная научно-практическая конференция «Альтернативная и интеллектуальная энергетика» 6-8 декабря 2018 года Воронеж; XXIV Международная конференция «Релаксационные явления в твердых телах» (RPS-24) г. Воронеж, 24-27 сентября 2019 г.

Реализация результатов работы

Основные результаты работы использованы при исследовании и разработке термоэлектрических материалов с контролируемыми свойствами, а также в учебном процессе при подготовке специалистов в области физического материаловедения.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Личный вклад автора. Все научные результаты, представленные в диссертации, получены лично соискателем, либо при его непосредственном участии. Личное участие автора заключается в проведении экспериментальных исследований (подготовка образцов, постановка и выполнение экспериментов), обработке и анализе результатов исследований, подготовке материалов для научных статей и докладов.

Соответствие паспорту научной специальности

Содержание, направленность диссертационной работы и ее основные научные результаты соответствуют паспорту специальности 01.04.10 «Физика полупроводников» по п. 1. Физические основы технологических методов получения полупроводниковых материалов, композитных структур, структур

пониженной размерности и полупроводниковых приборов и интегральных устройств на их основе; п. 3. Примеси и дефекты в полупроводниках и композитных структурах; п. 4. Поверхность и граница раздела полупроводников, полупроводниковые гетероструктуры, контактные явления; п. 6. Электронный транспорт в полупроводниках и композиционных полупроводниковых структурах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов, выводов и списка литературы из 127 наименований. Основная часть работы изложена на 147 страницах, содержит 69 рисунков и 3 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, определены цель и задачи работы, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературы по теме диссертационного исследования. Дана краткая информация об основных термоэлектрических явлениях. Приведены сведения об особенностях кристаллической структуры и термоэлектрических свойствах Bi_2Te_3 - основного материала для низкотемпературных термоэлектрических применений. Проанализированы имеющиеся в литературе результаты влияния легирования редкоземельными элементами и текстурирования на структуру и физические свойства Bi_2Te_3 . В заключение первой главы на основе анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

Во второй главе «Получение образцов и методы исследований» приведены сведения об основных методах получения исследуемых образцов и методах исследования их фазового состава, микроструктуры (зеренной структуры) и физических свойств.

Для синтеза исходных порошков в работе использован сольвотермально-микроволновой метод, основанный на синтезе в неводных средах при высоких температуре (463 K) и давлении (40 бар) под действием микроволнового излучения мощностью 1000 Вт на частоте 2,45 МГц. Сольвотермально-микроволновой синтез проводили в реакторе MARS-6.

Для компактирования и спекания объемных материалов из синтезированных порошков были использованы следующие способы:

- Холодное изостатическое прессование (CIP) с помощью прессы EPSI.
- Искровое плазменное спекание (SPS) с помощью установки SPS-25/10.

Использование различных способов и условий компактирования и спекания позволило получать образцы с существенно различной

микроструктурой (зеренной структурой, наличием и степенью текстурирования, средним размером зерна, однородностью, плотностью).

В качестве основных методов исследования микроструктуры, элементного и фазового состава образцов были использованы рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (порошковый дифрактометр SmartLab-Rigaku), просвечивающая электронная микроскопия (микроскоп Jeol-2100 F), растровая электронная микроскопия (микроскоп Quanta 600) и оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр ICPE-9000). Для изучения термоэлектрических свойств образцов при температурах 290-650 К была использована система для измерения термоэлектрических характеристик ZEM-3 (измерение удельного электрического сопротивления четырехзондовым методом и коэффициента Зеебека) и установка ТС-1200Н (измерение температуропроводности и удельной теплоемкости методом лазерной вспышки, как исходных данных для последующего расчета теплопроводности). Полученные значения удельного электрического сопротивления, коэффициента Зеебека и теплопроводности были далее использованы для расчета термоэлектрической добротности. Концентрацию и подвижность основных носителей тока определяли с помощью исследования эффекта Холла (установка Cryogen Free).

Третья глава «Влияние текстурирования на термоэлектрические свойства образцов соединения $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ » посвящена анализу особенностей развития текстуры в соединениях на основе теллурида висмута. Способность поликристаллических соединений Bi_2Te_3 к текстурированию определяется анизотропией формы частиц исходного порошка и способом компактирования и/или спекания объемного материала. При использовании способов компактирования порошка, состоящего из двумерных частиц, и основанных на одноосном прессовании, в компактируемом материале зерна упорядочиваются, т.е. развивается текстура. Частицы располагаются преимущественно в плоскости, ориентированной перпендикулярно направлению приложения одноосного давления (оси текстуры). Два направления вводят для характеристики свойств текстурированного материала: 1. Направление, перпендикулярное плоскости с преимущественной ориентацией зерен (ось текстуры); 2. Второе направление лежит в этой плоскости.

Термоэлектрические свойства, измеренные вдоль первого направления ($\rho_{\parallel}$, $k_{\parallel}$ и $S_{\parallel}$), будут преимущественно соответствовать свойствам, определяемым вдоль оси «с» (ρ_c , k_c and S_c), тогда как термоэлектрические свойства, измеренные вдоль второго направления ($\rho_{\perp}$, $k_{\perp}$ и $S_{\perp}$), будут определяться свойствами, характерными для плоскостей «a – b» (ρ_{ab} , k_{ab} и S_{ab}). Для нетекстурированного образца термоэлектрические свойства будут изотропными, т.е. не будут зависеть от направления измерения (ρ_i , k_i and S_i). Формирование текстуры в образцах $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, полученных с помощью

метода SPS (при давлении 40 МПа и температуре 780 К в течение 5 минут), прямо подтверждается при анализе дифрактограмм (рис. 1) и РЭМ-изображений (рис. 2), полученных с поверхностей, ориентированных перпендикулярно и параллельно оси текстуры.

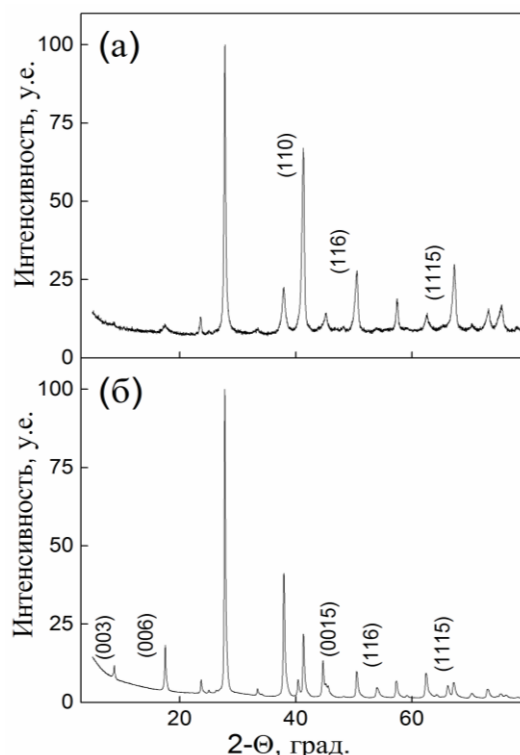


Рисунок 1 - Дифрактограммы образца $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, полученные с поверхности, ориентированной параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси текстуры

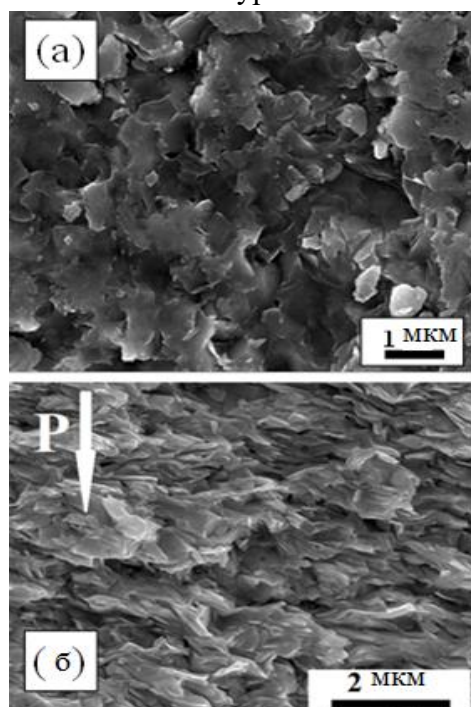


Рисунок 2 - РЭМ-изображения скола поверхности, ориентированной параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси текстуры

На дифрактограмме рис. 1 (а) наблюдается увеличение высоты пиков, соответствующих отражению от плоскостей (11 l), тогда как на дифрактограмме на рис. 1 (б) увеличение интенсивности характерно для пиков, соответствующих отражению от плоскостей (00 l). Перераспределение интенсивности пиков связано с тем, что кристаллографическая ось «с» зерен пластинчатой формы преимущественно ориентирована параллельно направлению приложения давления при спекании, а плоскость «а - b» - перпендикулярно этому направлению. Длина пластин составляет ~ 400 нм, а ширина - ~ 50 нм. Степень преимущественной ориентации зерен оценивали с помощью ориентационного фактора F

$$F = \frac{p-p_0}{1-p_0}, \quad (1)$$

где p и p_0 определяются как

$$p = \frac{I(00l)}{\sum I(hkl)} \text{ и } p_0 = \frac{I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)} \quad (2)$$

где интенсивности I и I_0 соответствуют ориентированному и неориентированному образцу, соответственно. Для соединения $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ было получено $F \approx 0,38$.

Электрическое сопротивление и теплопроводность образцов, измеренные параллельно и перпендикулярно оси текстуры, характеризуются наличием сильной анизотропии, типичной для текстурированных образцов на основе

Bi_2Te_3 (рис. 3 (а) и (б)). Для параллельной ориентации измерения сопротивление гораздо выше, а теплопроводность – гораздо ниже по сравнению с перпендикулярной ориентацией. Коэффициент Зеебека от направления измерения практически не зависит. Увеличение сопротивления оказывается выше, чем уменьшение теплопроводности, что приводит практически к трехкратному возрастанию термоэлектрической добротности для перпендикулярной ориентации измерения ($\sim 0,68$ против $\sim 0,24$ при ~ 420 К, рис. 3 (в)). Показанные на рис. 3 особенности на температурных зависимостях ρ и k при температуре $T_{ic} \approx 420$ К, являются характерными для соединений на основе Bi_2Te_3 и связаны с наступлением собственной проводимости. Собственная проводимость приводит к появлению максимумов на температурных зависимостях ZT .

На рис. 4 показаны температурные зависимости коэффициентов анизотропии $\rho(\parallel P)/\rho(\perp P)$ и $k(\parallel P)/k(\perp P)$. Отношение $\rho(\parallel P)/\rho(\perp P)$ является очень большим (при комнатной температуре этот коэффициент равен $\sim 5,85$). Это значение соответствует значению ρ_c/ρ_{ab} , характерному для монокристаллов на основе Bi_2Te_3 . Для текстурированных образцов такая анизотропия может быть достигнута только для значений ориентационного фактора $F \rightarrow 1$. Из литературы известны следующие типичные значения $\rho(\parallel P)/\rho(\perp P)$ для текстурированных материалов на основе Bi_2Te_3 : $\sim 1,7$ [1], $\sim 1,8$ [2], $\sim 2,5$ [3], $\sim 2 \div 2,4$ [4], $\sim 1,35$ [5]. Увеличение анизотропии из-за преимущественной ориентации зерен не может объяснить высокое значение $\rho(\parallel P)/\rho(\perp P)$, полученное в настоящей работе. Другие механизмы, приводящие к анизотропии ρ в текстурированных образцах, необходимо учитывать. Таким механизмом может быть рассеяние электронов на межзеренных границах. Помимо рассеяния электронов, межзеренные границы также могут рассеивать фононы, что должно приводить к соответствующему уменьшению теплопроводности. Однако, значение

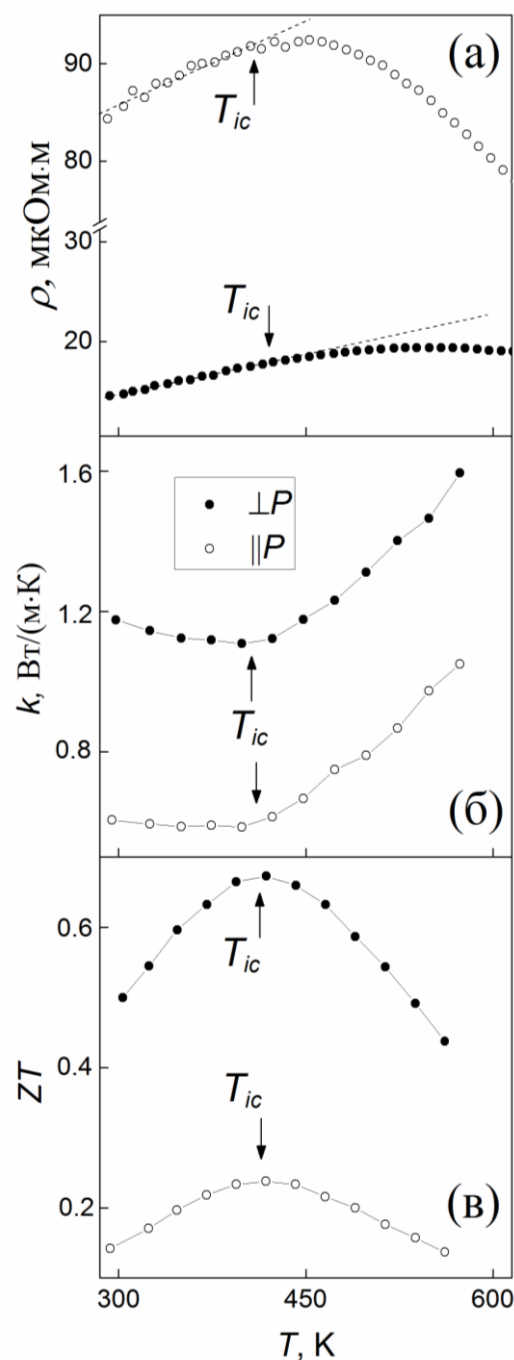


Рисунок 3 – Температурные зависимости ρ (а), k (б) и ZT (в), измеренные параллельно и перпендикулярно оси текстуры (направлению приложения P)

коэффициента $k(\parallel P)/k(\perp P)$ соответствует известным литературным данным, что позволяет сделать вывод, что межзеренные границы слабо влияют на теплопроводность. В этом случае анизотропия теплопроводности определяется в основном частичным «восстановлением» анизотропии в текстурированных

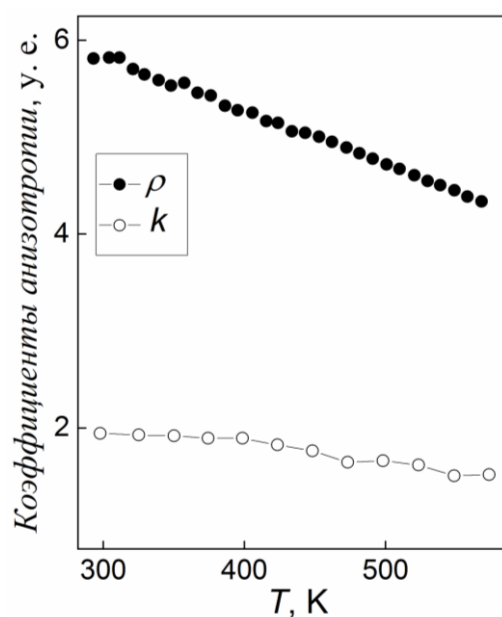


Рисунок 4 – Температурные зависимости коэффициентов анизотропии $\rho(\parallel P)/\rho(\perp P)$ и $k(\parallel P)/k(\perp P)$

образцах, которая характерна для монокристаллов. Различие в длинах свободного пробега электронов и фононов может приводить к различному влиянию текстурирования на электрическое сопротивление и теплопроводность. Еще одной важной особенностью коэффициентов анизотропии ρ и k текстурированных образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ является сильная температурная зависимость этих коэффициентов. Это поведение может быть связано с постепенным уменьшением кристаллической анизотропии в образце при нагревании. Действительно, известно, что коэффициенты линейного термического расширения α_c и α_a теллурида висмута несколько различаются.

В четвертой главе «Термоэлектрические свойства нетекстурированных и текстурированных образцов соединения $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$ » проанализированы закономерности изменения кристаллической структуры, элементного состава, зеренной структуры, электропроводности, коэффициента Зеебека, фактора мощности, теплопроводности и термоэлектрической добротности соединений $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$ в зависимости от способа (холодное изостатическое прессование с последующим высокотемпературным отжигом в инертной атмосфере (далее СІР-образцы), и искровое плазменное спекание (SPS-образцы)) и условий получения (температура отжига/спекания).

СІР-образцы были получены при давлении прессования 250 МПа с последующим отжигом при температурах $T_s = 690, 720, 735, 750, 780$ и 810 К в течение 2 часов в атмосфере аргона. Дифрактограммы соединений, спеченных при разных температурах, соответствовали пространственной группе симметрии $R\bar{3}m$. Однако, параметры решетки a и c зависели сложным образом от T_s (рис. 5 (а)). Для объяснения поведения $a(T_s)$ и $c(T_s)$, было проанализировано влияние температуры спекания на элементный состав и зеренную структуру образцов. Было установлено, что при спекании происходит испарение Te (рис. 5 (б)), причем содержание Te для температур $T_s = 690, 720$ и 735 К изменяется незначительно, при $T_s = 750$ К резко уменьшается и выше 750 К опять слабо зависит от T_s . Для определения среднего размера зерна D_a , были

получены изображения поверхностей сколов образцов и построены гистограммы распределения зерен по размерам. Полученная зависимость $D_a(T_s)$ представлена на рис. 5 (в). Эта зависимость имеет ступенчатый вид, что

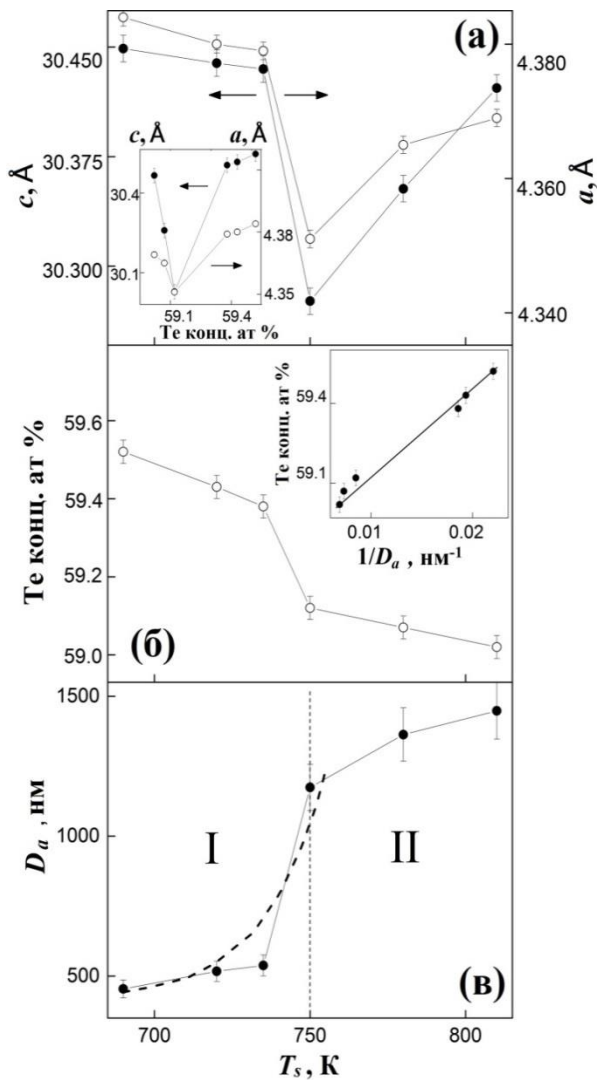


Рисунок 5- Влияние температуры спекания на параметры решетки a и c (а), содержание Те (б) и средний размер зерна (в). Вставка к рис. (а): зависимости параметров a и c от содержания Те. Вставка к рис. (б): зависимость содержания Те от $1/D_a$.

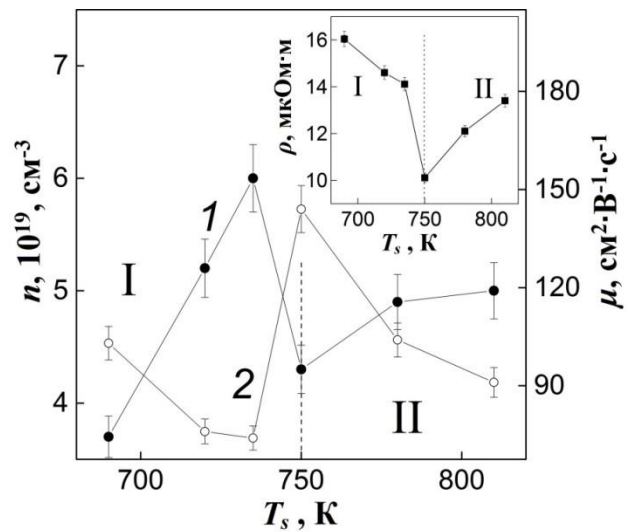


Рисунок 6 - Влияние температуры спекания на n (кривая 1) и μ_H (2). Вставка: зависимость $\rho(T_s)$

позволяет разделить ее на два участка. Участок I соответствует мелкозернистым образцам, так как для этих образцов D_a примерно равен ~500 нм и слабо зависит от T_s . Участок II соответствует крупнозернистым образцам (средний размер зерна превышает 1100 нм и заметно возрастает при увеличении T_s). Влияние температуры спекания на параметры решетки a и c связано с формированием вакансий Те (параметры решетки падают при увеличении T_s) и антиструктурных дефектов Bi_{Te} (параметры решетки увеличиваются). Зависимости концентрации n и подвижности μ_H от T_s представлены на

рис. 6. Поведение n и μ_H в зависимости от T_s качественно похожи для участков I и II, т.е. при увеличении температуры спекания n увеличивается, а μ_H уменьшается. Типичными дефектами в Bi_2Te_3 являются вакансии Те, образующиеся при испарении Те. В соответствии с уравнением (3), формирование каждой положительно заряженной вакансии $V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$ приводит к образованию двух свободных электронов



где символ g обозначает газовую фазу. Для поликристаллических соединений Bi_2Te_3 , разорванные связи на межзеренных границах, обусловленные дефицитом Te , можно рассматривать как частичные вакансии $V_{\text{Te}}^{\bullet}$, действующие как донорные центры, подобно обычным вакансиям $V_{\text{Te}}^{\bullet}$, расположенным внутри зерен. Следовательно, концентрация электронов будет зависеть как от концентрации Te , так и от площади межзеренных границ (рис. 7 и 8). Появление электронов и дырок как носителей тока, обусловленное возникновением дефектов различной природы, в общем случае сопровождается уменьшением подвижности носителей, так как такие дефекты обычно являются дополнительными центрами рассеяния для носителей тока. Эта закономерность также была обнаружена для исследованных образцов (вставка к рис. 8).

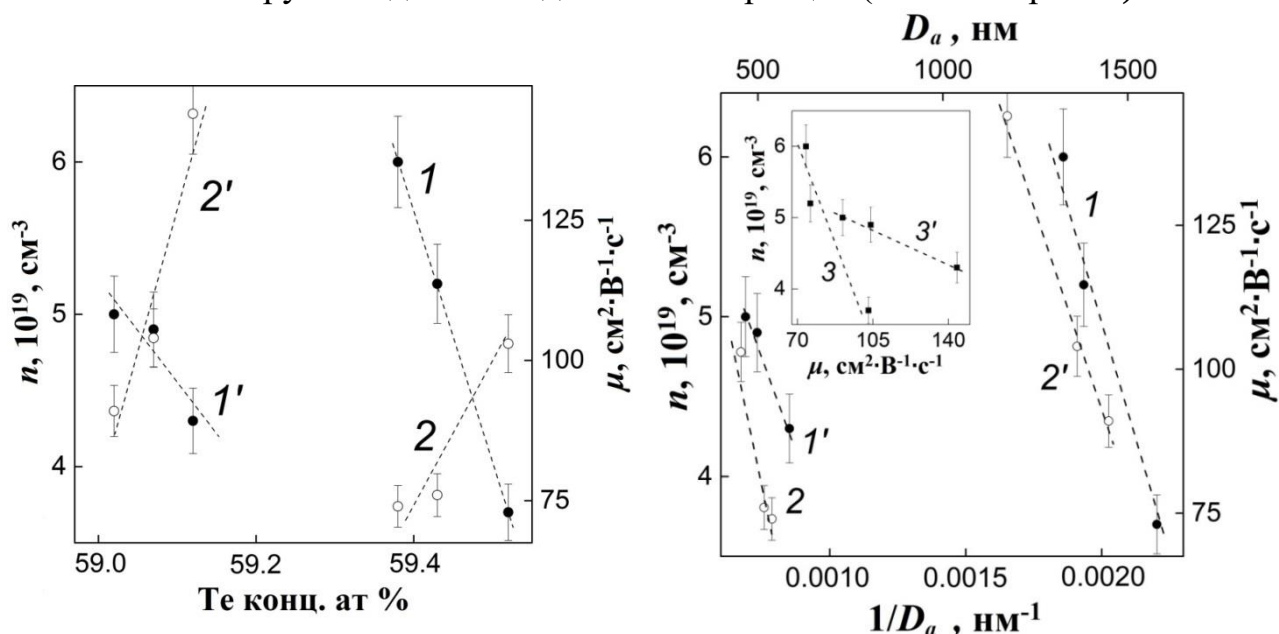


Рисунок 7 - Зависимости n от содержания Te content (кривые 1 и 1') и μ_H от содержания Te (2 и 2') для мелкозернистых (1 и 2) и крупнозернистых (1' и 2') образцов

Рисунок 8 - Зависимости n от $1/D_a$ (кривые 1 и 1'), и μ_H от D_a (2 и 2') для мелкозернистых (1 и 2) и крупнозернистых (1' и 2') образцов. Вставка: зависимости $n(\mu_H)$ для мелкозернистых (3) и крупнозернистых (3') образцов

При изучении термоэлектрических свойств нетекстурированных образцов, спеченных при разных температурах, было установлено, что значения ρ образцов, спеченных при температурах 690, 720, 735 и 750 К уменьшаются во всем интервале измерительных температур (от 290 до 650 К), тогда как значения ρ образцов, спеченных при 780 и 810 К, увеличиваются. Ниже температуры $T_d \approx 470$ К, зависимость $\rho(T)$ определяется рассеянием электронов на акустических и оптических фононах. При более высоких температурах поведение $\rho(T)$ связано с собственной проводимостью. Коэффициент Зеебека имеет отрицательный знак, что соответствует электронному типу проводимости в исследуемых образцах. Кривые $S(T)$ для всех образцов незначительно отличались друг от друга, т.е. влияние температуры спекания на термо-ЭДС

выражено слабо. Хотя значения S для всех образцов примерно одинаковы, значения S^2/ρ (фактор мощности) существенно различаются из-за большого различия в ρ . Образец, спеченный при $T_s = 750$ К, имеет наибольшее значение фактора мощности благодаря наименьшему значению сопротивления. Для образца, спеченного при $T_s = 690$ К и имеющего наибольшее ρ , фактор мощности минимален.

Полная теплопроводность k для мелкозернистых образцов оказалась существенно ниже, чем для крупнозернистых. Кроме того, для мелкозернистых образцов теплопроводность постепенно увеличивается с увеличением среднего размера зерна, тогда как кривые $k(T)$ для крупнозернистых образцов практически совпадают друг с другом.

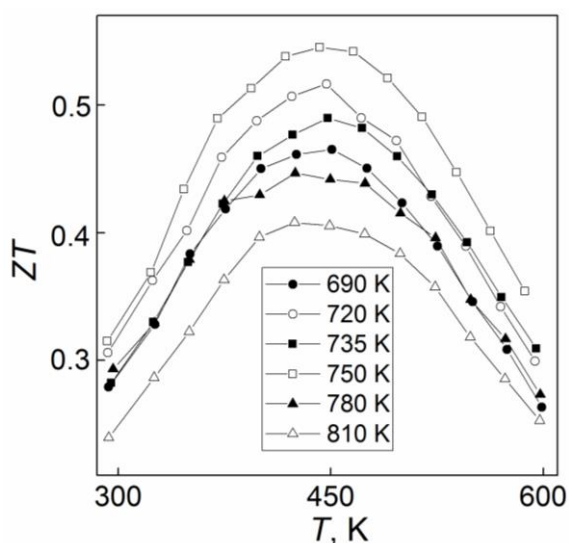


Рисунок 9 – Влияние температуры спекания на термоэлектрическую добротность нетекстурированных образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$

Значения ρ , S и k , полученные для образцов, спеченных при разных температурах, были использованы для построения зависимостей $ZT(T)$, показанных на рис. 9. При температуре ~ 450 К все зависимости имеют максимум. Появление этих максимумов связано с наступлением собственной проводимости, которая ограничивает рост термоэлектрической добротности при высоких температурах. Видно, что температура спекания заметно влияет на термоэлектрическую добротность поликристаллических образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$. Для повышения ZT термоэлектрика, необходимо одновременно обеспечить низкие значения k и ρ , и высокое значение

S . В наших экспериментах наивысшее значение ZT , равное $\sim 0,55$, наблюдалось для образца, спеченного при $T_s = 750$ К. Хотя этот образец имеет максимальную теплопроводность, его минимальное электрическое сопротивление является основной причиной, приводящей к достижению максимального значения ZT . Важно отметить, что при температуре спекания 750 К происходит переход от мелкозернистых к крупнозернистым образцам.

SPS-образцы были получены с помощью искрового плазменного спекания при давлении 40 МПа в течение 5 минут при различных температурах спекания (690, 720, 750, 780 и 810 К). Установлено, что в отличие от нетекстурированных образцов, полученных с помощью холодного изостатического прессования, искровое плазменное спекание приводит к сильному текстурированию образцов, обнаруживаемого из анализа рентгеновских дифрактограмм и РЭМ-изображений. Степень текстурирования F , рассчитанная из анализа дифрактограмм, превышала 0,5 и немонотонно зависела от температуры спекания. Зеренная структура образцов представляет собой ламельную структуру, причем ламельные слои лежат в плоскости,

перпендикулярной направлению приложения давления. Ламельные слои состоят из зерен, вытянутых в плоскости, параллельной направлению приложения давления, т.е. размеры зерен в направлениях, параллельном и перпендикулярном приложенному давлению, являются различными. Для определения средних размеров зерен $\bar{D}$, в этих двух направлениях, были построены гистограммы распределения зерен по размерам. Анализ дифрактограмм позволил оценить средний размер в направлениях, параллельном и перпендикулярном приложенному давлению, соответственно (рис. 10). Видно, средний размер зерен вдоль оси «с» гораздо меньше среднего размера зерен в плоскости «a-b».

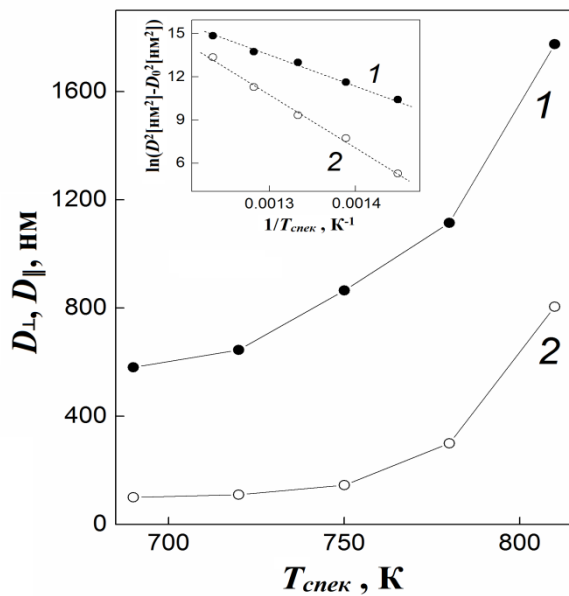
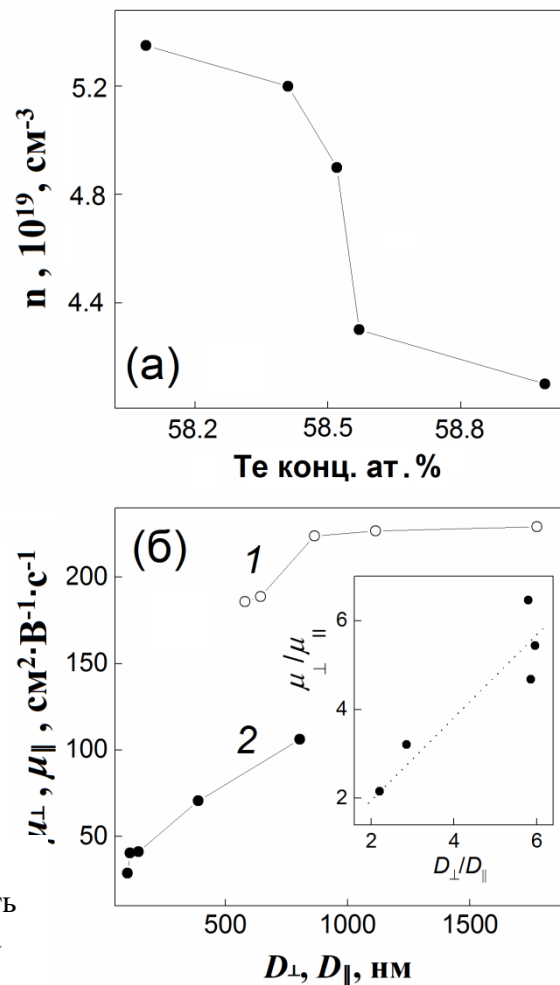


Рисунок 10 – Влияние температуры спекания на средний размер в направлениях, параллельном и перпендикулярном приложенному давлению

Рисунок 11 – Зависимость концентрации электронов от содержания Те (а), и зависимость подвижности электронов от среднего размера зерна (б)



Кроме того, оба средних размера заметно увеличиваются с увеличением температуры спекания. С увеличением этой температуры увеличивается и концентрация электронов. Это увеличение связано с высокотемпературным испарением Те и формированием вакансий Те (рис. 11 (а)). Рост среднего размера зерен для обоих направлений сопровождается последовательным увеличением подвижности электронов, что свидетельствует о том, что рассеяние электронов на межзеренных границах является одним из

доминирующих механизмов, определяющих электрические свойства исследуемых образцов.

При исследовании температурных зависимостей удельного электрического сопротивления, коэффициента Зеебека и коэффициента мощности для текстурированных образцов, спеченных при разных температурах, для перпендикулярной и параллельной ориентаций измерений было установлено, что: (а) сопротивление в перпендикулярной ориентации гораздо меньше по сравнению с сопротивлением для параллельной ориентации, хотя значения коэффициента Зеебека для обеих ориентаций практически одинаковы; (б) в результате, коэффициент мощности для перпендикулярной ориентации существенно превышает аналогичную величину для параллельной ориентации; (в) как полная теплопроводность, так и электронный и решеточный вклады для перпендикулярной ориентации гораздо выше по сравнению с аналогичными величинами для продольной ориентации. Температурные зависимости термоэлектрической добротности для образцов,

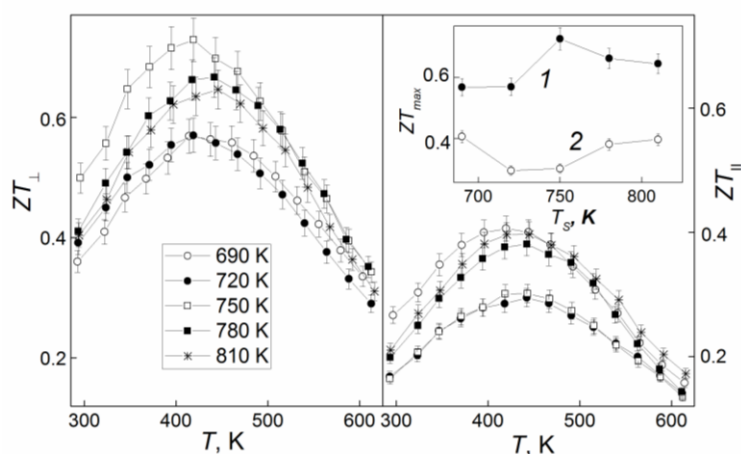


Рисунок 12 - Температурные зависимости термоэлектрической добротности для образцов, спеченных при разных температурах, для перпендикулярной (слева) и параллельной (справа)

спеченных при разных температурах, для перпендикулярной (слева) и параллельной (справа) ориентаций измерений показаны на рис. 12. Максимальное значение термоэлектрической добротности, равное 0,75, достигается для образца, спеченного при температуре 750 К и в направлении, перпендикулярном оси текстуры. Увеличение добротности обеспечивается

преимущественно частичным «восстановлением» анизотропии в термоэлектрических свойствах, характерных для монокристаллических соединений на основе Bi_2Te_3 .

В заключение дадим краткий сравнительный анализ термоэлектрических свойств текстурированных и нетекстурированных образцов соединения $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$. Для сравнения используем образцы, спеченные при одной (оптимальной) температуре 750 К. Главное отличие между текстурированными и нетекстурированными образцами заключается в следующем: (а) в текстурированных образцах зерна частично упорядочены и, как следствие, термоэлектрические свойства анизотропны; (б) в нетекстурированных образцах зерна расположены хаотически и, как следствие, термоэлектрические свойства изотропны. Для образцов обоих типов может выделить изотропные и анизотропные параметры. К изотропным параметрам следует отнести плотность (d), концентрацию электронов (n), и содержание элементов

(элементный состав), а к анизотропным (зависящим от направления их измерения) средние размеры зерен ($D_{\perp}$ и $D_{\parallel}$) и подвижности электронов ($\mu_{H\perp}$ и $\mu_{H\parallel}$), измеренные перпендикулярно и параллельно оси текстуры. Изотропные и анизотропные параметры приведены в таблицах 1 и 2, соответственно.

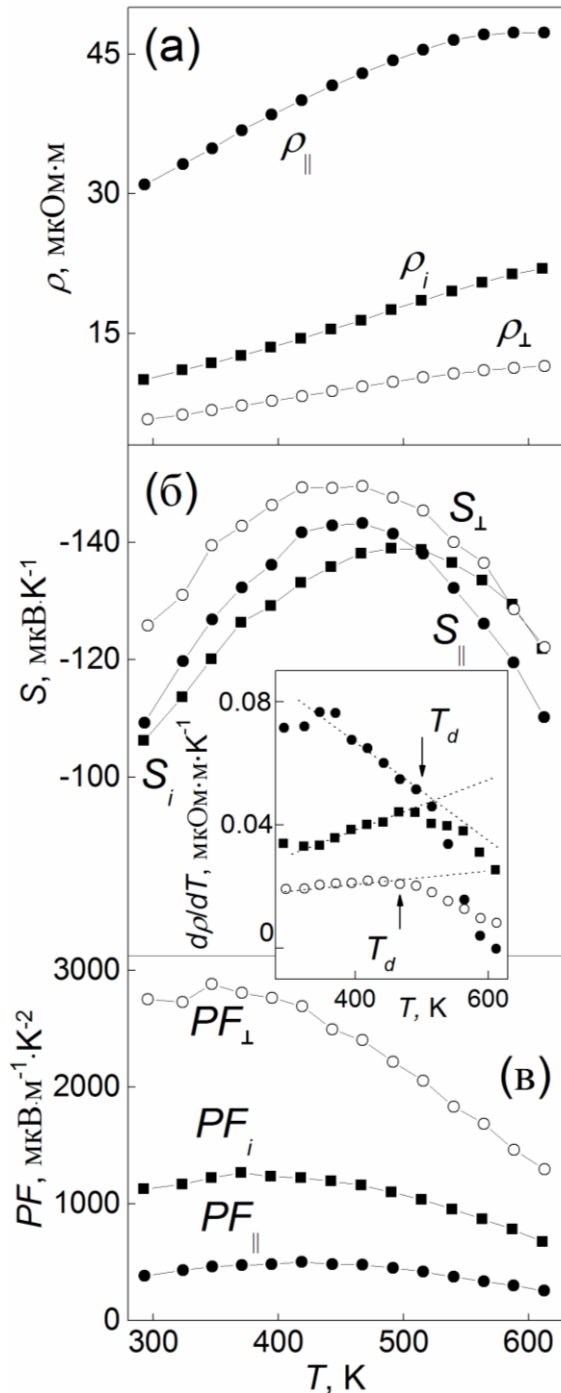


Рисунок 13 - Температурные зависимости удельного электрического сопротивления (а), коэффициента Зеебека (б) и фактора мощности (в) для текстурированного и нетекстурированного образцов; вставка показывает температурную зависимость dp/dT

Основные термоэлектрические свойства текстурированного и нетекстурированного образцов представлены на рис. 13 и 14. Видно, что температурные зависимости удельного электрического сопротивления, полной теплопроводности и

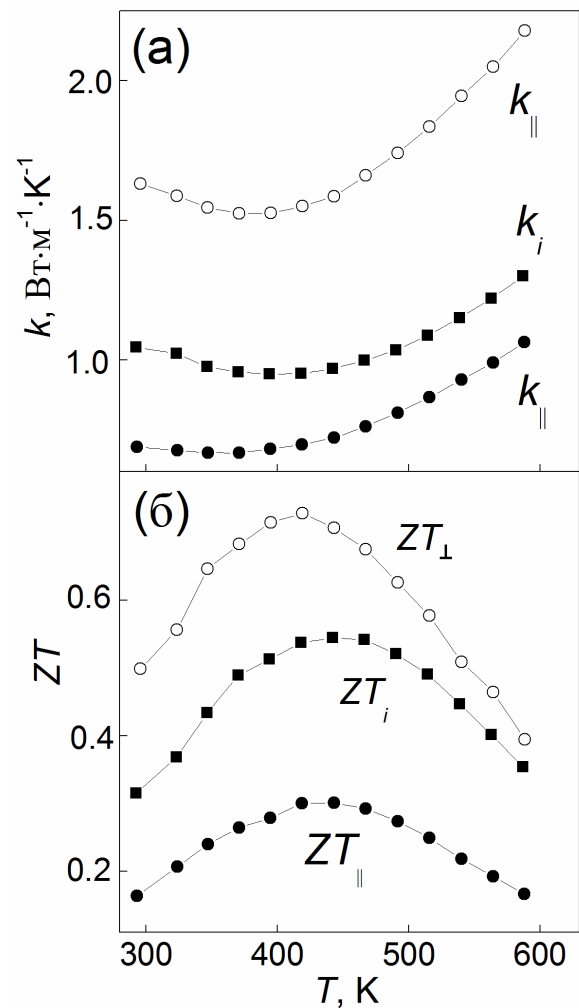


Рисунок 14 - Температурные зависимости полной теплопроводности (а) и термоэлектрической добротности (б) текстурированного и нетекстурированного образцов термоэлектрической добротности нетекстурированного образца ожидаемо располагаются между

соответствующими зависимостями для текстурированного образца. В случае текстурирования, термоэлектрические свойства, измеренные в направлении оси текстуры, способствуют увеличению термоэлектрической добротности, а в перпендикулярном направлении – к ее деградации.

Таблица 1. Изотропные параметры для текстурированного и нетекстурированного образцов

Образец	d , г/см ³	Элементный состав	n , 10 ¹⁹ , см ⁻³
Нетекстурированный	6,8	Bi _{1,9} Gd _{0,1} Te _{2,956}	4,3
Текстурированный	7,5	Bi _{1,9} Gd _{0,1} Te _{2,897}	4,9

Таблица 2. Анизотропные параметры для текстурированного и нетекстурированного образцов

Образец	$D_{\perp}$, нм	$D_{\parallel}$, нм	$\mu_{H\perp}$, см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹	$\mu_{H\parallel}$, см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹
Текстурированный	1175		145	
Нетекстурированный	865	145	225	40

В пятой главе «Размерный эффект в удельном электрическом сопротивлении текстурированных образцов соединения Bi_{1,9}Gd_{0,1}Te₃» проанализировано влияние размера зерна на электрические свойства соединения Bi_{1,9}Gd_{0,1}Te₃. Из рис. 10 можно заключить, что свойства текстурированных образцов Bi_{1,9}Gd_{0,1}Te₃, измеренные вдоль оси текстуры (с размером зерна $D_{\perp}$), соответствуют микрозерненным структурам, а в перпендикулярном направлении (с размером зерна $D_{\parallel}$) – нанозерненным структурам, постепенно переходящим при увеличении температуры спекания к микрозерненным структурам (будем считать, что наноразмерные структуры соответствуют среднему размеру зерна, равному или меньше 100 нм). Таким образом, в одном и том же текстурированном образце в зависимости от направления измерения, можно определить особенности свойств, обусловленные формированием либо нанозеренной, либо микрозеренной структурами. При последовательном уменьшении размера зерна электрическое сопротивление постепенно увеличивается, причем наиболее ярко эта тенденция проявляется при переходе от микрозеренных к нанозерненным структурам (рис. 15). Причина такого поведения - рассеяние на границах приводит к снижению подвижности электронов в поликристаллическом полупроводнике при уменьшении среднего размера зерна. Для анализа влияния размера зерен на удельное электрическое сопротивление исследуемых образцов была использована модель Маядаса-Шатцкеса. В модели предполагается, что рассеяние носителей заряда на межзеренных границах сосуществует одновременно с фоновым изотропным рассеянием на тепловых колебаниях кристаллической решетки и точечных дефектах. Предполагается также, что межзеренные границы являются плоскими и ориентированы перпендикулярно вектору напряженности электрического поля $\vec{E}$. За изменение удельного электрического сопротивления ответственно изменение подвижности электронов, которое зависит от среднего размера зерна следующим образом

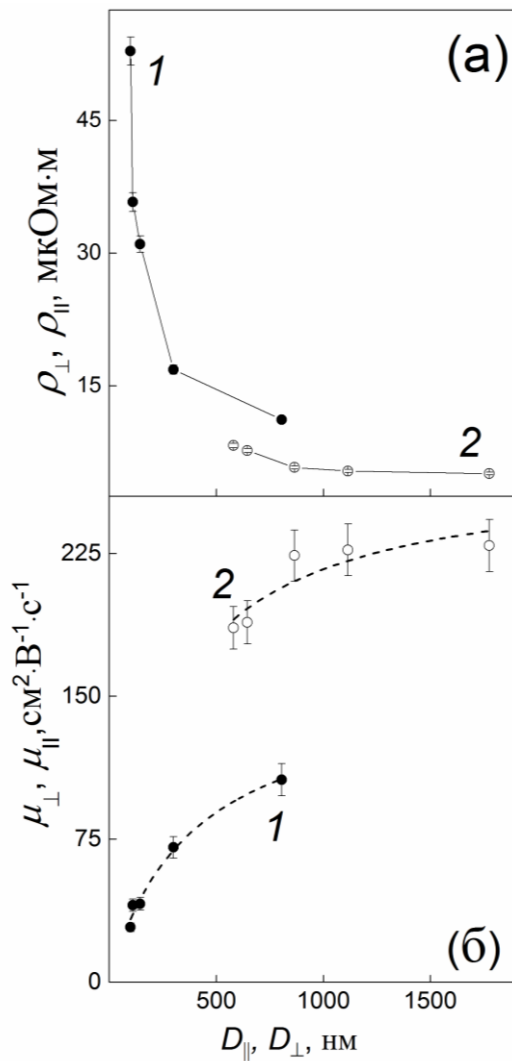


Рисунок 15 - Зависимости $\rho_{\parallel}(D_{\parallel})$ (кривая 1) и $\rho_{\perp}(D_{\perp})$ (2) - (а) и зависимости $\mu_{H\parallel}(D_{\parallel})$ (1) и $\mu_{H\perp}(D_{\perp})$ (2) - (б) для текстурированных образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$; пунктирные линии соответствуют модели Маядаса-Шатцкеса

$$\mu_g = 3 \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{2} \cdot \alpha + \alpha^2 - \alpha^3 \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right] \cdot \mu_0, \quad (4)$$

где μ_0 – подвижность электронов в образце в отсутствие межзеренных границ (монокристалл) и μ_g – подвижность, зависящая от среднего размера зерна и учитывающая вклад рассеяния электронов на межзеренных границах в полное электрическое сопротивление.

Выражение (4) хорошо описывает экспериментальные зависимости $\mu_{H\parallel}(D_{\parallel})$ и $\mu_{H\perp}(D_{\perp})$, как это показано пунктирными линиями на рис. 15 (б). Подгоночными параметрами в выражении (4) являлись величины μ_0 и $A = l_e R / (1 - R)$, равные: $\mu_{0\parallel} = 160 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ и $A_{\parallel} = 285 \text{ nm}$, и $\mu_{0\perp} = 270 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ и $A_{\perp} = 170 \text{ nm}$ для параллельной и перпендикулярной ориентаций измерения. Подвижность электронов обратно пропорциональна средней длине свободного пробега, т.е. $\mu_{0\parallel} \sim l_{e\parallel}$ и $\mu_{0\perp} \sim l_{e\perp}$. Тогда, учитывая выражение для A , можно записать

$$\frac{A_{\parallel} \cdot \mu_{\perp}}{A_{\perp} \cdot \mu_{\parallel}} = \left(\frac{R_{\parallel}}{1 - R_{\parallel}} \right) / \left(\frac{R_{\perp}}{1 - R_{\perp}} \right) \quad (5)$$

Левая часть этого уравнения оказалась равна $\sim 0,88$, что достаточно близко к 1. Следовательно, коэффициенты отражения электронов от межзеренных границ $R_{\parallel}$ and $R_{\perp}$, хотя и близки, но, тем не менее, отличаются друг от друга. Т.е. размерный эффект в удельном

электрическом сопротивлении (подвижности) электронов, обнаруженный в текстурированных образцах $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$ является слабо-анизотропным.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Коэффициент анизотропии удельного электрического сопротивления в текстурированных образцах $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ с ориентационным фактором $\sim 0,38$ достигает аномально высокого значения $\sim 5,85$, что близко к коэффициенту анизотропии сопротивления для монокристалла. Такое высокое значение коэффициента анизотропии свидетельствует о значительном вкладе рассеяния электронов на межзеренных границах в полное электрическое сопротивление.

2. Зеренная структура поликристаллических образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$, характеризующаяся формой и средним размером зерна, а также

текстурированием зеренной структуры, зависит от способа получения материала – холодное изостатическое прессование с последующим высокотемпературным отжигом или искровое плазменное спекание.

3. При использовании холодного изостатического прессования, когда прикладываемое давление является изотропным и однородным, формируется неупорядоченная зеренная структура с пластинчатыми зёрнами, ориентированными хаотически, что приводит к изотропии термоэлектрических свойств нетекстурированного образца $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$.

4. При использовании искрового плазменного спекания, когда прикладываемое давление соответствует двусосному сжатию, формируется текстура с осью $[001]$, что соответствует такому упорядоченному расположению зёрен, при котором кристаллографические плоскости «а-в» каждого зёрна ориентированы преимущественно перпендикулярно направлению приложения давления при спекании, а кристаллографические оси «с» - параллельно этому направлению. Текстурированные образцы $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$, являются анизотропными, так как их термоэлектрические свойства значительно различаются для перпендикулярной и параллельной ориентации измерений.

5. Температура спекания является технологическим параметром, позволяющим формировать необходимую зеренную структуру образцов, и, таким образом, регулировать и оптимизировать термоэлектрические свойства образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$.

6. Изменение температуры спекания нетекстурированных образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$, полученных с помощью холодного изостатического прессования, позволяет получать мелкозернистые (~ 500 нм) и крупнозернистые (> 1100 нм) образцы. Зависимость среднего размера зёрна от температуры спекания является немонотонной и имеет место хорошо выраженный ступенчатый переход от мелко- к крупнозернистым образцам.

7. Среди текстурированных образцов $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$, полученных с помощью искрового плазменного спекания, максимальное значение термоэлектрической добротности, равное 0,75, достигается для образца, спекённого при температуре 750 К и в направлении, перпендикулярном оси текстуры. Максимальное значение добротности достигается за счёт максимального «восстановления» анизотропии удельного электрического сопротивления и коэффициента Зеебека при текстурировании, определяемым ориентационным фактором.

8. В текстурированных образцах $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$ с различным средним размером зёрна, контролируемым температурой искрового плазменного спекания, идентифицированы размерные эффекты в удельном электрическом сопротивлении и полной теплопроводности. При уменьшении размера зёрна электрическое сопротивление постепенно увеличивается, а полная теплопроводность – уменьшается, причём наиболее ярко эти тенденции проявляются при переходе от микрозернистых к нанозернистым структурам. Наблюдаемые размерные эффекты обусловлены рассеянием электронов и фононов на межзёрнистых границах.

Список цитируемой литературы

1. Ben-Yehuda, O. Highly textured Bi_2Te_3 -based materials for thermoelectric energy conversion/ O. Ben-Yehuda, R. Shuker, Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, and M.P. Dariel // J. Appl. Phys. –2007. – Vol. 1 – P. 113707.
2. Shen, J.J The texture related anisotropy of thermoelectric properties in bismuth telluride based polycrystalline alloys / J.J. Shen, L.P. Hu, T.J. Zhu, and X.B. Zhao // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 99 – P. 124102.
3. Yan, X. Experimental studied on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ / X. Yan, B. Poudel, W.S. Liu, G. Joshi, H. Wang, Y. Lan, D. Wang, G. Chen, and Z.F. Ren // Nano Lett. – 2010. – Vol. 10 – P.3373-3378.
4. Jiang, J. Fabrication and thermoelectric performance of textured n-type $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ by spark plasma sintering,/ J. Jiang, L. Chen, S. Bai, Q. Yao, and Q. Wang // Materials Science and Engineering B. – 2005. – Vol.117 – P. 334-338.
5. Lognon, Q. Quantitative texture analysis of spark plasma textured n- Bi_2Te_3 / Q. Lognon, F. Gascoin, O.I. Lebedev, L. Lutterotti, S. Gascoin, and D. Chateigner // J. Am. Ceram. Soc. – 2014.– Vol.97. – P. 2038-2045.

Список публикаций по теме диссертации

1. Ivanov, O. Comparative analysis of the thermoelectric properties of the non-textured and textured $\text{Bi}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Te}_3$ compounds / O. Ivanov, M. Yaprntsev, A. Vasil'ev // Journal of Solid State Chemistry. – 2020. - Vol. 290, – P. 121559 - 1- 121559-10.
2. Ivanov, O. Anisotropy of the grain size effect on the electrical resistivity of n-type $\text{Bi}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Te}_3$ thermoelectric textured by spark plasma sintering / O. Ivanov, M. Yaprntsev, A. Vasil'ev //Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40, P. 3431-3436.
3. Ivanov, O. Thermoelectric properties of the textured $\text{Bi}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Te}_3$ compounds spark plasma-sintered at various temperatures / M. Yaprntsev, A. Vasiliev, O. Ivanov // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40, P. 742–750.
4. Ivanov, O.N. Effect of spark plasma sintering temperature on thermoelectric properties of grained $\text{Bi}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Te}_3$ compound / M.N. Yaprntsev, A.E. Vasil'ev, O.N. Ivanov, M.V. Zhezhu // Semiconductors. - 2019. – Vol. 53, P. 1838–1844.
5. Ivanov O.N. Thermoelectric properties of $\text{Bi}_2 - x\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ solid solutions / A.E. Vasil'ev, M.N. Yaprntsev, O.N. Ivanov, M.V. Zhezhu // Semiconductors. - 2019. –Vol. 53, P. 673–677.
6. Ivanov, O. Sintering temperature effect on thermoelectric properties of $\text{Bi}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Te}_3$ compound / M. Yaprntsev, A. Vasiliev, O. Ivanov // Semiconductors. – 2019. – Vol. 53, P. 620–624.
7. Ivanov, O. Sintering temperature effect on thermoelectric properties and microstructure of the grained $\text{Bi}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Te}_3$ compound / M. Yaprntsev, A. Vasiliev, O. Ivanov // Journal of the European Ceramic Society. - 2019. – Vol. 39, P. 1193-1205.
8. Ivanov, O. Anisotropic thermoelectric properties of $\text{Bi}_{1.9}\text{Lu}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ textured via spark plasma sintering / A. Vasil'ev, M. Yaprntsev, O. Ivanov, E. Danshina // Solid State Sciences. - 2018 – Vol. 84, P. 28–430.
9. Иванов, О.Н. Термоэлектрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, легированных тулием / А.Е. Васильев, М.Н. Япрынцеv, О.Н. Иванов, М.В. Жежу, Ю.А. Неручев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2018. – Vol. 8, P. 162–170.
10. Ivanov, O.N. Effect of the solvent on the microstructure of Bi_2Te_3 obtained solvothermal microwave-assisted synthesis / R.A. Lyubushkin, O.N. Soklakova, M.N. Yaprntsev, A.E. Vasiliev, E.P. Danshina, O.N. Ivanov // Journal of Nano- and Electronic Physics. - 2014. – Vol. 6, P. 01014 -1 – 01014 - 6.

Печать офсетная.

Бумага офсетная 80 г/м².

Тираж 130 экз. Заказ 2110

усл. печ. л.1,2 Формат 60х84/16

г. Белгород, ул. Победы 165.

Отпечатано в типографии ООО "Зебра"