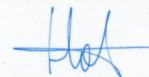


Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Институт новых материалов и нанотехнологий

На правах рукописи



Новицкий Андрей Павлович

**ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ И ЗАМЕЩЕНИЯ ВИСМУТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ
ЭЛЕМЕНТАМИ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОКСИСЕЛЕНИДОВ BiCuSeO**

Специальность 01.04.10 – Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук,
профессор Ховайло В. В.

Москва – 2019

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы	11
1.1 Основы теории термоэлектричества	11
1.2 Термоэлектрическая эффективность и КПД	17
1.3 Оксиселениды химического состава BiCuSeO.....	26
1.3.1 Исторический обзор.....	26
1.3.2 Кристаллическая и электронная структуры	28
1.3.3 Электрофизические и тепловые свойства.....	32
1.3.4 Методы получения объемных поликристаллических оксиселенидов	41
Заключение по обзору	44
Глава 2. Материалы и методы исследования	47
2.1 Исходные компоненты	47
2.2 Методика получения порошков методом твердофазного синтеза.....	48
2.3 Консолидация порошков. Искровое плазменное спекание	50
2.4 Синтез объемных поликристаллических образцов методом реакционного искрового плазменного спекания.....	53
2.5 Методы контроля фазового и элементного составов. Структурные исследования	54
2.6 Исследование транспортных свойств	55
Глава 3. Влияние механического помола на термоэлектрические свойства BiCuSeO	63
3.1 Синтез и рентгенофазовый анализ образцов.....	63
3.2 Транспортные свойства BiCuSeO.....	64
Выводы к главе 3	71
Глава 4. Замещение висмута в соединении BiCuSeO редкоземельными элементами	72
4.1 Синтез образцов	72
4.2 Структурные исследования. Рентгенофазовый и элементный анализы.....	73
4.3 Транспортные свойства $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$	82
4.3.1 Оценка влияния анизотропии на электрофизические и тепловые свойства	82
4.3.2 Исследование удельного электросопротивления, коэффициента Зеебека, концентрации и подвижности основных носителей заряда	85
4.3.3 Расчет транспортных параметров в модели простой параболической зонной структуры и из первых принципов	100
4.3.4 Исследование теплопроводности	108
Выводы к главе 4.....	115

Глава 5. Реакционное искровое плазменное спекание BiCuSeO	117
5.1 Анализ химических реакций получения BiCuSeO	117
5.2 Исследование процесса фазообразования BiCuSeO в ходе реакционного искрового плазменного спекания	119
5.3 Исследование влияния параметров реакционного искрового плазменного спекания на термоэлектрические свойства	125
5.3.1 Микроструктура. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы. Плотность ..	125
5.3.2 Исследование теплопроводности	135
5.3.3 Исследование коэффициента Зеебека и удельного электросопротивления.....	136
Выводы к главе 5	143
Заключение	145
Список использованных источников	147

Введение

Мировое потребление энергии с каждым годом растет, в то время как запасы ископаемого топлива истощаются. Более того, весьма остро стоит вопрос глобального изменения климата, парникового эффекта, загрязнения атмосферы и других экологических и климатических проблем. В этом контексте, устройства, способные напрямую преобразовывать тепловую энергию в электрическую, работающие за счет физического эффекта Зеебека привлекают всё большее внимание общества. Активное применение подобных устройств позволит расширить возможности по генерации электроэнергии и повысить эффективность существующих процессов. Материалы, способные эффективно преобразовывать разницу температур в разницу потенциалов принято называть термоэлектрическими, именно они используются в качестве рабочего тела устройств термоэлектрической генерации энергии. Устройство термоэлектрических генераторов (преобразователей, модулей) относительно просто и представляет собой последовательную или параллельную цепь полупроводниковых термоэлементов *p*- и *n*-типа проводимости, коммутационные пластины горячего и холодного спаев и активную нагрузку. Термоэлектрические модули имеют ряд преимуществ перед другими типами устройств генерации электрической энергии (гидроэнергетика, ветрогенерация, фотовольтаика и др., в том числе традиционные электрические генераторы): отсутствие движущихся частей, высокая надежность, простота конструкции, долговечность, бесшумность, возможность создания миниатюрных устройств необходимой формы без потери эффективности и экологичность. Однако, в настоящее время термоэлектрические генераторы (ТЭГ) используются в довольно узких областях применения, в условиях, при которых другие методы преобразования энергии неэффективны или неприменимы. Они используются как источники электропитания космических аппаратов, автономных метеостанций в труднодоступных регионах, а также существуют прототипы автомобилей с системой рекуперации тепловой энергии выхлопной системы. Широкое применение устройств на основе термоэлектрических генераторов в промышленности ограничивается в основном их низкой эффективностью. Эффективность термоэлектрического преобразования тепловой энергии в электрическую напрямую зависит от качества материала, используемого в качестве рабочего тела, и определяется так называемой термоэлектрической добротностью zT [1]. Таким образом, коэффициент полезного действия термоэлектрических устройств основным образом зависит только от разницы температур, создаваемой между горячей и холодной сторонами, и, от термоэлектрической добротности материала. В связи с этим, основным способом увеличения КПД термоэлектрических устройств является создание новых или усовершенствование функциональных свойств уже существующих термоэлектрических материалов. Основные

требования, которым должен удовлетворять такой материал – высокая термоэлектрическая добротность, технологичность, низкая стоимость, нетоксичность, химическая и термическая стабильность в широком интервале температур [2–5]. В последние годы многие научно-исследовательские институты ведут активную работу по поиску новых термоэлектрических материалов, пригодных для использования в качестве рабочего тела в системах генерации энергии, работающих при температурах 600 – 1100 К [6].

По рабочей температуре термоэлектрические материалы принято делить на низкотемпературные (200 – 500 К; твердые растворы систем Bi-Sb-Te, Bi-Te-Se и Bi-S), среднетемпературные (550 – 950 К; твердые растворы халькогенидов свинца Pb-Te-Se-S и меди Cu-Te-Se-S, скуттерудиты $(\text{Fe,Co,Ni})(\text{As,Sb})_3$, соединения магния и элементов 4-ой группы Mg-Si-Sn, сплавы Гейслера и сложные металлооксиды на основе SrTiO_3 , CaMnO_3 и LnCuChO ($\text{Ln} - \text{Bi, Y}$, редкоземельные элементы; $\text{Ch} - \text{халькогениды}$)) и высокотемпературные (> 950 К; сплавы на основе кремний-германия Si-Ge, кобальтиты кальция и натрия $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-8}$, Na_xCoO_2 , оксид цинка ZnO). С практической точки зрения наибольший интерес представляют среднетемпературные материалы как n -, так и p -типа проводимости. Однако, несмотря на большое количество соединений, способных работать в среднем интервале температур, многие из них состоят из редких, дорогостоящих и/или токсичных элементов, а методы их получения труднореализуемы в промышленных масштабах, что делает их масштабное производство сложным и нерентабельным.

В настоящее время, всё большее внимание научного сообщества привлекают сложные оксиды, которые имеют невысокую термоэлектрическую добротность по сравнению с «традиционными» термоэлектрическими материалами, но при этом демонстрируют высокую термическую и химическую стабильность, могут работать в атмосфере воздуха при относительно высоких температурах [7,8]. Исследования термоэлектрических материалов на основе оксихалькогенидов LnCuChO ($\text{Ln} - \text{Bi, Y}$, редкоземельные элементы; $\text{Ch} - \text{халькогениды}$) продемонстрировали возможность достижения высоких значений термоэлектрической добротности $zT \sim 1,4$ в широком интервале температур, что на данный момент является лучшим показателем среди среднетемпературных оксидных термоэлектрических материалов [9–11].

В этой связи чрезвычайно актуальным является поиск эффективных методов повышения термоэлектрической эффективности и установление эмпирических закономерностей их влияния на электрофизические и тепловые свойства термоэлектрических материалов на основе оксихалькогенидов LnCuChO . В этом контексте объемные поликристаллические материалы на основе медных оксихалькогенидов p -типа проводимости, где в качестве халькогенида $\text{Ch} - \text{селен}$, а на позиции $\text{Ln} - \text{висмут}$, частично замещенный редкоземельными элементами цериевой группы: $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ (где $R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) являются **объектом исследования**.

Перечисленные выше аспекты определяют **актуальность темы** диссертации. Исследования, проведенные в рамках диссертации, были также включены в следующие проекты:

- грант РФФИ № 19-79-10282 «Физико-химические основы сверхбыстрого получения термоэлектрических материалов» (2019–2020 гг.);
- грант РФФИ № 17-32-50165 «Исследование влияния изовалентного замещения Bi на термоэлектрические свойства оксиселенидов BiCuSeO» (01.2018–06.2018 г.);
- НИР по теме «Разработка высокоэффективных термоэлектрических материалов для устройств прямого преобразования тепловой энергии в электрическую» (НИТУ «МИСиС» - Госкорпорация «Росатом») (2017–2018 гг.);
- инфраструктурный проект НИТУ «МИСиС» K2-2016-066 «Многофункциональные сложные оксиды переходных металлов – системы пониженной размерности» (2016–2017 гг.);
- грант № 5001ГУ1/2014 по программе УМНИК «Разработка технологии создания термоэлектрических материалов на основе оксиселенидов химического состава BiCuSeO для среднетемпературных областей применения» (2014–2016 гг.);
- инфраструктурный проект НИТУ «МИСиС» K2-2014-0036 «Металлооксидные и полимер композитные термоэлектрики» (2014–2015 гг.).

Научно-квалификационная работа выполнена в научно-образовательном центре энергоэффективности и на кафедре функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

На основании вышеизложенного **целью данной работы** стало исследование комплексного влияния дефектов и замещения висмута редкоземельными элементами цериевой группы на электрофизические и тепловые свойства оксиселенидов химического состава BiCuSeO.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие научные **задачи**:

- синтезировать поликристаллические образцы системы $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ (где $R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$; $x = 0 - 0,15$), провести анализ их структуры, фазового и элементного составов;
- провести измерения и исследование температурных зависимостей удельного электросопротивления, коэффициента термоЭДС, теплопроводности, подвижности и концентрации основных носителей заряда синтезированных образцов;
- установить закономерности влияния режимов механического помола и замещения висмута на термоэлектрические свойства $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$;

- провести теоретические расчеты влияния точечных дефектов на электрофизические свойства BiCuSeO ;
- изучить механизм фазообразования BiCuSeO в процессе реакционного искрового плазменного спекания;
- исследовать влияние параметров реакционного искрового плазменного спекания: типа реакции, времени выдержки и скорости нагрева на плотность и термоэлектрические свойства BiCuSeO .

Научная новизна исследования определяется как общей постановкой цели работы, так и решением конкретных задач. В работе впервые проведены систематические исследования микроструктуры, электрофизических и тепловых свойств образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ (где $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), перспективных для технологии термоэлектрической генерации энергии. Определен характер влияния замещения висмута в BiCuSeO редкоземельными элементами цериевой группы на термоэлектрические свойства.

Показано, что при исследовании оксиселенидов BiCuSeO важно учитывать анизотропию термоэлектрических свойств, обусловленную направленным ростом зерен во время искрового плазменного спекания. Обнаружена значительная разница в значениях теплопроводности $\sim 20\%$ в зависимости от направления измерения: параллельно или перпендикулярно направлению оси прессования в процессе искрового плазменного спекания. В тоже время электрофизические свойства изотропны, то есть не зависят от направления измерения.

Проведены исследования влияния механического помола, используемого в процессе получения порошка BiCuSeO на термоэлектрические свойства объемных образцов оксиселенидов BiCuSeO . Обнаружено значительное увеличение концентрации основных носителей заряда в синтезированных объемных образцах при использовании длительного механического помола при производстве порошка BiCuSeO .

Показано, что учет наличия вакансий в соединениях на основе BiCuSeO позволяет с большей точностью теоретически предсказывать величину и характер температурных зависимостей электрофизических свойств.

Впервые экспериментально показана возможность получения соединений на основе BiCuSeO методом реакционного искрового плазменного спекания (РИПС). Впервые поставлена и решена задача исследования механизма фазообразования BiCuSeO при реакционном искровом плазменном спекании в зависимости от используемых прекурсоров. Установлено влияние параметров РИПС на термоэлектрические свойства BiCuSeO .

Теоретическая и практическая значимость работы

Получены новые экспериментальные данные об электрофизических и тепловых свойствах соединений на основе слоистых оксиселенидов $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ (где $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Эти

результаты представляют интерес для понимания механизмов электронного транспорта в соединениях семейства оксихалькогенидов и могут быть использованы при дальнейших исследованиях этих материалов.

Полученные в работе результаты о влиянии механического помола на термоэлектрические свойства BiCuSeO могут быть использованы для оптимизации термоэлектрических свойств при производстве термоэлектрических материалов на основе BiCuSeO.

Предложен метод изготовления объемного поликристаллического материала на основе BiCuSeO напрямую из исходной смеси прекурсоров в одну стадию. Зарегистрировано ноу-хау «Технология получения термоэлектрического материала на основе $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ методом реакционного плазменного спекания». Установлены оптимальные параметры реакционного искрового плазменного спекания, позволяющие синтезировать объемные образцы BiCuSeO на порядок быстрее по сравнению с традиционными методами получения, при этом сохраняя термоэлектрические свойства материала на том же уровне.

Результаты исследования механизмов фазообразования в процессе РИПС могут быть применены для совершенствования методов получения соединений семейства оксихалькогенидов и использованы при приготовлении новых термоэлектрических соединений на их основе.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Использование интенсивного механического помола при приготовлении порошка оксиселенидов BiCuSeO приводит к значительному снижению удельного электросопротивления и увеличению коэффициента термоЭДС объемных образцов BiCuSeO наряду с увеличением концентрации основных носителей заряда более чем на порядок. Наблюдаемые изменения обусловлены формированием большого количества акцепторных дефектов в материале в ходе механического помола.

2. Замещение висмута редкоземельными элементами приводит к увеличению концентрации основных носителей заряда и, в тоже время, снижению их подвижности, что в свою очередь приводит к снижению удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС. При этом, теплопроводность фактически не зависит от степени замещения висмута. Теоретические расчеты показали, что наиболее вероятным механизмом такого изменения электрофизических свойств является формирование дополнительных вакансий висмута и/или меди при увеличении концентрации редкоземельного элемента.

3. Использование реакции $\text{Bi} + \text{CuO} + \text{Se} \rightarrow \text{BiCuSeO}$, обладающей большей термодинамической силой и меньшей энергией активации по сравнению с реакцией $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi} + 3\text{Cu} + 3\text{Se} \rightarrow 3\text{BiCuSeO}$, при изготовлении оксиселенидов BiCuSeO методом

реакционного искрового плазменного спекания позволяет получать образцы с объемной относительной плотностью не менее 97%.

4. Получение оксиселенидов BiCuSeO методом реакционного искрового плазменного спекания, дает возможность синтезировать высокоплотные поликристаллические образцы BiCuSeO с удельным электросопротивлением на два порядка ниже по сравнению с BiCuSeO , полученным традиционным методом твердофазного синтеза, в то время как значения коэффициента термоЭДС и общей теплопроводности соответствуют характерным для BiCuSeO значениям.

Достоверность полученных результатов гарантируется воспроизводимостью экспериментальных результатов, использованием современного сертифицированного оборудования и аттестованных методик измерения функциональных свойств материалов. Получение образцов проводилось на базе кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (г. Москва, Россия). Ряд экспериментов по получению образцов проводился в национальном институте материаловедения (г. Цукуба, Япония) и на кафедре физики низких температур сверхпроводимости физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва, Россия). Воспроизводимость экспериментальных данных подтверждается рядом экспериментов, проведенных на базе центра энергоэффективности НИТУ «МИСиС» (г. Москва, Россия) и совместно с сотрудниками ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН в лаборатории физики термоэлементов (г. Санкт-Петербург, Россия). Обоснованность и достоверность научных результатов подтверждается рядом публикаций основных результатов в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях.

Апробация результатов работы

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались автором на XII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, Россия, 2015); 34th Annual International Conference on Thermoelectrics & 13th European Conference on Thermoelectrics (Дрезден, Германия, 2015); IV Международной молодежной научной школе-конференции «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, Россия, 2015); XVI Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, Россия, 2015); XV Межгосударственной конференции «Термоэлектрики и их применения - 2016» (Санкт-Петербург, 2016); 14th European Conference on Thermoelectrics (Лиссабон, Португалия, 2016); 36th International Conference on Thermoelectrics (Пасадина, США, 2017); 37th Annual International Conference on Thermoelectrics and 16th European Conference on Thermoelectrics (Кан, Франция, 2018); XVI Межгосударственной конференции «Термоэлектрики и их применения – 2018»

(Санкт-Петербург, Россия, 2018); 17th European Conference on Thermoelectrics (Лимассол, Кипр, 2019); Tsukuba conference: For Future Shapers (Цукуба, Япония, 2019).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 4 публикации в журналах, проиндексированных в базе данных Web of Science и 13 тезисов докладов в сборниках трудов конференций. Зарегистрировано 1 ноу-хау «Технология получения термоэлектрического материала на основе $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ методом реакционного плазменного спекания».

Личный вклад автора

Планирование работы и постановка задач проводились автором совместно с научным руководителем. Основной объем экспериментального материала получен лично автором или при его непосредственном участии, проведена интерпретация экспериментальных и теоретических данных. Проведена обработка результатов исследований и их подготовка для представления научных докладов на международных конференциях и публикаций.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 167 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, включающего 248 наименований. Работа иллюстрирована 14 таблицами и 93 рисунками, имеет 1 приложение.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., проф. В.В. Ховайло за помощь в работе и поддержку. Автор особо благодарен коллегам А.И. Воронину, Д.Ю. Карпенкову и И.А. Сергиенко за поддержку и многочисленные советы на всех этапах выполнения работы. Автор признателен Л.В. Шванской, за помощь при проведении исследований на начальном этапе работы; сотрудникам лаборатории физики термоэлементов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН А.Т. Буркову, С.В. Новикову и П.П. Константинову за ценные советы и внимание; профессору Такао Мори за неоценимую помощь при проведении разработки процесса реакционного искрового плазменного спекания. Автор выражает свою признательность многим коллегам за ценные комментарии и полезные замечания, полученные во время обсуждений различных материалов диссертационного исследования. Автор также благодарит членов своей семьи за поддержку.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

В данной главе дана историческая справка, рассмотрены фундаментальные основы теории термоэлектричества, показана связь термоэлектрической эффективности материала и коэффициента полезного действия термоэлектрического модуля, рассмотрены основные физические идеи и методы, используемые для улучшения качества термоэлектрических материалов на основе оксиселенидов BiCuSeO.

1.1 Основы теории термоэлектричества

Явление термоэлектричества связывают с тремя физическими эффектами, названными в честь своих первооткрывателей – эффект Зеебека, эффект Пельтье и эффект Томсона [12]. Термоэлектрические эффекты описывают процессы переноса, происходящие с проводником или контактом двух разнородных проводников при наличии электрических или тепловых полей. В 1822 году эффект возникновения разности потенциалов в замкнутой электрической цепи, состоящей из двух разнородных материалов, контакты которых находятся при разных температурах (см. Рис. 1.1) был открыт немецким физиком Томасом Иоганном Зеебеком [13]. Т. Зеебек установил, что разность потенциалов пропорциональна разнице температур и зависит от свойства материала, названного коэффициентом Зеебека или термоЭДС (обозначается как S или α), как показано в (1.1).

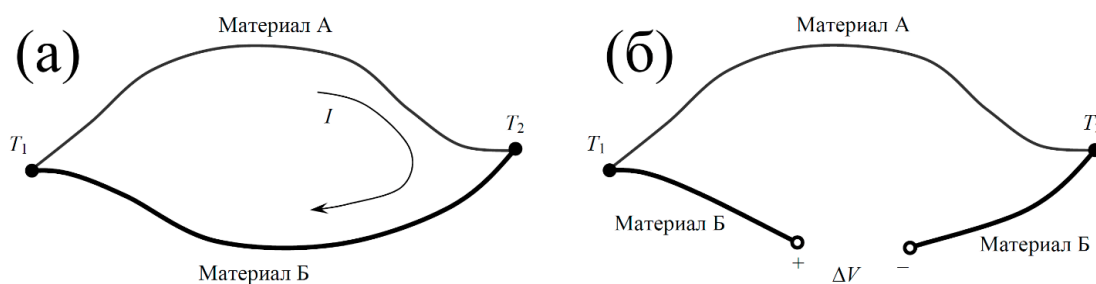


Рисунок 1.1 – Эффект Зеебека в (а) замкнутой и (б) незамкнутой цепях

$$\Delta V = \int_{T_1}^{T_2} S_{AB} dT, \quad (1.1)$$

где ΔV – разность потенциалов, В;

$S_{AB} = (S_A - S_B)$ – коэффициент термоЭДС термоэлектрической пары и материала А и Б, соответственно, В/К;

T_1, T_2 – температуры горячего и холодного спаев, К.

Эффект Зеебека может быть использован для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую (для этого используются полупроводниковые термоэлементы, обладающие большим коэффициентом термоЭДС), а также активно используется в термопарах для определения температур (для этого используются металлы). По сравнению с традиционными электрическими генераторами, которые превращают механическую энергию в электрическую, термоэлектрические генераторы не имеют движущихся частей, бесшумны, долговечны и являются экологически чистыми. Более того, тепловая энергия напрямую преобразуется в электрическую без каких-либо промежуточных стадий.

Помимо контактной составляющей термоЭДС, обусловленной температурной зависимостью уровня Ферми, существует объемная (или диффузионная) составляющая термоЭДС. При помещении материала в градиент температур, основные носители заряда на горячей стороне приобретут большую энергию и начнут диффундировать от горячей стороны к холодной (см. Рис. 1.2а). Таким образом, при установлении равновесия, на холодной стороне концентрация носителей заряда будет больше, нежели на горячей – под действием градиента температур формируется градиент концентрации носителей заряда. Возникает электрическое поле, направленное по направлению градиента температур в случае материалов *n*-типа проводимости (основные носители заряда – электроны) и в обратном направлении в случае материалов *p*-типа проводимости (основные носители заряда – дырки). Фактически, горячая и холодная стороны становятся позитивно и отрицательно заряженными в зависимости от типа основных носителей заряда как показано на рисунке 1.2б. Для однородного материала коэффициент термоЭДС (Зеебека) может быть записан как $S = \Delta V / \Delta T$, где ΔV и ΔT – разница потенциалов и температур, соответственно. Стоит также отметить, что при наличии градиента температур может происходить увлечение электронов или дырок фононами – такой процесс называют фононной составляющей термоЭДС.

Наиболее общее выражение для коэффициента термоЭДС для случая сильновырожденного электронного газа (ток переносится электронами с энергиями близкими к E_F) имеет вид [14,15]:

$$S = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B^2 T}{e} \right) \left(\frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right)_{E=E_F}, \quad (1.2)$$

где $\sigma(E)$ – электропроводность как функция энергии Ферми E_F ;

k_B – постоянная Больцмана, Дж/К;

e – заряд электрона, Кл.

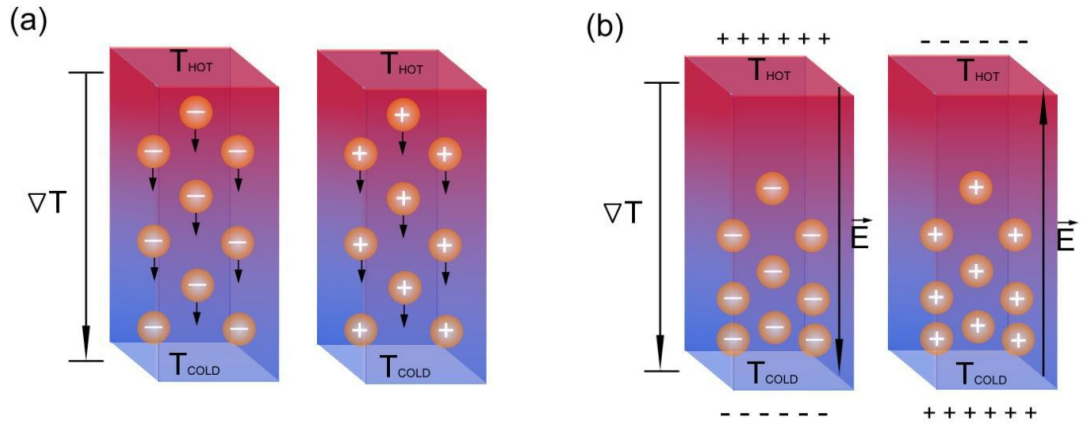


Рисунок 1.2 – Схематическая иллюстрация эффекта Зеебека: (а) градиент температур приложен к материалам p - и n -типа проводимости, основные носители заряда диффундируют от горячей стороны к холодной; (б) стационарный режим при достижении равновесия, наличие градиента концентрации носителей заряда создает электрическое поле (разность потенциалов), направленное либо по, либо против направления градиента температур в зависимости от типа основных носителей заряда. Изображение перепечатано из [16]

Учитывая, что $\sigma(E) = en(E)\mu(E)$ и $n(E) = g(E)f(E)$ можно записать:

$$S = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B^2 T}{e} \right) \left\{ \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} + \frac{1}{g(E)f(E)} \frac{dg(E)f(E)}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad (1.3)$$

где $g(E)$ – плотность состояний (ПС или DOS – density of states);

$\mu(E)$ – подвижность основных носителей заряда;

$n(E)$ – концентрация основных носителей заряда;

$f(E)$ – функция Ферми.

Таким образом, материал с быстроизменяющейся плотностью состояний вблизи уровня Ферми должен обладать большим коэффициентом Зеебека. Однако, для практических применений и оценки удобнее использовать выражение коэффициента Зеебека, известное как отношение Писаренко для вырожденных полупроводников в приближении параболического закона дисперсии с одним экстремумом (single parabolic band model):

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m_d^* \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (1.4)$$

Здесь

$$g(E) = \frac{(m_d^*)^{3/2} \sqrt{2E}}{\hbar^3 \pi^2}, \quad (1.5)$$

где m_d^* – эффективная масса, m_0 ;

h – постоянная Планка, Дж·с;

$\hbar = h/2\pi$ – приведенная постоянная Планка, Дж·с.

Спустя 12 лет после открытия Т. Зеебека французский физик Жан Шарль Пельтье опубликовал работу, в которой наблюдал температурную аномалию на контакте двух разнородных проводников через который пропусклся ток [17]. В то время как Пельтье пытался объяснить наблюдаемый эффект с помощью электропроводности и/или твердости двух материалов, истинную природу эффекта описал Эмиль Ленц в 1838 году [18]. Он провел простой эксперимент, замораживая и растапливая каплю воды находящуюся на стыке двух стержней висмута и сурьмы, пропуская ток то в одном, то в другом направлении (см. Рис. 1.3). Помимо джоулева тепла выделялось или поглощалось дополнительное тепло – тепло Пельтье. Позже было установлено, что количество выделенного или поглощенного тепла на единице площади контакта пропорциональна силе и времени протекания тока (1.6).

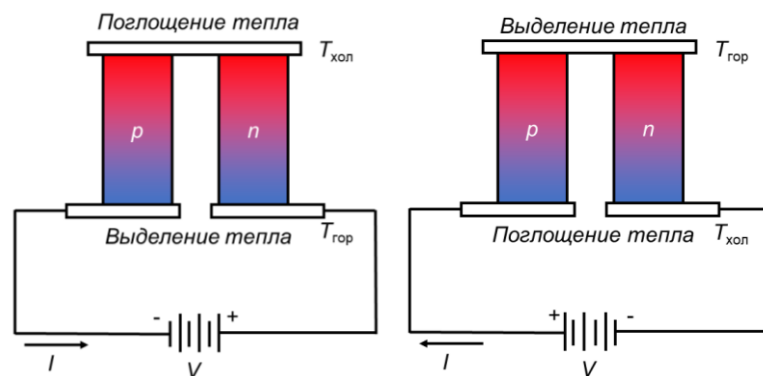


Рисунок 1.3 – Схематичное изображение термоэлектрической ветви, представляющая собой контакт полупроводников n - и p -типа проводимости соединенных металлическим мостом

$$Q_P = \Pi_{AB} It = (\Pi_B - \Pi_A) It, \quad (1.6)$$

где Π – коэффициент Пельтье, зависящий от свойств контактирующих проводников, В;

I – сила тока, А;

t – время протекания тока, с.

Причиной выделения или поглощения тепла Пельтье является различие средних энергий электронов в различных проводниках, даже если оба проводника находятся при одной температуре. При контакте металлов величина эффекта Пельтье пренебрежительно мала по сравнению с омическим нагревом и явлениями, обусловленными высокой теплопроводностью, наиболее явно этот эффект наблюдается на контактах металл-полупроводник или полупроводник-полупроводник. Именно поэтому для создания термоэлектрических модулей используются полупроводники n - и p -типа проводимости, соединенные при помощи металлических перемычек как показано на рисунке 1.3. Перемычки также служат термическими контактами, а пары соединяются так, чтобы последовательно чередовались полупроводники с разным типом проводимости. За счет разного уровня энергии основных носителей заряда в зоне проводимости при протекании тока через контакт металл / полупроводник n -типа (см. Рис. 1.4б) электрон должен приобрести энергию, чтобы перейти в более высокоэнергетическую зону полупроводника. При поглощении энергии происходит поглощение тепла. Соответственно, при протекании тока через контакт полупроводник n -типа / металл происходит нагрев зоны контакта за счет выделения энергии при переходе электрона в низкоэнергетическую зону (см. Рис. 1.4г). Аналогичная ситуация происходит с дырками на контактах металл / полупроводник p -типа и полупроводник p -типа / металл (см. Рис. 1.4а и 1.4в).

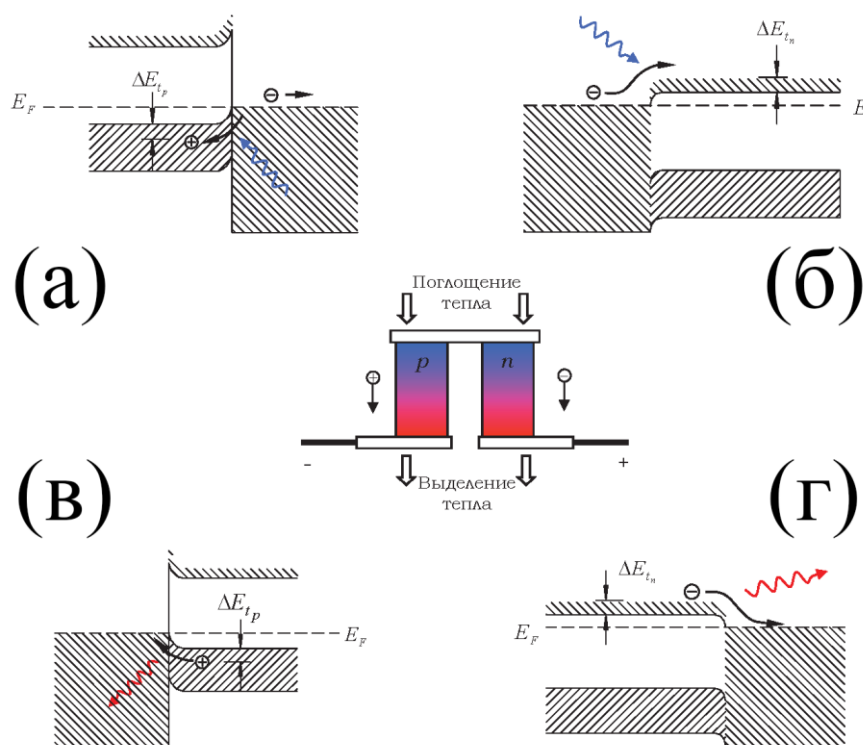


Рисунок 1.4 – Энергетические схемы контактов термоэлектрической ветви:

- (а) полупроводник p -типа / металл, (б) металл / полупроводник n -типа,
 (в) металл / полупроводники p -типа и (г) полупроводник n -типа / металл

Теория явлений переноса в полупроводниках показывает, что коэффициент Пельтье напрямую связан с коэффициентом Зеебека так называемым вторым соотношением Томсона [19]:

$$\Pi_{AB} = TS_{AB} \quad (1.7)$$

Аналогичная схема соединения используется для генераторных модулей (эффект Зеебека), так как полупроводники обладают на порядки бóльшим термоЭДС по сравнению с металлами (см. Рис. 1.5).

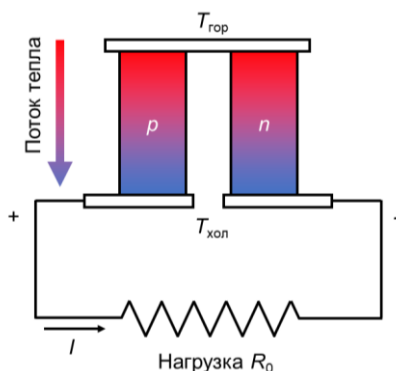


Рисунок 1.5 – Схематичное изображение термоэлектрической генераторной ветви (генерация электричества из разницы температур), представляющая собой контакт полупроводников n - и p -типа проводимости соединенных металлическим мостом

Эффект Томсона был предсказан и впоследствии наблюдался шотландско-ирландским физиком Вильямом Томсоном (лорд Кельвин) в 1851 [20]. Эффект обусловлен зависимостью коэффициента термоЭДС материала от температуры и заключается в выделении или поглощении дополнительного тепла (теплота Томсона) помимо джоулева при пропускании электрического тока через проводник, вдоль которого существует градиент температуры. Теплота Томсона описывается следующим уравнением:

$$Q_T = -\tau j \cdot \nabla T, \quad (1.8)$$

где τ – коэффициент Томсона, зависящий от рода вещества и его состояния, В/К;
 j – плотность тока, А/м².

В отличие от джоулева тепла, тепло Томсона пропорционально плотности тока (а не j^2), поэтому в зависимости от направления тока тепло будет выделяться или поглощаться. В стационарном состоянии устанавливается такое пространственное распределение температуры, при котором тепло, отводимое за счет теплопроводности материала равно сумме тепла Джоуля и тепла Томсона [21]. Также, стоит отметить, что лорд Кельвин установил связь всех трех термоэлектрических коэффициентов между собой:

$$\tau \equiv T \frac{dS}{dT} = \frac{d\Pi}{dT} - S \quad (1.9)$$

Тем не менее, при рассмотрении полупроводниковых термоэлектрических материалов и эффектов происходящих в них, эффект Томсона зачастую не учитывается в связи с малым влиянием на поведение и свойства материала.

1.2 Термоэлектрическая эффективность и КПД

Коэффициент полезного действия термоэлектрического генератора (см. Рис. 1.6) может быть рассчитан в соответствии со следующим выражением [22]:

$$\eta = \frac{T_c - T_x}{T_c} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + T_x/T_c}, \quad (1.10)$$

где η – коэффициент полезного действия;

T_c, T_x – температура горячего и холодного спая, соответственно, К;

$\bar{T} = (T_c + T_x)/2$ – средняя температура между холодным и горячим спаями, К;

Z – эффективность термоэлектрического преобразования, K^{-1} .

Аналогичное выражение может быть записано для термоэлектрического охладителя:

$$\varepsilon = \frac{T_x}{T_c - T_x} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - T_c/T_x}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + 1} \quad (1.11)$$

Первый множитель (множитель Карно) в выражениях (1.10) и (1.11) чисто термодинамический и требует наличия большой разницы температур между горячим и холодным спаями термоэлектрического модуля. Второй множитель помимо температуры, включает

параметр Z , введенный Э. Альтенкирхом в 1910 году [23], который полностью определяется физическими свойствами материала преобразователя каждого типа, p - и n -, соответственно [12]:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}, \quad (1.12)$$

где S – коэффициент Зеебека, В/К;
 σ – электропроводность, 1/(Ом·м);
 κ – теплопроводность, Вт/(м·К).

Для оценки качества термоэлектрического материала чаще пользуются безразмерной комбинацией, называемой термоэлектрической добротностью (или эффективностью):

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T, \quad (1.13)$$

здесь $T = (T_c + T_x)/2$ – рабочая или средняя температура, К.

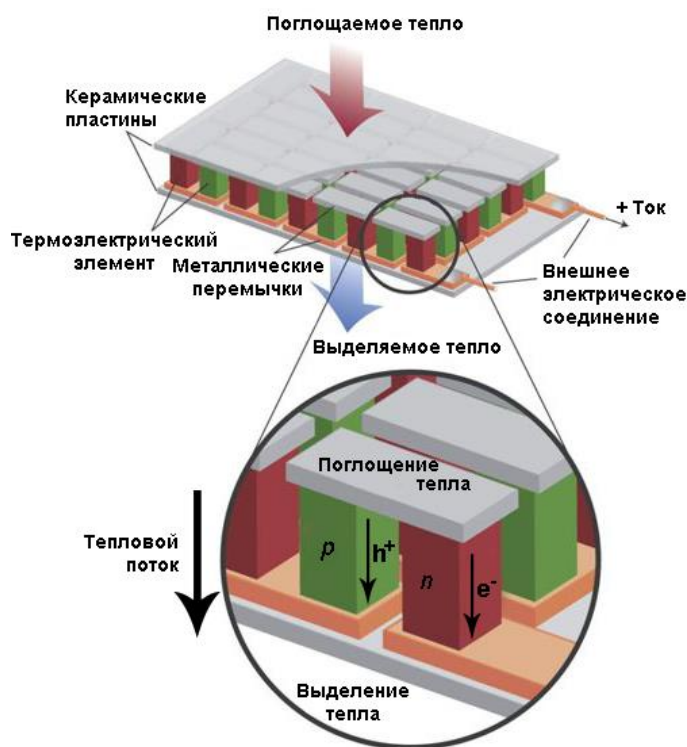


Рисунок 1.6 – Изображение термоэлектрического модуля. Изображение адаптировано из [24]

В 1909 – 1911 годах немецкий физик и математик Эдмунд Альтенкирх сформулировал общую теорию термоэлектричества, которая позволяла определять достигаемую разницу температур, то, от чего она зависит, холодильный коэффициент ε , КПД термогенератора η . В его

работе было показано, что термоэлектрический материал должен обладать высоким коэффициентом термоЭДС, высокой электропроводностью чтобы минимизировать джоулево тепло, и низкой теплопроводностью, чтобы обеспечить сохранение градиента температур между спаями, что и показано в выражении термоэлектрической добротности (1.13) [23]. Однако, Альтенкирх пришел к ошибочному выводу, что наилучшими материалами для ветвей термоэлементов являются металлы, подчиняющиеся закону Видемана-Франца. В 1949 году советский физик Абрам Фёдорович Иоффе разработал теорию полупроводниковых термоэлементов [25]. А.Ф. Иоффе прежде всего показал, что наиболее приемлемых результатов с точки зрения эффективности термоэлектрического преобразования стоит ожидать в полупроводниковых материалах как показано на рисунке 1.7. ТермоЭДС и электрическую проводимость, которые определяются только электрофизическими свойствами материала объединяют в так называемый «фактор мощности» (power factor), $PF = S^2\sigma$. В изоляторах каждый свободный электрон очень эффективен (высокий коэффициент термоЭДС), однако их количество мало ($n < 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и суммарная эффективность переноса заряда оказывается незначительной. В металлах же количество носителей огромно ($n \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$), но их эффективность предельно мала. Оптимум наблюдается в полупроводниках при концентрации носителей заряда $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (см. Рис. 1.7), хотя корректнее такие материалы называть «полуметаллы» (или сильнолегированные полупроводники), так как характерная концентрация носителей заряда в полупроводниках $10^{15} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

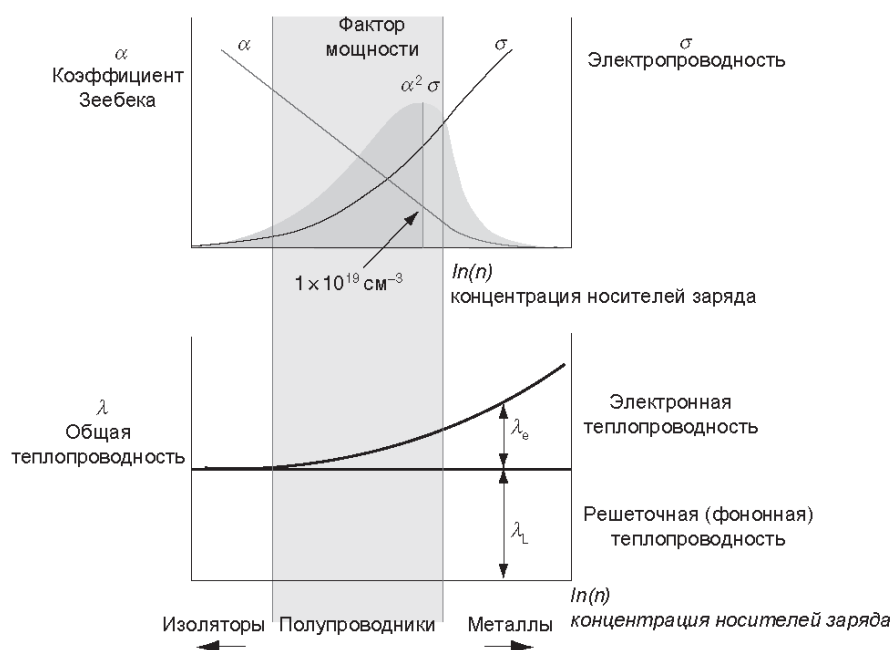


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение зависимостей электропроводности, коэффициента Зеебека, фактора мощности и теплопроводности от концентрации носителей заряда.

Изображение адаптировано из [26]

В свою очередь, в твердом теле существует два основных механизма переноса тепла: упругими колебаниями (фононная или решеточная составляющая) и свободными электронами (электронная составляющая). Полная теплопроводность представляет собой сумму этих вкладов и может быть записана:

$$\kappa = \kappa_{эл} + \kappa_{фон} \quad (1.14)$$

В полупроводниках с одним типом носителей заряда величина $\kappa_{эл}$ связана с электропроводностью по закону Видемана-Франца:

$$\frac{\kappa_{эл}}{\sigma} = LT, \quad (1.15)$$

здесь L – число (постоянная) Лоренца, B^2/K^2 . Для вырожденной статистики электронов она имеет значение:

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \frac{B^2}{K^2} \quad (1.16)$$

а для невырожденной:

$$L = 2 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1,48 \cdot 10^{-8} \frac{B^2}{K^2} \quad (1.17)$$

За счет рассеяния фононов (упругих колебаний кристаллической решетки) на дефектах решетки, примесях и фононах, решеточная теплопроводность имеет конечное значение. Рассеяние фононов присутствует даже в идеальном кристалле. В кинетической теории в твердом изотропном теле температурная зависимость решеточной теплопроводности может быть записана как:

$$\kappa_{реш}(T) = \frac{1}{3} \int_{\omega_{мин}}^{\omega_{макс}} C_V(\omega, T) v^2(\omega) \tau_i(\omega, T) d\omega = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} C_V(\omega, T) v(\omega) l(\omega, T) d\omega, \quad (1.18)$$

где C_V – удельная теплоемкость, Дж/(г·К);

v – групповая скорость, м/с;

τ_i – время релаксации, с;

l – длина свободного пробега фонона, м;

ω и ω_D – частота и частота Дебая, Гц.

В приближении времени релаксации, когда равновесное распределение фононов восстанавливается со скоростью пропорциональной скорости отклонения от равновесного состояния, решеточная теплопроводность может быть записана в соответствии с моделью Дебая-Каллавея (Debye–Callaway model) [3,7,27–29]:

$$\kappa_{\text{реш}} = \frac{k_B}{2\pi^2 v_m} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\tau x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1.19)$$

здесь $x = \hbar\omega/k_B T$;

Θ_D – температура Дебая, которая может быть рассчитана по формуле [30]:

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A d}{M} \right) \right]^{-1/3} v_m, \quad (1.20)$$

здесь n – количество атомов в элементарной ячейке;

N_A – число Авогадро, моль⁻¹;

d – плотность, г/см³;

M – молярный вес соединения, г/моль;

v_m – удельная (средняя) скорость звука в материале, м/с, которая рассчитывается по следующей формуле:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (1.21)$$

где v_t, v_l – поперечная и продольная скорости звука в материале, м/с.

В свою очередь, скорости звука могут быть определены следующим образом:

$$v_l = \sqrt{\frac{E(1-\nu_p)}{d(1+\nu_p)(1-2\nu_p)}} = \sqrt{\left(B + \frac{3}{4}G \right) d^{-1}}, \quad (1.22)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{E}{2d(1+\nu_p)}} = \sqrt{\frac{G}{d}},$$

где E – модуль Юнга, Па;

ν_p – коэффициент Пуассона;

B – модуль объемного сжатия, Па;

G – модуль сдвига, Па.

Коэффициент Пуассона в свою очередь:

$$\nu_p = \frac{1 - 2(\nu_t/\nu_l)^2}{2 - 2(\nu_t/\nu_l)^2} \quad (1.23)$$

Стоит отметить, что для решения уравнения (1.19) необходимо знать вид функции времени релаксации фононов. Однако, для каждого вида рассеяния она будет своя, а общее время релаксации складывается из времен релаксаций каждого процесса рассеяния, происходящего в материале по правилу Маттиссена [19,31,32]:

$$\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_b^{-1} + \tau_d^{-1} + \tau_U^{-1} + \dots, \quad (1.24)$$

здесь τ_N – время релаксации нормального процесса рассеяния [33]:

$$\tau_N^{-1} = \xi \tau_U^{-1}, \quad (1.25)$$

где ξ – безразмерный параметр, характеризующий относительную интенсивность нормально процесса и процесса переброса [34].

τ_b – время релаксации для рассеяния на границах зерен [35]:

$$\tau_b^{-1} \propto \frac{V_m}{L}, \quad (1.26)$$

где L – характерная длина – приблизительно радиус круга, по сечению равного наименьшему сечению кристалла, м.

τ_d – время релаксации для рассеяния на точечных дефектах (изотопический эффект) за счет разности масс основных и примесных атомов решетки [29,36]:

$$\tau_d^{-1} = A\omega^4 = \frac{V}{\pi v^3} \Gamma \omega^4, \quad (1.27)$$

где A – константа, независимая от температуры и частоты, пропорциональна числу примесей и разности масс в квадрате;

Γ – параметр рассеяния на разупорядочении, показывающий величину рассеяния на точечных дефектах.

τ_U – время релаксации при рассеянии фононов на фононах [37]:

$$\tau_U^{-1} \sim \omega^\alpha \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^\beta e^{-\Theta_D/T}, \quad (1.28)$$

где α, β и γ – константы [38].

Непосредственно при проведении расчетов в соответствии с этой моделью в рассмотрение могут быть включены дополнительные механизмы рассеяния, которые могут быть реализованы в материале, например, рассеяние фононов на электронах [39] или рассеяние на включениях вторичных фаз [40,41] и т.п.

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что при низких температурах основную роль в переносе тепла играют длинноволновые фононы, соответственно, основное рассеяние будет происходить на границах зерен, при этом длина свободного пробега l фактически не зависит от температуры, а теплопроводность изменяется аналогично теплоемкости, т.е. $\kappa \sim T^3$. Повышение температуры приводит к росту числа фононов переносящих тепло, но в тоже время увеличивается степень фонон-фононного рассеяния. Из-за того, что коротковолновые фононы практически не участвуют в переносе тепла, но активно участвуют в процессах рассеяния, максимум теплопроводности должен наблюдаться при температуре ниже температур Дебая Θ_D . При этом, для кристаллов в которых с незначительным количеством дефектов (преобладает фонон-фононное рассеяние) при $T > \Theta_D$ вклады, вносимые фононным и дефектным рассеянием аддитивны [42,43]:

$$\frac{1}{\kappa_{\text{реш}}} = \alpha T + \beta, \quad (1.29)$$

где α, β – константы.

Обычно увеличение электропроводности сопровождается не только ростом электронной составляющей теплопроводности, но и падением коэффициента термоЭДС, поэтому оптимизировать термоэлектрическую добротность zT оказывается не просто. С учетом выражения (1.13) можно записать выражение zT для разного типа материалов:

$$\left\{ \begin{array}{l} zT_{\text{изолятор или } n/n} \approx \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{\text{реш}}} T (\kappa_{\text{эл}} \approx 0) \\ zT_{\text{сильнолегир. } n/n} \approx \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{\text{эл}} + \kappa_{\text{реш}}} T \\ zT_{\text{металл}} \approx \frac{S^2}{L} (\kappa_{\text{реш}} \ll \kappa_{\text{эл}}, \kappa_{\text{общ}} \approx \sigma LT) \end{array} \right. \quad (1.30)$$

Металлы имеют высокую проводимость, низкий коэффициент термоЭДС и большую теплопроводность; изоляторы и полупроводники имеют высокий коэффициент термоЭДС и незначительный вклад электронной теплопроводности, однако из-за низкой концентрации носителей заряда – низкую электропроводность; сильно легированные полупроводники или полуметаллы имеют оптимальное соотношение тепловых и электрофизических свойств, и являются лучшими известными термоэлектрическими материалами. На рисунке 1.8 показаны типичные величины термоэлектрической добротности для многих термоэлектрических материалов, в том числе, производимых в промышленных масштабах, работающих в различных температурных интервалах. Данные, представленные на рисунке 1.8 опубликованы в работах [9,12,44–57] для материалов *p*-типа проводимости и в работах [53,58–60] для материалов *n*-типа проводимости, соответственно.

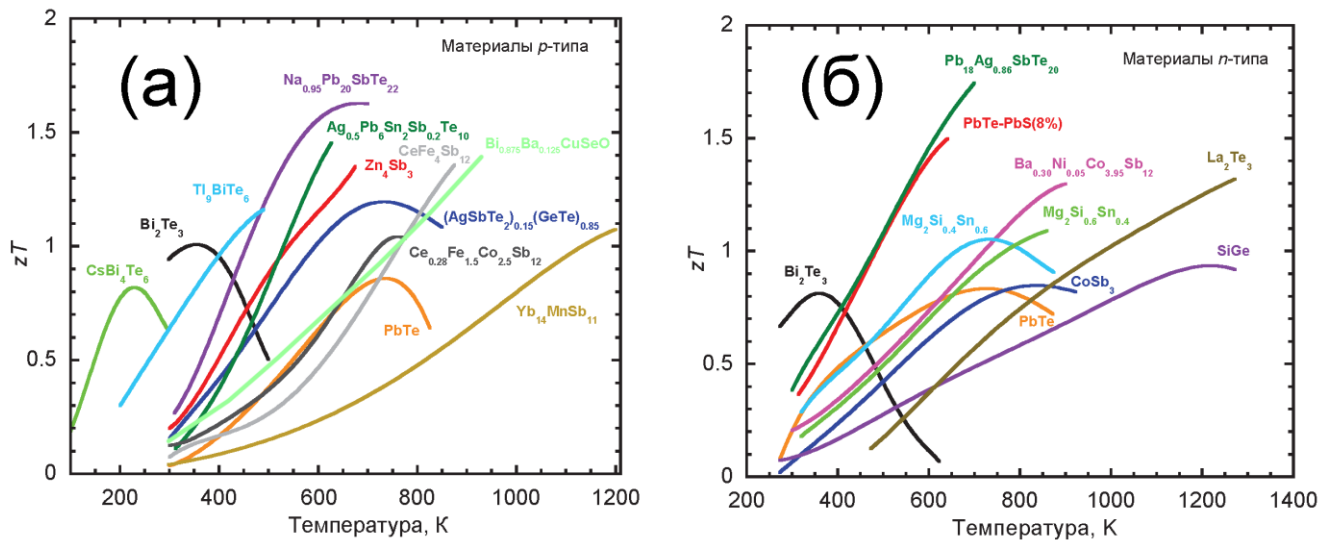
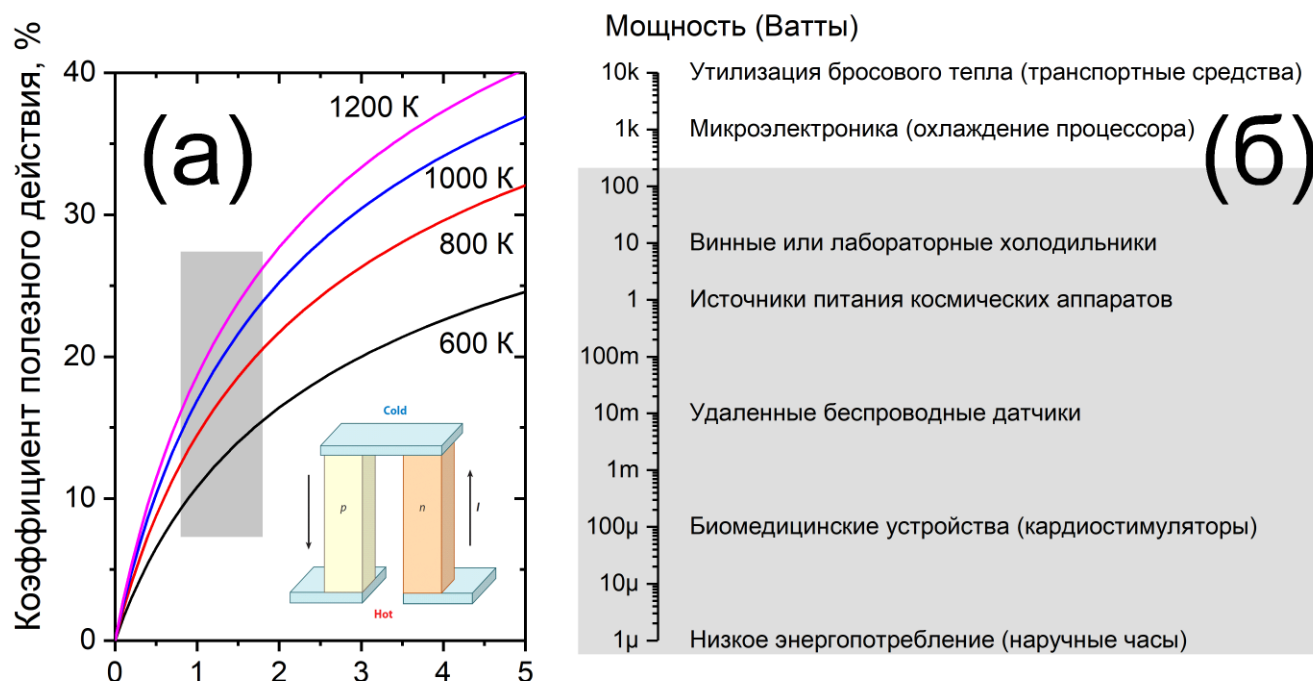


Рисунок 1.8 – Температурные зависимости термоэлектрической добротности наиболее перспективных термоэлектрических материалов (а) *p*- и (б) *n*-типа проводимости

Для большинства «традиционных» термоэлектрических материалов термоэлектрическая добротность лежит в интервале 0,8 – 2, однако для некоторых лабораторных образцов (пленки,

аморфные провода) были достигнуты значения в диапазоне 2 – 3. Однако, с точки зрения практический применений, наибольший интерес представляют массивные (объемные) поликристаллические материалы. В настоящее время, эффективность генераторных термоэлектрических модулей находится на уровне 10 – 13 %, как показано на рисунке 1.9. Мощность современных ТЭГ не превышает нескольких сотен Ватт, что не позволяет им конкурировать с классическими и даже некоторыми альтернативными способами получения электроэнергии (солнечная и ветряная энергетика) [6]. Соответственно, практическое применение термогенераторов ограничивается узкими потребительскими применениями (автономные электрогенераторы слабой мощности; «зарядка от костра» и т.п.) и специфическими областями, где по разным причинам невозможно применение традиционных или иных способов электрогенерации (см. Рис. 1.9б). Для обеспечения конкурентоспособности технологии термоэлектрической генерации энергии с современными технологиями величина термоэлектрической добротности должна быть в районе 2 – 4 (см. Рис. 1.10).



Термоэлектрическая добротность ZT

Рисунок 1.9 – (а) Зависимость КПД термогенератора от величины термоэлектрической добротности, рассчитанная по формуле (1.9) для разной температуры горячего спая, $T_x = 300$ K; (б) Иллюстрация области применения в зависимости от необходимой мощности питания.

Серыми областями отмечены области применения современных термоэлектрических генераторов и их КПД

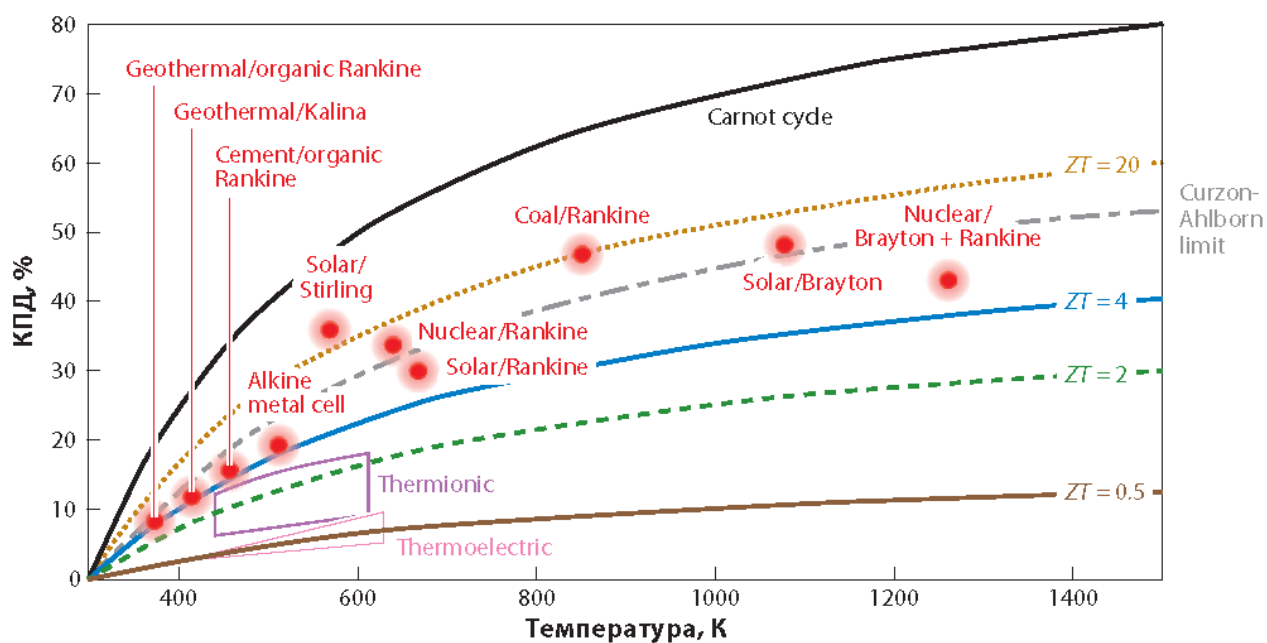


Рисунок 1.10 – Зависимость КПД генерации энергии в зависимости от температуры ($T_x = 300 \text{ K}$) [61]

Таким образом, можно сформулировать основное направление современных исследований в области материаловедения термоэлектрических материалов – создание высокотемпературного термоэлектрического материала с термоэлектрической добротностью $zT > 1$. Более того, материал должен обладать необходимыми механическими свойствами, высокой термической стабильностью, его производство должно быть рентабельным и относительно простым для возможности масштабирования технологии производства такого материала до промышленных масштабов. Определенно можно сказать, что на сегодняшний день не существует термоэлектрического материала, удовлетворяющего всем вышеперечисленным свойствам.

1.3 Оксиселениды химического состава BiCuSeO

1.3.1 Исторический обзор

Четырехкомпонентные силицидоарсениды ZrCuSiAs и HfCuSiAs были впервые синтезированы Ванклифом Джонсоном и Вольфгангом Джейтшко в 1974 году [62]. Данные соединения обладают тетрагональной кристаллической решеткой пространственной группы $R4/nmm$ с двумя формульными единицами. Оказалось, что более 250 соединений (как двойных, так тройных и четырехкомпонентных) можно отнести к данному структурному типу [63]. Многие из них были исследованы с точки зрения сверхпроводимости, особенно успешными

оказались результаты для оксипниктидов типа $R^{3+}T^{2+}Pn^{3-}O^{2-}$ (R – редкоземельный элемент; T – переходный металл; Pn – пниктид (подгруппа азота)). Более того, замещение любого элемента в соединении позволяет управлять свойствами материала, в частности, замещение кислорода в твердом растворе $LaFeAsO_{1-x}F_x$ позволило повысить температуру сверхпроводимости до 26 К, до 52 К в $PrFeAsO_{1-x}F_x$ и до 55 К в системе $SmFeAsO_{1-x}F_x$ [64–66].

В 1980 году были синтезированы оксисульфиды $R^{3+}T^{+}S^{2-}O^{2-}$, относящиеся к тому же структурному типу $ZrCuSiAs$, которые получили название «фазы 1111» по соотношению элементов в соединении [67,68]. Данные соединения исследовались в основном с точки зрения их оптических свойств, и в отдельных случаях, с точки зрения ионной проводимости. Большой вклад в исследовании этого класса материалов был сделан японскими учеными. Было установлено, что возможно синтезировать соединения с любым халькогенидом S, Se или Te. В последующие годы было установлено, что соединения семейства так называемых оксихалькогенидов $R^{3+}T^{+}Ch^{2-}O^{2-}$ обладают шириной запрещенной зоны порядка 3 эВ и являются полупроводниками p -типа проводимости [69–71]. В поисках высокотемпературных сверхпроводников и ферроэлектриков, впервые соединение химического состава $BiCuSeO$ было синтезировано сотрудниками Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (Россия) и Химического факультета Львовского Государственного Университета (Украина) в 1993 году [72–74]. Были установлены особенности кристаллической структуры и отработан метод синтеза соединений. Однако, электрофизические и/или оптические свойства не исследовались. Аналогичные исследования проводились различными авторами в Китае и Японии, последние исследовали твердые растворы $LaOCuS_{1-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 1$) и $La_{1-x}Sr_xOCuSe$ ($0 \leq x \leq 0,2$) показав, что удельное электрическое сопротивление может быть уменьшено за счет замещения лантана стронцием, как результат привнесения стронцием дополнительных носителей заряда; сопротивление также может быть уменьшено за счет замещения серы селеном как следствие уменьшения ширины запрещенной зоны; могут быть синтезированы соединения типа $LnCuChO$, где Ln – элементы группы лантаноидов, а также Bi, Sr, Y, Ch – S, Se, Te [75–78].

Одной из ключевых работ, послуживших началом исследования системы $BiCuSeO$ в качестве перспективного термоэлектрического материала, стала работа группы Хидео Хосоно, в которой было показано, что в то время, как РЗЭ-содержащие оксихалькогениды $RCuChO$ – широкозонные полупроводники с перспективными оптоэлектрическими свойствами и высоким электросопротивлением, соединения $BiCuChO$ обладают гораздо меньшей шириной запрещенной зоны порядка 0,8 – 1,2 эВ и высоким коэффициентом термоЭДС ~ 300 мкВ/К, что делает эти соединения перспективными с точки зрения термоэлектрического преобразования энергии [79]. В 2010 году, группа французских ученых показала, что можно получить $zT \sim 0,75$ при температуре 900 К для $Bi_{0.925}Sr_{0.075}CuSeO$, а в 2013 году та же научная группа показала, что

за счет текстурирования материала можно достичь значительного увеличения термоэлектрической добротности zT вплоть до 1.4 для легированного барием BiCuSeO при 923 К [80–82].

1.3.2 Кристаллическая и электронная структуры

Кристаллическая структура соединений на основе BiCuSeO относится к структурному типу ZrCuSiAs и состоит из расположенных вдоль кристаллографической оси с тетрагональной кристаллической ячейки слоев $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ как показано на рисунке 1.11.

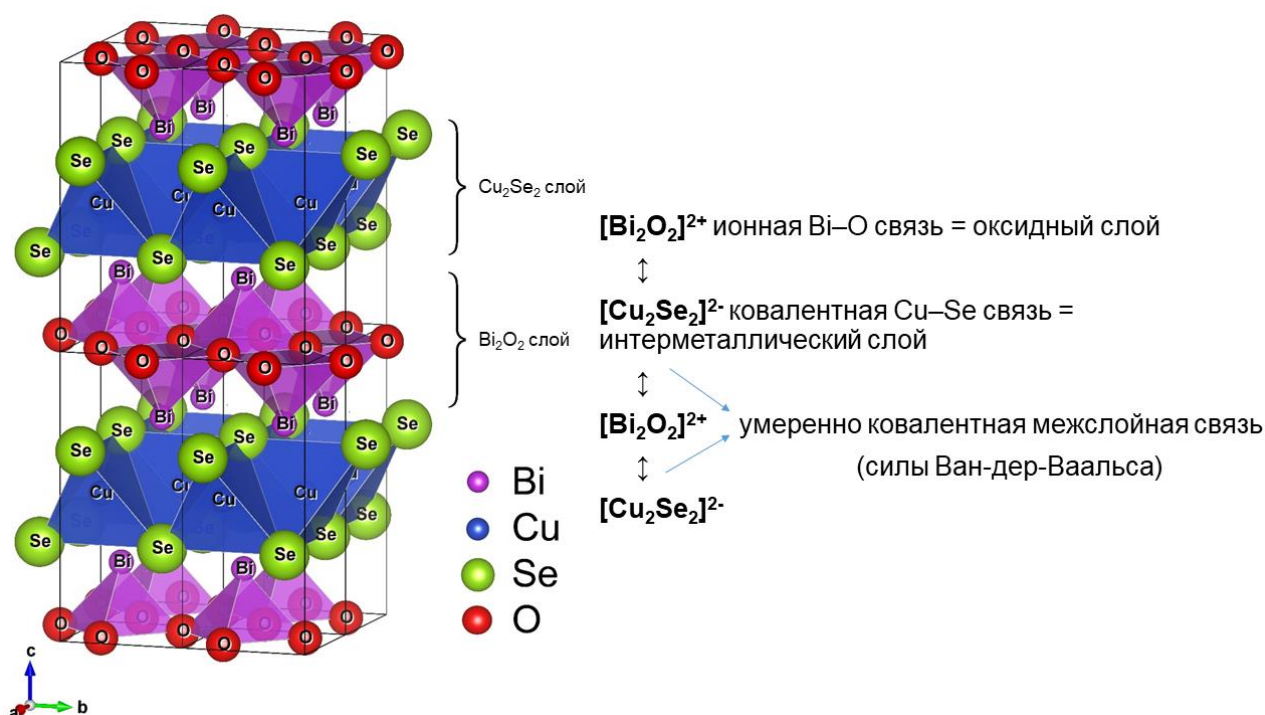


Рисунок 1.11 – Кристаллическая структура BiCuSeO и тип связей в слоях и между ними. Для создание изображения кристаллической структуры использовалось ПО VESTA 3 [83]

Атомы Bi и Se занимают позиции $2c$ ($1/2, 0, z$), Cu позицию $2b$ ($0, 0, 1/2$) и O занимает $2a$ ($0, 0, 0$). Как было отмечено ранее, в данном соединении атомы имеют заряд Bi^{3+} , O^{2-} , Cu^+ и Se^{2-} , соответственно. Принято считать, что слой $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ – «отражение» слоя $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ так как позиции атомов Se такие же как атомов Bi, в то же время позиция атомов Cu аналогична позиции O в слое Bi_2O_2 [84]. Эти слои состоят из искаженных тетраэдров OBi_4 и CuSe_4 . В работе Хирамацу было показано, что искажение более значительно в BiCuSeO по сравнению с RCuSeO , более того, оно зависит и возрастает от размера халькогенида (от S до Te) [79,85]. Слой $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ считается проводящим слоем и может служит для переноса носителей заряда, в то время как слой $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, не участвующий в переносе носителей заряда, называется изолирующим, однако может быть

использован для увеличения электропроводности как будет показано далее [86]. Подобные особенности кристаллической структуры позволяют ожидать (1) низких значений теплопроводности за счет рассеяния фононов на границах раздела, из-за присутствия тяжелых элементов и слабых связей между слоями (см. Рис. 1.11); (2) высоких значений термоЭДС за счет эффекта локализации (confinement effect) носителей заряда [87]; (3) анизотропии электрофизических (транспортных) свойств. В таблице 1.1 представлены основные кристаллографические параметры оксиселенида BiCuSeO.

Таблица 1.1 – Кристаллографические параметры BiCuSeO при комнатной температуре

Параметр	Значение
Количество формульных единиц на элементарную ячейку	2
Молекулярный вес, г/моль	367,49
Кристаллическая структура	Тетрагональная
Пространственная группа	P4/nmm (169)
Размеры элементарной ячейки, нм	$a = b = 0,3921$
	$c = 0,8913$
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Объем элементарной ячейки, нм ³	$137,06 \cdot 10^{-3}$
Кристаллографическая плотность, г/см ³	8,907

Кристаллографическая плотность рассчитывалась по формуле:

$$d_{\text{крист}} = \frac{N_c M}{V \cdot N_A} = \frac{\sum_i n_i M_i}{V \cdot N_A}, \quad (1.31)$$

где $d_{\text{крист}}$ – кристаллографическая плотность, г/см³;

N_c – число формульных единиц;

M – молярный вес соединения, г/моль;

V – объем элементарной ячейки, м³;

N_A – число Авогадро, 1/моль;

n_i , M_i – количество моль и молярный вес i -го элемента, моль и г/моль, соответственно.

При исследовании термоэлектрических свойств не менее важным является знание электронной структуры материала. Соединения типа $RCuChO$ – прямозонные полупроводники с шириной запрещенной зоны порядка 3 эВ (от 3,2 до 2,5 эВ в зависимости от атома-халькогенида), с максимумом валентной зоны и минимумом зоны проводимости в Γ точке зоны Бриллюэна [82,86,88]. Дно зоны проводимости формируется орбиталями $Cu\ 4s$, а потолок валентной зоны формируется из гибридных орбиталей $Cu\ 3d$ и $Se\ 4p$ как показано на рисунке 1.12 [61,64,67,71,73]. Энергетические уровни, обусловленные присутствием кислорода и редкоземельного элемента лежат глубоко в валентной зоне, и, фактически, не вносят значительного вклада в строение электронной структуры вблизи запрещенной зоны.

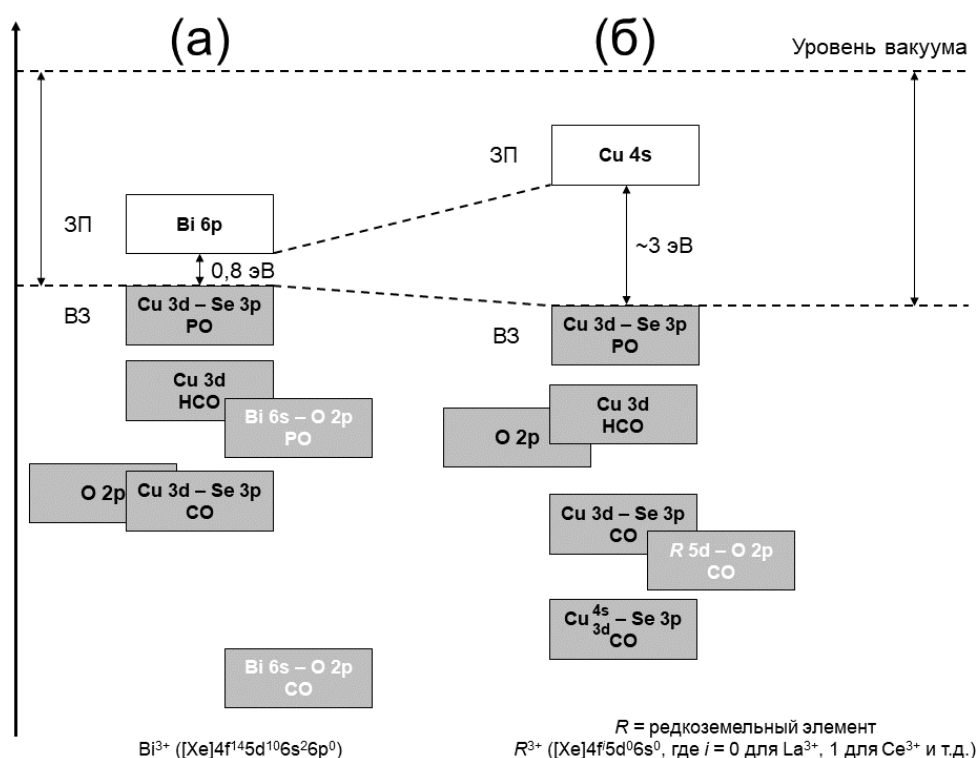


Рисунок 1.12 – Схематичное изображение электронной структуры (а) $BiCuSeO$ и (б) $RCuSeO$;

Здесь ЗП, ВЗ – зона проводимости и валентная зона, соответственно. РО, СО, НСО – разрыхляющие, связывающие и несвязывающие орбитали. Изображение адаптировано из [79]

Однако, соединения типа $BiCuChO$ с Bi на атомной позиции R обладают гораздо меньшей шириной запрещенной зоны $\sim 0,8$ эВ ($1,1 - 0,5$ эВ от S до Te , соответственно) как показано на рисунке 1.12. Ионные радиусы Bi^{3+} ($1.03 \text{ \AA}$) и R^{3+} (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} и Nd^{3+}) близки, в то время как электронные конфигурации Bi^{3+} ($[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$) и R^{3+} ($[Xe]4f^i5d^06s^0$, где $i = 0$ для La^{3+} , 1 для Ce^{3+} и т.д.) значительно отличаются. В нелегированном $BiCuSeO$, орбитали $Bi\ 6p$ вносят основной вклад в дно зоны проводимости и, как результат, это приводит к значительному уменьшению ширины запрещенной зоны до $0,8$ эВ. Более того, с точки зрения зонной структуры

соединение становится непрямозонным, где дно зоны проводимости находится в Γ точке, а потолок валентной зоны на линии Γ –М зоны Бриллюэна. Также, стоит отметить, что степень вырождения в BiCuSeO больше по сравнению с RCuSeO , что является следствием меньшей эффективной массы основных носителей заряда и более высокой их подвижностью [89,90].

На рисунке 1.13 представлено изображение электронной структуры BiCuSeO с спроецированной плотностью состояний для каждого элемента [90], что согласуется с результатами, полученными в работе [79].

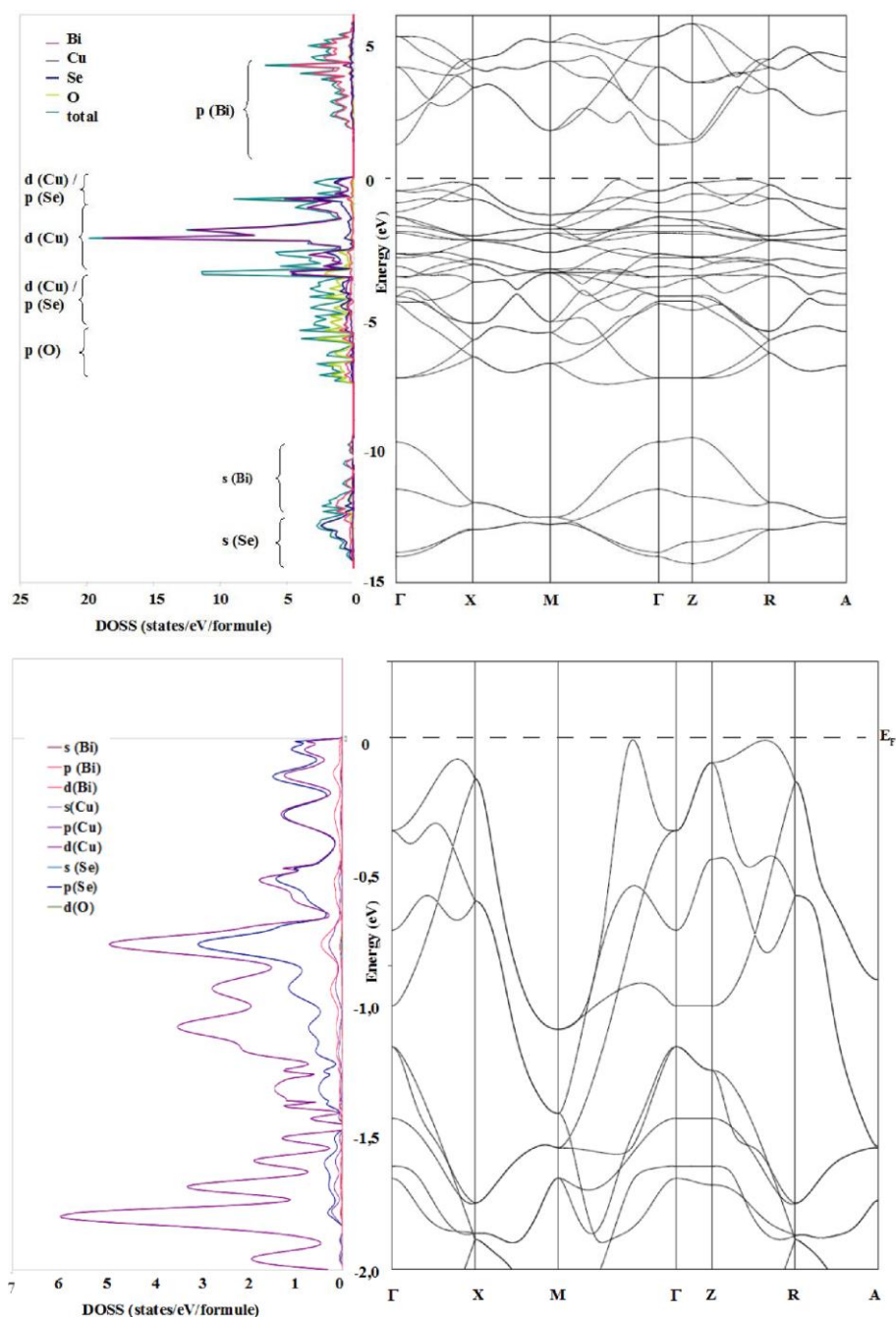


Рисунок 1.13 – Электронная структура BiCuSeO (справа) и спроецированная плотность состояний (слева) для каждого элемента и общая; Нижний рисунок – увеличенный вид области вблизи уровня Ферми [90]

1.3.3 Электрофизические и тепловые свойства

В первую очередь, стоит отметить, что наличие *p*-типа проводимости в BiCuSeO обусловлено наличием вакансий меди в соединении, как было показано ещё в 1997 году [91]. Фактически, химическую формулу оксиселенидов корректно указывать следующим образом BiCu_{1-x}SeO, где *x* – количество вакансий меди. В соответствии со следующим выражением возникновение вакансий по меди приносят носители заряда – дырки:

$$2\text{BiCu}_{1-x}\text{SeO} = (\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} + (\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Se}_2)^{2(1-x)-} + 2xV_{\text{Cu}}^- + 2xh^+, \quad (1.32)$$

где V_{Cu}^- – вакансия меди;

h^+ – дырка.

Принято считать, что вакансии по меди всегда присутствуют в соединении в большом количестве, что характерно для многих медных оксихалькогенидов и халькогенидов в целом [89,92–94]. Более того, было показано, что создание вакансий приводит к дополнительному увеличению концентрации носителей заряда и, что необычно, к одновременному росту подвижности носителей заряда [95]. Также, стоит отметить, что концентрация вакансий меди в нелегированном BiCuSeO сильно зависит от метода получения, так, при получении BiCuSeO методом твердофазного синтеза концентрация вакансий меди больше, чем при получении BiCuSeO методом гидротермального синтеза, однако, в среднем, содержание вакансий меди обычно не превышает 1 ат. % [96]. Тем не менее, достаточно 0,3 ат. % вакансий по меди, чтобы увеличить концентрацию носителей на порядок по сравнению с номинальной концентрацией носителей заряда в BiCuSeO. Более того, формирование вакансий по меди непосредственно влияет на перенос заряда, а именно увеличивая степень переноса заряда между Bi и Se [97]. Наличие переноса заряда между слоями играет большую роль и позволяет управлять проводимостью замещая ионы висмута как было указано выше. Важно отметить, что вакансии по меди – так называемый «внутренний» дефект (intrinsic defect), тем не менее, в данных соединениях могут образовываться вакансии по Bi, Se и даже O за счет различных воздействий, например, размола порошка в процессе приготовления в планетарной мельнице [98,99]. Однако, если вакансии по меди могут неконтролируемо образовываться во время синтеза за счет низкой энергии образования (~0,2 эВ), то для образования других вакансий, например, висмута, требуется затратить энергия не менее 2 эВ [94]. Электрофизические свойства BiCuSeO чувствительны к уровню концентрации вакансий в соединении, поэтому во многих работах

концентрация носителей заряда варьируется от 10^{18} см^{-3} до 10^{19} см^{-3} для нелегированного BiCuSeO в зависимости от метода получения, а характер проводимости может быть как полупроводниковым так и металлическим. Многие научные группы посвятили свои работы исследованию влияния вакансий, формируемых в соединении, на электрофизические свойства BiCuSeO. Так, было показано, что создание двойных или моно вакансий Bi/Cu приводит к увеличению концентрации носителей заряда в соответствии с реакцией (1.32) (аналогично для вакансий Bi), в тоже время, вакансии по O или Se генерируют электроны, тем самым увеличивая вклад неосновных носителей заряда в проводимость [100–103]. Важно отметить, что вакансии формируются непосредственно в слое, в котором находился атом, на месте которого они образовались, однако перенос заряда идет по слою $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$, в случае формирования вакансий на позиции висмута, сгенерированная дырка сначала переходит в проводящий слой и затем начинает участвовать в переносе заряда. Систематическое исследование соединений на основе BiCuChO совместно с первопринципными расчетами позволили установить, что при увеличении степени замещения ионов висмута энергия образования вакансий по висмуту и меди падают и при каком-то критическом уровне в соединении самопроизвольно будут генерироваться не только вакансии по меди, но и по висмуту, что приводит к дополнительному повышению концентрации носителей заряда [104]. С другой стороны, способность контролировать уровень вакансий в соединении позволяет эффективно использовать этот способ повышения концентрации носителей заряда одновременно с другими методами повышения термоэлектрической эффективности [105].

Как было указано ранее, электрофизические свойства, как и тепловые, сильно зависят от способа получения, более того, использование разных параметров на этапе спекания (горячее прессование, искровое плазменное спекание и т.п.) может приводить к отличиям по свойствам [79,80]. Тем не менее, электропроводность соединений на основе BiCuSeO значительно ниже, чем у традиционных термоэлектрических материалов и лежит в интервале $1 - 50 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Такое низкое значение электропроводности обусловлено относительно низкими значениями концентрации $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и подвижности $\sim 20 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ основных носителей заряда. Коэффициент Зеебека при комнатной температуре составляет $300 - 400 \text{ мкВ/К}$ и слабо линейно растет с ростом температуры [79–81,90,95,99,106–111]. Положительные значения термоЭДС свидетельствует о том, что основные носители заряда – дырки, что обусловлено наличием вакансий по меди, как обсуждалось ранее. Несмотря на высокие значения термоЭДС фактор мощности BiCuSeO не превышает $2,5 - 4,0 \text{ мкВт}/(\text{см} \cdot \text{К}^2)$, что значительно значений характерных для традиционных термоэлектрических материалов [112,113].

Теплоемкость BiCuSeO не превышает $0,271 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$ при высоких температурах в соответствии с законом Дюлонга-Пти:

$$C_p = 3R \frac{n}{M}, \quad (1.33)$$

где C_p – удельная теплоемкость, Дж/(г·К);
 R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
 n – количество атомов в элементарной ячейке;
 M – молярный вес соединения, г/моль.

Несмотря на слоистую структуру, температурная зависимость удельной теплоемкости хорошо описывается теорией Дебая при $T \gg \Theta_D$ и может быть выражена как сумма двух вкладов [82,114,115]:

$$C_p = C_{p,эл} + C_{p,реш}, \quad (1.34)$$

где C_p – общая теплоемкость, Дж/(г·К);
 $C_{p,эл}$ и $C_{p,реш}$ – электронный и решеточный вклады в теплоемкость, Дж/(г·К).

В свою очередь электронный и решеточный вклады могут быть представлены следующим образом:

$$C_{p,эл} = \gamma T \quad (1.35)$$

и

$$C_{p,реш} = \frac{9Rn}{M} \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \cdot \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1.36)$$

где γ – коэффициент Зоммерфельда, Дж/(г·К²);
 R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
 n – количество атомов в элементарной ячейке;
 M – молярный вес соединения, г/моль.

Тогда общая теплоемкость:

$$C_p = \gamma T + \frac{9Rn}{M} \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \cdot \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.37)$$

Используя данные, представленные в [116] и [111], $B = 69$ ГПа, $G = 37,5$ ГПа, $E = 76,5$ ГПа, рассчитанные скорости звука в BiCuSeO равны $v_t = 1900$ м/с, $v_l = 3290$ м/с и $v_m = 2109$ м/с, соответственно. Учитывая (1.20), температура Дебая $\Theta_D = 243,62$ К, что согласуется с экспериментальными данными [117]. Также стоит отметить, что BiCuSeO можно отнести к пластичным материалам, учитывая, что соотношение $B/G = 1,84$, а хрупкими считаются материалы с соотношением $B/G < 1,75$ [30]. Экспериментально коэффициент Зоммерфельда и температуру Дебая можно определить из низкотемпературных измерений теплоемкости, как показано в [117], однако, их можно принять независимыми от химического состава (при малых степенях замещения) и равными $3,075 \cdot 10^{-7}$ Дж/(г·К²) и 243 К, соответственно [90,117]. Температурная зависимость теплоемкости, рассчитанная по теории Дебая представлена на рисунке 1.14. Экспериментальные данные достаточно хорошо совпадают с теоретически рассчитанными, поэтому в большинстве работ принято рассчитывать теплоемкость по теории Дебая, либо по закону Дюлонга-Пти.

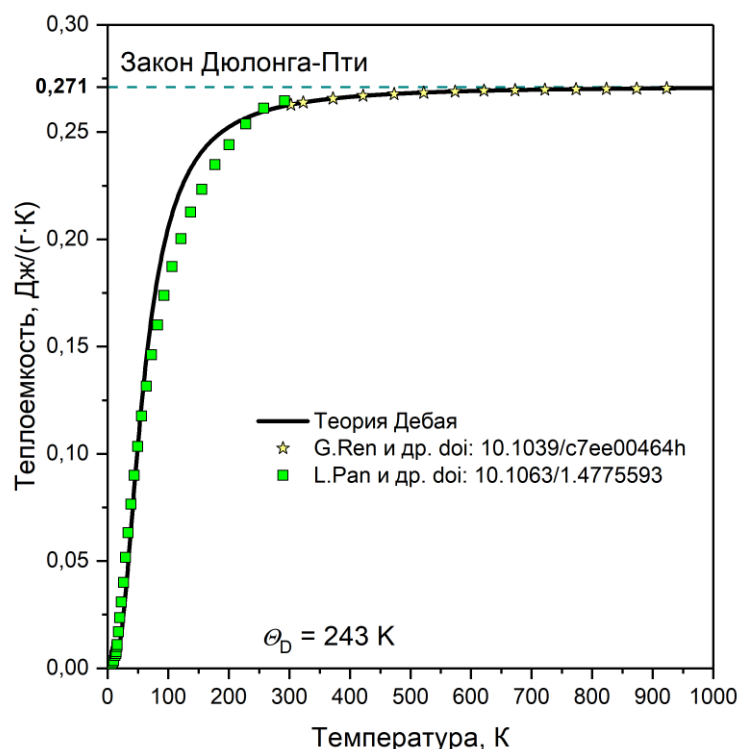


Рисунок 1.14 – Температурная зависимость теплоемкости, рассчитанная по теории Дебая и экспериментальные данные из работ [117,118]

На рисунке 1.15 представлены литературные данные для основных электрофизических и тепловых свойств BiCuSeO , синтезированного с помощью твердофазного синтеза, тем не менее, общий характер температурных зависимостей свойств BiCuSeO , представленный на рисунке характерен для соединений на основе BiCuSeO в целом.

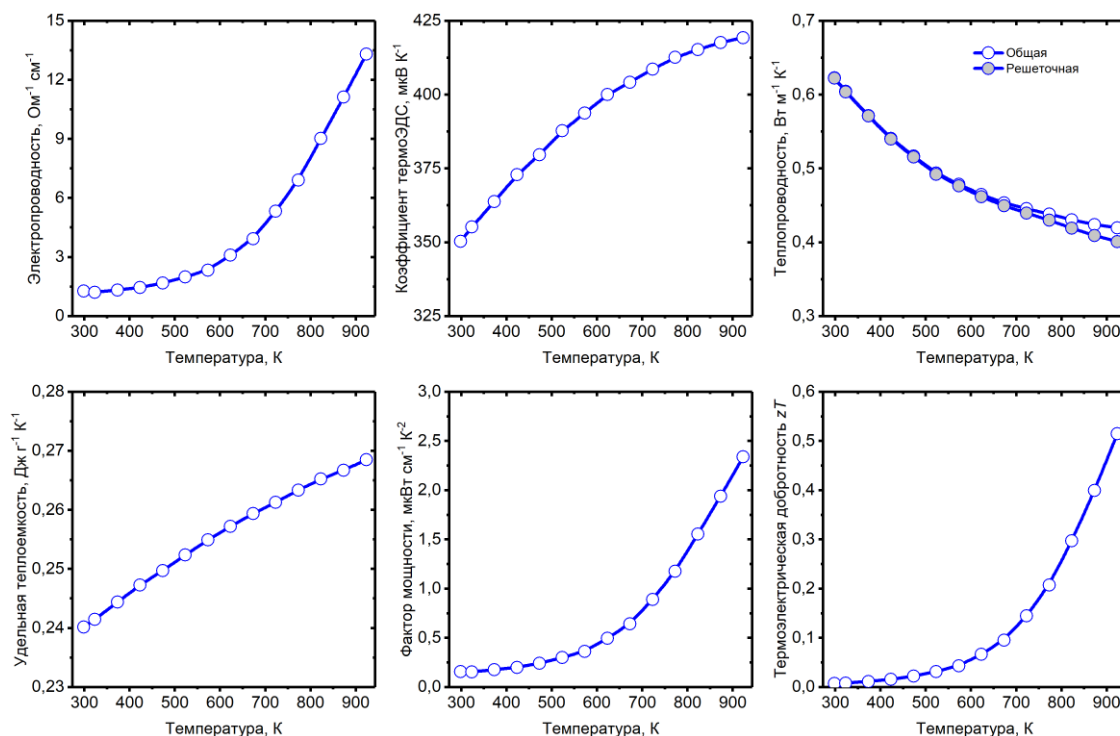


Рисунок 1.15 – Температурные зависимости (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека, (с) фактора мощности, (д) теплоемкости, (е) общей и решеточной теплопроводности, (ф) термоэлектрической добротности оксиселенида BiCuSeO . Адаптировано из [84]

Как следует из рисунка 1.15е, теплопроводность BiCuSeO не превышает $0,7 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при комнатной температуре и падает с ростом температуры до $0,4 - 0,6 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Стоит отметить, что это одни из наиболее низких значений теплопроводности среди объемных термоэлектрических материалов [7,112,119–121], даже по сравнению с наноструктурированными образцами системы Bi-Sb-Te [122]. Для легированных образцов теплопроводность может возрасти за счет увеличения электронного вклада в соответствии с (1.15), однако, не превышает $1,2 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Важно отметить, что общая теплопроводность BiCuSeO на 95 – 98 % обусловлена фоновой составляющей, что необходимо учитывать при разработке методов уменьшения теплопроводности данных соединений. Температурная зависимость общей теплопроводности указывает не только на преобладание решеточного вклада, но и на основной механизм рассеяния фононов при высоких температурах – фонон-фононное рассеяние (Umklapp scattering), что подтверждено рядом теоретических и экспериментальных работ. Стоит также учитывать, что

теплопроводность твердых тел физически не может быть уменьшена ниже определенного предела, который можно оценить в соответствии с моделью Кахилла (Cahill's limit) [123,124]:

$$\kappa_{\text{reiu}}^{\text{lim}} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \left(\frac{V}{n}\right)^{-2/3} k_B (2v_t + v_l) \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2 \cdot \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1.38)$$

здесь V – объем элементарной ячейки, м^3 .

При температурах $T \gg \Theta_D$ для BiCuSeO предел можно рассчитать как:

$$k_{\text{reiu}}^{\text{lim}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \left(\frac{V}{n}\right)^{-2/3} k_B (2v_t + v_l) = 0,594 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}) \quad (1.39)$$

Несмотря на относительно сложную структуру с большим количеством атомов в элементарной ячейке, теплопроводность BiCuSeO хорошо описывается теорией Дебая (Debye-Callaway model), описанной выше [125]. При условии, что средняя длина свободного пробега фонона сопоставима с межатомным расстоянием $\sim 3 \text{ \AA}$ можно определить минимальную решеточную теплопроводность при комнатной температуре в соответствии с этой моделью для BiCuSeO:

$$k_{\text{reiu}}^{\text{lim}} = \frac{1}{3} C_v v_m l = 0,493 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}), \quad (1.40)$$

где C_v – удельная теплоемкость при постоянном объеме, $\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$, $C_v = C_p \cdot d$;

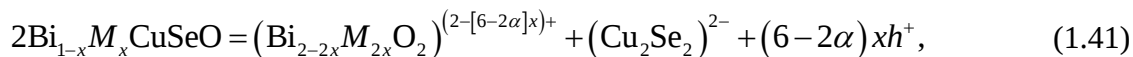
l – средняя длина свободного пробега фонона.

Однако, в ряде работ удавалось достигать более низких значений теплопроводности при высоких температурах $T > 750 \text{ К}$ благодаря особым методам синтеза, таким как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и т.п., в ходе которых образуются аморфные области в объеме материала, более эффективно рассеивающие фононы [118,126,127].

За последнее десятилетие много работ было посвящено исследованию природы столь низкой теплопроводности BiCuSeO и созданию теоретических моделей, способных описать её поведение [128–133].

Благодаря высокому коэффициенту термоЭДС и низкой теплопроводности (см. Рис. 1.15) термоэлектрическая эффективность нелегированного BiCuSeO достигает 0,45 при 923 К. Одним из основных методов повышения термоэлектрической эффективности BiCuSeO является

оптимизация концентрации носителей заряда. Замещение висмута в слое $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ элементами щелочных, щелочноземельных металлов или Pb позволяет увеличить концентрацию носителей заряда до оптимальной $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (см. Рис. 1.7) за счет генерации носителей заряда аналогично реакции (1.32):



где M – замещающий элемент;

α – степень окисления замещающего элемента.

Аналогично реакции (1.41) можно записать реакцию для любого типа замещения: двойное замещение элементов, образование вакансий, образование вакансий и замещение и т.п. Как следует из (1.41), замещение висмута щелочными металлами должно приводить к образованию бóльшего количества основных носителей заряда по сравнению с замещением Bi щелочноземельными металлами или Pb. Однако, стоит отметить, что эффективность замещающего элемента обусловлена не только этим, например, магний (Mg^{2+}) не полностью встраивается в решетку BiCuSeO , и не «отдает» носители заряда, поэтому замещение висмута магнием позволяет лишь незначительно увеличить концентрацию носителей заряда вплоть до $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, в то время как замещение висмута барием позволяет увеличить концентрацию носителей заряда на несколько порядков до $8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при той же концентрации бария что и магния, как показано на рисунке 1.16. В приближении жесткой зонной структуры анализ отношения экспериментально наблюдаемой и номинальной концентрации носителей заряда позволяет оценить эффективность замещения:

$$\frac{p_{\text{exp}}}{p_{\text{nom}}} = p_{\text{exp}} \cdot \left(\frac{Z_{\text{BiCuSeO}} \cdot h_R \cdot x_R}{V_{\text{unitcell}}} + p_{\text{int}} \right)^{-1}, \quad (1.42)$$

где p_{nom} , p_{exp} , p_{int} – номинальная, экспериментальная и собственная концентрации основных носителей заряда, соответственно;

Z_{BiCuSeO} – число формульных единиц на элементарную ячейку ($Z_{\text{BiCuSeO}} = 2$);

h_R – количество носителей заряда генерируемое замещающим атомом в расчете на один атом;

x_R – степень замещения висмута, т.е. концентрация замещающего атома;

V_{unitcell} – объем элементарной ячейки, определенный экспериментально.

Так, в соответствии с (1.42), наиболее эффективными замещающими висмут элементами с точки зрения оптимизации концентрации основных носителей заряда считаются Pb, Na, Sr и Ba с $p_{\text{ном}}/p_{\text{exp}}$ равным 1,2, 0,16, 0,17 и 0,14, соответственно (см. Рис. 1.16). Однако, важно учитывать, что помимо генерации носителей заряда, искажения решетки, возникающие за счет разницы радиусов висмута и замещающего его элемента, приводят к дополнительному снижению теплопроводности. За последние 10 лет было исследовано влияние многих замещающих висмут элементов [10,11,80,90,91,106,108,109,111,117,134–142], тем не менее, учитывая влияние замещения на тепловые свойства BiCuSeO, наиболее эффективным замещающим элементом является Ba, несмотря на его низкую эффективность замещения с точки зрения оптимизации концентрации носителей заряда. Важно отметить, что при подобном замещении подвижность основных носителей заряда значительно снижается от $\sim 25 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ до $\sim 2 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ за счет увеличения рассеяния носителей заряда на примесях/точечных дефектах и искажениях решетки (см. Рис. 1.16б). Учитывая, что энергетические уровни Bi лежат глубоко в валентной зоне, гораздо ниже уровня Ферми, а потолок валентной зоны состоит из гибридных состояний Cu-Se, то замещение висмута не приводит к каким-либо заметным изменениям состояний вблизи уровня Ферми и может быть описано в приближении жесткой зоны (rigid band model) [85,90]. Другими словами, влияние замещения висмута на электронную структуру можно рассматривать только как смещение уровня Ферми и, тем самым, изменение концентрации основных носителей заряда.

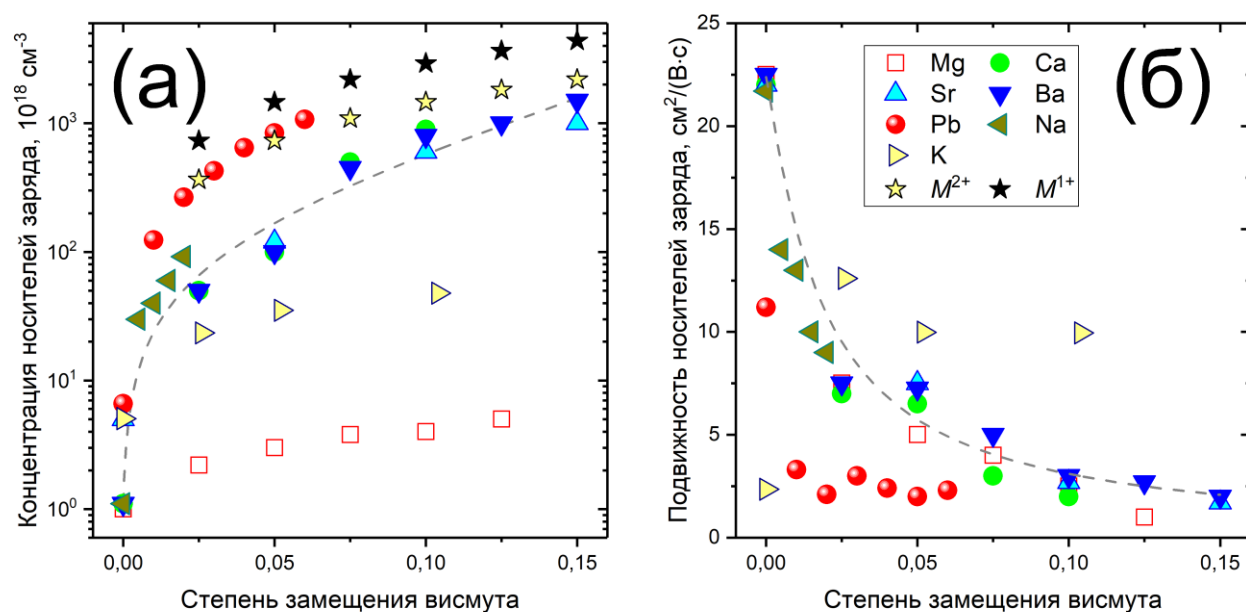


Рисунок 1.16 – Зависимость (а) концентрации и (б) подвижности основных носителей заряда от типа замещающего элемента и степени замещения висмута [10,11,80,111,117,136,138]; M^{2+} , M^{1+} – номинальная концентрация носителей заряда для данного типа замещения

Второй способ повысить концентрацию носителей заряда – увеличение концентрации вакансий висмута или меди, как отмечалось ранее. Ряд научных коллективов также исследовали влияние вакансий Se, O и/или двойных вакансий Bi/O, Bi/Cu, Bi/Se на электрофизические свойства BiCuSeO [91,95,100,101]. Стоит лишь отметить, что контролировать уровень вакансий довольно сложно так как их концентрация сильно зависит от метода получения материала и степени легирования, и может варьироваться в широких пределах. Механизм проводимости в этих двух случаях незначительно отличается: при создании вакансий перенос заряда и генерация носителей происходит непосредственно в проводящем слое (Cu_2Se_2); при замещении висмута генерация носителей заряда происходит в изолирующем слое (Bi_2O_2), затем дырка переходит в проводящий слой по связи Bi-Se (перенос заряда между слоями) и перенос заряда идет по проводящему слою как показано на рисунке 1.17. Таким образом, изолирующий слой служит «резервуаром» носителей заряда (charge reservoir layer), но непосредственно в проводимости не участвует. Стоит отметить, что подобный механизм проводимости характерен для многих соединений структурного типа ZrCuSiAs [143–146]. В тоже время, замещение халькогенида позволяет предсказуемо управлять шириной запрещенной зоны таких соединений, что делает эти соединения удобными с точки зрения управления и модификации их свойств [85,110,147,148].

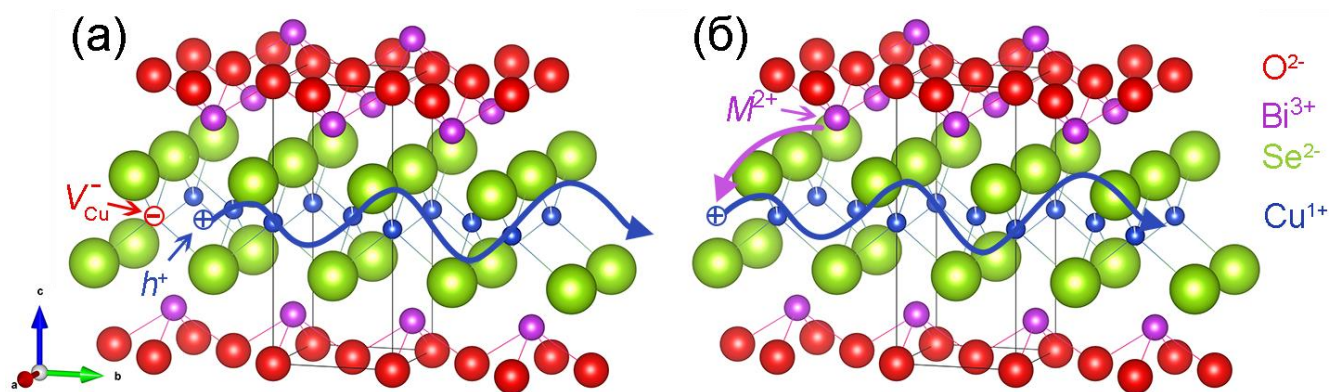


Рисунок 1.17 – Схематическое изображение механизма проводимости при генерации носителей заряда (а) вакансиями по меди и (б) за счет замещения висмута

В последнее время большое внимание уделяется двойному замещению, которое позволяет одновременно создать большие напряжения/искажения решетки и увеличить концентрацию основных носителей заряда [149–159]. Тем не менее, сильно превзойти значения, полученные при одинарном замещении, не удалось. Вторым наиболее популярным подходом является применение модуляционного легирования, то есть создание композита «нелегированная матрица – сильнолегированные включения» (в англоязычной литературе – 3D modulation doping); данный подход заключается в смешении BiCuSeO и сильнолегированного $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{CuSeO}$, где $x \sim 0,25$.

Считается, что объем нелегированной матрицы, которая обладает высокой подвижностью носителей заряда играет роль проводника, в то время как сильнолегированные включения будут играть роль источника носителей заряда как показано на рисунке 1.18 [9,156,160,161].

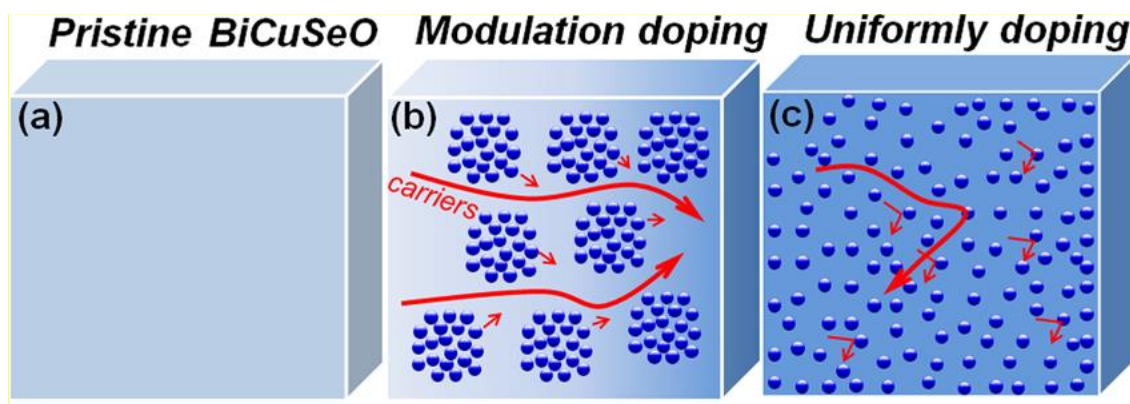


Рисунок 1.18 – Схематичное изображение механизма проводимости генерируемых носителей заряда (a) в матрице, (b) модуляционно легированном BiCuSeO и (c) в легированном обычным способом BiCuSeO [9]

Как было показано выше (см. Рис. 1.16) замещение висмута щелочными или щелочноземельными металлами (а также свинцом) вместе с увеличением концентрации носителей заряда приводит к значительному падению подвижности основных носителей заряда, что значительно ограничивает возможность дальнейшего увеличения термоэлектрической добротности материалов на основе BiCuSeO. Более того, предел растворимости дивалентных и моновалентных ионов в BiCuSeO на позиции Bi не превышает 10 % и 6 %, соответственно [162]. Однако, учитывая родственность BiCuSeO к соединениям типа RCuSeO (где R – редкоземельный элемент) есть все основания ожидать, что соединения типа $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ будут образовывать твердый раствор во всем интервале концентраций от $x=0$ до 1 [63,73–76]. В то же время, в ряде работ было показано, что замещение Bi такими элементами как La, Er или Yb позволяет увеличить подвижность основных носителей заряда до $\sim 40 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, однако, концентрация носителей заряда при этом падает, а ширина запрещенной зоны растет [139,142,161].

1.3.4 Методы получения объемных поликристаллических оксисаькогенидов

Как и для большинства металлооксидов и оксисаькогенидов, традиционный метод получения соединений на основе BiCuSeO – двухступенчатый твердофазный синтез (ТФС). Метод заключается в смешении исходной смеси реагентов, холодном прессовании и отжиге полученного спрессованного образца в течение 5-30 часов в кварцевой ампуле, затем отожжённый полуфабрикат размалывают, повторно прессуют и отжигают в течение 10-50 часов.

Полученный образец перетирают и прессуют. До начала 2000-х годов считалось, что холодного прессования достаточно для создания плотного объемного материала, однако, как показала практика, этого недостаточно для обеспечения хорошего электрического и теплового контакта между частицами. В последние годы наиболее популярным методом спекания считается метод искрового плазменного спекания (SPS – spark plasma sintering), который позволяет за короткое время провести спекание образца и получить объемный поликристаллический материал с относительной плотностью 92 – 97 %. Стандартная схема получения соединений типа $RCuChO$ представлена на рисунке 1.19.

Важно отметить, что прессование происходит при одноосном давлении. Учитывая это и наличие слоистой кристаллической структуры $BiCuSeO$, приводящую к росту плосковытянутых зерен, при исследовании свойств необходимо учитывать направление их измерения, иначе ошибка в определении zT может составить 25 – 30 %.

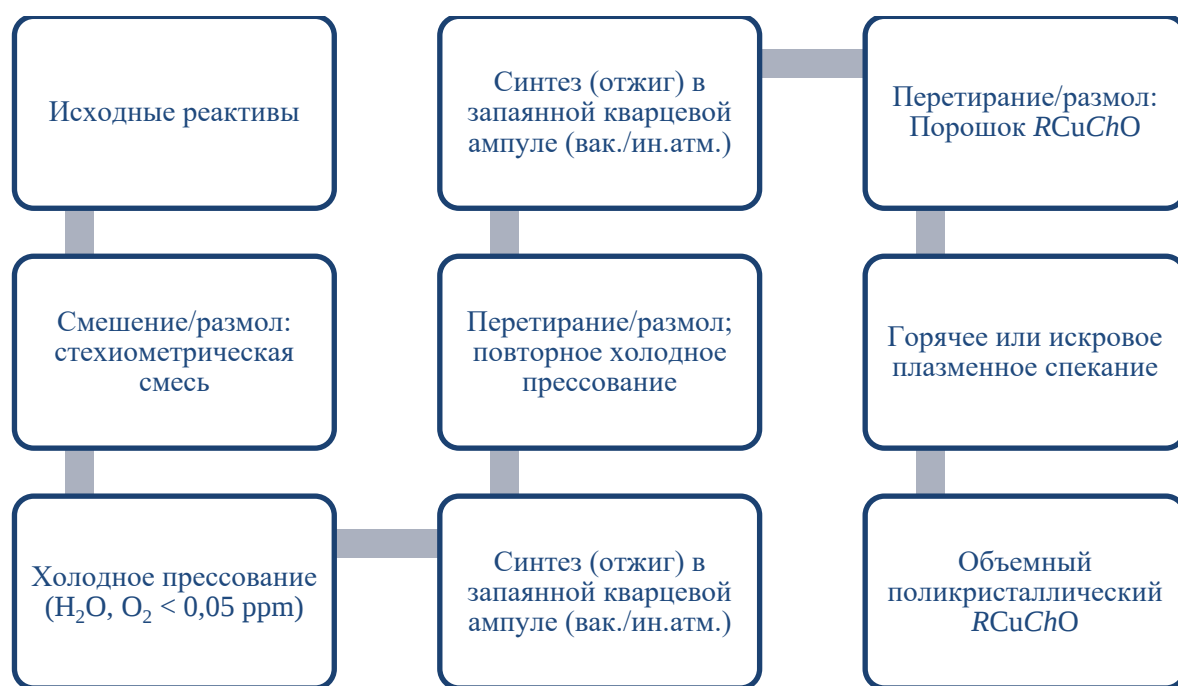


Рисунок 1.19 – Схема твердофазного синтеза с последующим горячим спеканием для оксихалькогенидов

Традиционно размол/перетирание образцов проводилось вручную, однако создание индустриально масштабируемой технологии производства термоэлектрических материалов на основе $BiCuSeO$ требует применение более технологичных подходов, в частности, размол с использованием планетарной мельницы – одна из наиболее популярных техник измельчения/смешения/размола в порошковой металлургии. Однако, как обсуждалось ранее, свойства полупроводниковых соединений на основе $BiCuSeO$ чувствительны к изменению

структуры и/или состава, в том числе количество дефектов и напряжений (также возможно «загрязнение» образцов материалов мелющих тел и стенок размольных шаров) создаваемых при использовании планетарной мельницы может привести к изменению электрофизических свойств. В частности, было установлено, что время размола порошка перед SPS влияет на концентрацию носителей заряда ($2,65 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $5,22 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $2,73 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для времени помола 0, 500 и 1500 минут, соответственно) и, как следствие, на электропроводность и в меньшей степени на термоЭДС [99]. Помимо времени размола, также не менее важна скорость размола, которая также влияет на размер зерна и концентрацию носителей заряда [98]. Этим обуславливается большой разброс значений концентрации носителей заряда, подвижности и электропроводности для нелегированного BiCuSeO в литературе. В связи с большой чувствительностью свойств соединений на основе BiCuSeO, ряд научных групп посвятил свои работы исследованию влияния различных методов обработки материала (высокое давление, горячая ковка и т.п.) на структурные и термоэлектрические свойства [81,148,163].

В последнее время, актуальной задачей является разработка индустриально масштабируемого метода синтеза BiCuSeO. По значениям эффективности, материалы на основе оксиселенидов BiCuSeO считаются лучшими среди термоэлектрических оксидов, однако традиционный метод синтеза (ТФС) сложно реализовать в индустриальных масштабах в связи с необходимостью длительных отжигов в вакууме или инертной атмосфере в запаянных кварцевых ампулах. В связи с этим были предприняты попытки использовать известные методы порошковой металлургии для получения материала на основе BiCuSeO. Так, китайскими и французскими группами было показано, что соединения типа BiCuChO могут быть синтезированы методом механохимического синтеза (mechanical alloying) за 5 – 9 часов при комнатной температуре [107,164,165]. Ряд авторов показал пригодность метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения материалов на основе BiCuSeO [126,127,166,167]. Помимо быстроты метода (процесс занимает ~1 минуты) было установлено, что особенности формируемой структуры позволяют дополнительно снизить теплопроводность и достичь 50 % увеличения zT по сравнению с образцами, полученными ТФС. Научным коллективом НОЦ Энергоэффективности совместно с японскими коллегами было показано, что метод реакционного искрового плазменного спекания, применяемый в основном для синтеза высокотемпературной керамики, также может быть использован для получения объемного материала на основе BiCuSeO [168]. Тем не менее, для оптимизации процесса получения и создания качественного термоэлектрического материала на основе BiCuSeO необходимо понимать процессы, происходящие в материале, в том числе, механизм фазообразования, влияние первичной обработки прекурсоров на протекание процесса и т.п.

Заключение по обзору

Термоэлектрические эффекты Зеебека и Пельтье, суть которых состоит во взаимопревращении тепловой и электрической энергии, лежат в основе работы устройств генерации энергии из разницы температур и твердотельного охлаждения под действием электрического тока. Современные термоэлектрические устройства находят своё практическое применение в узких областях – от примитивных «зарядок от костра» до источников питания космических аппаратов. Термоэлектрические устройства имеют ряд очевидных преимуществ по сравнению с традиционными генераторами электричества, однако, для расширения области применения технологии термоэлектрической генерации энергии требуется поиск новых полупроводниковых материалов, имеющих высокую термоэлектрическую добротность zT . Более того, никаких теоретических ограничений для улучшения термоэлектрической добротности нет. Следовательно, интерес к созданию новых материалов, обладающих высокой электропроводностью, большим коэффициентом термоЭДС и низкой теплопроводностью, только растёт. Ожидается, что при достижении $zT = 2 - 4$ эффективность термоэлектрических устройств будет достаточна для конкуренции или даже вытеснения традиционных способов генерации энергии. В последнее время одними из перспективных среднетемпературных термоэлектрических материалов считаются сложные оксиды металлов, в частности, соединения на основе BiCuSeO со структурой типа ZrCuSiAs , так называемые 1111 фазы [169].

По результатам проведенного анализа литературных данных было установлено, что сложная квазидвумерная структура оксихалькогенидов LnCuChO ($\text{Ln} - \text{Bi}$, Y или редкоземельный элемент; $\text{Ch} - \text{халькогенид}$) и нетривиальная система межатомных связей обуславливают высокую чувствительность электрофизических и физико-химических свойств этих соединений к химическому составу и дефектам структуры [170]. Исследования последних лет показали, что соединения семейства оксихалькогенидов могут быть использованы для создания материалов перспективных для приложений спинтроники, оптоэлектроники и, в том числе, термоэлектричества [171]. Соединения семейства оксихалькогенидов LnCuChO обладают тетрагональной структурой типа ZrCuSiAs , пространственная группа $P4/nmm$. Их структура составлена из чередующихся слоев $(\text{Ln}_2\text{O}_2)^{2+}$ и $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$ вдоль оси с тетрагональной кристаллической ячейки. В первую очередь за электронный транспорт отвечает слой (Cu_2Ch_2) , в то время как слой (Ln_2O_2) играет пассивную роль так называемого «резервуара заряда», обуславливая перенос избыточного заряда к слою (Cu_2Ch_2) . Общая картина химических связей фаз 1111 не соответствует представлениям простой ионной модели: внутри слоя (Ln_2O_2) имеет место ионная связь, внутри слоя (Cu_2Ch_2) ковалентная, тогда как между этими слоями умеренно ковалентная связь, т.е. ковалентная составляющая наряду с ионной определяет характер

химической связи внутри отдельных слоев. Более того, вследствие наличия переноса электронного заряда $(Ln_2O_2)^{2+} \rightarrow (Cu_2Ch_2)^{2-}$ между слоями возникает электростатическое взаимодействие.

По литературным данным, оксиселениды химического состава $BiCuSeO$ обладают шириной запрещенной зоны $\sim 0,8$ эВ, что существенно превышает $k_B T$, а уровень Ферми расположен вблизи потолка валентной зоны. Учитывая, что слоистые 1111 фазы являются достаточно гибкими по отношению к замещению части атомов любого из элементов, было показано, что твердые растворы на основе $Bi_{1-x}M_xCuSeO$ могут быть синтезированы в достаточно широком диапазоне концентрации x . Более того, модификация электронного спектра соединений на основе $BiCuSeO$ объяснима в простой модели жесткой зоны – уменьшение или увеличение концентрации основных носителей заряда приводит к смещению уровня Ферми. Оценка энергии формирования различных дефектов в оксиселенидах показала, что энергия образования вакансий меди близка к нулю, в то же время образование в исходной матрице вакансий в подрешетке висмута, кислорода или селена происходит со значительно большими затратами энергии и составляет не менее 2 эВ. Следовательно, основной причиной, обуславливающей проводимость p -типа $BiCuSeO$ являются вакансии меди, которые произвольно формируются в соединении. Обладая предельно низкой теплопроводностью не более 1,1 Вт/(м·К) и высоким коэффициентом Зеебека ~ 300 мкВ/К соединения на основе $BiCuSeO$ обладают низкой электропроводностью, что ограничивает их термоэлектрическую добротность на уровне $zT \sim 0,45$ при 923 К. Замещение висмута щелочными или щелочноземельными металлами, свинцом, текстурирование или создание дополнительных вакансий/дефектов позволило добиться увеличения термоэлектрической добротности до $zT \sim 1.4$ как показано на рисунке 1.20. Однако, при таком замещении подвижность основных носителей заряда значительно снижается вплоть до $1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, что сильно ограничивает возможность дальнейшего увеличения термоэлектрической добротности соединений на основе $BiCuSeO$. В то же время замещение ионов висмута редкоземельными элементами позволяет повысить подвижность основных носителей заряда до $40 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, при этом также происходит увеличение ширины запрещенной зоны и снижение концентрации основных носителей заряда. Однако, если сохранить или даже увеличить концентрацию основных носителей заряда до уровня $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ при сохранении подвижности на уровне $20 - 40 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ есть смысл ожидать гораздо большего увеличения термоэлектрической добротности, чем при замещении висмута щелочными или щелочноземельными металлами.

Не менее важной задачей является создание индустриально масштабируемой технологии синтеза соединений семейства оксихалькогенидов. В последнее время было продемонстрировано, что несмотря на сложную слоистую структуру и многокомпонентность,

соединения типа $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{CuSeO}$ могут быть получены с использованием широкого спектра методов порошковой металлургии.

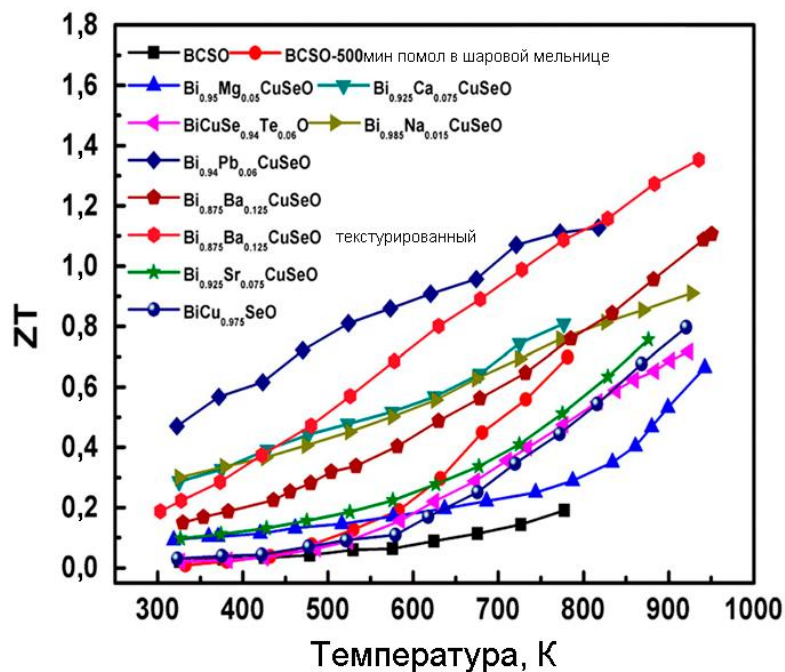


Рисунок 1.20 – Температурные зависимости термоэлектрической добротности zT соединений на основе BiCuSeO (2015 год). Изображение адаптировано из [7]

Глава 2. Материалы и методы исследования

В данной главе описаны материалы, особенности получения соединений на основе BiCuSeO разными методами, основные методики и подходы, использованные в ходе выполнения диссертационного исследования.

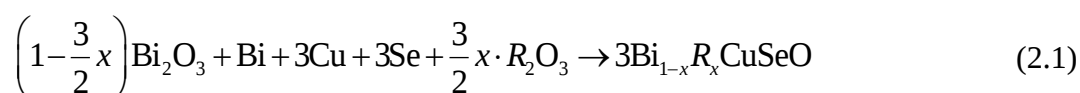
2.1 Исходные компоненты

В качестве исходных материалов использовались особо чистые порошки элементарных висмута, селена и меди, а также порошки оксидов редкоземельных элементов, висмута и меди. Параметры используемых в ходе выполнения работы исходных материалов приведены в таблице 2.1.

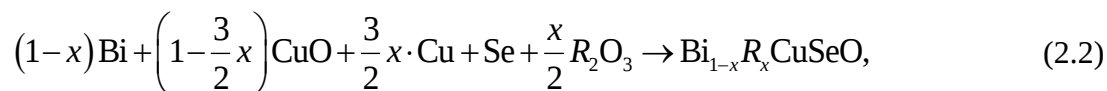
Таблица 2.1 – Параметры исходных материалов, используемых в исследовании

Название материала	Чистота, %	T _{плавления} , К
Селен (Se); Sigma-Aldrich Co., LLC	99,99	490
Селен металлический (Se); ООО «АО Реахим»	99,90	
Медь (Cu); Sigma-Aldrich Co., LLC	99,00	1357
Медь электролитическая (Cu); ООО «Русхим.ру»	≥ 99,5	
Висмут (Bi); Sigma-Aldrich Co., LLC	≥ 99,99	545
Висмут чешуйки (Bi); ООО «Компонент-реактив»	≥ 99,95	
Оксид висмута III (Bi ₂ O ₃); ООО АО Реахим	99,50	1090
Оксид лантана III (La ₂ O ₃); Rare Metallic Co., Ltd.	99,99	~2573
Оксид празеодима III (Pr ₂ O ₃); Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.	99,99	> 2273
Оксид неодима III (Nd ₂ O ₃); Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.	99,99	~2500
Оксид самария III (Sm ₂ O ₃); Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.	99,99	2543
Оксид меди II (CuO); Kanto Chemical Co., Inc.	98,00	1720
Медь (II) оксид (CuO); ООО «АО Реахим»	≥ 99,0	

Приготовление стехиометрической смеси BiCuSeO может быть реализовано с использованием двух разных реакций:



Или



где R – замещающий висмут редкоземельный элемент,

x – концентрация РЗЭ.

Целесообразность использования той или иной реакции будет обсуждаться в главе 3.

2.2 Методика получения порошков методом твердофазного синтеза

Как обсуждалось в главе 1, метод твердофазного ампульного синтеза является традиционным способом приготовления соединений семейства оксихалькогенидов. В данной работе для получения образцов химического состава $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) в виде порошков использовался двухступенчатый твердофазный ампульный синтез с размолем в планетарной мельнице на всех промежуточных этапах.

Смешение порошков исходных реагентов в стехиометрическом соотношении проводилось в соответствии с реакцией (2.1) или (2.2) в зависимости от задачи. Для смешивания, гомогенизации и измельчения порошков использовалась планетарная микромельница Fritsch Pulverisette 7 premium line (см. Рис. 2.1а). Исходный материал перемешивается и измельчается в размольном стакане при помощи мелющих тел. На мелющие тела и материал в размольном стакане действуют центробежные силы, обусловленные вращением размольного стакана вокруг собственной оси и вращающимся опорным диском (см. Рис. 2.1б). Размольный стакан и опорный диск вращаются в противоположных направлениях таким образом, что центробежные силы поочередно действуют в одном и обратном направлениях. При правильном подборе режима, а именно, соотношения массы материала и мелющих тел, и скорости вращения размольных стаканов, происходит процесс перекачивания мелющих тел по внутренней кромке стакана и их пролет на противоположную стенку размольного стакана, т.е. реализуется так называемый катарактный (трение и удар) режим вращения как показано на рисунке 2.1б [172,173].



Рисунок 2.1 – (а) Внешний вид планетарной микромельницы и (б) принцип действия измельчения в планетарной мельнице. Изображение (б) адаптировано из [172]

Одним из недостатков технологии механического диспергирования в планетарной мельнице является намол материала размольного стакана и тел в материал образца. Для полупроводниковых соединений, свойства которых чувствительны к химическому составу даже 1 – 2 ат. % «загрязнения» будет достаточно, чтобы функциональные свойства изменились. С целью минимизации загрязнения материала образца были использованы размольные стаканы из диоксида циркония (96,2 % ZrO_2) и размольные шары из спеченного корунда (99,7 % Al_2O_3), стойкость к истиранию которых считается одной из лучших. Однако, стоит отметить, что плотность корунда составляет 3,9 г/см³, в то время как мелющих тел из нержавеющей стали или карбида вольфрама 7,8 г/см³ и 14,9 г/см³, соответственно. Это означает, что энергия удара корундовых шаров значительно меньше, а значит и измельчение материала менее эффективное. Тем не менее, в данном случае, чистота обрабатываемого материала гораздо важнее степени его измельчения. В ходе выполнения работы использовались размольные стаканы объемом 45 мл, шары диаметром 5 мм в количестве 180 штук/стакан. Шары диаметром 5 мм оказывают меньшую механическую нагрузку на систему и меньше приводят к высокой тепловой нагрузке, при этом позволяют увеличить содержание доли мелкой фракции в материале образца. С целью минимизации тепловой нагрузки (температура может достигать 100 – 140 °C) продолжительность измельчения в одном цикле размол в режиме реверсирования не превышала 5 минут. Между каждым циклом устанавливалась 5 минутная пауза – слабое кручение 1 – 10 об/мин.

Холодное прессование проводилось с использованием стандартного лабораторного пресса ПГР-400 и металлических разборных пресс-форм диаметром 15 мм. Твердофазный синтез проводился в кварцевой ампуле-реакторе, с одной стороны закрытой вакуумным краном как показано на рисунке 2.2. Для нагрева использовалась однозонная трубчатая печь Carbolite

СТФ 900. Контроль скорости нагрева и температуры осуществлялся с помощью ПИД-контроллера температуры Carbolite 301.

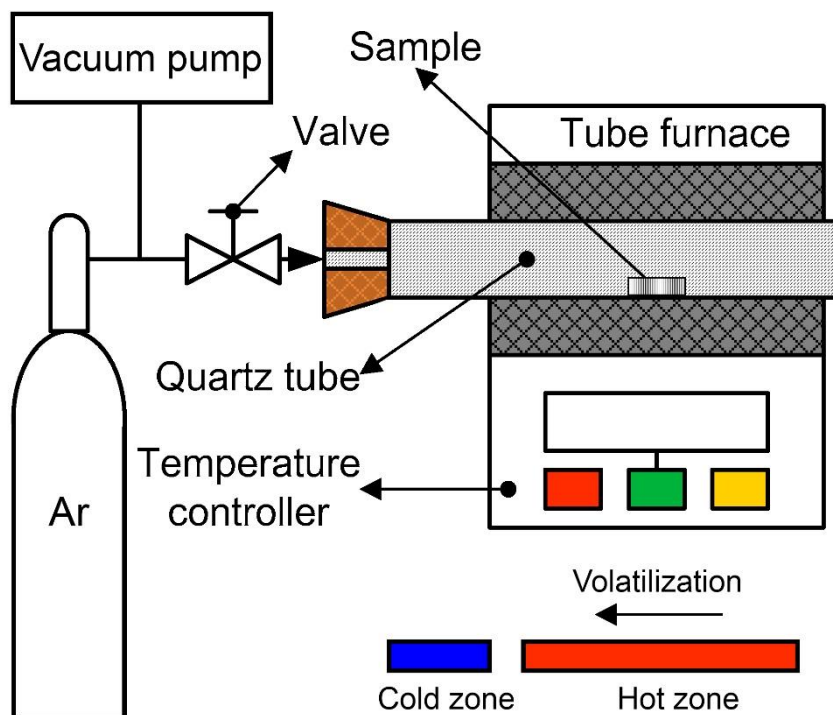


Рисунок 2.2 – Схема проведения твердофазного синтеза $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$)

2.3 Консолидация порошков. Искровое плазменное спекание

Спекание полученных порошков проводилась методом искрового плазменного спекания (SPS). Суть процесса заключается в сочетании действия одноосного прессования и интенсивного импульсного электрического разряда, что позволяет получать компактный материал за очень короткое время по сравнению с традиционными методами горячего прессования. SPS часто применяется для получения наноструктурных материалов, благодаря высокой скорости процесса и пропусканию высокочастотного импульсного тока, удается сохранить наноразмерное состояние порошка в объемном материале с плотноспеченными зернами. Теория процесса искрового плазменного спекания предполагает, что при пропускании высокочастотного импульсного тока между частицами возникает искровая плазма, создающая высокие локальные температуры. При этом энергия искры испаряет загрязняющие вещества и оксидные пленки на поверхности частиц, образуя перемычки как показано на рисунке 2.3. В то же время джоулево тепло концентрируется на поверхности частиц, вызывая пластическую деформацию и способствуя достижения высокой плотности.

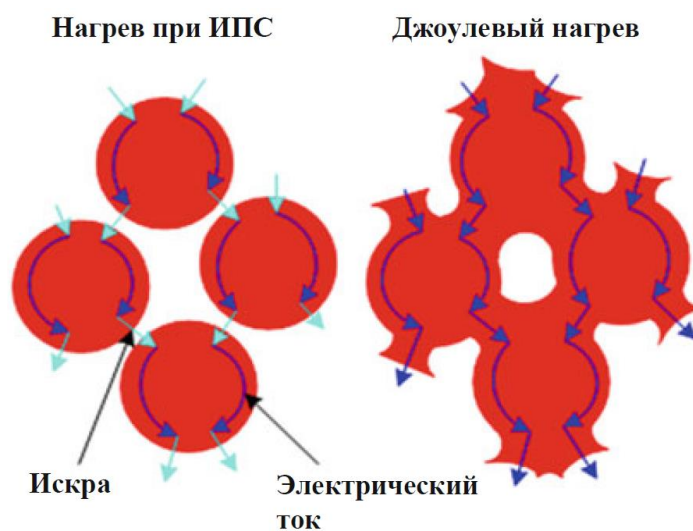


Рисунок 2.3 – Иллюстрация спекания частиц порошка в процессе искрового плазменного спекания (слева) и обычного горячего прессования (справа)

Стоит отметить, что к одному из существенных недостатков метода относят наличие высоких градиентов температур в спекаемом образце материала, часто приводящих к анизотропии свойств, особенно это стоит учитывать для полупроводниковых образцов большого размера, в которых под действием градиента температур и тока могут возникать термоэлектрические эффекты в процессе спекания, и как результат, приводить к неоднородностям химического состава. Более того, для реализации механизма, иллюстрированного на рисунке 2.3, материал образца должен обладать высокой электропроводностью, в противном случае ток будет идти через оснастку и графитовую матрицу. Учитывая, что проводимость полупроводников на порядки меньше проводимости металлов, принято считать, что даже для сильнолегированных полупроводников механизм искровой плазмы не реализуется. Тем не менее, в процессе искрового плазменного спекания реализуется иной нагрев образца нежели при традиционном горячем спекании, что позволяет достигать высоких скоростей нагрева и охлаждения вплоть до $1000\text{ }^{\circ}/\text{мин}$ и $150 - 400\text{ }^{\circ}/\text{мин}$, соответственно [174,175]. Следовательно, процесс спекания методом SPS занимает минуты, что делает его одним из наиболее привлекательных способов спекания термоэлектрических материалов, в которых степень контакта между частицами, плотность и размер частиц играют значительную роль в определении их электрофизических и тепловых свойств [176].

В ходе работы использовались следующие установки искрового плазменного спекания: Labox-650 (Sinter Land Inc., Ltd., Japan) и Dr.Sinter SPS-1080 (Fuji-SPS, Japan), схема камеры которых представлена на рисунке 2.4. Для проведения искрового плазменного спекания порошок помещался в цилиндрическую графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 10 или 12,7 мм, внешним диаметром 50 мм, высотой 50 мм. Между материалом образца, пуансонами и

пресс-формой прокладывалась графитовая бумага. Давление при прессовании составляло 50 МПа, скорость нагрева варьировалась от 25 до 100 °/мин в зависимости от задачи и образца, скорость охлаждения составляла 20 °/мин так как при более быстром охлаждении в образцах образовывались трещины и они растрескивались, что скорее всего обусловлено значительно различающимися коэффициентами термического расширения графита и BiCuSeO . В зависимости от задачи и образцов температура спекания варьировалась в интервале 600 – 700 °С. Создаваемое напряжение и пропускаемый ток устанавливались автоматически, но для всех образцов не превышали 1,5 В и 500 А, соответственно. Во время процесса непрерывно фиксировались температура, давление, ток, напряжение, уровень вакуума в рабочей камере, уплотнение и скорость уплотнения материала образца по смещению верхнего и/или нижнего электродов. Для измерения температуры использовалась термопара, которая вставлялась в специальное отверстие в пресс-форме (см. Рис. 2.4); расстояние между дном отверстия и поверхностью образца ~1 мм.

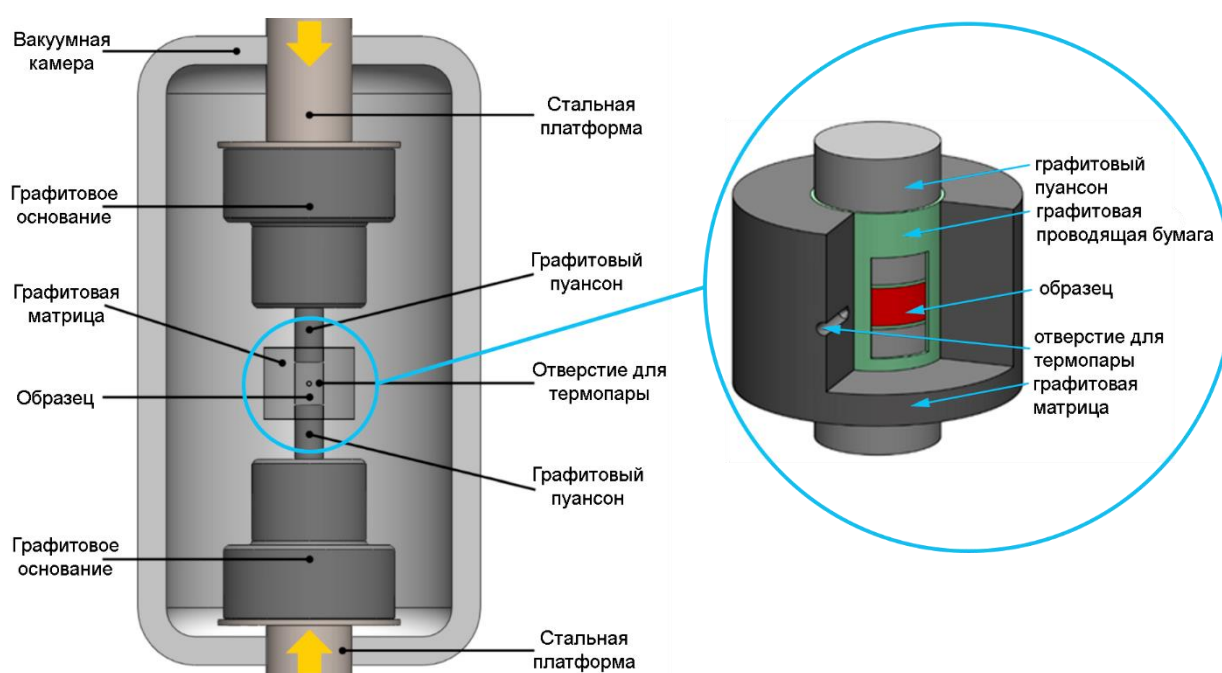


Рисунок 2.4 – Схематичное изображение камеры пресса искрового плазменного спекания.

Левая часть изображения адаптирована из [176]

После спекания образцы подвергались отжигу в ампуле-реакторе при температуре 700 °С в течение 6 часов в инертной атмосфере аргона. На рисунке 2.5 изображена общая схема приготовления объемного поликристаллического материала на основе BiCuSeO . Для упрощения описания процесса получения образцов на схеме приняты следующие обозначения: МП – механический помол в планетарной микромельнице; ХП – холодное прессование; ТФС – твердофазный синтез; ИПС – искровое плазменное спекание; hrt и crt – скорость нагрева

и охлаждения, соответственно. Стоит отметить, что процесс приготовления объемных поликристаллических соединений на основе оксиселенидов BiCuSeO требует больших временных (7 – 10 дней) и энергетических затрат.

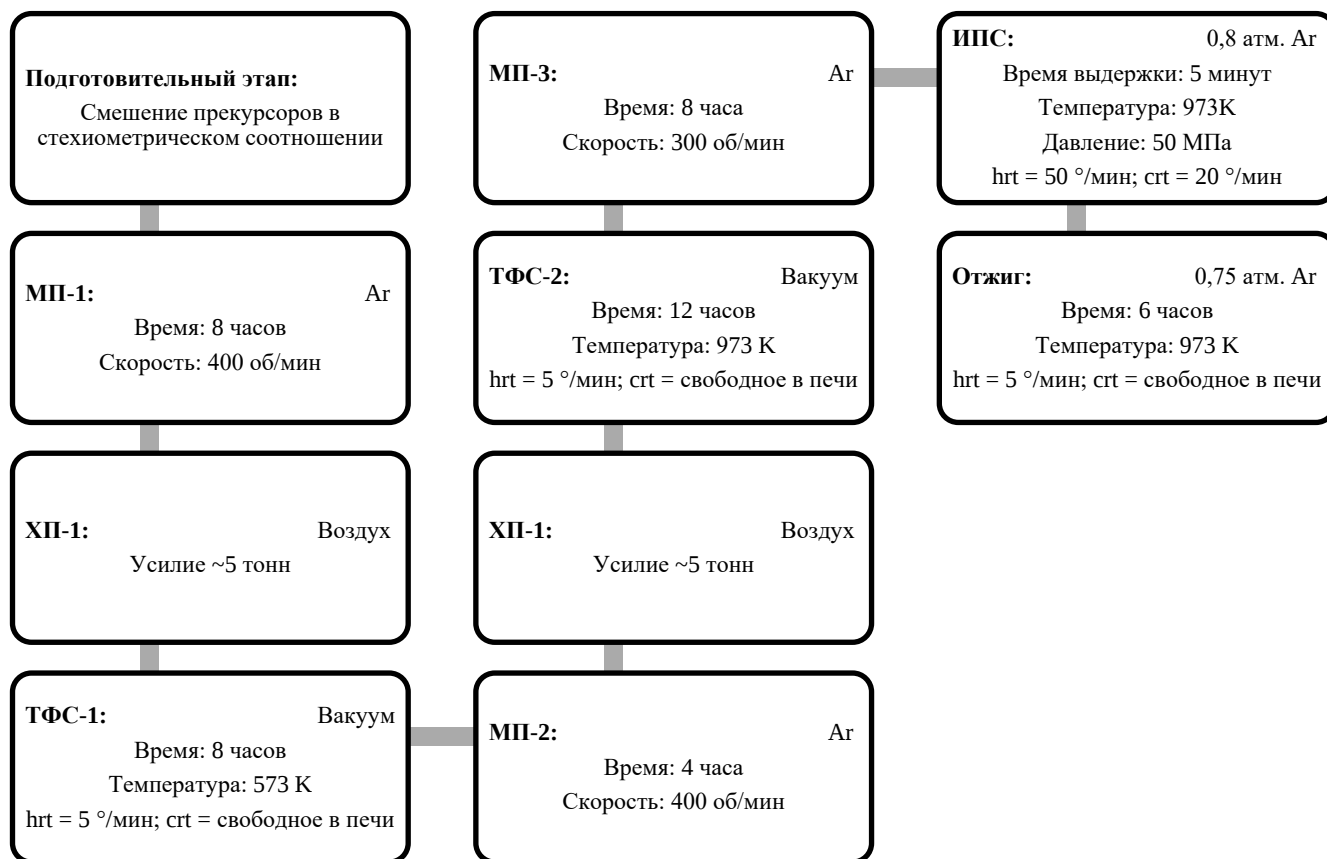


Рисунок 2.5 – Схема приготовления объемных поликристаллических образцов химического состава $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) методом двухступенчатого твердофазного синтеза с последующим искровым плазменным спеканием

2.4 Синтез объемных поликристаллических образцов методом реакционного искрового плазменного спекания

В отличие от традиционных методов приготовления соединений типа LnCuChO , представленных в разделе 1.3.4, метод реакционного искрового плазменного спекания (РИПС, RSPS – reactive spark plasma sintering) позволяет за одну/две стадии получить объемный материал минуя стадии длительных отжига в кварцевых ампулах в инертной атмосфере и т.п. (см. Рис. 2.5). РИПС активно используется для синтеза высокотемпературной керамики, в том числе, термоэлектрических материалов на её основе: оксид олова SnO_2 , композиты на основе W_4C , тройные медные сульфиды и соединения на основе кремния и др. [177–186]. При этом

используется всё то же оборудование, необходимое при приготовлении материала традиционным методом (см. Рис. 2.4). Фактически, метод заключается в искровом плазменном спекании реакционной стехиометрической смеси исходных реагентов, в ходе которого параллельно идут два процесса: фазообразование и уплотнение материала. Стоит лишь отметить, что перед реакционным спеканием исходную смесь обычно подвергают низкоэнергетическому помолу в планетарной мельнице с целью обеспечения лучшего распределения компонентов, измельчения и механической активации порошка, что должно снизить необходимую для начала реакции фазообразования энергию. Схема получения объемных поликристаллических образцов методом реакционного искрового плазменного спекания представлена на рисунке 2.6. С точки зрения временных и энергетических затрат данный метод на порядки эффективнее и позволяет синтезировать объемный поликристаллический образец за 1 день, однако значительного внимания требует вопрос соответствия качества получаемого материала требуемым параметрам, особенно в сравнении с материалом, получаемым традиционным методом.

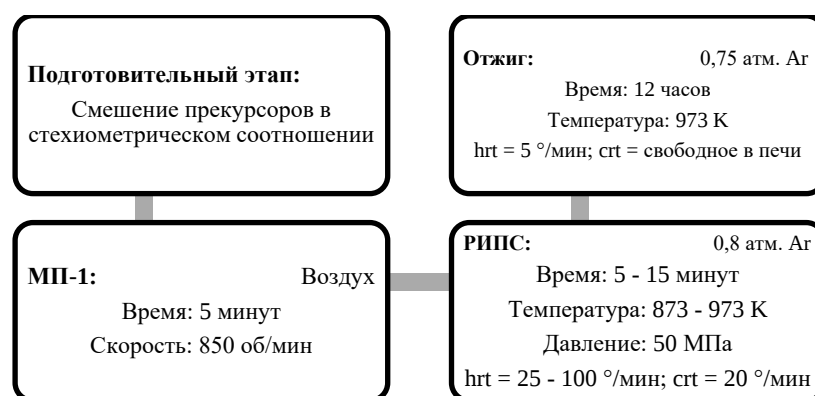


Рисунок 2.6 – Схема приготовления объемных поликристаллических образцов химического состава $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) методом реакционного искрового плазменного спекания с предварительной механической активацией исходной смеси

2.5 Методы контроля фазового и элементного составов. Структурные исследования

В качестве методов определения фазового и элементного составов были использованы рентгенофазовый и энергодисперсионный микрорентгеноспектральный анализы (MPCSA; EDX, EDRS или EDS – energy-dispersive X-ray spectroscopy) в их современном исполнении. Микроструктура порошков и объемных материалов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе Vega 3SB (Tescan, Чехия) с энергодисперсионным спектрометром (Oxford Instruments, Англия). Шлифовка образцов проводилась вручную с использованием прецизионного держателя AccuStop (Struers, Франция) и шлифовально-полировального станка

Metapol-160E (Laizhou Lyric Testing Equipment Co., Ltd, Китай). Полировка осуществлялась с использованием паст крупностью от 0,5 до 2 мкм. Так же исследовалась внутренняя структура объемных образцов на сколах.

В ходе работы использовались следующие дифрактометры: настольный рентгеновский дифрактометр Дифрей 401 (АО Научные приборы, Россия) с $\text{CrK}\alpha$ излучением ($\lambda = 2,29106 \text{ \AA}$), дифрактометр ДРОН-3 (СССР) с $\text{CoK}\alpha$ излучением ($\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$) и многоцелевой дифрактометр SmartLab 3 (Rigaku, Япония) с $\text{CuK}\alpha$ излучением ($\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$). Рентгенофазовый анализ выполнялся с использованием ПО Match! 3. Для определения параметров кристаллической структуры проводился обсчет экспериментальных рентгеновских спектров (дифрактограм) методом Ритвельда [187,188] с использованием ПО FullProf Suite [189]. Для анализа спектров, полученных методом EDS использовалось ПО Inca Aztec.

2.6 Исследование транспортных свойств

Любой термоэлектрический материал характеризуется термоэлектрической добротностью zT , которая определяется по формуле (1.13). Существует метод прямого измерения zT , метод Хармана, который заключается в измерении падения напряжения при пропускании постоянного и переменного токов [190]. Погрешность в определении zT методом Хармана не превышает 5 %, однако, он может быть реализуем только для низкотемпературных материалов с zT не менее 0,1, например, для теллурида висмута. Как правило, измерения zT средне- и высокотемпературных материалов проводятся косвенным методом, то есть все три параметра, входящие в выражение (1.13) определяются отдельно. В этом контексте важно учитывать возможное наличие анизотропии в материале и направление измерения свойств. Погрешность определения zT косвенным методом составляет 10 – 20%.

Измерение температуропроводности и теплоемкости методом лазерной вспышки впервые было предложено Уильямом Паркером в 1961 году [191,192]. Суть метода заключается в нагреве одной поверхности образца коротким лазерным импульсом и фиксации изменения температуры на второй поверхности как показано на рисунке 2.7а. Фиксируемая при этом зависимость температуры на второй стороне от времени (см. Рис. 2.7б) содержит данные, связанные с коэффициентом температуропроводности (термической диффузии) и теплоемкостью образца:

$$\chi = \frac{1,388 \cdot L^2}{\pi^2 \tau_{1/2}}, \quad (2.3)$$

где L – толщина образца, м;

$\tau_{1/2}$ – время достижения половины амплитуды перегрева образца, с.

$$C_p = \frac{Q}{T_{\max} \cdot m}, \quad (2.4)$$

где C_p – теплоемкость образца, Дж/(кг·К);
 Q – энергия поглощенная образцом, Дж/(кг·К);
 $T_{\max}$ – амплитуда перегрева образца, К;
 m – масса образца, кг.

В свою очередь теплопроводность можно определить как:

$$\kappa = \chi \cdot C_p \cdot d, \quad (2.5)$$

где d – плотность образца, кг/м³.

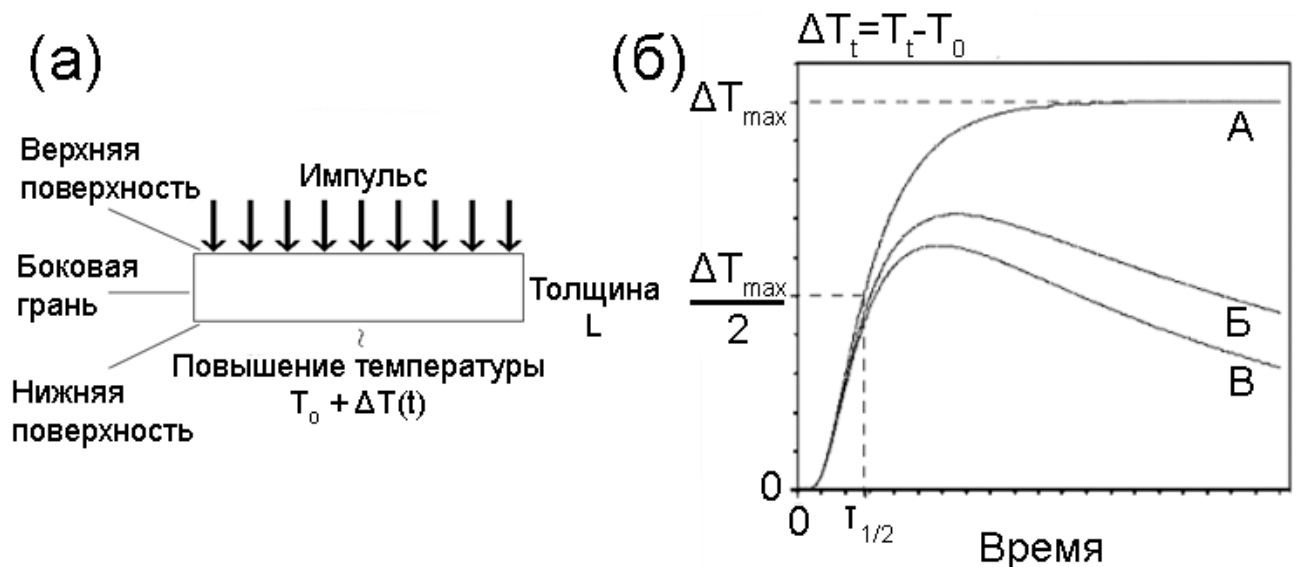
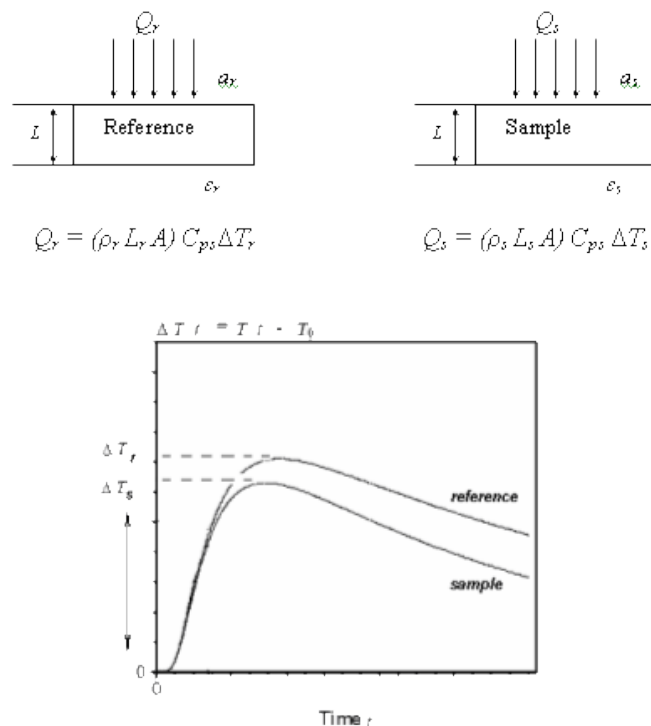


Рисунок 2.7 – (а) Схема реализации метода лазерной вспышки и (б) график изменения температуры на нижней поверхности образца в зависимости от времени: А – идеальная кривая Паркера; Б и В – реальные кривые

У. Паркером была разработана модель, которая позволяла проводить обсчет результатов при следующих допущениях: (а) адиабатический процесс, (б) гомогенный, изотропный образец, (в) однородный импульсный нагрев, (г) стремящаяся к нулю длительность импульса. Кривая, которая получается при расчете временной зависимости температуры выглядит как кривая А на рисунке 2.7б, однако, на реальных экспериментальных кривых наблюдается максимум и дальнейшее охлаждение, вызванные неидеальными условиями эксперимента. Тем не менее, в последнее время были разработаны математические модели, позволяющие учитывать потери

тепла, излучение поверхности образца, конечность лазерного импульса, неоднородность импульсного нагрева, неомогенность и неизотропность материала [193]. В последнее время наиболее современной считается модель Кэп-Леманна (Cape-Lehmann), включающая многомерные эффекты переохлаждения и нелинейную регрессию [194,195]. Стоит отметить, что определение температуропроводности является абсолютным методом, теплоемкость же определяется дифференциальным методом относительно образца сравнения. Теплоемкость вычисляется по относительной разнице амплитуд перегрева образца и образца сравнения (см. Рис. 2.8):

$$C_{p,s} = \frac{d_r L_r C_{p,r} \Delta T_r}{d_s L_s \Delta T_s} \quad (2.6)$$



Образец сравнения и проба адсорбируют одинаковое количество энергии, коэффициенты испускания равны: $Q_r = Q_s$ $a_r = a_s$ $\epsilon_r = \epsilon_s$

Рисунок 2.8 – Схема определения теплоемкости дифференциальным методом лазерной вспышки

В ходе проведения диссертационного исследования использовались следующие модели анализаторов теплопроводности: LFA 447 NanoFlash, LFA 457 MicroFlash, LFA 467 HyperFlash (Netzsch, Германия). В зависимости от направления измерения температуропроводности (параллельно или перпендикулярно направлению прессования во время процесса ИПС) использовались образцы либо цилиндрической формы диаметром 10 или 12,7 мм; либо образцы

квадратного сечения со стороной 8 мм; толщина образцов составляла 1 – 1,5 мм. Все образцы покрывались тонким слоем графита ~5 мкм, что в большинстве случаев пренебрежительно мало при передаче тепла через образец. Покрытие графитовым спреем используется для увеличения соотношения испускания к поглощению образцов; улучшения отношения сигнал-шум, т.е. для гомогенизации поверхности и снижения отражательной способности образца. Плотность определялась методом гидростатического взвешивания. Для обсчета экспериментальных кривых использовались математические модели Кована и Кэйп-Леманна с коррекцией импульса [193,194]. Приборная погрешность в определении температуропроводности и теплоемкости составляет $\pm 3\%$ и $\pm 5\%$, соответственно.

Для части образцов проводились измерения транспортных свойств в магнитном поле в интервале температур 10 – 390 К с использованием системы измерения физических свойств PPMS (Physical Property Measurement System, Quantum Design, США); теплопроводность измерялась напрямую четырехзондовым методом, погрешность в определении не превышала 5 % [196].

Температурные зависимости удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС проводились одновременно с использованием четырехзондового и дифференциального методов, соответственно. Благодаря возможности реализации двух измерений с использованием четырех зондов возможно реализовать схему одновременного измерения термоЭДС и сопротивления в одной установке (см. Рис. 2.9). Метод измерения коэффициента Зеебека основывается полностью на эффекте Зеебека: в отсутствии пропускания тока через образец создается градиент температур, измеряется разница напряжений в двух точках, «горячей» и «холодной». В приближении $\Delta V/\Delta T = \nabla V/\nabla T$, коэффициент Зеебека определяется как:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (2.7)$$

где ΔV – разность потенциалов, В;

ΔT – разность температур ($\Delta T = T_2 - T_1$, см. Рис. 2.7).

Удельное электросопротивление определяется в соответствии с законом Ома:

$$\rho = \frac{V_1 - V_2}{2I} \frac{S_{area}}{L}, \quad (2.8)$$

где S_{area} – площадь поперечного сечения исследуемого образца, м²;

L – расстояние между потенциальными контактами, м.

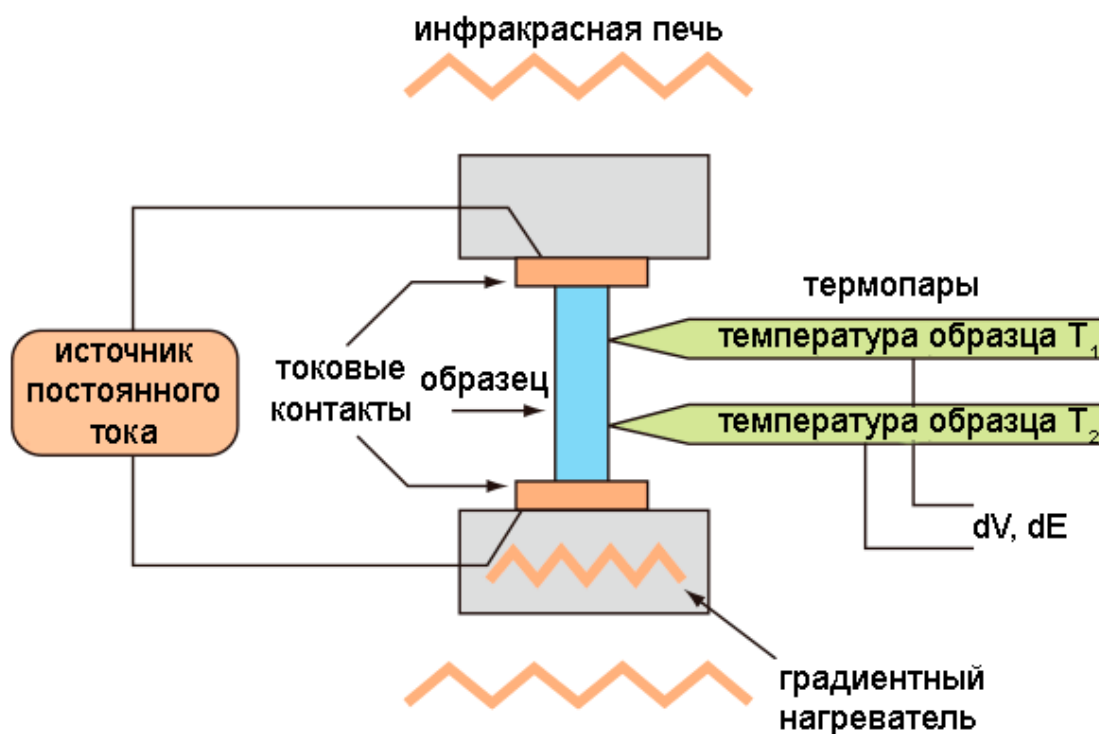


Рисунок 2.9 – Принципиальная схема установки измерения коэффициента термоЭДС и удельного электросопротивления ZEM-3 (Advance Riko, Япония)

С целью проверки воспроизводимости экспериментальных результатов часть образцов повторно измерялась на различных установках измерения коэффициента термоЭДС и электросопротивления. В работе были использованы следующие установки: лабораторная установка НОЦ энергоэффективности НИТУ «МИСиС», лабораторная установка ФТИ им. А. Ф. Иоффе [197], ZEM-3 (Advance Riko, Япония) и PPMS (Quantum Design, США).

Стоит отметить, что схема измерения, реализованная в установках НИТУ «МИСиС» и ФТИ им. А.Ф. Иоффе незначительно отличаются от ZEM-3 и представлены в [26] (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) и на рисунке 2.10 (НИТУ «МИСиС»). Реализованная схема измерения позволяет проводить измерения коэффициента Зеебека и удельного электросопротивления с малым шагом по температуре/времени в широком диапазоне температур от 100 до 1273 К, что невозможно при использовании ZEM-3. Все измерения проводились в атмосфере гелия. Для измерений использовались образцы в форме параллелепипедов высотой 10 – 15 мм, шириной 2 – 3 мм и толщиной 1 – 1,5 мм. Сравнение параметров лабораторных установок, использованных в ходе выполнения диссертационной работы, представлено в таблице 2.2.

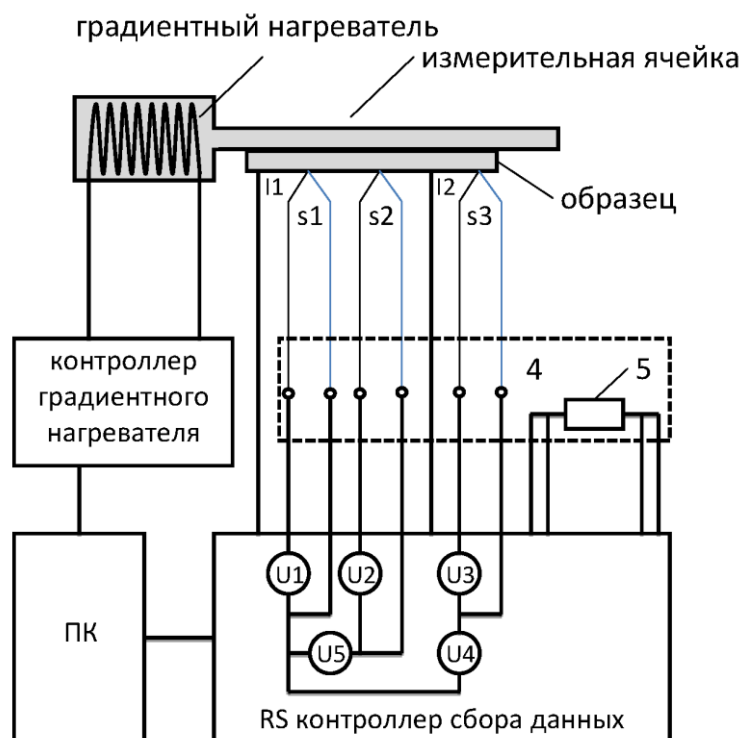


Рисунок 2.10 – Блок-схема установки, используемой в НИТУ «МИСиС». Здесь s1, s2, s3 – термопары; I1, I2 – токовые контакты; 4 – блок холодных спаев термопар; 5 – платиновый термометр сопротивления; U1, U2, U3 – измерительные каналы для расчета температуры спаев; U4, U5 – измерительные каналы для расчета термоЭДС и электросопротивления

Таблица 2.2 – Технические характеристики использованных в работе установок измерения коэффициента термоЭДС и удельного электросопротивления

Название	Диапазон температур, К	Точность измерения S	Точность измерения ρ , %
Криотэл	80 – 1273	$\pm(0,5\text{мкВ/К}+10\%)$	5
ФТИ Иоффе	80 – 850	$\pm(2\text{мкВ/К}+5\%)$	2
ZEM-3	298 – 973	7%	5
PPMS	2 – 390	$\pm(0,5\text{мкВ/К}+5\%)$	5

Для определения типа проводимости, холловских концентрации и подвижности основных носителей заряда проводились измерения коэффициента Холла и удельного электросопротивления (магнетосопротивления) методом ван дер Пау [198,199] как показано на рисунке 2.11. Эффект Холла относится к гальваномагнитным эффектам, возникающим при воздействии магнитного поля B на упорядоченно движущиеся в электрическом поле E носители заряда. Этот эффект был открыт Эдвином Холлом и заключается в возникновении поперечной разности потенциалов (электрического поля) в проводнике или полупроводнике, по которому

проходит электрический ток, при помещении его в магнитное поле, перпендикулярное к направлению тока [200].

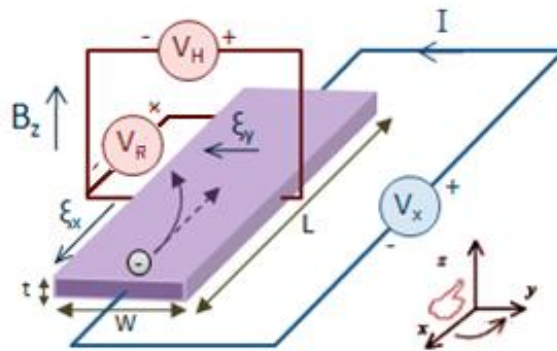


Рисунок 2.11 – Схема измерения коэффициента Холла и электросопротивления методом ван дер Пау

При движении носителей заряда в электрическом и магнитном полях на них действует сила Лоренца, отклоняющая их в определенную сторону:

$$\vec{F} = q\vec{E} + q[\vec{v} \times \vec{B}], \quad (2.9)$$

где $\vec{F}$ – сила Лоренца, Н;

$q, \vec{v}$ – заряд и скорость носителя заряда, соответственно, Кл, м/с;

$\vec{E}, \vec{B}$ – напряженность электрического поля и магнитная индукция, соответственно, В/м, Тл.

Напряженность поля Холла пропорциональна векторному произведению магнитной индукции и плотности тока $\vec{j} = \sigma\vec{E}$, проходящего через образец; коэффициент пропорциональности носит название коэффициента Холла:

$$\vec{E}_H = R_H [\vec{B} \times \vec{j}] \quad (2.10)$$

Знак коэффициента Холла (поля Холла) зависит от знака носителей заряда (см. Рис. 2.11), таким образом можно установить тип проводимости полупроводника. Опуская выводы, выражения для концентрации и подвижности носителей заряда могут быть записаны следующим образом:

$$R_H = \frac{r}{en_H}, \quad (2.11)$$

и

$$\mu_H = \frac{\sigma}{en_H}, \quad (2.12)$$

здесь e – заряд электрона ($e < 0$ – для электрона, $e > 0$ – для дырки), Кл;

μ_H, n_H – холловская подвижность и концентрация основных носителей заряда, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}), \text{см}^{-3}$;

r – Холл-фактор, зависящий от механизма рассеяния носителей заряда.

Химическая подвижность и концентрация носителей заряда:

$$\begin{cases} \mu_H = r\mu \\ n_H = rn \end{cases}, \quad (2.13)$$

здесь стоит отметить, что для невырожденных полупроводников в слабых магнитных полях ($\mu_H B \ll 1$) при рассеянии носителей заряда на акустических фононах $r = 3\pi/8 \approx 1,18$; при рассеянии на ионах примеси $r = 315\pi/512 \approx 1,93$; для сильных магнитных полей ($\mu_H B \gg 1$), так же как и для вырожденных материалов $r \equiv 1$.

Для измерений использовались те же образцы, что и для измерений удельного электросопротивления и термоЭДС. В ходе выполнения работы использовалось три разных прибора измерения коэффициента Холла: установка для измерения гальваномагнитных свойств материалов (ООО «Криотэл»); установка для высокочувствительных измерений гальваномагнитных свойств материалов (ООО «Криотэл»); установка для измерения коэффициента Холла двухчастотным методом (ФТИ им. А. Ф. Иоффе). Стоит отметить, что двухчастотный метод принципиально отличается от метода ван дер Пау (магнитное поле и электрический ток изменяются с различными частотами), но обладает большей чувствительностью и устойчивостью к шумам; подробное описание принципа работы и лабораторной установки представлено в [201,202].

Глава 3. Влияние механического помола на термоэлектрические свойства BiCuSeO

Как изложено в Главе 1, соединения семейства оксиселенидов $LnCuChO$ являются широкозонными полупроводниками, в то время как оксиселениды BiCuSeO являются сильнолегированными полупроводниками по количеству носителей заряда ($\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и обладают шириной запрещенной зоны не более 1 эВ [169–171]. Такая высокая концентрация носителей заряда одного типа (в случае BiCuSeO – дырок) обусловлена наличием в структуре большого количества вакансий меди. Более того, управление количеством вакансий меди в структуре позволяет значительно изменять концентрацию и подвижность основных носителей заряда [95]. В связи с этим, наблюдается большой разброс значений концентрации и подвижности нелегированного BiCuSeO в разных работах, обусловленный особенностями режимов и/или методов получения оксиселенидов [9,95,126,203]. В свою очередь, использование механического помола порошка в процессе приготовления BiCuSeO может приводить к формированию дополнительных вакансий меди и других акцепторных дефектов, что должно приводить к увеличению концентрации основных носителей заряда.

3.1 Синтез и рентгенофазовый анализ образцов

Образцы нелегированного BiCuSeO были синтезированы методом твердофазного синтеза по схеме, показанной на рисунке 2.5. Для исследования влияния режима механического помола на термоэлектрические свойства BiCuSeO в ходе приготовления порошка использовалось три различных режима МП: (1) без использования механического помола, порошок перетирался вручную с использованием агатовых пестика и ступы, «без помола» [150]; (2) с использованием МП только перед искровым плазменным спеканием, «слабый помол» [204]; (3) с использованием МП в планетарной микромельнице после смешения прекурсоров, после первого и второго этапа твердофазного синтеза, «интенсивный помол» [205]. Параметры механического помола подбирались в соответствии с литературными данными и представлены на рисунке 2.5 [98,99]. Для проведения исследования использовались нелегированные образцы из серий образцов, представленных в работах [150,204,205].

В соответствии с литературными, и полученными в ходе исследования данными, использование механического помола порошка при приготовлении образцов оксиселенидов приводит к формированию вакансий меди в соединении и других акцепторных дефектов, соответственно, при возникновении значительного недостатка меди в структуре BiCuSeO формируется вторичная фаза системы Bi-Se-O (см. Рис. 3.1) [84,99].

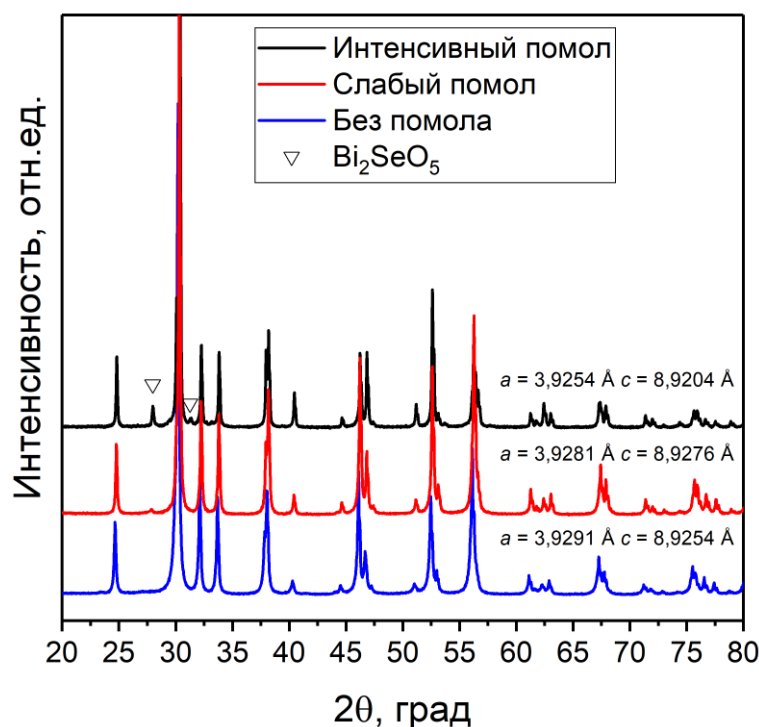


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы нелегированных образцов BiCuSeO , приготовленных с использованием различных режимов МП

3.2 Транспортные свойства BiCuSeO

Измерения электрофизических свойств нелегированных образцов BiCuSeO , приготовленных с использованием разных режимов МП показали, что использование механического помола во время приготовления порошка BiCuSeO приводит к значительному снижению удельного электросопротивления и увеличению коэффициента термоЭДС. Более того, использование интенсивного механического помола в планетарной микромельнице не приводит не просто к уменьшению электросопротивления, но и позволяет изменить характер сопротивления с полупроводникового на металлический, при этом концентрация основных носителей заряда возрастает более чем на порядок (см. Рис. 3.2а). Коэффициент термоЭДС, в свою очередь, возрастает, а вид температурной зависимости становится типичным для вырожденного полупроводника (см. Рис. 3.2б). Также важно отметить, что вместе с ростом концентрации носителей заряда наблюдается падение их подвижности на ~40% (см. Рис. 3.3) как было показано в [206].

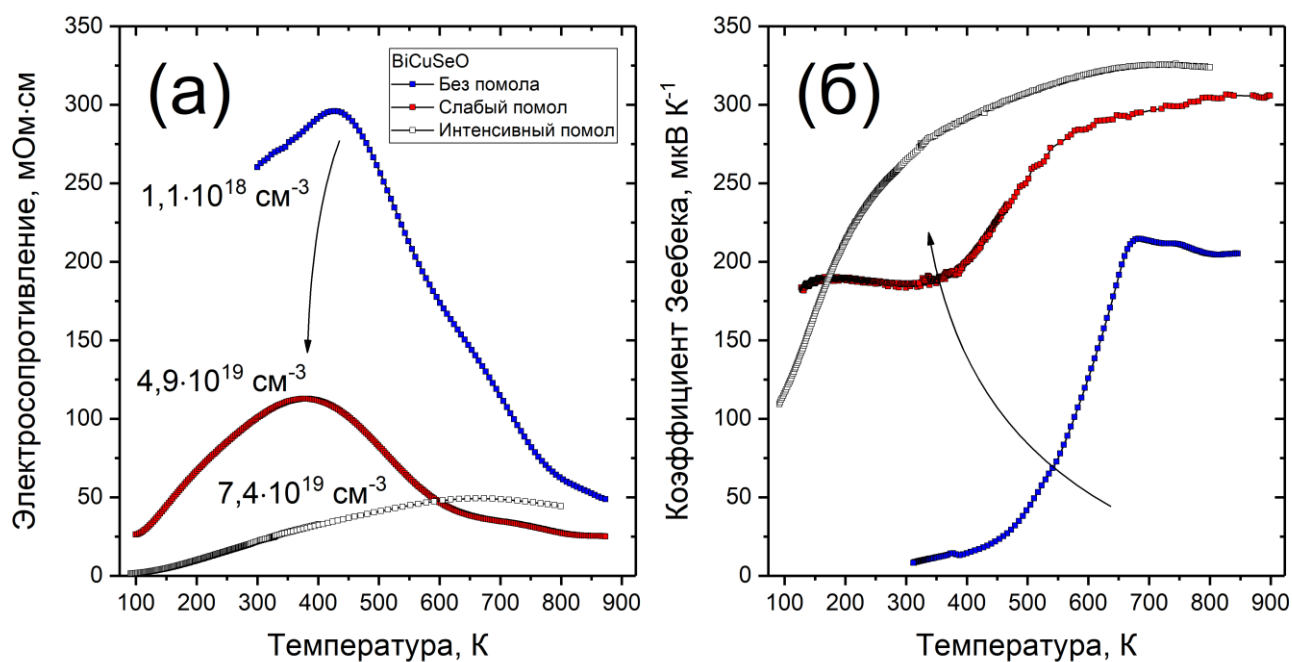


Рисунок 3.2 – Температурные зависимости (а) удельного электросопротивления и (б) коэффициента Зеебека образцов BiCuSeO, приготовленных с использованием различных режимов МП; числовые значения рядом с кривыми электросопротивления – соответствующая концентрация основных носителей заряда для каждого образца

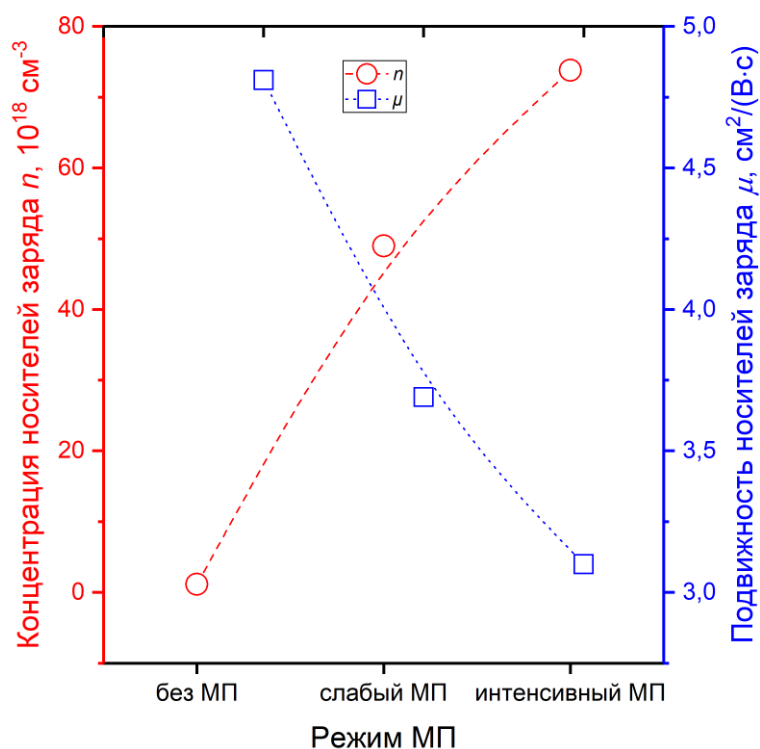


Рисунок 3.3 – Значения концентрации и подвижности основных носителей заряда для образцов BiCuSeO, приготовленных с использованием различных режимов МП

Однако, измерения теплопроводности показали, что значительной разницы в зависимости от режима МП, особенно при высоких температурах, нет (Рис. 3.4) [150,205]. Незначительное увеличение теплопроводности для образцов, при приготовлении которых использовался механический помол, прежде всего обусловлено ростом электронной составляющей теплопроводности, в то время как решеточная составляющая теплопроводности независимо от режима МП остается фактически постоянной при высоких температурах, где основным механизмом рассеяния является фонон-фононное рассеяние (см. Рис. 3.5). При низких температурах, где заметный вклад в рассеяние вносит рассеяние на границах зерен – теплопроводность образца, приготовленного без использования МП на ~15% ниже по сравнению с образцами, приготовленными с использованием МП [150,205].

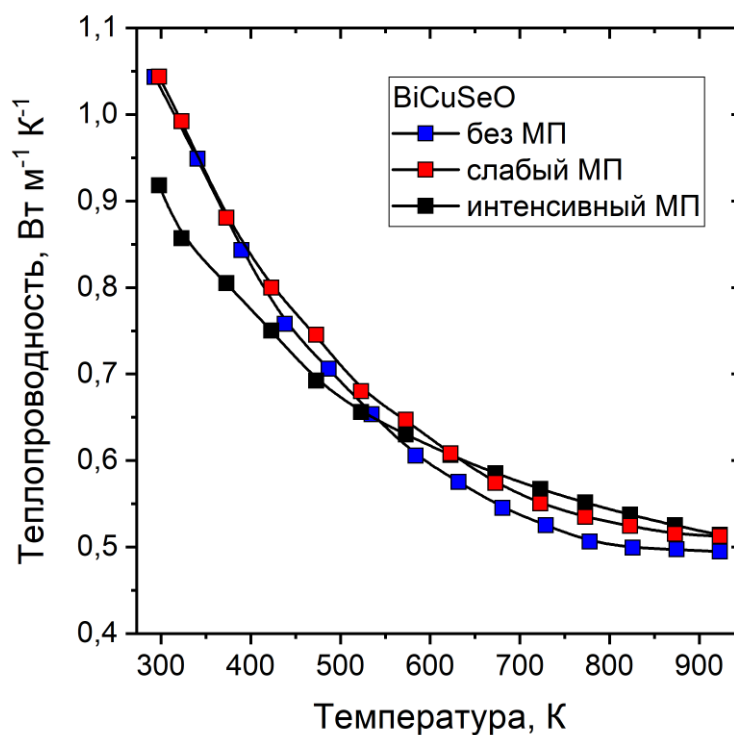


Рисунок 3.4 – Температурные зависимости общей теплопроводности образцов BiCuSeO, приготовленных с использованием различных режимов МП

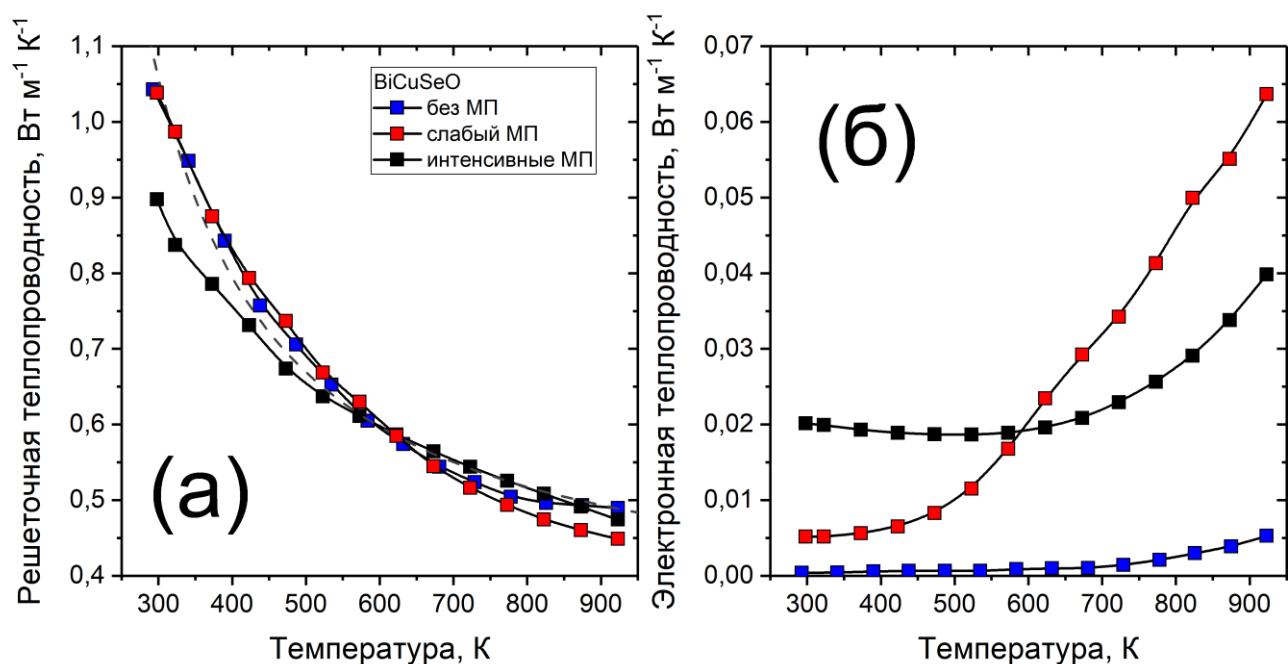


Рисунок 3.5 – Температурные зависимости (а) решеточной и (б) электронной составляющих теплопроводности образцов BiCuSeO, приготовленных с использованием различных режимов МП

Невозможность дополнительного уменьшения решеточной теплопроводности за счет использования МП может быть объяснено характерной для оксиселенидов BiCuSeO низкой средней длиной свободного пробега фононов, которую можно оценить по (1.40), и которая не изменяется значительно в зависимости от режима МП [206]. Такая низкая средняя длина свободного пробега, в целом характерная для большинства сложных слоистых оксидов металлов, может быть объяснена в рамках концепции ФСЭК (фононное стекло – электронный кристалл) [22], в соответствии с которой, наличие таких структурных особенностей как слабосвязанные слои приводит к сильному рассеянию фононов в масштабах кристаллической решетки, в то время как перенос электронный транспорт нечувствителен к подобным структурным особенностям [207].

В соответствии с (1.40) средняя длина свободного пробега фононов исследуемых образцов BiCuSeO не превышает $7 \text{ \AA}$ и падает с ростом температуры, что хорошо согласуется с рассуждениями изложенными выше и экспериментальными данными решеточной теплопроводности (см. Рис. 3.6).

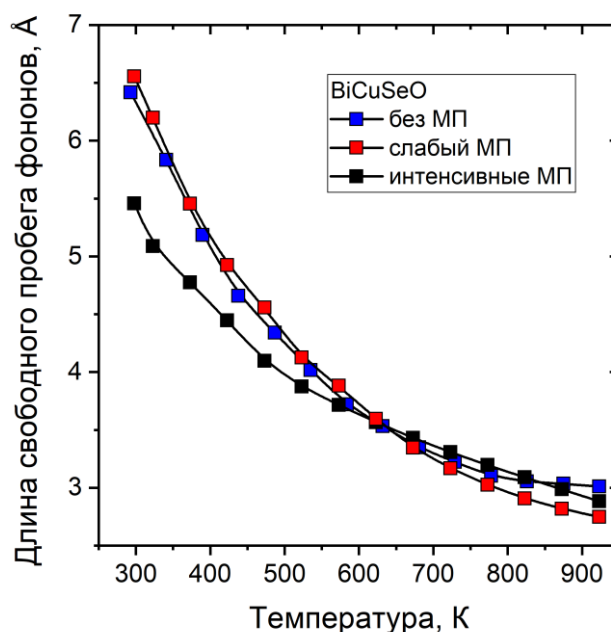


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости средней длины свободного пробега для образцов BiCuSeO , приготовленных с использованием различных режимов МП

С учетом всего вышеизложенного были рассчитаны фактор мощности, PF , и термоэлектрическая добротность, zT , исследуемых образцов (см. Рис. 3.7). Учитывая, что общая теплопроводность не имеет сильной зависимости от режима механического помола, основной вклад в изменение фактора мощности и термоэлектрической добротности несут электрофизические свойства полученных образцов. При этом, как отмечалось ранее, формирование вакансий меди и акцепторных дефектов во время механического помола приводит к значительному уменьшению удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС, что в свою очередь приводит к увеличению PF и zT . Однако, при высоких температурах наибольшей эффективностью обладает образец, приготовленный с использованием слабого механического помола (МП порошка перед искровым плазменным спеканием), что обусловлено полупроводниковым характером удельного электросопротивления, то есть его снижением с ростом температуры. Для образца, приготовленного с использованием интенсивного МП сопротивление обладает металлическим характером и, соответственно, растет с ростом температуры, обуславливая снижения термоэлектрической эффективности при высоких температурах.

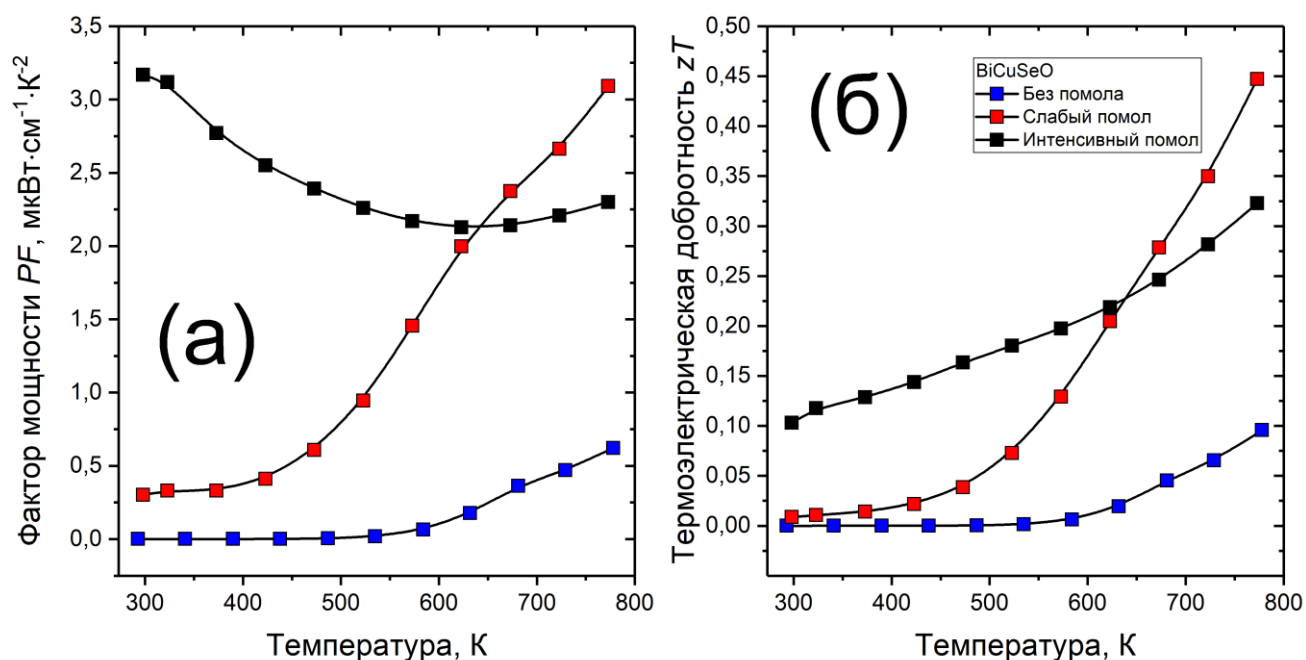


Рисунок 3.7 – Температурные зависимости фактора мощности и термоэлектрической добротности для образцов BiCuSeO, приготовленных с использованием различных режимов МП

Для проверки предположения, что основным фактором изменения электрофизических свойств при механическом помоле являются вакансии меди были проведены теоретические расчеты «из первых принципов». Расчеты проводились в базисе плоских волн [208] и в обменной модели Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE функционал) [209] в рамках теории функционала плотности (ТФП), реализованной в программном обеспечении Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) [210,211]. Обобщенное градиентное приближение PBE [209] использовалось для обменно-корреляционного функционала с ограничением кинетической энергии плоской волны в 500 эВ. С помощью программного обеспечения VESTA 3 [83] были смоделированы структуры BiCuSeO без вакансий и с одной вакансией меди и/или висмута в расчете на 256 атомов. Структуры создавались путем удаления одного атома висмута и/или меди в суперячейке размером $4 \times 4 \times 2$ элементарных ячеек. После создания структур в ПО VASP проводилась релаксация построенных структур до предельных заданных значений общей энергии между итерациями. Фактически, поиск наиболее энергетически выгодного состояния структуры. Учитывая большой размер рассчитываемой ячейки, использовалось 30 k -точек для зоны Бриллюэна. Для расчета электрофизических свойств смоделированных структур использовался программный пакет BoltzTraP [212,213], позволяющий вычислять электропроводность и коэффициент термоЭДС в рамках полуклассических уравнений кинетической теории Больцмана. Используя функцию распределения и групповые скорости носителей заряда в приближении постоянного времени релаксации, то есть слабой зависимости времени релаксации от энергии,

находилось решение уравнение Больцмана. Функция распределения и групповые скорости вычислялись на основе зонной структуры из расчетов в ТФП с помощью программы VASP. Стоит отметить, в полуклассической теории Больцмана для электронного транспорта не учитывается обычно сильная зависимость времени релаксации от температуры и легирования. Для сравнения были рассчитаны температурные зависимости коэффициенты термоЭДС и относительной электропроводности σ/τ , результаты представлены на рисунке 3.8. По полученным данным можно сделать вывод, что структуры, имеющие в своем составе вакансии, находятся ближе по абсолютным значениям коэффициента термоЭДС к экспериментальным данным и имеют схожую температурную зависимость (см. Рис. 3.8б). В то же время, структуры без вакансий обладают n -типом проводимости, что также было показано в работе [130]. Аналогичные результаты наблюдались для температурной зависимости удельной электропроводности: дефектные структуры демонстрируют наибольшее совпадение с экспериментальными кривыми как показано на рисунке 3.8а.

Полученные результаты подтверждают сделанное предположение, а именно, что формирование вакансий при использовании МП может приводить к наблюдаемым изменениям электрофизических свойств.

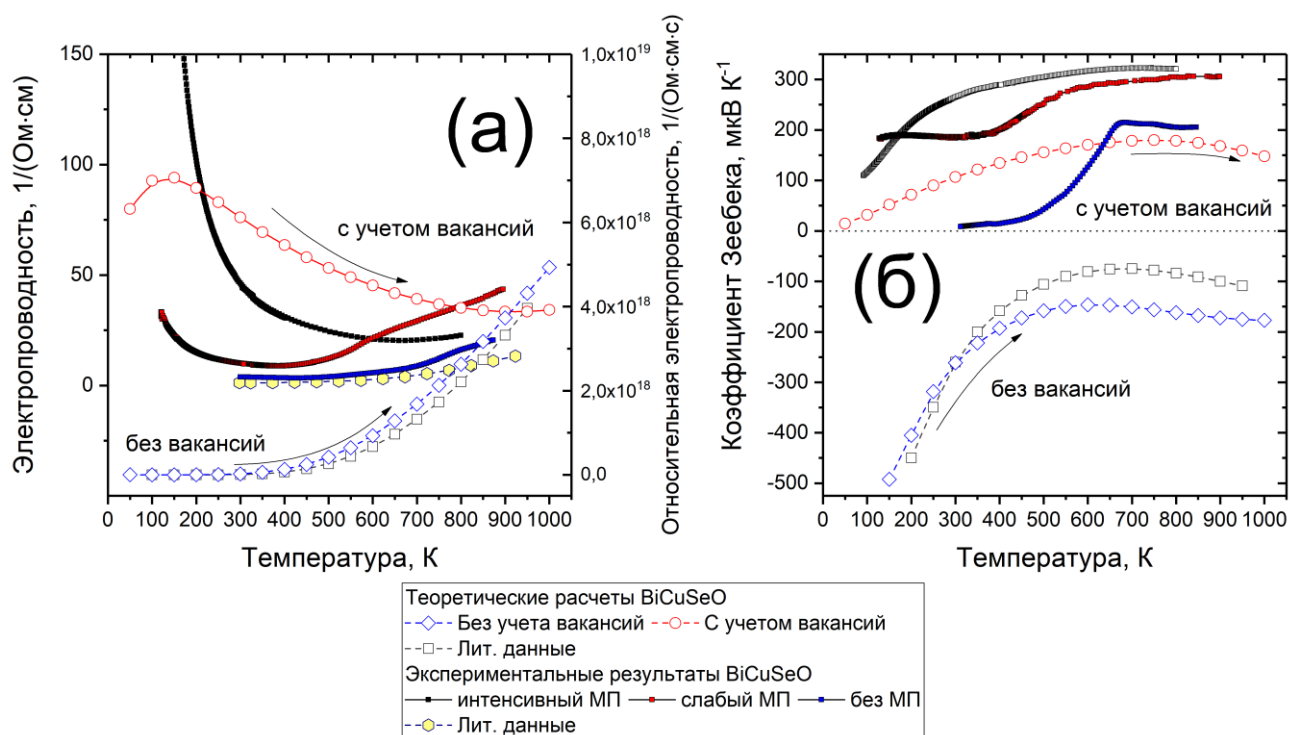


Рисунок 3.8 – Температурные зависимости теоретически рассчитанных и экспериментальных значений (а) удельного электросопротивления и (б) коэффициента термоЭДС

Выводы к главе 3

Методом ампульного двухступенчатого твердофазного синтеза с последующим искровым плазменным спеканием были синтезированы объемные поликристаллические образцы оксиселенидов BiCuSeO . С целью исследования влияния механического помола на термоэлектрические свойства в ходе приготовления образцов использовались три режима МП: без помола; слабый помол и интенсивный помол.

Было установлено, что дефекты, а в особенности вакансии, играют значительную роль в процессах электронного транспорта оксиселенидов. Так, было показано, что при использовании механического помола в ходе приготовления порошка BiCuSeO перед искровым плазменным спеканием удастся увеличить концентрацию основных носителей заряда (дырок) более чем на порядок. Более того, при этом увеличивается коэффициент термоЭДС, а характер температурных зависимостей электрофизических свойств меняется с полупроводникового на металлический [150,205,214]. Такие изменения транспортных свойств, прежде всего, обусловлены формированием в ходе процесса механического помола акцепторных дефектов и вакансий меди.

Установлено, что решеточная теплопроводность фактически не зависит от режима МП, используемого в процессе приготовления образцов BiCuSeO , что обусловлено предельно низкой средней длиной свободного пробега фононов, характерной для сложных слоистых оксидов металлов. Общая теплопроводность лишь незначительно увеличивается при использовании интенсивного механического помола в ходе синтеза образцов за счет увеличения электронной составляющей теплопроводности в соответствии с законом Видема-Франца.

Теоретические расчеты «из первых принципов» подтверждают предположение о ключевой роли вакансий в электронном транспорте BiCuSeO : температурные зависимости электрофизических свойств, рассчитанные для структур имеющих вакансии меди и/или висмута, имеют схожий характер с экспериментально наблюдаемыми кривыми. В тоже время, расчет транспортных свойств без учета вакансий показал, что даже тип проводимости для таких структур не совпадает с экспериментально наблюдаемым.

Глава 4. Замещение висмута в соединении BiCuSeO редкоземельными элементами

Основным ограничением к созданию высокоэффективных термоэлектрических материалов на основе BiCuSeO с термоэлектрической добротностью $zT > 1,5$ является низкая подвижность основных носителей заряда, которая значительно снижается при замещении висмута щелочными или щелочноземельными металлами с целью оптимизации концентрации носителей заряда. Как было показано в главе 1, замещение висмута редкоземельными элементами приводит к увеличению подвижности основных носителей заряда, но в то же время к снижению их концентрации. В то же время механический помол порошка BiCuSeO при приготовлении образцов перед искровым плазменным спеканием позволяет достичь увеличения концентрации основных носителей заряда на несколько порядков.

С целью увеличения подвижности основных носителей заряда одновременно с увеличением их концентрации, были синтезированы образцы химических составов $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ (где $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$, $x = 0 - 0,15$) методом твердофазного синтеза с промежуточным интенсивным механическим помолом в планетарной микромельнице и последующим спеканием методом искрового плазменного спекания [168,204,205,214]. Замещение висмута редкоземельным элементом наряду с использованием указанных выше методов должно одновременно приводить к (а) увеличению ширины запрещенной зоны и (б) увеличению подвижности основных носителей заряда за счет замещения висмута РЗЭ, и к (в) увеличению концентрации носителей заряда за счет создания дополнительных акцепторных дефектов, в том числе вакансий Cu и/или Bi, во время помола в планетарной микромельнице. Однако, стоит отметить, что измельчение зерна, происходящее при размоле в планетарной мельнице может также приводить к увеличению рассеяния носителей заряда на границах зерен, что в свою очередь может быть причиной незначительного снижения подвижности носителей заряда как было отмечено в Главе 3.

4.1 Синтез образцов

В ходе приготовления стехиометрическая смесь исходных компонентов подвергалась интенсивному механическому помолу в планетарной микромельнице на всех промежуточных этапах синтеза: для смешения прекурсоров, после первой ступени твердофазного синтеза, после второй ступени твердофазного синтеза и перед искровым плазменным спеканием [168,204,205,214]. Параметры помола подбирались в соответствии с литературными данными и представлены на схеме на рисунке 2.5 [98,99].

4.2 Структурные исследования. Рентгенофазовый и элементный анализы.

Для порошка нелегированного образца BiCuSeO был проведен анализ распределения частиц по размерам перед спеканием на лазерном дифракционном анализаторе (см. Рис. 4.1). Также был проведен расчет среднего размера частиц по данным измерений площади поверхности методом БЭТ по адсорбции газа. Средний размер частиц составил (413 ± 41) нм при удельной поверхности $1,633 \text{ м}^2/\text{г}$, в то же время в соответствии с гистограммой распределения частиц по размерам в порошке в основном преобладают частицы размером порядка 1000 нм. Такое различие может быть следствием неполного разрушения агрегатов в процессе ультразвуковой обработки перед измерением распределения частиц по размерам.

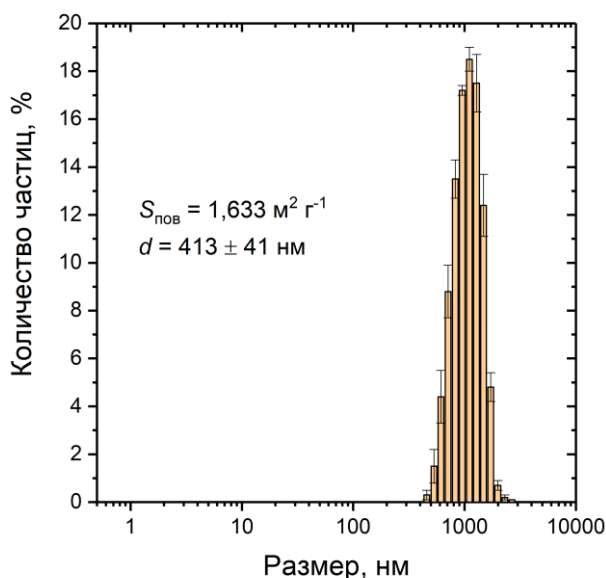


Рисунок 4.1 – Гистограмма распределения частиц по размерам порошка BiCuSeO перед спеканием, после последней стадии помола в планетарной микромельнице

В ходе процесса приготовления образцов фазовый состав контролировался на каждом этапе. Дифрактограммы для нелегированного BiCuSeO, полученные на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 приведены на рисунке 4.2. Исходная стехиометрическая смесь замешивалась в соответствии с реакцией (2.1) и фактически, образование фазы BiCuSeO происходит уже после проведения первой стадии твердофазного синтеза. При проведении второй ступени твердофазного синтеза с целью гомогенизации состава фазовый состав заметно не изменяется и сохраняется в процессе дальнейшего приготовления материала. Стоит отметить, что для некоторых образцов, были обнаружены примесные фазы Bi_2O_3 и/или Cu_{2-x}Se , характерные для данного семейства соединений. Зачастую влияние, оказываемое такими примесными фазами на электрофизические и тепловые свойства незначительно, а их наличие

может свидетельствовать о формировании большого количества вакансий по висмуту, меди и/или селену [101]. Тем не менее, с целью получения однофазных образцов и релаксации напряжений, полученные цилиндрические образцы отжигались в кварцевой ампуле в течение 6 часов при температуре 700 °С в атмосфере аргона. После отжига примесных фаз в образцах обнаружено не было, что не исключает их наличие так как чувствительность дифрактометра ограничена. Однако, их количество однозначно не превышает 3 ат.%.

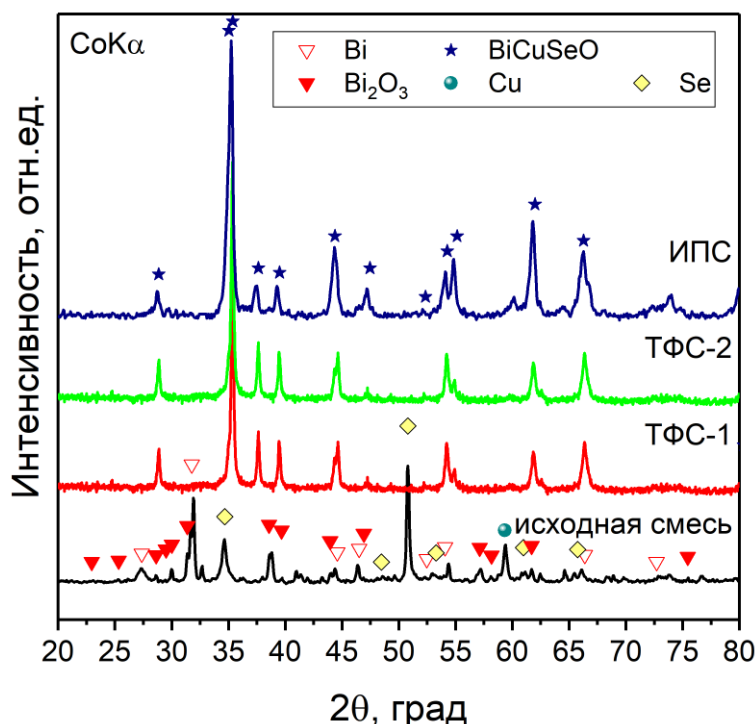


Рисунок 4.2 – Эволюция фазового состава (дифрактограммы) нелегированного BiCuSeO в процессе приготовления материала методом ТФС с последующим ИПС

В ходе выполнения диссертационного исследования были синтезированы оксиселениды следующего химического состава $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$, где $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$, а $x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$; и $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuSeO}$ $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$. В качестве репрезентативной картины эволюции фазового состава синтезированных серий образцов оксиселенидов на рисунке 4.3 представлены дифрактограммы серии образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ после твердофазного синтеза, искрового плазменного спекания и отжига. Для соединений $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$, где $R = \text{Pr}, \text{Sm}$, эволюция фазового состава выглядит аналогичным образом. Эволюция фазового состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuSeO}$ $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$ представлена на рисунке 4.4. При увеличении степени замещения висмута $x > 0,10$ в соединении в незначительном количестве образуется оксид $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_{1,5}$, что характерно для соединений на основе BiCuSeO при больших степенях замещения

висмута [139,215]. Тем не менее, образы с $x < 0,10$ по фазовому составу не отличаются от соединений с другими РЗЭ.

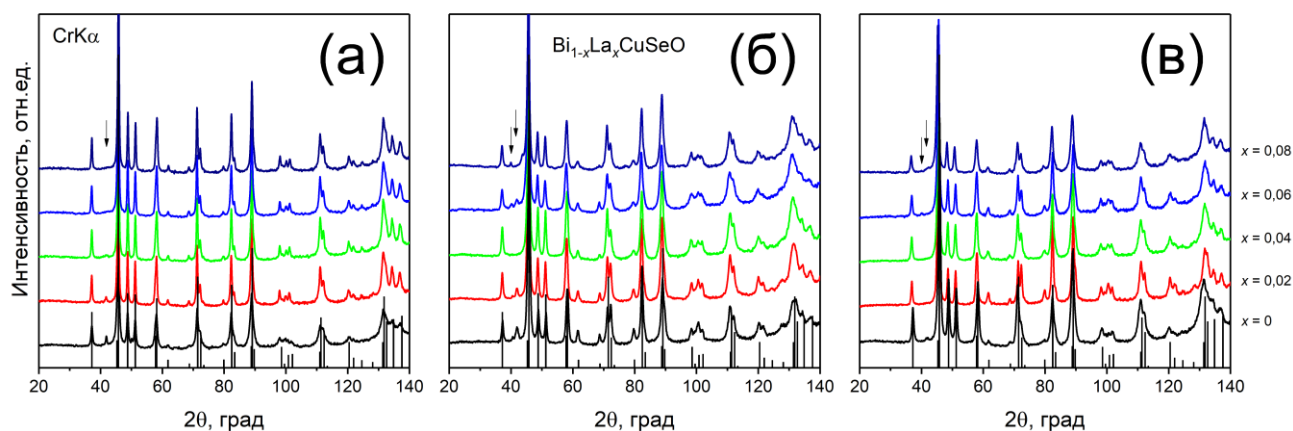


Рисунок 4.3 – Дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ $x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ после (а) твердофазного синтеза, (б) искрового плазменного спекания и (в) отжига

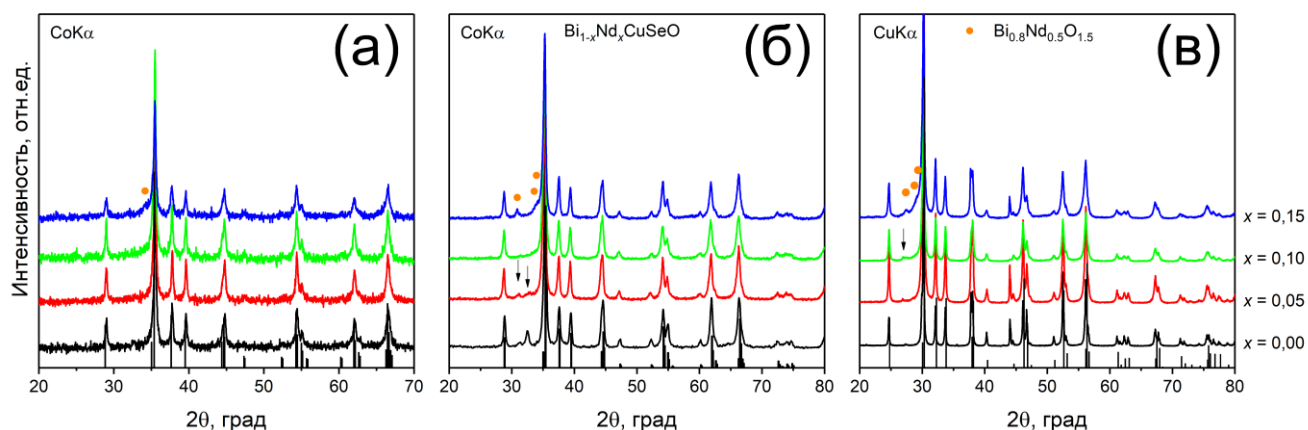


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuSeO}$ $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$ после (а) твердофазного синтеза, (б) искрового плазменного спекания и (в) отжига

Элементный анализ образцов показал, что в основной матрице BiCuSeO существуют области, по своему элементному составу соответствующие фазам Bi_2O_3 и Cu_{2-x}Se (см. Рис. 4.5). Подобные области были обнаружены во всех образцах $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$, $R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$ без исключения. Анализ энергодисперсионных спектров показал, что соотношение $\text{Bi}:\text{Cu}:\text{Se}$ в матрице BiCuSeO соответствует номинальному составу, коррелирует с результатами рентгеноструктурного анализа и согласуется с литературными данными (см. Табл. 4.1). Более того, прослеживается тенденция к увеличению недостатка висмута при увеличении степени содержания РЗЭ. Градиента концентрации или неоднородностей по составу (не считая

примесных фаз) обнаружено не было, распределение элементов в матрице гомогенное, как показано на рисунках 4.6 и 4.7 для BiCuSeO и $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{CuSeO}$, соответственно.

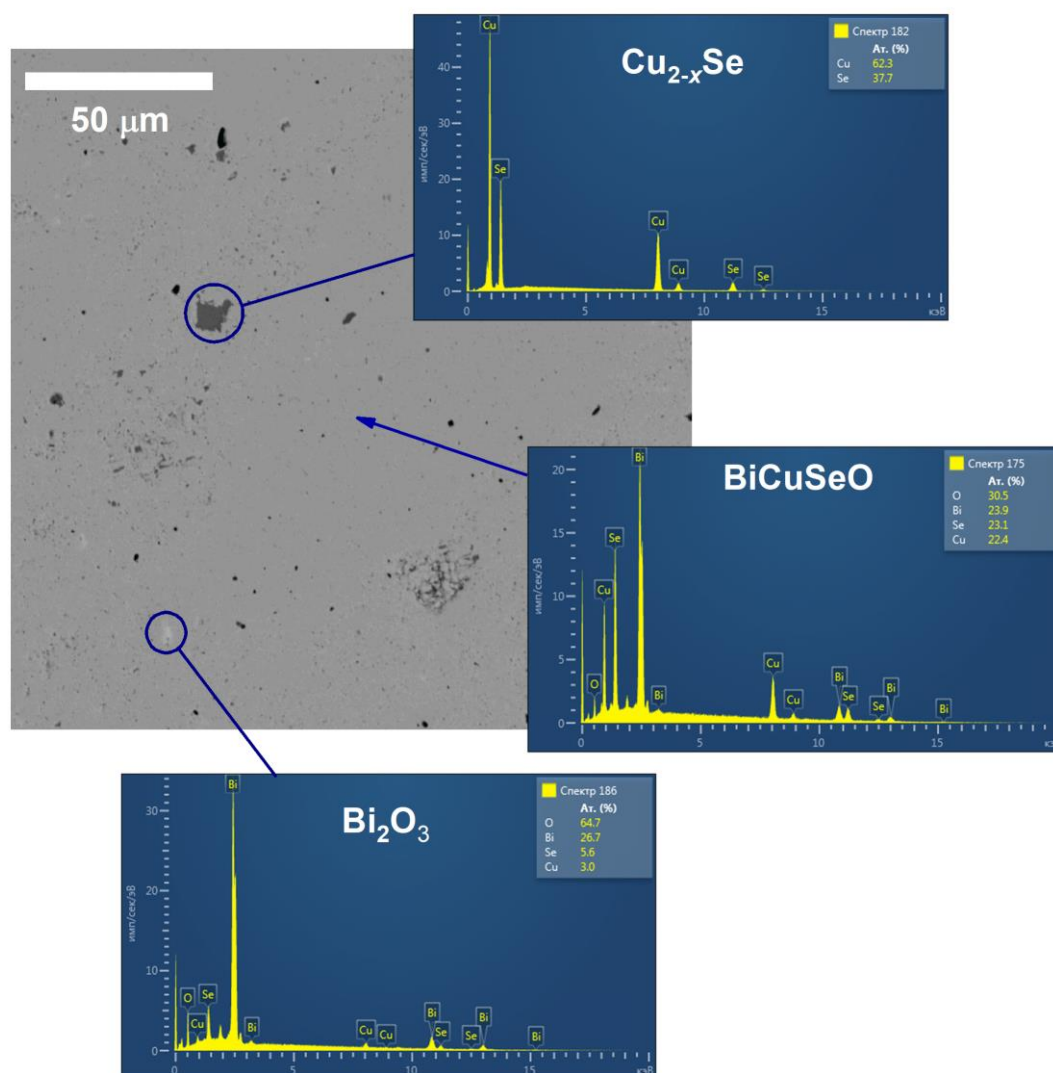
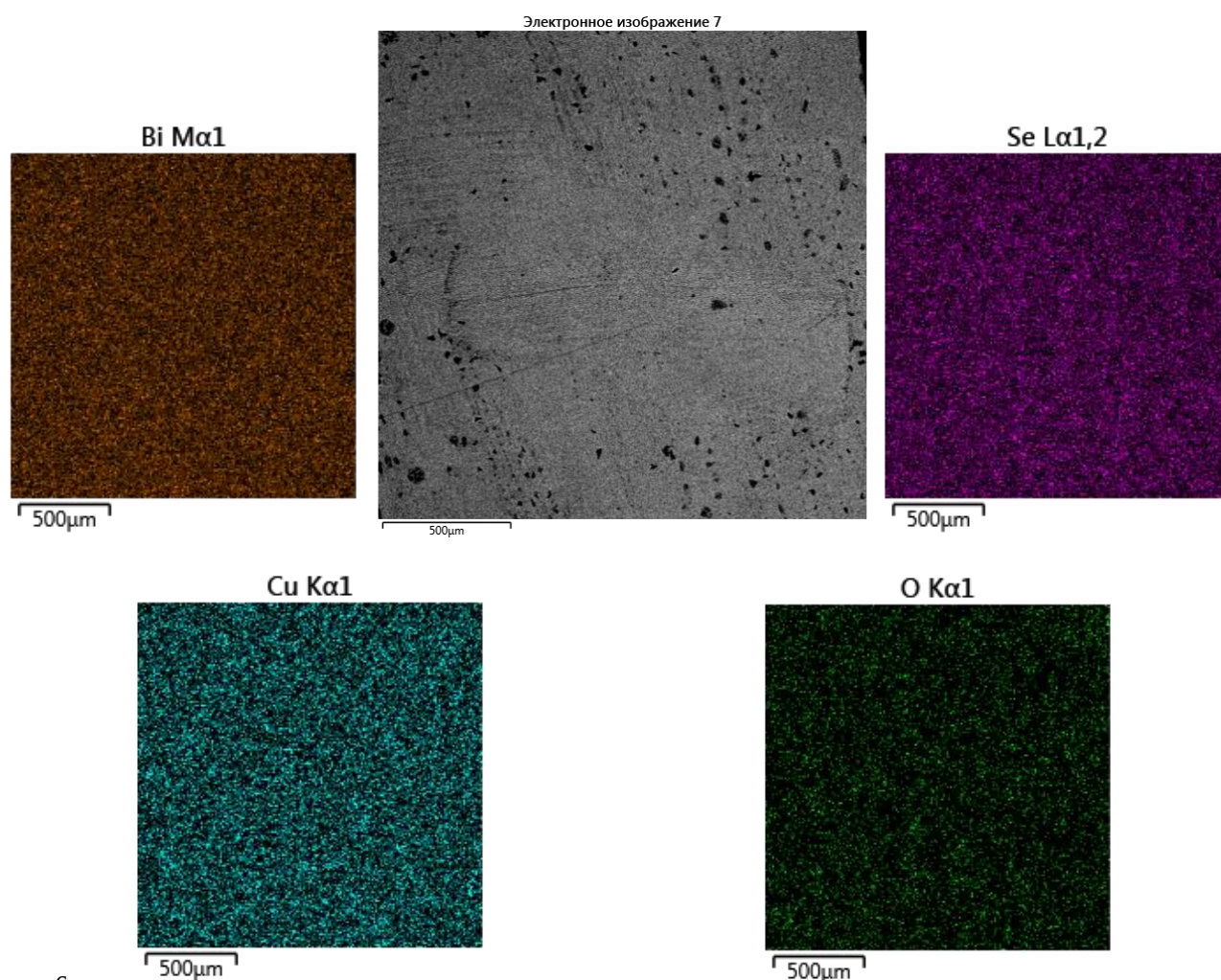


Рисунок 4.5 – СЭМ изображение шлифа поверхности объемного BiCuSeO в обратно-отраженных электронах и энергодисперсионные спектры, соответствующих областей, указанных на рисунке

Таблица 4.1 – Соотношение элементов в матрице BiCuSeO на 1 атом кислорода

Номинальный состав	Соотношение элементов в соответствии с элементным анализом			
	Bi	R	Cu	Se
BiCuSeO	1,00	—	0,96	0,95
$\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{CuSeO}$	0,98	0,05	1,00	0,93
$\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{CuSeO}$	0,96	0,09	1,00	0,99
$\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{CuSeO}$	0,84	0,13	1,00	0,91

Номинальный состав	Соотношение элементов в соответствии с элементным анализом			
	Bi	R	Cu	Se
$\text{Bi}_{0,98}\text{La}_{0,02}\text{CuSeO}$	1,00	0,02	0,98	0,92
$\text{Bi}_{0,96}\text{La}_{0,04}\text{CuSeO}$	0,96	0,04	1,00	0,93
$\text{Bi}_{0,94}\text{La}_{0,06}\text{CuSeO}$	0,93	0,06	1,00	0,93
$\text{Bi}_{0,92}\text{La}_{0,08}\text{CuSeO}$	0,92	0,07	1,00	0,94
$\text{Bi}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{CuSeO}$	н/д			
$\text{Bi}_{0,96}\text{Pr}_{0,04}\text{CuSeO}$	0,99	0,03	1,00	0,91
$\text{Bi}_{0,94}\text{Pr}_{0,06}\text{CuSeO}$	н/д			
$\text{Bi}_{0,92}\text{Pr}_{0,08}\text{CuSeO}$	0,94	0,07	1,00	0,94
$\text{Bi}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{CuSeO}$	1,00	0,02	0,99	0,94
$\text{Bi}_{0,96}\text{Sm}_{0,04}\text{CuSeO}$	н/д			
$\text{Bi}_{0,94}\text{Sm}_{0,06}\text{CuSeO}$	н/д			
$\text{Bi}_{0,92}\text{Sm}_{0,08}\text{CuSeO}$	н/д			



6

Рисунок 4.6 – Элементное картирование шлифа поверхности объемного BiCuSeO

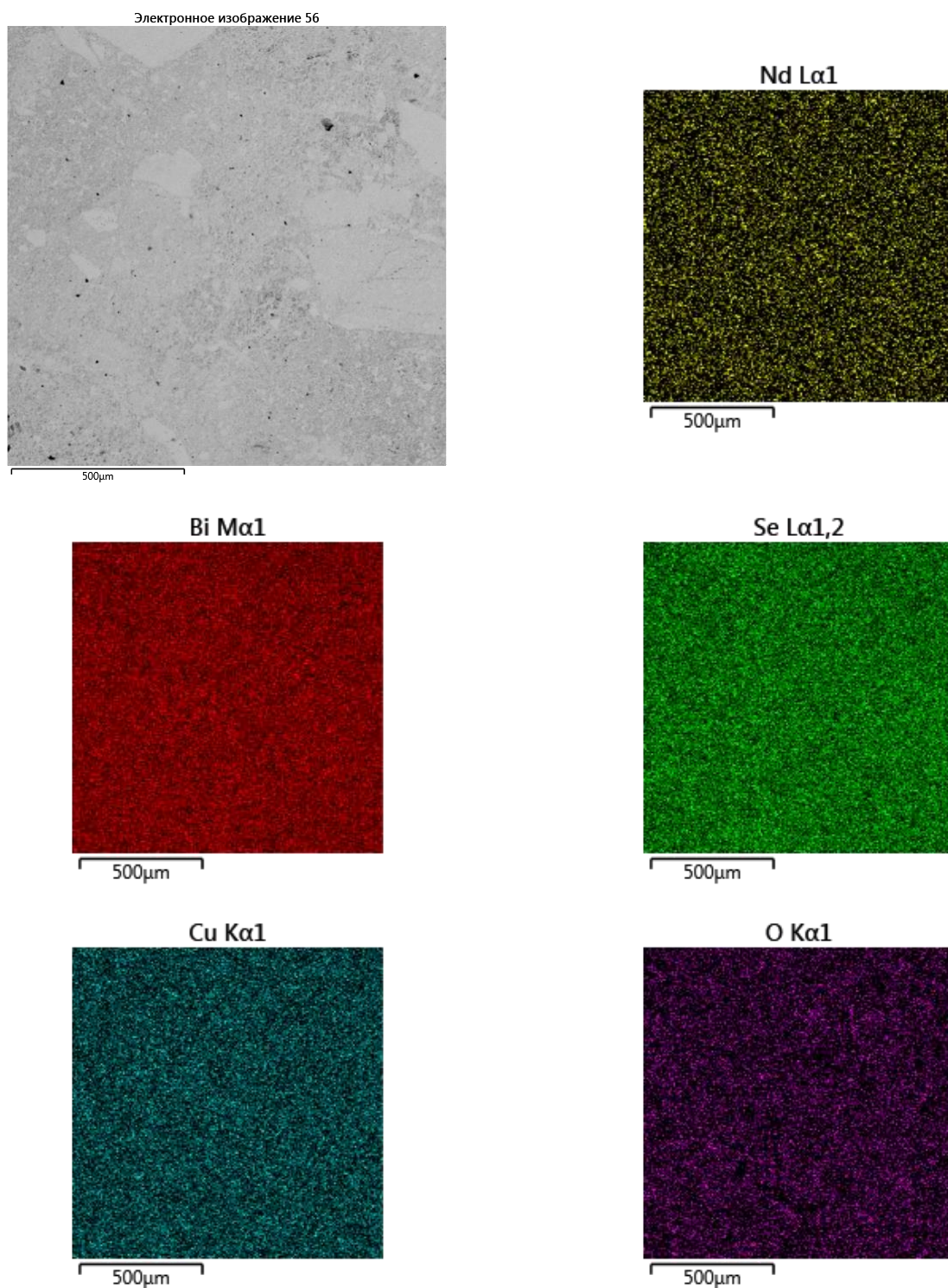


Рисунок 4.7 – Элементное картирование шлифа поверхности объемного $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{CuSeO}$

Замещение висмута редкоземельными элементами не приводит к каким-либо значительным структурным изменениям, что может быть показано на примере образцов BiCuSeO и $\text{Bi}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{CuSeO}$, для которых были сняты рамановские спектры. Для съемки спектра использовался лазер с длиной волны излучения 633 нм, мощностью 10 мВт. Локальным нагревом

образца во время съемки спектра можно пренебречь. Согласно теории групп, спектру структуры системы BiCuSeO должно соответствовать 8 активных мод [216]:

$$\Gamma_{Raman} = 2A_{1g} + 2B_{1g} + 4E_g \quad (4.1)$$

При нормальных условиях могут быть обнаружены только 4 КР активные моды E_g^1 , E_g^2 , A_{1g}^1 , A_{1g}^2 на $59,7 \text{ см}^{-1}$, $88,0 \text{ см}^{-1}$, $146,2 \text{ см}^{-1}$ и 176 см^{-1} , соответственно. Как показано на рисунке 3.8, расположение экспериментальных рамановских мод коррелирует с теоретическими расчетами методом DFT [128]. Колебания Cu в плоскости обуславливают две низкочастотные рамановские моды E_g ($\sim 59,7 \text{ см}^{-1}$ и $88,0 \text{ см}^{-1}$). В свою очередь, тетраэдр атомов Bi и Se в основном обуславливает моды A_{1g} . Соответственно, при заметных структурных изменениях должно было бы наблюдаться смещение позиций мод A_{1g} , которое не наблюдалось [148]. Сохранение углов и длин связей между атомами при замещении висмута обусловлено близостью ионных радиусов РЗЭ и висмута ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,03 \text{ \AA}$; $r_{\text{La}^{3+}} = 1,03 \text{ \AA}$; $r_{\text{Pr}^{3+}} = 0,99 \text{ \AA}$; $r_{\text{Nd}^{3+}} = 0,98 \text{ \AA}$; $r_{\text{Sm}^{3+}} = 0,96 \text{ \AA}$) [204].

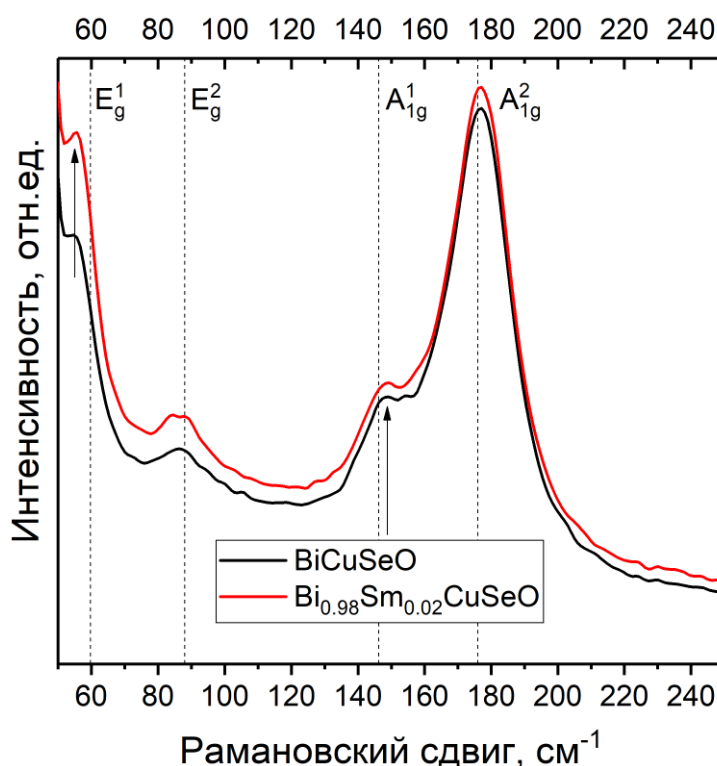


Рисунок 4.8 – Рамановские спектры BiCuSeO (чёрная кривая, нижняя) и Bi_{0,98}Sm_{0,02}CuSeO (красная кривая, верхняя)

Микроструктура соединений семейства оксихалькогенидов представляет собой набор случайно ориентированных перпендикулярно оси с тетрагональной кристаллической ячейки плосковытянутых зерен как показано на рисунке 4.9.

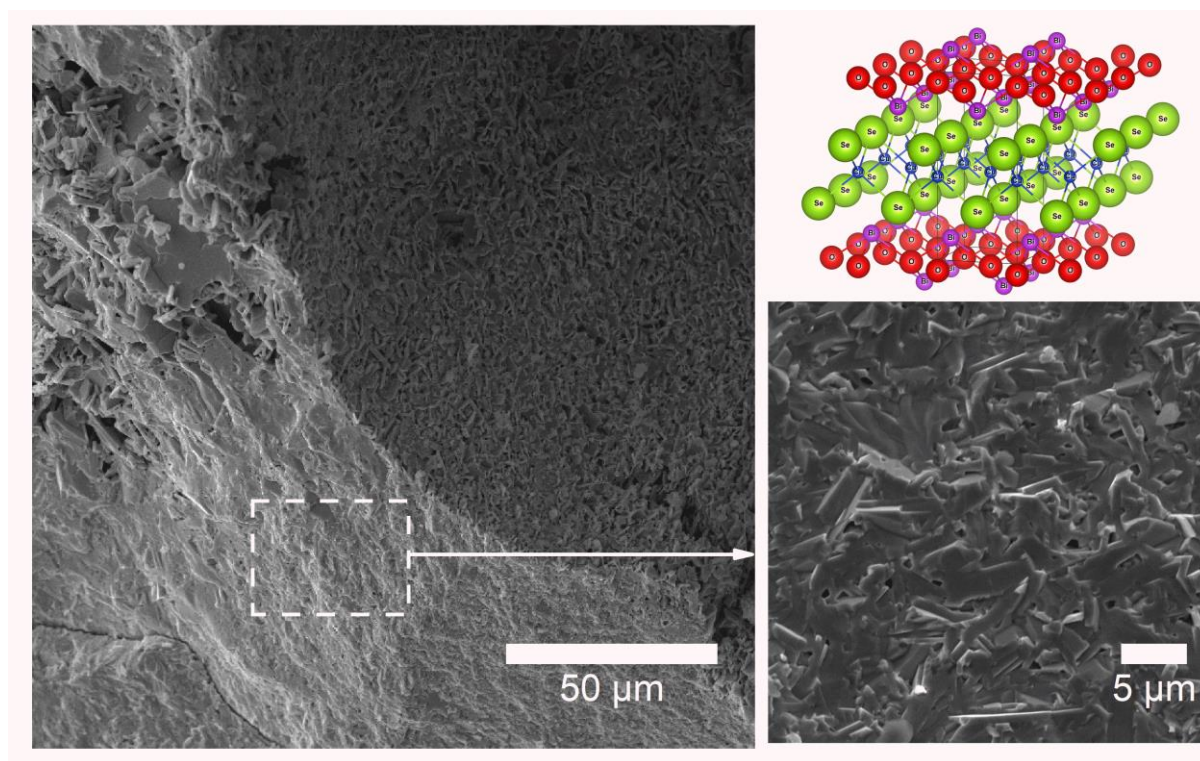


Рисунок 4.9 – СЭМ изображение скола BiCuSeO в вторичных электронах

Стоит отметить, что при спекании порошков BiCuSeO, полученных методом твердофазного синтеза, в процессе искрового плазменного спекания прикладывается одноосное давление вдоль пуансонов (см. Рис. 2.4). В ходе консолидации плосковытянутые зерна выстраиваются преимущественно перпендикулярно оси прессования как показано на рисунках 4.10 и 4.11. Наличие преимущественного направления зерен ожидаемо может приводить к анизотропии электрофизических и/или тепловых свойств материала [168].

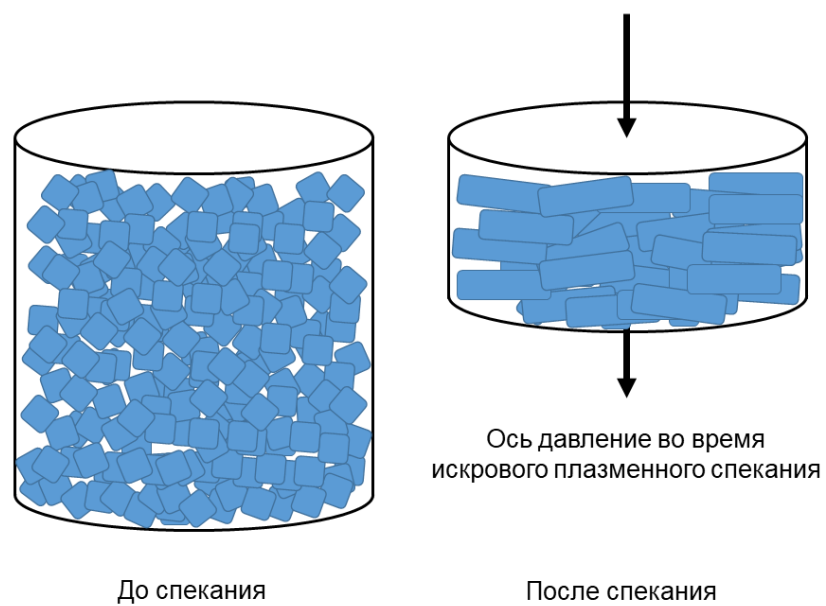


Рисунок 4.10 – Схема роста зерен во время искрового плазменного спекания

Проведенный анализ СЭМ изображений сколов и изломов замещенных образцов показал отсутствие каких-либо изменений микроструктуры (размеры зерна, их расположение и т.п.), что согласуется с данными рамановской спектроскопии. СЭМ изображения сколов $\text{Bi}_{0,96}\text{Pr}_{0,04}\text{CuSeO}$ и $\text{Bi}_{0,96}\text{La}_{0,04}\text{CuSeO}$ представлены на рисунке 4.12 [205].

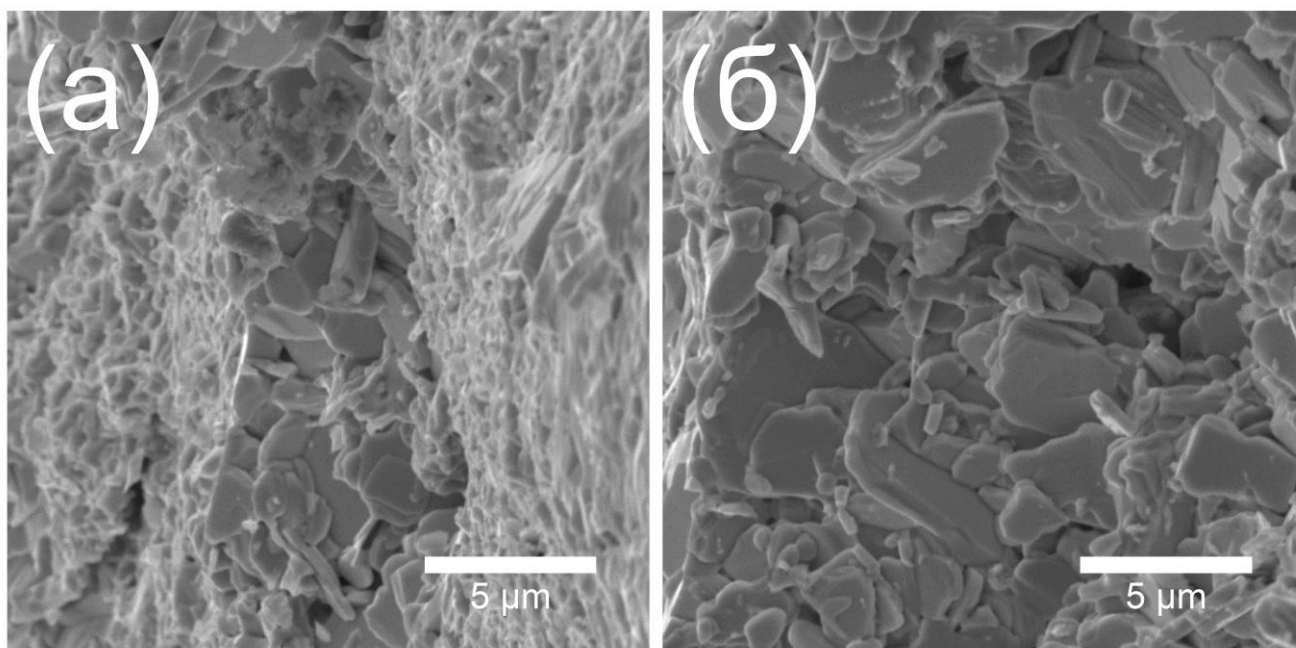


Рисунок 4.11 – СЭМ изображения (а, б) сколов BiCuSeO в вторичных электронах

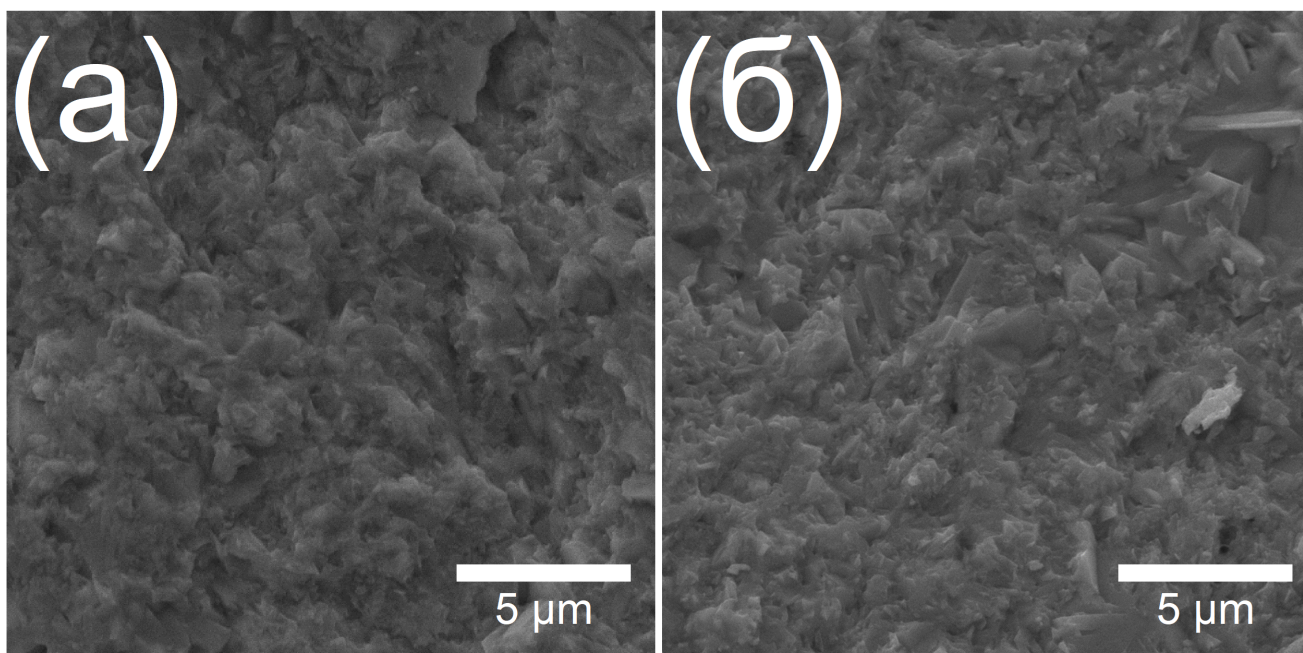


Рисунок 4.12 – СЭМ изображения сколов (а) $\text{Bi}_{0.96}\text{Pr}_{0.04}\text{CuSeO}$ и (б) $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{CuSeO}$

4.3 Транспортные свойства $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$

При замещении висмута редкоземельными элементами цериевой группы и механическом помоле в планетарной микромельнице ожидается увеличение концентрации и подвижности основных носителей заряда, что безусловно должно повлечь за собой изменение электрофизических свойств, в частности, увеличение удельной электропроводности. В этом контексте также ожидается увеличение электронной составляющей теплопроводности в соответствии с законом Видемана-Франца при сохранении решеточной теплопроводности на том же уровне, учитывая близость ионных радиусов висмута и замещающих его редкоземельных элементов.

4.3.1 Оценка влияния анизотропии на электрофизические и тепловые свойства

При исследовании слоистых термоэлектрических материалов важно учитывать возможное наличие анизотропии транспортных свойств, в противном случае может быть допущена большая ошибка в оценке термоэлектрической добротности такого материала. Наиболее общий подход учета анизотропии – измерение свойств материала в различных направлениях. Учитывая особенности оборудования и методов измерения свойств, в ходе SPS спекались образцы цилиндрической формы высотой не менее 10 мм, затем, из полученных образцов вырезались два образца как показано на рисунке 4.13; один образец в форме цилиндра для измерений теплопроводности в параллельном направлении относительно оси прессования и

измерений коэффициента термоЭДС и удельного электросопротивления в перпендикулярном направлении; соответственно, второй образец в форме параллелепипеда вырезался для измерений теплопроводности в параллельном относительно оси прессования направлении и измерении коэффициента термоЭДС и удельного электросопротивления в параллельном направлении (см. Рис. 4.13) [168].

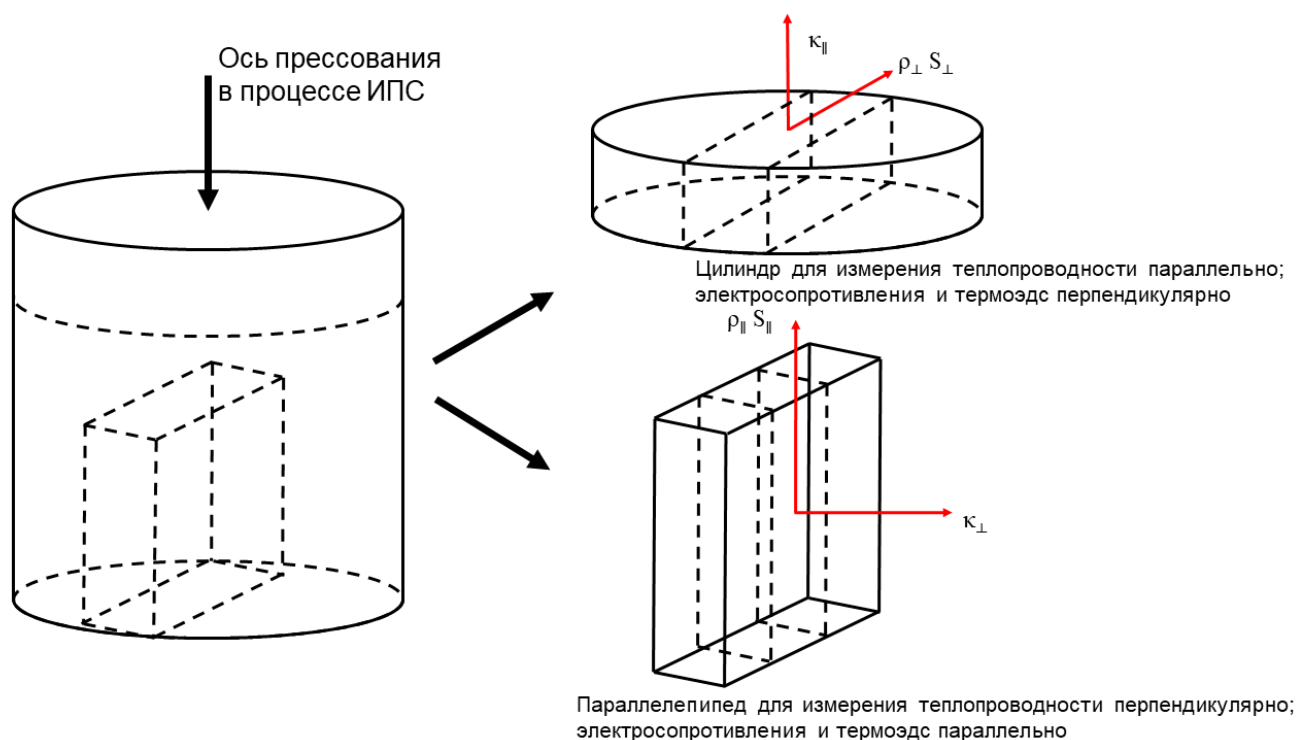


Рисунок 4.13 – Схема резки образцов для измерений свойств в параллельном и перпендикулярном направлениях относительно оси прессования в процессе SPS

В ходе измерений было установлено, что наибольшая разница значений, измеряемых в параллельном и перпендикулярном направлениях относительно оси прессования, наблюдалась для теплопроводности. Разница значений достигала 10 – 20 % и в первом приближении может быть объяснена наличием преимущественного направления зерен перпендикулярно оси прессования. Как следствие, рассеяние фононов в разных направлениях разное за счет наличия разного числа границ зерен в том или ином направлении как схематично показано на рисунке 4.14. В соответствии с (1.19) наибольшая разница значений теплопроводности в разных направлениях должна наблюдаться при низких температурах, где рассеяние на границах зерен преобладает, и снижаться при повышении температуры, где всё большую роль начинает играть фонон-фононное рассеяние.

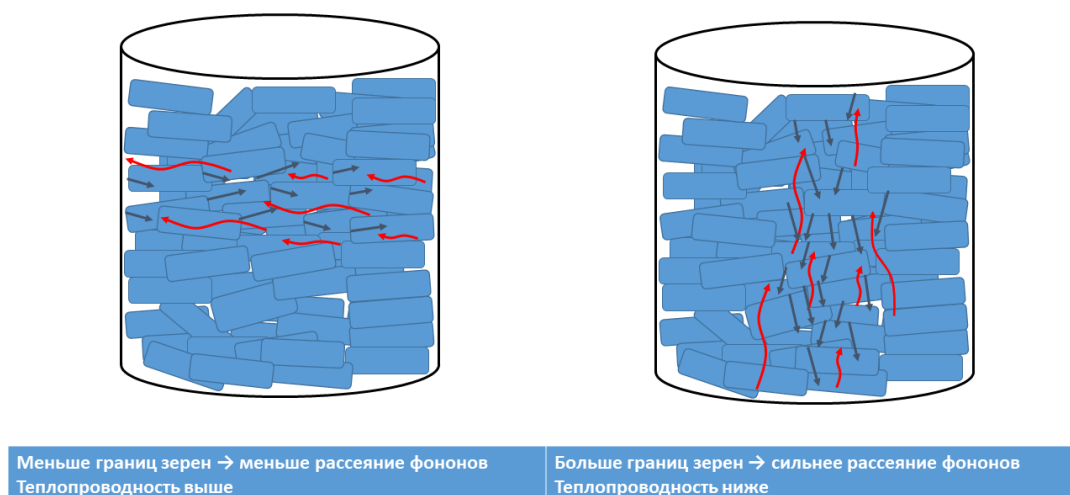


Рисунок 4.14 – Схематичное представление влияния преимущественного роста зерен на перенос тепла в материале

Экспериментальные результаты измерений теплопроводности подтверждают вышеизложенные рассуждения: теплопроводность, измеряемая в направлении перпендикулярном оси прессования, выше по сравнению с теплопроводностью в параллельном оси прессования направлении, а разница между ними снижается с повышением температуры (см. Рис. 4.15а). Более того, при замещении висмута редкоземельными элементами разница между теплопроводностями по своему абсолютному значению снижается почти вдвое (см. Рис.4.15а). Подобные изменения характерны для всей серии образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) [168,204,205,214]. В работе [81] для оценки величины степени анизотропии предлагается использовать отношение электропроводности к общей теплопроводности. Как показано на рисунке 4.15б степень анизотропии снижается при увеличении степени замещения висмута. Таким образом, учитывая, что ориентация зерен не оказывает значительного влияния на значения удельной электропроводности и коэффициента термоЭДС, как будет показано далее, единственным возможным механизмом уменьшения степени анизотропии является изменение решеточной теплопроводности, т.е. увеличение изотропности зерен при увеличении степени замещения висмута РЗЭ.

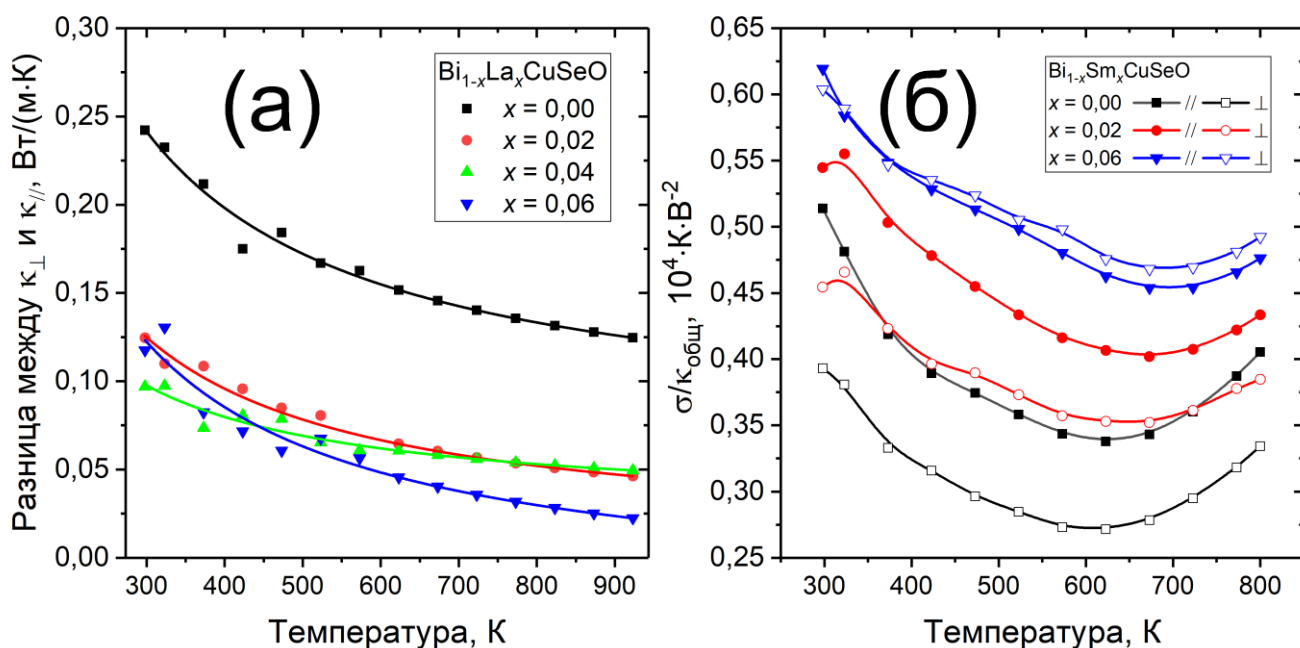


Рисунок 4.15 – (а) Температурная зависимость разницы значений между теплопроводностью, измеренной параллельно и перпендикулярно оси прессования во время искрового плазменного спекания и (б) температурная зависимость отношения электропроводности к общей теплопроводности

Важно отметить, что исследуемые в данной работе образцы обладают на порядок меньшей степенью анизотропии по сравнению с текстурированными образцами, где отношение $\sigma/\kappa_{\text{общ}}$ находится в интервале $(2 - 4) \cdot 10^4 \text{ К}\cdot\text{В}^{-2}$ [81]. Тем не менее, даже такую степень анизотропии необходимо учитывать при оценке термоэлектрической добротности. В частности, для полученных соотношения термоэлектрических эффективностей, рассчитанных для разных направлений составляет 1,16 – 1,18 [168,217]. Поэтому все измерения тепловых и электрофизических свойств, представленные в последующих разделах, выполнялись в перпендикулярном относительно оси прессования SPS направлении, если не указано иного.

4.3.2 Исследование удельного электросопротивления, коэффициента Зеебека, концентрации и подвижности основных носителей заряда

С целью установления закономерностей влияния замещения висмута редкоземельными элементами и механического помола на термоэлектрическую эффективность были проведены измерения электрофизических транспортных свойств в широком интервале температур от 20 К до 973 К. На рисунке 4.16 представлены сводные данные по результатам измерения удельного электросопротивления серии образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ ($R = \text{La, Pr, Sm}$; $x = 0; 0,04; 0,06; 0,08$ и

$R = \text{Nd}$, $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$), полученных методом твердофазного синтеза с механическим помолотом на всех промежуточных стадиях и последующем искровым плазменным спеканием в интервале температур 25 – 800 К [168,204,205,214].

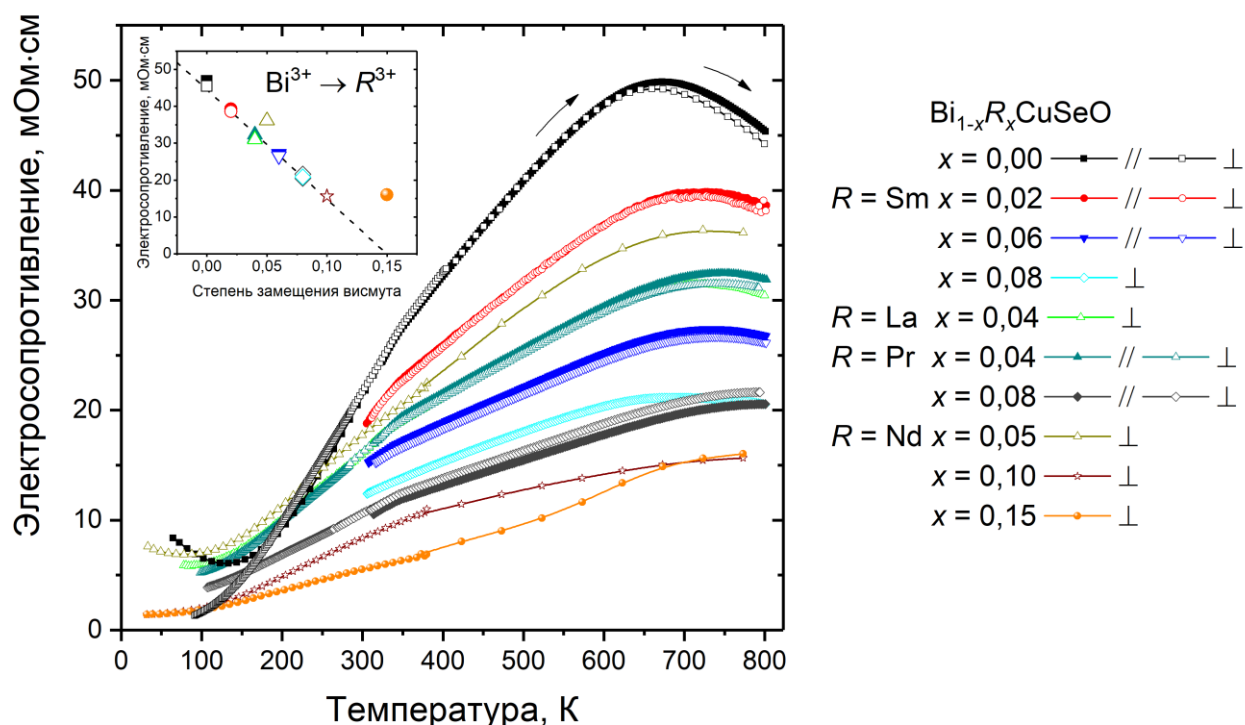


Рисунок 4.16 – Температурные зависимости удельного электросопротивления $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ ($R = \text{La, Pr, Sm, Nd}$; $x = 0 - 0,15$), измеренные в перпендикулярном и параллельном направлениях относительно оси прессования в процессе SPS; на вставке концентрационная зависимость удельного электросопротивления от степени замещения висмута при температуре 773 К

Прежде всего стоит отметить, что анизотропии удельной электропроводности обнаружено не было, для всех образцов без исключения разница между значениями, измеренными в параллельном и перпендикулярном относительно оси прессования SPS направлениях, близка к нулю и находится в пределах ошибки [205,214,218]. В соответствии с литературными данными и как будет показано далее, нелегированное соединение BiCuSeO демонстрирует полупроводниковый характер температурной зависимости удельного электросопротивления [9,10,84]. Однако, приготовленный в данной работе нелегированный BiCuSeO демонстрирует металлический характер поведения температурной зависимости удельного электросопротивления вплоть до температуры перехода в область собственной проводимости, где удельное электросопротивление падает вместе с дальнейшим ростом температуры. Как будет показано далее металлический характер удельного

электросопротивления нелегированного BiCuSeO обусловлен увеличением концентрации основных носителей заряда по сравнению с BiCuSeO, приготовленным без использования механического помола. В свою очередь, увеличение концентрации основных носителей заряда обусловлено формированием акцепторных дефектов, в том числе вакансий, в процессе механического помола. Замещение висмута редкоземельными элементами приводит к снижению удельного электросопротивления во всем интервале температур, причем, это снижение линейно в зависимости от концентрации редкоземельного элемента (см. вставку на рис. 4.16). Более того, максимум на кривой электросопротивления смещается в область высоких температур при увеличении степени замещения висмута от ~660 К для нелегированного BiCuSeO до $T > 800$ К для $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ где $x > 0,06$. Косвенно, такое смещение температуры перехода в область собственной проводимости может быть признаком увеличения ширины запрещенной зоны при увеличении концентрации редкоземельного элемента на позиции висмута. Также, стоит отметить, что по полученным данным влияние магнитного момента на удельное электросопротивление не обнаружено, более того, кривые электросопротивления образцов $\text{Bi}_{0,96}\text{Pr}_{0,04}\text{CuSeO}$ и $\text{Bi}_{0,96}\text{La}_{0,04}\text{CuSeO}$ фактически повторяют друг друга.

Характер температурной зависимости коэффициента Зеебека всех образцов химического состава $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}; x = 0; 0,04; 0,06; 0,08$ и $R = \text{Nd}, x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) соответствует зависимости, ожидаемой для сильнолегированных полупроводников (см. Рис. 4.17) и согласуется с литературными данными [90,134,219]. При температурах выше комнатной коэффициент термоЭДС фактически линейно растет с температурой, что характерно для сильнолегированных полупроводников и может быть описано выражением Писаренко (1.4). Как и при измерениях удельного электросопротивления заметной анизотропии коэффициента термоЭДС обнаружено не было. При замещении висмута редкоземельными элементами коэффициент термоЭДС практически линейно падает с увеличением концентрации РЗЭ (см. вставку рис. 4.17). Оценить предполагаемое изменение коэффициента Зеебека, обусловленное изменением концентрации основных носителей заряда можно с помощью выражения коэффициента термоЭДС для фермионов в соответствии с конфигурационной энтропией, представленного в работе Чайкина [220]:

$$S(T \rightarrow \infty) = \frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{2 - \gamma x}{\gamma x} \right), \quad (4.2)$$

где γ – число генерируемых дырок на один атом за счет замещения висмута;
 x – концентрация легирующего элемента.

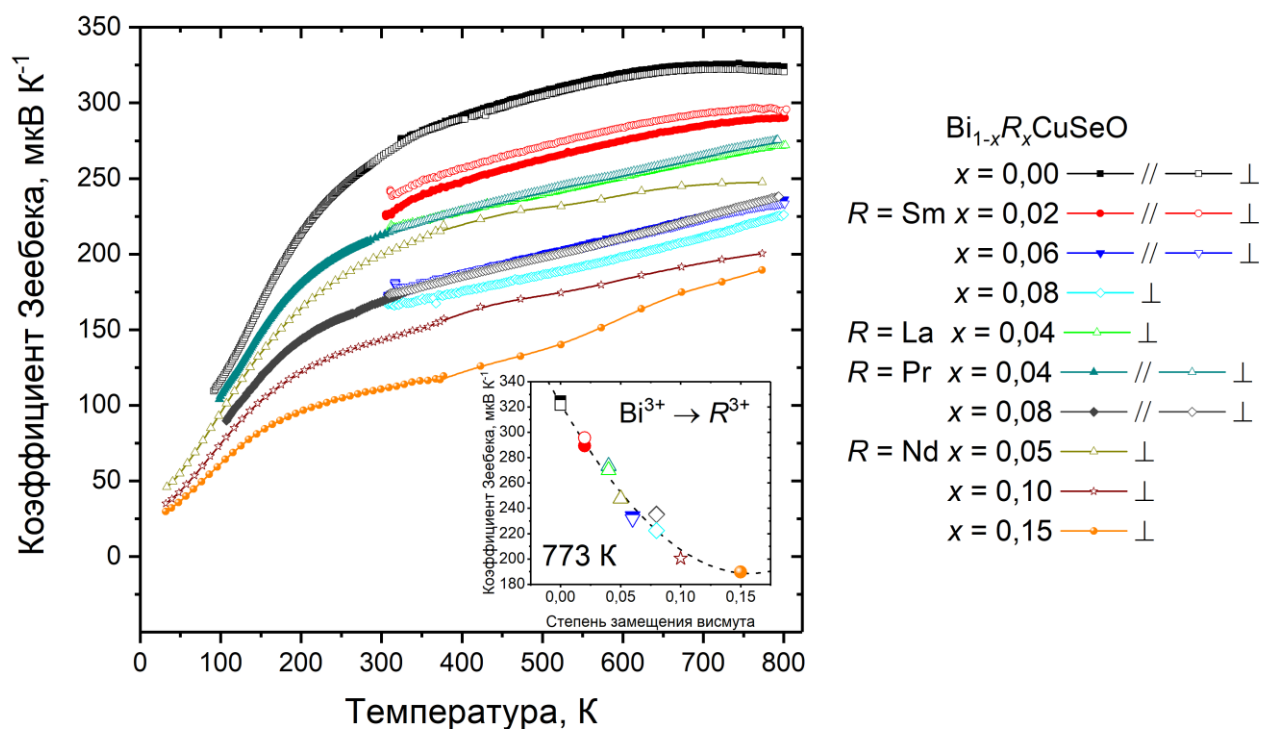


Рисунок 4.17 – Температурные зависимости коэффициента Зеебека $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Nd}$; $x = 0 - 0,15$), измеренные в перпендикулярном и параллельном направлениях относительно оси прессования в процессе SPS; на вставке концентрационная зависимость коэффициента Зеебека от степени замещения висмута при температуре 773 К

Аналогичные рассуждения с точки зрения конфигурационной энтропии позволяют оценить коэффициент термоЭДС для материалов с магнитным элементом со спином s , вносящим дополнительную энтропию [221–223]:

$$S(T \rightarrow \infty) = \frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{2 - \gamma x}{\gamma x} \right) + \frac{k_B}{e} \ln (\gamma x \cdot [2s + 1]) \quad (4.3)$$

Однако, сравнение экспериментальных и рассчитанных значений (см. Рис. 4.18) не позволяет сделать однозначного вывода о влиянии магнитного момента РЗЭ на транспортные коэффициенты в BiCuSeO . В соответствии с результатами сравнения, представленного на рисунке 4.18, было сделано предположение, что при больших концентрациях РЗЭ магнитный момент может вносить заметный вклад в транспортные свойства оксиселенидов. Более того, в оксисульфидах химического состава RCuSO влияние магнитного момента редкоземельного элемента на электросопротивление было обнаружено для $R = \text{Pr}$ или Ce [63,224]. Однако, для оксиселенидов, к настоящему времени было обнаружено только влияние магнитного момента d -элементов [221,225]. В связи с этим, для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) были

проведены измерения удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС в магнитном поле 5 Тл (см. Рис. 4.19).

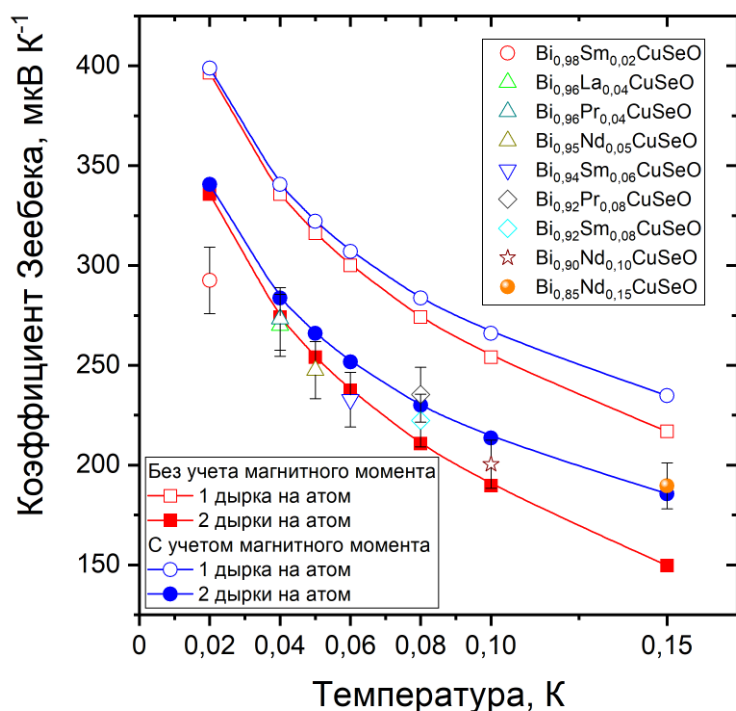


Рисунок 4.18 – Экспериментальная концентрационная зависимость коэффициента Зеебека и рассчитанные по (4.2) и (4.3)

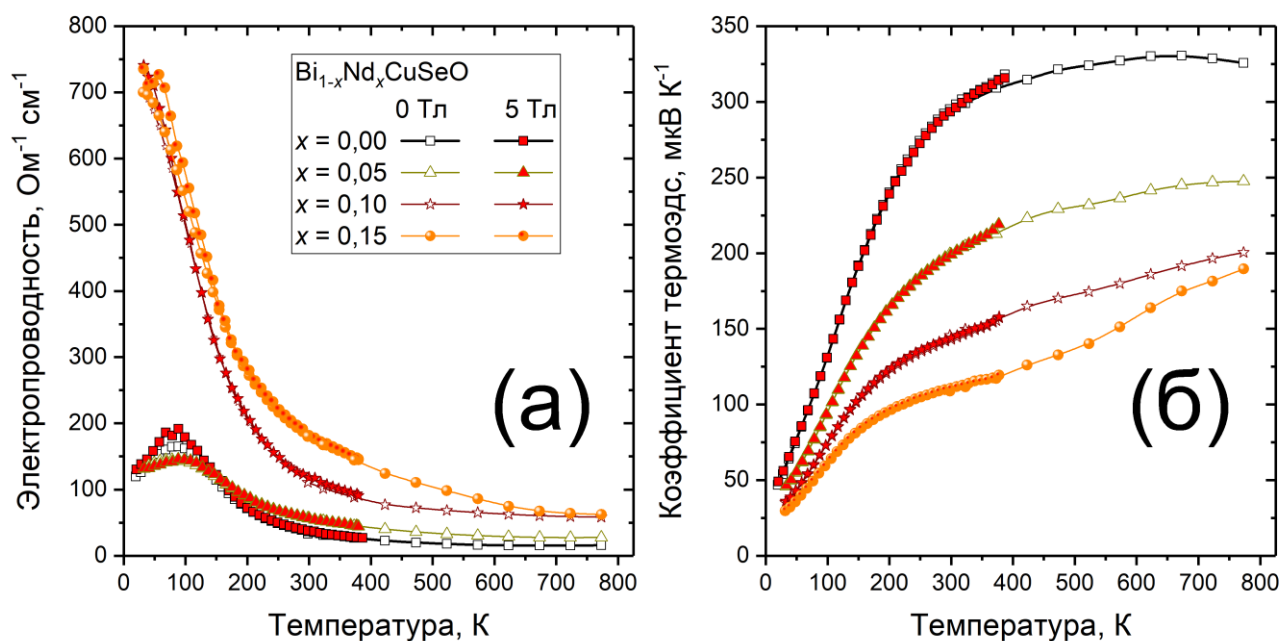


Рисунок 4.19 – Температурные зависимости (а) электропроводности и (б) коэффициента термоЭДС $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) в магнитном поле 5 Тл и 0 Тл, соответственно

Однако, проведенные измерения не подтвердили наличие влияния магнитного момента на транспортные свойства [226]. Скорее всего это обусловлено тем, что f -электроны локализованы и не участвуют в проводимости, а рассеяние носителей заряда на магнонах при таких концентрациях замещения незначительно.

Для оценки изменения ширины запрещенной зоны BiCuSeO при замещении висмута редкоземельными элементами были проведены расчеты термической ширины запрещенной зоны в соответствии с отношением Голдсмита-Шарпа [227]:

$$|S_{\max}| \approx \frac{r \cdot E_g}{2eT_{\max}}, \quad (4.4)$$

где $S_{\max}$ – максимум коэффициента термоЭДС, мкВ/К;
 $T_{\max}$ – абсолютная температура при которой достигается максимальное значение коэффициента Зеебека $S_{\max}$;
 r – коэффициент, связанный с отношением основных и неосновных носителей заряда;
 E_g – термическая ширина запрещенной зоны, эВ.

Для вырожденных полупроводников необходимо учитывать параметр A , позволяющий учитывать отношение эффективных подвижностей основных и неосновных носителей заряда, как было показано в работе [228]:

$$A = \frac{\mu_{maj}}{\mu_{min}} \left(\frac{m_{maj}^*}{m_{min}^*} \right)^{3/2}, \quad (4.5)$$

где μ_{maj}, μ_{min} – подвижность основных и неосновных носителей заряда, соответственно;
 m_{maj}^*, m_{min}^* – эффективная масса основных и неосновных носителей заряда, соответственно.

Для определения коэффициентов A и r авторы [228] приводят нормировочные кривые, по которым можно определять поправку на рассчитанное значение термической ширины запрещенной зоны. Однако, для возможности внесения такой поправки необходимо знать значение оптической ширины запрещенной зоны. Оптическая ширина запрещенной зоны для BiCuSeO составляет $\sim 0,8$ эВ, соответственно, коэффициенты A и r можно определять по нормировочным кривым как это показано на рисунке 4.20. Стоит отметить, что даже с учетом корректировочным коэффициентов ошибка такого расчета составляет порядка 5 – 20 %. Тем не

менее, данный метод позволяет оценить эволюцию изменения термической ширины запрещенной зоны не прибегая к дополнительным исследованиям.

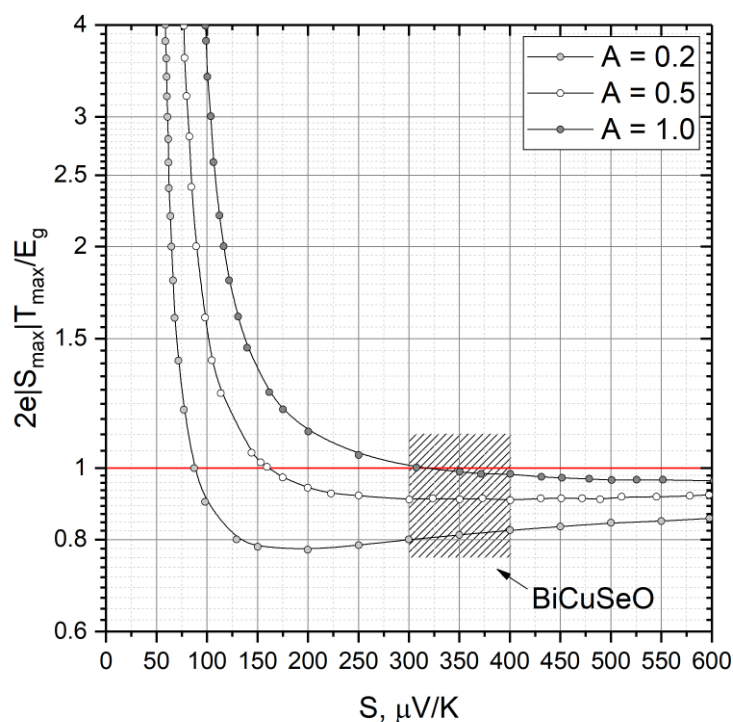


Рисунок 4.20 – Нормировочные кривые для разных коэффициентов A , на оси ординат соответствующие значения коэффициента r ; График адаптирован из [228]

Для образцов, в которых температура перехода в область собственной проводимости ниже максимальной температуры измерения были проведены расчеты термической ширины запрещенной зоны по температурной зависимости электропроводности как:

$$E_g^{терм,\sigma} = -2k_B t g \varphi, \quad (4.6)$$

где φ – угол наклона температурной зависимости электропроводности в координатах $\ln \sigma - T^{-1}$.

Полученные результаты представлены на рисунке 4.21. Здесь также стоит отметить, что для исследования непосредственно влияния механического помола на электрофизические свойства BiCuSeO был приготовлен ряд нелегированных образцов с использованием различных параметров помола во время синтеза. Термоэлектрические свойства этих образцов, такие как удельное электросопротивление, коэффициент Зеебека и теплопроводность будут представлены далее. На рисунке 4.21 отображены значения электропроводности для образца, приготовленного без использования механического помола.

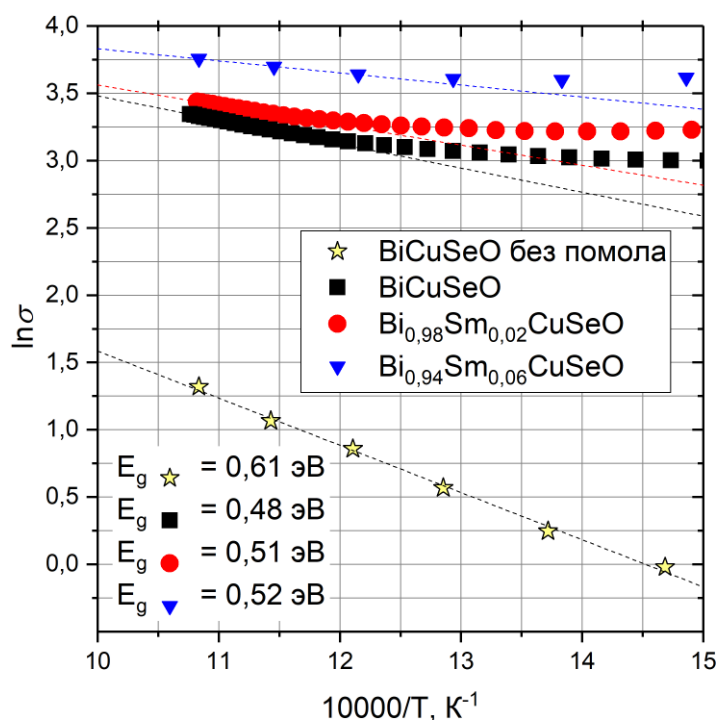


Рисунок 4.21 – Температурная зависимость электропроводности в спрямляющих координатах $\ln\sigma - T^{-1}$

Для серии образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) были проведены исследования оптической ширины запрещенной зоны по оптическому спектру диффузного отражения [168,226]. Экспериментальные спектры оптического диффузного отражения снимались для порошков и объемных образцов в интервале от 200 нм (6,2 эВ) до 2500 нм (0,5 эВ) с апертурой 4 и 6 мм, при комнатной температуре. Для расчета ширины запрещенной зоны диффузный спектр отражения был преобразован с использованием выражения Кубелка-Манк (Kubelka-Munk) [229,230]:

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (4.7)$$

где R – абсолютное отражение образца;
 α – молярный коэффициент адсорбции;
 S – коэффициент рассеяния.

Соответственно, для определения оптической ширины запрещенной зоны из полученных данных было выполнено Таук построение (Tauck plot) [230–232], которое позволяет определить оптическую ширину запрещенной зоны по пересечению продолжения экспериментальной кривой с осью абсцисс как показано на рисунке 4.22:

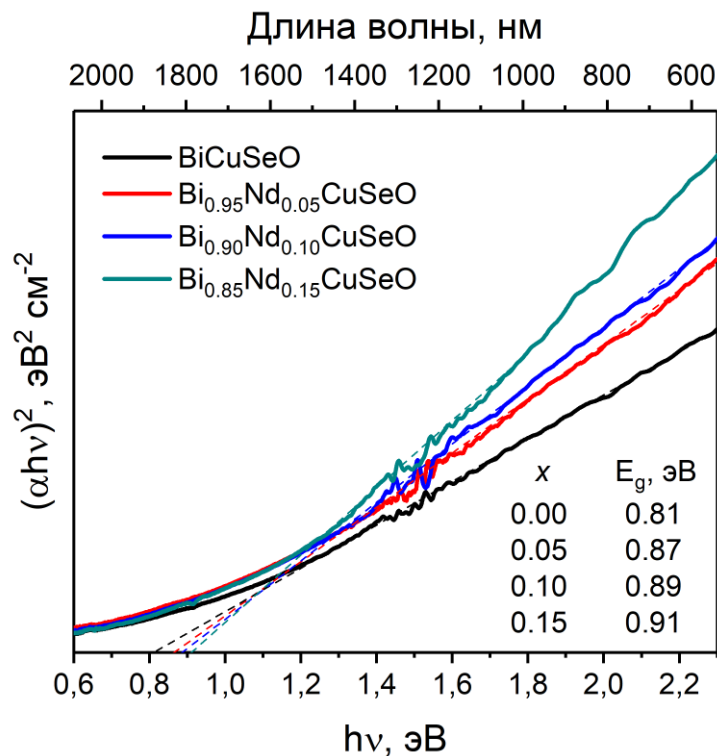


Рисунок 4.22 – Таук построение для объемных образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) [226]

По полученным данным было установлено, что ширина запрещенной зоны при замещении висмута редкоземельными элементами увеличивается (см. Табл. 4.2), что подтверждается как расчетами, так и экспериментальными результатами; для всех образцов наблюдалось смещение пика максимумов удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС в область высоких температур (см. Рис. 4.16 и 4.17), что также служит косвенным признаком увеличения ширины запрещенной зоны и согласуется с литературными данными [139,142,161].

Таблица 4.2 – Результаты расчета и определения ширины запрещенной зоны образцов;

Номинальный состав	$E_g^{опт}$, эВ	$E_g^{терм, \sigma}$, эВ	$E_g^{терм, Г-Ш}$, эВ
BiCuSeO без МП*	н/д	0,61	0,745
BiCuSeO	0,81	0,48	0,635
$\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{CuSeO}$	0,87	н/д	0,649
$\text{Bi}_{0.90}\text{Nd}_{0.10}\text{CuSeO}$	0,89	н/д	0,658
$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{CuSeO}$	0,91	н/д	0,661
$\text{Bi}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{CuSeO}$	н/д	0,51	0,639
$\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{CuSeO}$	н/д	0,52	0,647

Важно отметить, что для образца нелегированного оксиселенида BiCuSeO , приготовленного без использования механического помола, значение термической ширины запрещенной зоны выше по сравнению со значением для образца BiCuSeO , приготовленного с использованием интенсивного механического помола в планетарной мельнице.

Как отмечалось ранее, при замещении висмута редкоземельными элементами в образцах, приготовленных с использованием интенсивного механического помола в процессе приготовления порошка, удельное электросопротивление и коэффициент Зеебека линейно падают при увеличении степени замещения висмута. Для понимания причин подобного изменения электрофизических свойств необходимо подробно исследовать механизмы проводимости данных соединений. Подвижность основных носителей заряда имеет степенной вид зависимости от температуры:

$$\mu \propto T^n, \quad (4.8)$$

где n – фактор рассеяния, равный $-3/2$ в случае рассеяния носителей заряда на акустических фононах; $-1/2$ на оптических фононах; $(3/2)/N_I$ на заряженных ионах примеси, здесь N_I – концентрация ионизированных примесных ионов [3,233,234].

Учитывая, что для вырожденных полупроводников p -типа проводимости, уровень Ферми которых располагается ниже потолка валентной зоны, концентрация основных носителей заряда не должна зависеть от температуры вплоть до начала области собственной проводимости [235,236] и электропроводность может быть записана как:

$$\sigma = e \cdot p \cdot \mu \propto T^n, \quad (4.9)$$

где σ – электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;

p – концентрация носителей заряда (дырок), см^{-3} .

Соответственно, основной механизм рассеяния носителей заряда может быть определен из построенных кривых удельной электропроводности в спрямляющих координатах. Для всех образцов удельная электропроводность пропорциональна $T^{-1,5}$ при температурах выше 120 – 160 К, что указывает на рассеяние на акустических фононах как на основной механизм рассеяния основных носителей заряда (см. Рис. 4.24). Более того, для серии образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) измеряемых в магнитном поле 5 Тл и 0 Тл, отклонений от $\sigma \propto T^{-1,5}$ нет, что также подтверждает отсутствие рассеяния на магнонах.

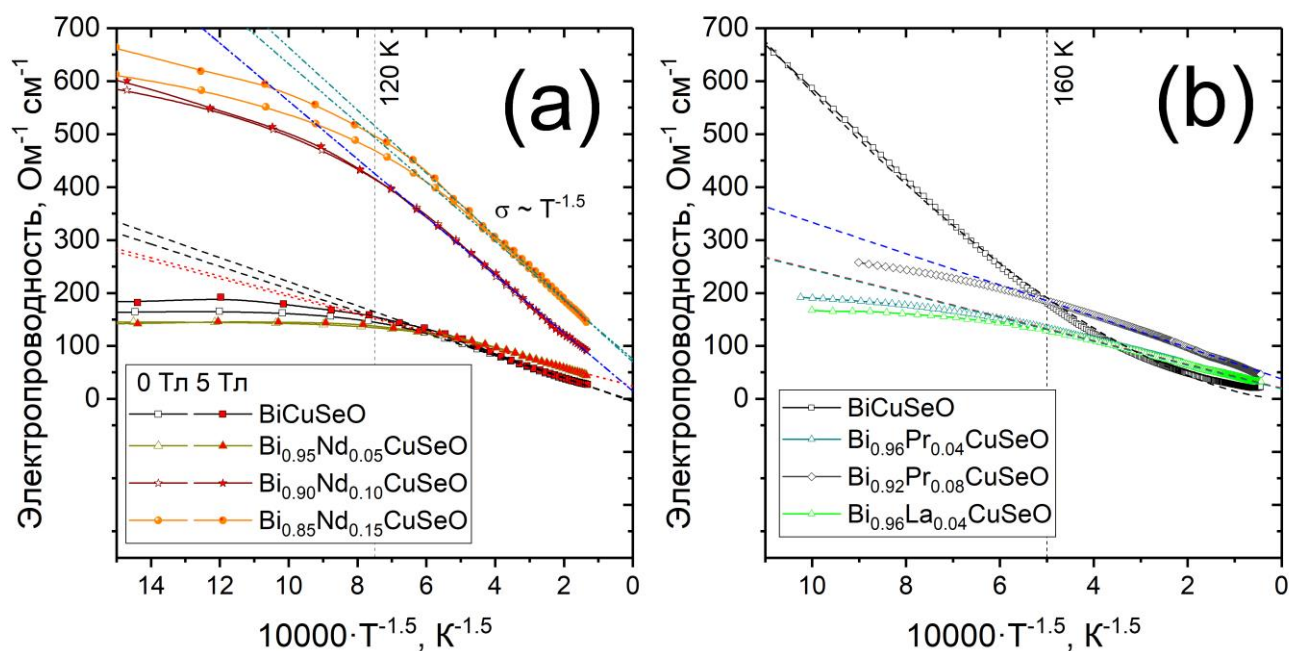


Рисунок 4.24 – Температурная зависимость электропроводности серии образцов (а) $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) в магнитном поле 5 Тл (выколотые) и 0 Тл (закрашенные красным), соответственно, и (б) $\text{Bi}_{0,96}\text{La}_{0,04}\text{CuSeO}$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0; 0,04; 0,08$) в спрямляющих координатах $\sigma - 10000 \cdot T^{1,5}$

Для определения значений холловских концентрации и подвижности основных носителей заряда при комнатной температуре использовался модифицированный метод ван дер Пау с вращающимся крепежным столиком (см. Главу 2), позволяющим снимать угловую зависимость холловского сопротивления, тем самым обеспечивая высокую точность определения константы Холла. Схема измерения и типичная экспериментальная кривая, используемая для определения константы Холла приведены на рисунке 4.25. Аппроксимируя экспериментальные точки функцией, приведенной на рисунке 4.25, можно вычислить константу Холла исследуемого образца. Для измерения температурных зависимостей константы Холла, концентрации и подвижности носителей заряда использовался двухчастотный метод кратко описанный в Главе 2 и в [201,202]. Полученные при комнатной температуре результаты представлены в таблице 4.3. Прежде всего стоит отметить, что значения концентрации и подвижности носителей заряда для образца BiCuSeO приготовленного без применения помола соответствуют литературным данным [84]. В свою очередь, использование механического помола в планетарной микромельнице приводит к увеличению концентрации основных носителей заряда больше чем на порядок, при этом их подвижность снижается незначительно. Как отмечалось в литературе, такое изменение характеристик носителей заряда может быть обусловлено формированием большого числа акцепторных дефектов и вакансий во время механического помола [98,99,164]. Однако, несмотря на предпосылки, изложенные в Главе 1, увеличения подвижности носителей

заряда при замещении висмута редкоземельными элементами обнаружено не было, напротив, наблюдалось незначительное снижение подвижности носителей заряда с увеличением степени содержания РЗЭ. Более того, замещение висмута РЗЭ должно также приводить к уменьшению концентрации основных носителей заряда [139,142,161].

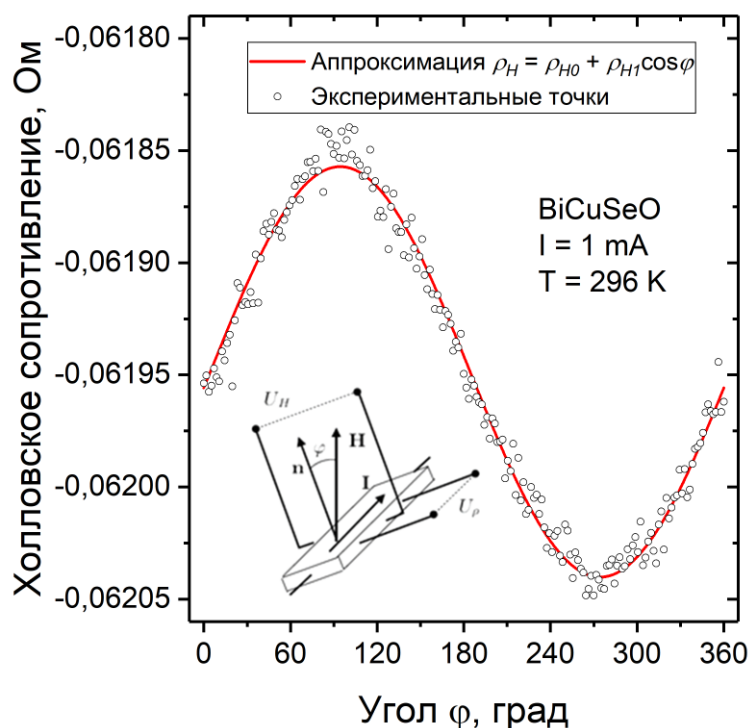


Рисунок 4.25 – Угловая зависимость холловского сопротивления BiCuSeO

Таблица 4.3 – Результаты холловских измерений при комнатной температуре [168,205,214]

Номинальный состав	Константа Холла (R_H), см ³ /Кл	Концентрация носителей заряда (p), 10 ¹⁸ см ⁻³	Подвижность носителей заряда (μ), см ² /(В·с)
BiCuSeO без МП	5,500	1,13·10 ⁰	4,81
BiCuSeO	0,084	7,38·10 ¹	3,10
Bi _{0.95} Nd _{0.05} CuSeO	0,037	1,68·10 ²	2,20
Bi _{0.90} Nd _{0.10} CuSeO	0,036	1,70·10 ²	2,46
Bi _{0.85} Nd _{0.15} CuSeO	0,008	7,92·10 ²	1,46
Bi _{0.98} La _{0.02} CuSeO	0,054	1,13·10 ²	2,93
Bi _{0.96} La _{0.04} CuSeO	0,040	1,58·10 ²	2,64
Bi _{0.94} La _{0.06} CuSeO	0,032	1,97·10 ²	2,37
Bi _{0.96} Pr _{0.04} CuSeO	0,037	1,71·10 ²	3,03
Bi _{0.92} Pr _{0.08} CuSeO	0,024	2,43·10 ²	2,89

Как показано на рисунке 4.26 и в работах [205,214], холловская подвижность носителей заряда монотонно падает от 20 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ до 2 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ с ростом температуры для BiCuSeO . Замещение висмута РЗЭ приводит к значительному снижению подвижности носителей заряда при низких температурах, однако, при высоких температурах ($T > 160 \text{ K}$), где основным механизмом рассеяния носителей заряда являются акустические фононы, подвижность фактически одинакова.

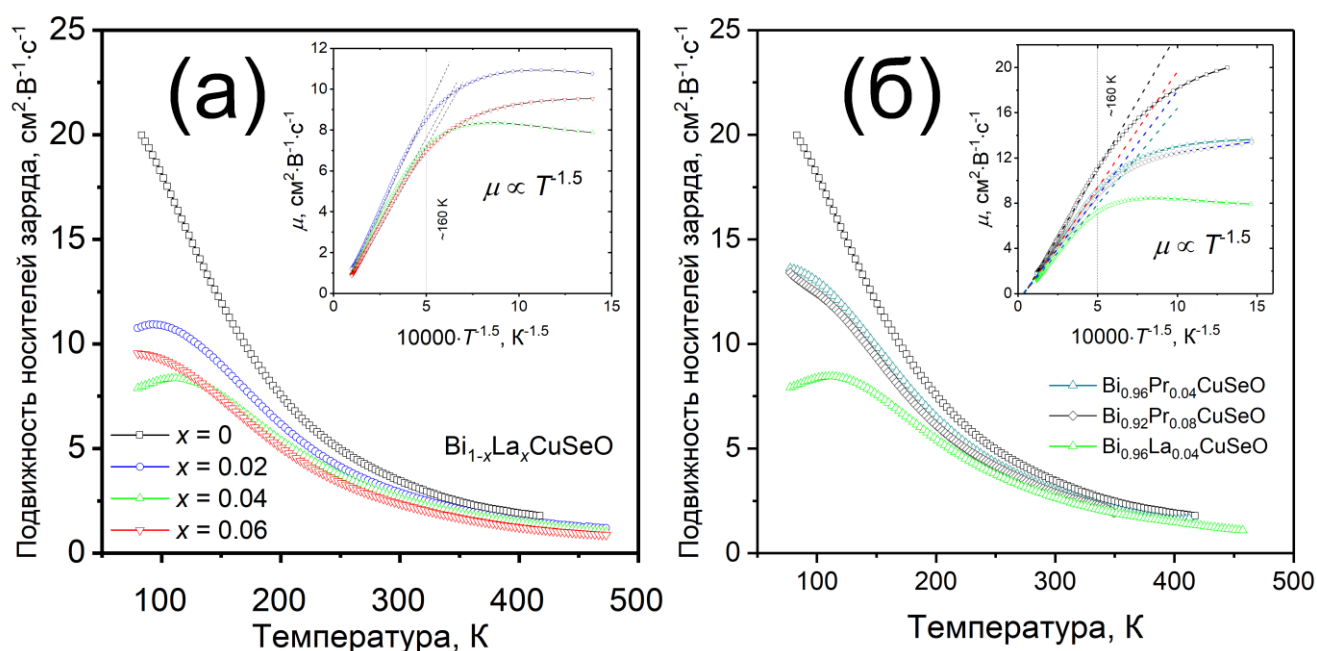


Рисунок 4.26 – Температурные зависимости подвижности носителей заряда (а) $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0; 0,02; 0,04; 0,06$) и (б) $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0; 0,04; 0,08$) [168,214]

На рисунке 4.27 представлены температурные зависимости концентрации носителей заряда. Несмотря на то, что для вырожденных полупроводников, у которых уровень Ферми находится ниже потолка валентной зоны, концентрация носителей заряда не должна изменяться с ростом температуры; для образцов, в которых висмут частично замещен редкоземельными элементами наблюдается изменение концентрации носителей заряда с ростом температуры в несколько раз. Однако, несмотря на рост концентрации носителей заряда, падение их подвижности является более значимым, и как следствие, определяющим рост удельного электросопротивления с ростом температуры.

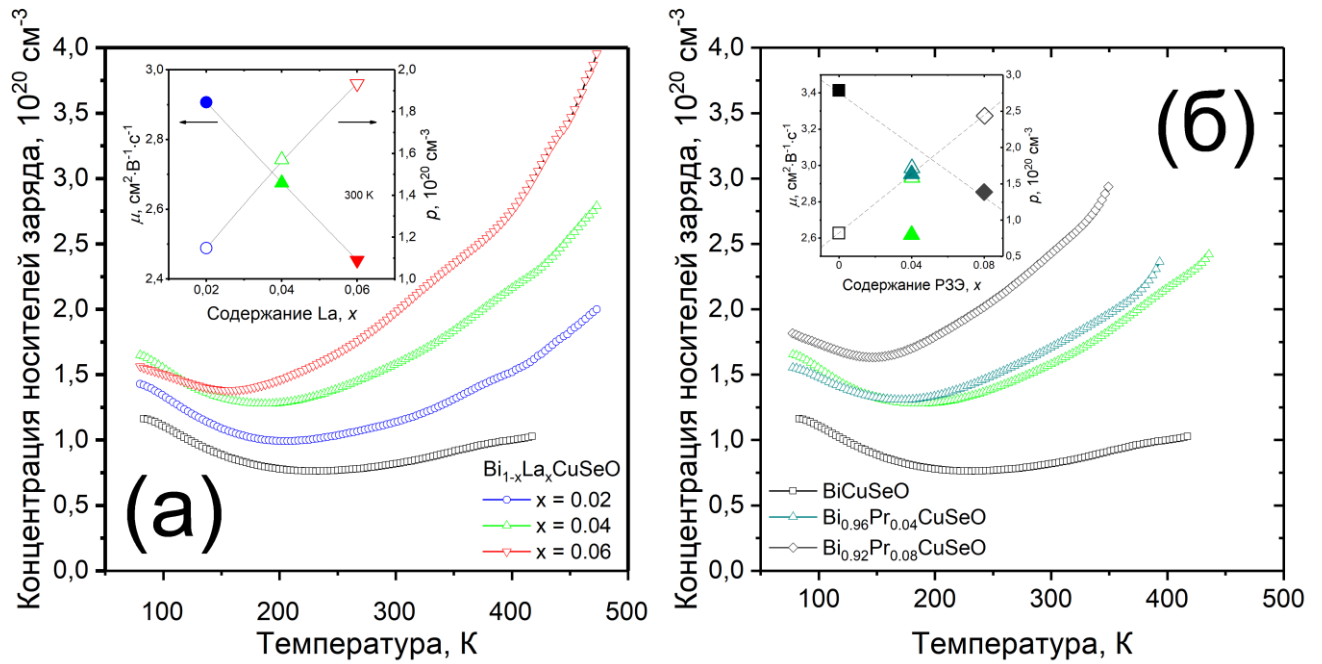


Рисунок 4.27 – Температурные зависимости носителей заряда (а) $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0; 0,02; 0,04; 0,06$) и (б) $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0; 0,04; 0,08$) [168,214]

Согласно выражению Писаренко (1.4) эффективная масса носителей заряда может быть вычислена из значений коэффициента термоЭДС и концентрации основных носителей заряда как наклон кривой, построенной в координатах $S \cdot p^{2/3} - T$ как показано на рисунке 4.28а.

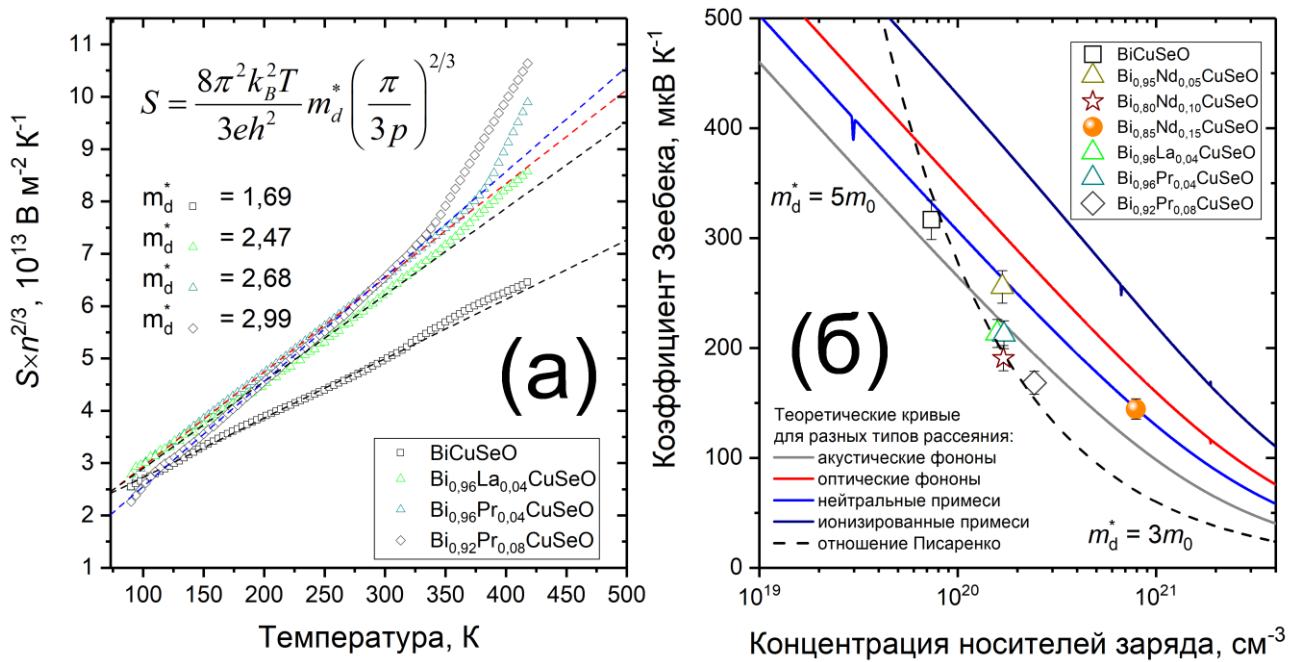


Рисунок 4.28 – (а) Температурные зависимости произведения коэффициента термоЭДС и концентрации носителей заряда и (б) концентрационная зависимость теоретически рассчитанного термоЭДС для разных типов рассеяния и экспериментальные значения

В соответствии с полученными результатами эффективная масса возрастает вместе со степенью замещения висмута редкоземельными элементами, и достигает уровня $\sim 3m_0$ (где m_0 – масса покоя электрона) [168,205]. Однако, стоит учитывать приближения, которые используются при таком расчете. Поэтому эффективная масса была оценена в соответствии с законом параболической дисперсии в приближении жесткой зоны: выше было показано, что основным механизмом рассеяния является рассеяние на акустических фононах, соответственно, коэффициент термоЭДС был теоретически рассчитан в рамках этой модели с учетом параметра рассеяния $r = -0,5$ для случая рассеяния на акустических фононах, а эффективная масса подбиралась как подгоночный параметр функции (см. Рис. 4.28б). Учитывая оба метода расчета эффективной массы можно с большой уверенностью сказать, что она находится в интервале $(3 - 5 m_0)$ для всех образцов, что, в свою очередь, больше, чем при замещении висмута такими элементами как магний, калий и т.п. – $(1 - 2 m_0)$, но также ниже, чем для одних из самых эффективных замещающих элементов для соединений BiCuSeO, таких как барий, свинец или стронций, для которых эффективная масса составляет $(5 - 8 m_0)$ [106,118,138].

Прежде всего, такое изменение характеристик основных носителей заряда обусловлено использованием механического помола при приготовлении порошков исследуемых образцов. При использовании интенсивного помола в объемных спеченных образцах формируется сильнодефектная структура, в которой подвижность носителей заряда не может быть значительно увеличена из-за большого количества дефектов, сформированных в процессе механического помола в планетарной мельнице, даже замещение висмута РЗЭ не позволяет достичь желаемого роста [91,104,164]. Однако, рост концентрации носителей заряда при увеличении степени замещения висмута не может быть объяснен большим количеством дефектов. Несмотря на то, что само по себе замещение висмута РЗЭ должно приводить к снижению концентрации носителей заряда, в основном обусловленное увеличением ширины запрещенной зоны, комплексное влияние механического помола и замещения приводит ровно к обратному эффекту. Одним из предположений, сделанных при исследовании РЗЭ-замещенных оксиселенидов, было предположение об уменьшении энергии образования вакансий висмута и/или меди при замещении висмута, как это было обнаружено в Pb-замещенных оксителлуридах [104]. С целью проверки этого предположения и понимания изменений электрофизических свойств, происходящих при замещении висмута редкоземельными элементами были проведены расчеты уровня Ферми и энергии образования вакансий Bi и/или Cu по полуэмпирической модели простой параболической зонной структуры (SPB, single parabolic band model) и с использованием теории функционала плотности, соответственно.

4.3.3 Расчет транспортных параметров в модели простой параболической зонной структуры и из первых принципов

Несмотря на сложную зонную структуру BiCuSeO с большим количеством экстремумов, она может быть описана простой параболической зонной моделью, что обусловлено участием в проводимости фактически только одной зоны с тяжелыми дырками [84,138,139]. Данная полуэмпирическая модель может быть использована для оценки следующих характеристик: относительный уровень Ферми, число Лоренца и эффективная масса, что неоднократно подтверждалось в научных работах [106,109,111,133,149]. В соответствии с приближениями, используемыми в этой модели, она позволяет адекватно описывать свойства материалов, обладающих высоким коэффициентом как это показано на рисунке 4.29 [3,235].

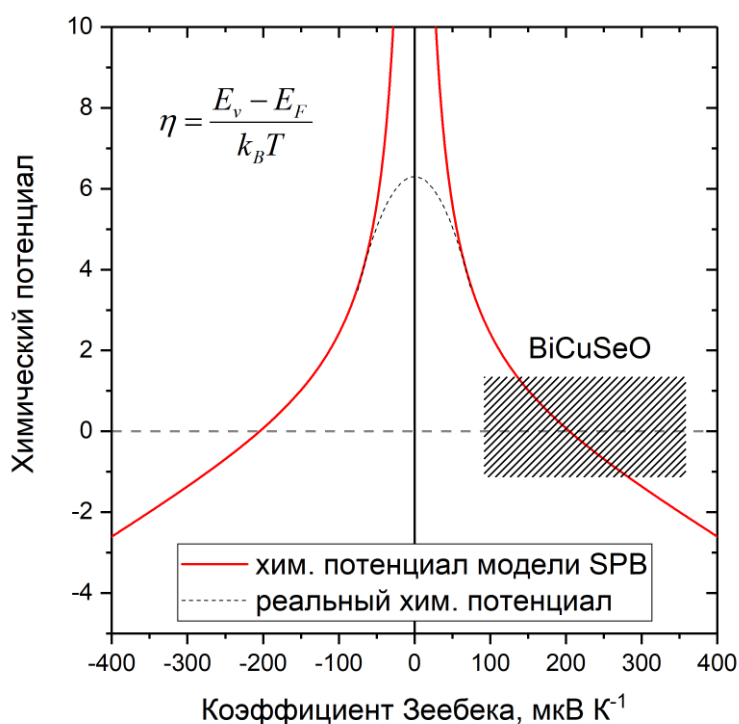


Рисунок 4.29 – Зависимость химического потенциала от коэффициента термоЭДС в приближении модели SPB-APS и область, в которой она применима для BiCuSeO

Для полуэмпирической модели просто зонной структуры в приближении рассеяния на акустических фононах (SPB-APS, single parabolic band model with acoustic phonon scattering assumption) в качестве исходных данных используется экспериментально полученные значения коэффициента термоЭДС, с помощью которых вычисляется химический потенциал (или безразмерный уровень Ферми):

$$S(\eta) = \pm \frac{k_B}{e} \left(\frac{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{r+3/2}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \right), \quad (4.10)$$

где η – безразмерный уровень Ферми (химический потенциал);

k_B – константа Больцмана, Дж/К;

e – заряд электрона, Кл;

r – параметр рассеяния; в качестве параметра рассеяния использовалось $r = -0,5$ в соответствии с определенным экспериментально механизмом рассеяния основных носителей заряда на акустических фононах (см. Раздел 4.3.2);

$F_j(\eta)$ – интеграл Ферми j -ого порядка, который в свою очередь можно записать как:

$$F_j(\eta) = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^j}{1 + e^{\varepsilon - \eta}} d\varepsilon, \quad (4.11)$$

где j – порядок интеграла.

Безразмерный уровень Ферми для полупроводника p -типа проводимости может быть выражен относительно потолка валентной зоны как:

$$\eta = \frac{E_v - E_F}{k_B T}, \quad (4.12)$$

где E_v – потолок валентной зоны, эВ;

E_F – химический уровень Ферми, эВ.

Используя уравнение (4.10), для каждого значения коэффициента Зеебека можно вычислить соответствующее значение химического потенциала, используя которое, в свою очередь, можно рассчитать транспортные свойства соединения; в соответствии с моделью SPB-APS, фактор Холла и эффективная масса:

$$r_H(\eta) = \frac{\frac{3}{2} F_{r+1}(\eta) F_r(\eta)}{2 F_{r+1/2}^2(\eta)}, \quad (4.13)$$

$$m_d^*(\eta) = \frac{h^2}{2k_B T} \left(\frac{p \cdot r_H(\eta)}{4\pi F_{r+1}(\eta)} \right)^{2/3}, \quad (4.14)$$

здесь p – экспериментально определяемая холловская концентрация основных носителей заряда, см⁻³;

h – постоянная Планка, Дж·с.

Зачастую, даже для вырожденных полупроводников число Лоренца ниже, чем предел для вырожденной статистики электронов (1.16), который не учитывает сильное изменение химического потенциала с температурой [235,237]. Учитывать отличие числа Лоренца от его предела и его температурную зависимость безусловно важно при расчете электронной составляющей теплопроводности и оценке вклада решетки в общую теплопроводность. В рамках модели простой параболический зонной структуры число Лоренца может быть выражено через химический потенциал следующим образом:

$$L(\eta) = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left(\frac{\left(r + \frac{7}{2} \right) F_{r+5/2}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2} \right) F_{r+1/2}(\eta)} - \left[\frac{\left(r + \frac{5}{2} \right) F_{r+3/2}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2} \right) F_{r+1/2}(\eta)} \right]^2 \right) \quad (4.15)$$

Стоит отметить, что существует более простое эмпирическое выражение для определения температурной зависимости числа Лоренца, введенное группой Джеффри Снайдера и определенное для материалов с так называемыми Кейновскими зонами, что позволяет учитывать непараболичность и многозонность зонной структуры материалы [238,239]. В этом приближении число Лоренца эмпирически выражается как:

$$L(T) = 1,5 + e^{-\frac{|S(T)|}{116}}, \quad (4.16)$$

где 1,5 – число Лоренца для невырожденной статистики электронов, 10⁻⁸ Вт·Ом/К²;

$S(T)$ – значение коэффициента термоЭДС при заданной температуре, мкВ/К.

Для вырожденных полупроводников и металлов уровень Ферми также может быть оценен из значений коэффициента термоЭДС [19] в соответствии с выражением (1.2), где:

$$\left(\frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right)_{E=E_F} \approx F^{-1}, \quad (4.17)$$

тогда для вырожденных полупроводников и металлов

$$S \approx \frac{\pi^2}{e} \frac{k_B^2 T}{F} \quad (4.18)$$

Результаты расчетов по модели простой параболической зонной структуры в приближении рассеяния на акустических фононах (SPB-APS) представлены на рисунке 4.30.

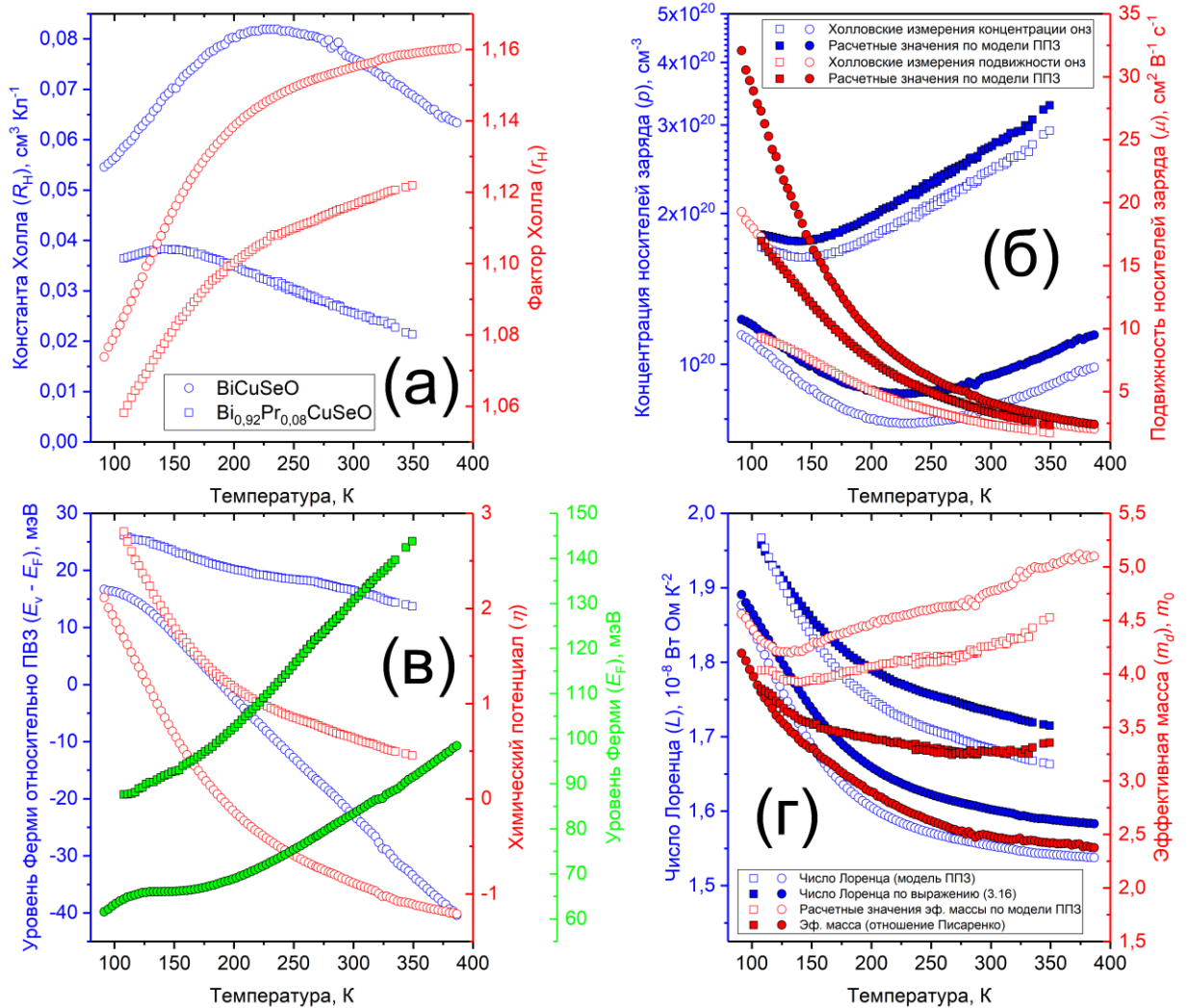


Рисунок 4.30 – Результаты расчетов по модели простой параболической зонной структуры (ППЗ) для BiCuSeO (круглые точки) и Bi_{0.92}Pr_{0.08}CuSeO (квадратные точки): температурные зависимости (а) константы и фактора Холла, (б) холловских и химических концентрации и подвижности основных носителей заряда, (в) относительного и абсолютного уровня Ферми, химического потенциала (безразмерного уровня Ферми), (г) числа Лоренца и эффективной массы

Прежде всего стоит отметить, что фактор Холла при замещении висмута редкоземельными элементами незначительно снижается, однако, всё равно находится в

интервале соответствующему рассеянию на акустических фононах. Более того, при температурах $T > 200$ К значение r_H значительно не изменяется и находится в интервале 1,12 – 1,16 (см. Рис. 4.30а). В соответствии с (2.13) химические концентрация и подвижность основных носителей заряда должны быть незначительно больше экспериментально определяемых как это показано на рисунке 4.30б. Как обсуждалось ранее, при замещении висмута РЗЭ подвижность основных носителей заряда снижается, что особенно хорошо заметно при низких температурах. В то же время концентрация носителей заряда возрастает в несколько раз. Вместе с ростом концентрации и ростом температуры уровень Ферми смещается из валентной зоны в запрещенную зону, однако, при увеличении степени замещения висмута скорость смещения уровня Ферми уменьшается, так, при температуре ~ 400 К для $\text{Bi}_{0,92}\text{Pr}_{0,08}\text{CuSeO}$ уровень Ферми находится в валентной зоне, а для BiCuSeO уже в запрещенной зоне на $\sim k_B T$ (см. Рис. 4.30в). По результатам проведенных расчетов можно сделать вывод, что образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ не являются полностью вырожденными полупроводниками, т.к. условие вырождения может быть записано следующим образом [19]:

$$\begin{cases} \eta = \frac{E_v - E_F}{k_B T} < -1 \text{ или } E_F > E_v + k_B T \\ \eta = \frac{E_v - E_F}{k_B T} > 5 \text{ или } E_F < E_v - 5k_B T \end{cases} \quad (4.19)$$

В соответствии с полученными результатами замещение висмута редкоземельными элементами увеличивает степень вырождения, однако, при увеличении температуры химический потенциал смещается в область невырожденного полупроводника (см. Рис. 4.30в). В свою очередь, неполное вырождение объясняет наличие изменение концентрации носителей заряда с ростом температуры; в то время, как для полностью вырожденных полупроводников концентрация носителей заряда не зависит от температуры. В валентной зоне концентрация дырок равна:

$$p = 4\pi \left(\frac{2m_{pd}^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon - \eta} + 1} = \frac{2N_v}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\eta) \quad (4.20)$$

здесь N_v – эффективное число состояний в валентной зоне:

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_{pd}^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (4.21)$$

Учитывая, что в зависимости от области изменения химического потенциала, интеграл Ферми может быть записан [19]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{\eta} \text{ при } -\infty < \eta < -1, \\ \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{0,25 + e^{-\eta}} \text{ при } -1 < \eta < 5, \\ \frac{2}{3} \eta^{3/2} \text{ при } 5 < \eta < \infty \end{array} \right. \quad (4.22)$$

Тогда и концентрацию носителей заряда можно записать для трех случаев:

1) невырожденный полупроводник

$$p = N_v e^{\eta} \quad (4.23)$$

2) в переходной области от невырожденного к полностью вырожденному

$$p = N_v \frac{1}{0,25 + e^{-\eta}} \quad (4.24)$$

3) полностью вырожденный полупроводник

$$p = \frac{4N_v}{3\sqrt{\pi}} \eta^{3/2} \quad (4.25)$$

Учитывая вышеизложенное становится очевидным невозможность использования предела числа Лоренца как для вырожденной, так и для невырожденной статистики электронов. Как показали расчеты по модели SPB-APS и оценка по (4.16), значения числа Лоренца находятся в области между значениями для вырожденной и невырожденной статистики электронов, что согласуется с неполным вырождением BiCuSeO (см. Рис. 4.30г). Так же было установлено, что замещение висмута редкоземельными элементами приводит к увеличению эффективной массы, что подтверждается как оценками эффективной массы по отношению Писаренко, так и расчетами в рамках модели SPB-APS.

Результаты расчетов транспортных характеристик для серий образцов Bi_{1-x}Nd_xCuSeO ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) [168], Bi_{1-x}Pr_xCuSeO ($x = 0; 0,04; 0,08$) [205] и Bi_{0,96}La_{0,04}CuSeO [214,217] при комнатной температуре представлены в таблицах 4.4 и 4.5.

Таблица 4.4 – Результаты расчетов химического потенциала, относительного уровня Ферми, фактора Холла, числа Лоренца и эффективного числа состояний при комнатной температуре

Номинальный состав	Исходные данные		Результаты расчетов по модели SPB-APS				
	S , мкВ/К	p , 10^{19} см $^{-3}$	η	E_V-E_F , мэВ	r_H	L , 10^{-8} Вт·Ом/К 2	N_v , 10^{19} см $^{-3}$
BiCuSeO без МП	349	0,11	-1,98	-50	1,169	1,513	0,97
BiCuSeO	317	7,44	-1,58	-41	1,165	1,524	44,95
Bi $_{0.95}$ Nd $_{0.05}$ CuSeO	256	16,89	-0,77	-20	1,153	1,560	48,37
Bi $_{0.90}$ Nd $_{0.10}$ CuSeO	191	17,36	0,23	6	1,128	1,640	21,41
Bi $_{0.85}$ Nd $_{0.15}$ CuSeO	144	78,12	1,16	30	1,101	1,748	49,31
Bi $_{0.96}$ La $_{0.04}$ CuSeO	213	15,62	-0,13	-3	1,138	1,606	25,82
Bi $_{0.96}$ Pr $_{0.04}$ CuSeO	212	16,89	-0,12	-3	1,138	1,607	27,55
Bi $_{0.92}$ Pr $_{0.08}$ CuSeO	168	26,04	0,65	17	1,116	1,685	23,35

Таблица 4.5 – Результаты расчетов эффективной массы при комнатной температуре

Номинальный состав	Эффективная масса		
	Модель SPB	Pisarenko relation	Pisarenko plot
BiCuSeO без МП	0,54	0,19	н/д
BiCuSeO	6,87	2,80	1,69
Bi $_{0.95}$ Nd $_{0.05}$ CuSeO	7,21	3,91	н/д
Bi $_{0.90}$ Nd $_{0.10}$ CuSeO	4,19	2,97	н/д
Bi $_{0.85}$ Nd $_{0.15}$ CuSeO	7,36	6,13	н/д
Bi $_{0.96}$ La $_{0.04}$ CuSeO	4,77	3,09	2,47
Bi $_{0.96}$ Pr $_{0.04}$ CuSeO	4,98	3,24	2,68
Bi $_{0.92}$ Pr $_{0.08}$ CuSeO	4,47	3,43	2,99

Для определения энергии образования вакансий Bi и Cu, и её зависимости от степени замещения висмута, были проведены теоретические расчеты «из первых принципов». Для расчета использовались модели и параметры, указанные в Главе 3, используемые для расчета термоэлектрических свойств дефектных структур. С использованием программного обеспечения VESTA 3 [83] были смоделированы различные структуры: BiCuSeO; Bi $_{1-x}$ R $_x$ CuSeO; Bi $_{1-x-z}$ R $_x$ CuSeO; Bi $_{1-z}$ CuSeO; Bi $_{1-x-z}$ R $_x$ Cu $_{1-y}$ SeO; здесь в качестве модельных РЗЭ рассматривались Pr и La, x – степень замещения висмута, y , z – количество вакансий висмута и меди, соответственно. Структуры создавались путем удаления одного или нескольких атомов висмута и/или меди, а также замещением одного атома висмута атомом лантана или празеодима в суперячейке размером $4 \times 4 \times 2$ элементарных ячеек. Также были рассмотрены две ситуации возникновения вакансии: рядом или вдали от замещенной позиции, однако, значительной разницы в энергии

образования обнаружено не было; разница составляла не более 5 мэВ на формульную единицу. Результаты расчетов энергии образования вакансий представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Результаты расчетов энергии образования вакансий из первых принципов

Номинальный состав	Энергия образования вакансий, мэВ/форм.ед.		
	Вакансия Bi	Вакансия Cu	Вакансии Bi и Cu
BiCuTeO [104]	66	55	н/д
BiCuSeO	15	-1	6
Bi _{0.985} La _{0.015} CuSeO	-5	-12	-14
Bi _{0.985} Pr _{0.015} CuSeO	-7	-11	-15

Полученные результаты подтверждают сделанное в предыдущем разделе предположение, а именно, снижение энергии образования вакансий при увеличении степени замещения висмута. Соответственно, одним из основных механизмов уменьшения удельного электросопротивления и роста концентрации основных носителей заряда является образование дополнительных вакансий при замещении висмута. Более того, ввиду схожести РЗЭ как с точки зрения размерных характеристик, так и с точки зрения электронной структуры, замещения Bi как La, так и Pr приводит к фактически одинаковому результату (см. Рис. 4.16 и 4.17).

Рассчитанные температурные зависимости коэффициента термоЭДС и относительной электропроводности σ/τ представлены на рисунке 4.31. По полученным данным можно сделать вывод, что структуры, имеющие в своем составе вакансии, находятся ближе по абсолютным значениям коэффициента термоЭДС к экспериментальным данным и имеют схожую температурную зависимость (см. Рис. 4.31б). В то же время, структуры без вакансий обладают *n*-типом проводимости, что также было показано в работе [130]. Аналогичные результаты наблюдалось для температурной зависимости удельной электропроводности: дефектные структуры демонстрируют наибольшее совпадение с экспериментальными кривыми независимо от типа вакансий (меди или висмута), как показано на рисунке 4.31а. Соответственно, по результатам экспериментальных измерений электрофизических свойств и их теоретических расчетов из первых принципов можно сделать следующие выводы: механический помол в планетарной микромельнице в процессе приготовления порошков BiCuSeO позволяет повысить концентрацию носителей заряда более чем на порядок за счет формирующихся в процессе помола акцепторных дефектов (вакансий). При этом, замещение висмута РЗЭ приводит к дополнительному снижению удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС за счет дополнительного роста концентрации основных носителей заряда (дырок), обусловленного снижением энергии образования вакансий при замещении висмута и увеличении их количества.

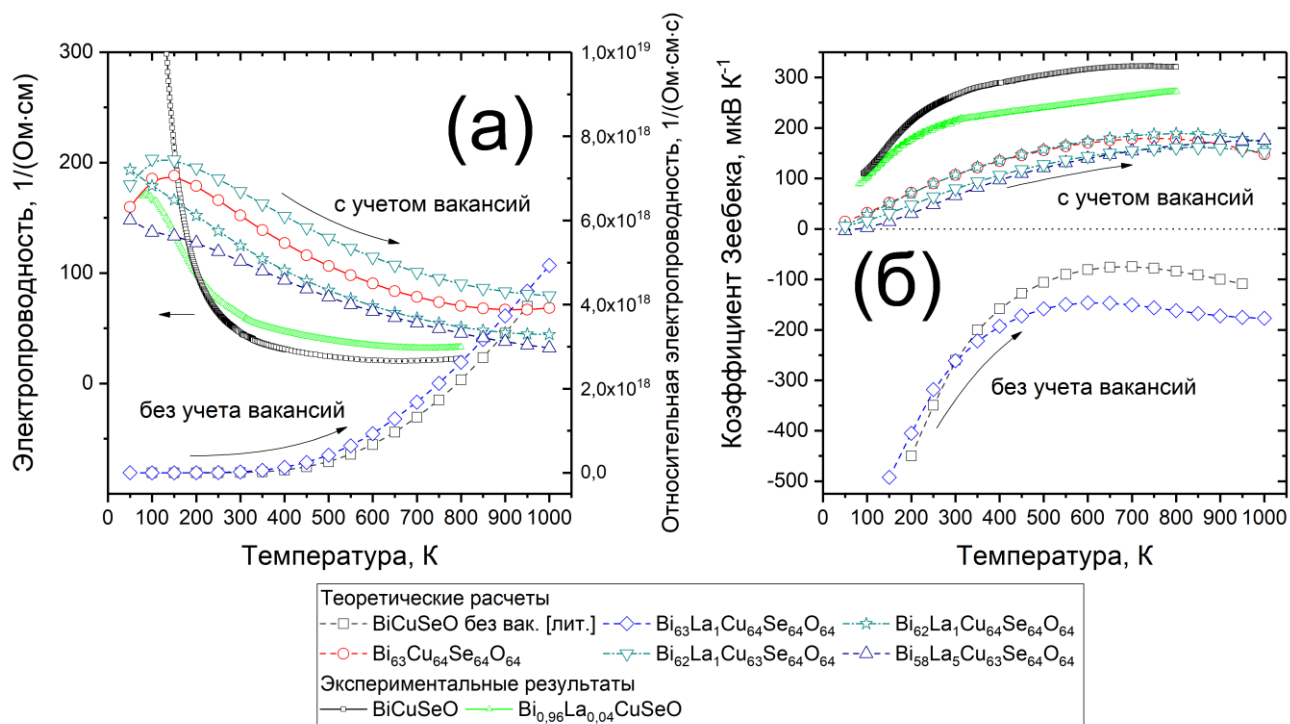


Рисунок 4.31 – Результаты теоретических расчетов и экспериментальных измерений температурной зависимости (а) удельной электропроводности и (б) коэффициента термоЭДС нелегированного BiCuSeO и легированного La; представленные литературные данные опубликованы в работе [130]

4.3.4 Исследование теплопроводности

Исследование теплопроводности (температуропроводности, теплоемкости) проводилось в широком интервале температур от 20 до 973 K с использованием различного оборудования и методик: метод лазерной вспышки (LFA) и стационарный метод (PPMS, лабораторная установка ФТИ им. А.Ф. Иоффе). В соответствии с (1.20) температура Дебая BiCuSeO составляет 243 K, при этом максимум на температурной зависимости теплопроводности смещен в область низких температур 20 – 50 K (см. Рис. 4.32а), что согласуется с литературными данными [219]. При температурах выше комнатной измерения проводились методом лазерной вспышки, значения теплопроводности вычислялись в соответствии с (2.5) с использованием экспериментальных значений температуропроводности и плотности; теплоемкость определялась либо методом сравнения (в качестве эталона был использован пирокерам), одновременно с измерением температуропроводности, либо с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, также, теплоемкость рассчитывалась по модели Дебая (см. (1.37)) как было показано в разделе 1.33. Стоит отметить, что экспериментальные и рассчитанные значения хорошо согласуются между собой. Оксиселениды BiCuSeO обладают наиболее низкой

теплопроводностью среди средне- и высокотемпературных термоэлектрических материалов [84]; теплопроводность BiCuSeO снижается с ростом температуры от 3 Вт/(м·К) при 20 К до 0,49 Вт/(м·К) при 923 К (см. Рис. 4.32). Учитывая, что при высоких температурах значения теплопроводности BiCuSeO достигают предела Дебая дополнительное снижение значений теплопроводности представляется сложной задачей, которую невозможно решить используя традиционные подходы по снижению теплопроводности. Важно отметить, что форма зерен, характерных для соединений семейства оксихалькогенидов, и их направленный рост во время процесса искрового плазменного спекания обуславливают наличие анизотропии теплопроводности, наблюдаемую при измерении теплопроводности в параллельном и перпендикулярном направлениях относительно оси прессования при SPS (см. Рис. 4.32б, 4.32в, 4.32е и 4.32ж), как обсуждалось в разделе 4.3.1. В соответствии с законом Видемана-Франца решеточная теплопроводность BiCuSeO составляет не менее 95% от общей теплопроводности и, соответственно, температурная зависимость общей теплопроводности хорошо описывается гиперболической зависимостью решеточной теплопроводности (1.29), что также является признаком того, что фонон-фононное рассеяние является основным механизмом рассеяния фононов, фактически, во всем интервале температур [150,168,205].

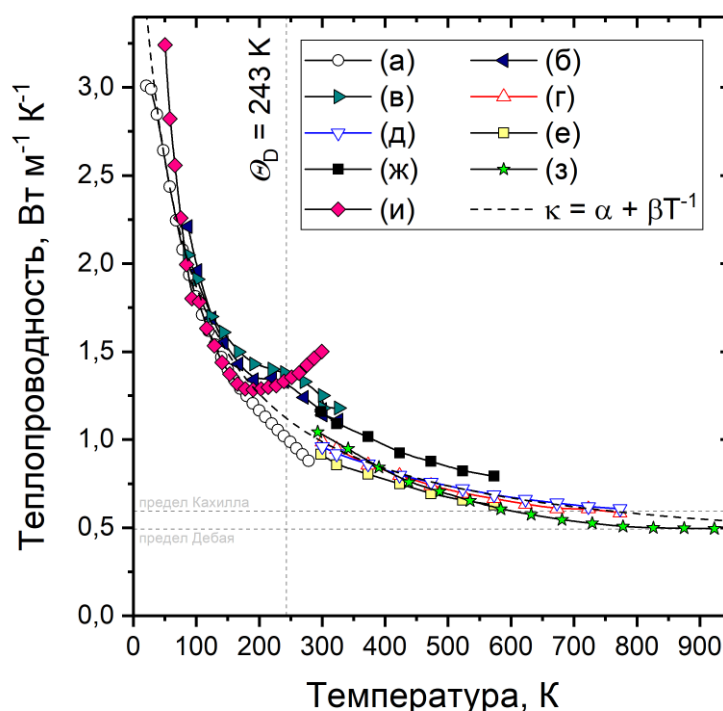


Рисунок 4.32 – Температурные зависимости теплопроводности, измеренные с использованием (а) РРМС, (б, в) лабораторной установки ФТИ им. А.Ф. Иоффе, (г, д) LFA 467, (е, ж) LFA 447 и (з) LFA 457; (и) литературные данные при низких температурах [219]; пунктирная линия – теоретическая кривая теплопроводности при фонон-фононном рассеянии

Для расчета теплопроводности замещенных оксиселенидов $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) теплоемкость рассчитывалась по теории Дебая, а для некоторых образцов измерялась экспериментально (см. Рис. 4.33), плотность определялась методом гидростатического взвешивания, результаты представлены в таблице 4.7. Учитывая то, что ионные радиусы РЗЭ и висмута близки, но при этом атомные массы отличаются в $\sim 1,3$ раза, в соответствии с теорией теплопроводности твердых тел и (1.27) флуктуация масс должна приводить к соответствующим изменениям. Упрощенно зависимость решеточной теплопроводности при высоких температурах от параметров соединения может быть записана следующим образом, в соответствии с моделью Слака [27,240]:

$$\kappa_{\text{реш}} = A \frac{\bar{M} \Theta_D V^{1/3}}{\gamma^2 n^{2/3} T}, \quad (4.26)$$

где A – константа;

$\bar{M}$ – средняя атомная масса, г/моль;

V – объем элементарной ячейки в расчете на один атом, м^3 ;

n – количество атомов в элементарной ячейке;

γ – параметр Грюнейзена.

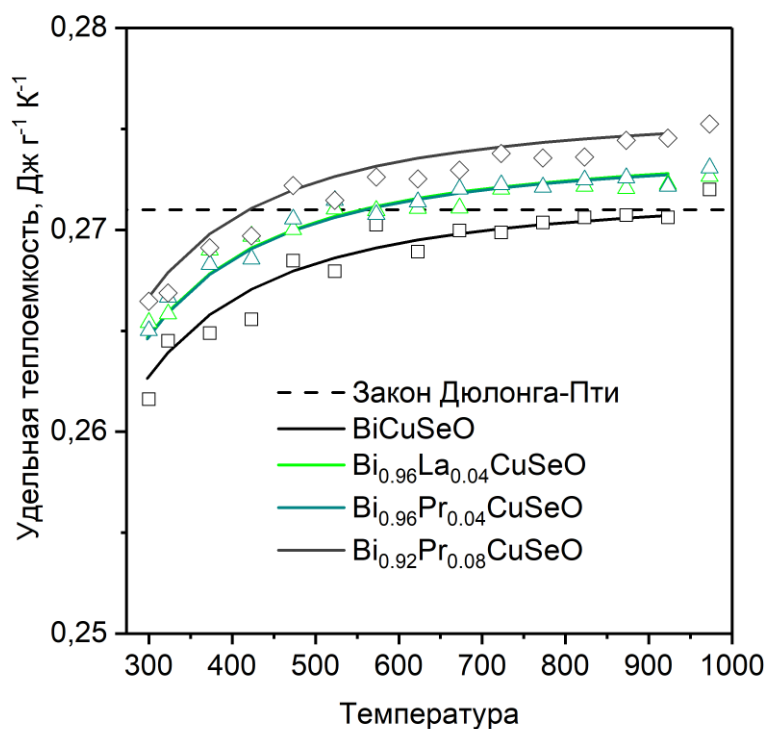


Рисунок 4.33 – Экспериментальные и теоретические значения теплоемкости для BiCuSeO , $\text{Bi}_{0,96}\text{La}_{0,04}\text{CuSeO}$, $\text{Bi}_{0,96}\text{Pr}_{0,04}\text{CuSeO}$ и $\text{Bi}_{0,92}\text{Pr}_{0,08}\text{CuSeO}$

Таблица 4.7 – Значения плотности и теплопроводности образцов

Номинальный состав	Плотность при 298 К, % $\pm 1\%$	Теплопроводность при 573 К, Вт/(м·К)	
		Направление измерения относительно оси прессования в процессе SPS	
		Параллельно	Перпендикулярно
BiCuSeO без МП	96	н/д	0,62
BiCuSeO	97	0,63	0,79
Bi _{0,95} Nd _{0,05} CuSeO	94	0,77	0,83
Bi _{0,90} Nd _{0,10} CuSeO	94	0,85	0,91
Bi _{0,85} Nd _{0,15} CuSeO	88	0,97	1,02
Bi _{0,98} La _{0,02} CuSeO	93	0,65	0,71
Bi _{0,96} La _{0,04} CuSeO	93	0,68	0,74
Bi _{0,94} La _{0,06} CuSeO	93	0,74	0,78
Bi _{0,92} La _{0,08} CuSeO	93	0,79	0,82
Bi _{0,98} Pr _{0,02} CuSeO	94	0,62	0,72
Bi _{0,96} Pr _{0,04} CuSeO	95	0,67	0,76
Bi _{0,94} Pr _{0,06} CuSeO	94	0,68	0,78
Bi _{0,92} Pr _{0,08} CuSeO	94	0,73	0,81
Bi _{0,98} Sm _{0,02} CuSeO	94	0,68	0,79
Bi _{0,96} Sm _{0,04} CuSeO	94	0,72	0,82
Bi _{0,94} Sm _{0,06} CuSeO	94	0,75	0,85
Bi _{0,92} Sm _{0,08} CuSeO	92	0,80	0,87

В соответствии с (4.26), в предположении, что при замещении висмута редкоземельными элементами изменяется только средняя атомная масса, можно ожидать снижение решеточной теплопроводности, однако оно не будет превышать 3 – 5%. Также стоит учитывать увеличение электронной составляющей теплопроводности при замещении висмута РЗЭ. Как результат, значительных изменений общей теплопроводности не ожидалось.

Общая теплопроводность растет при увеличении степени замещения висмута редкоземельными элементами, что обусловлено в основном ростом её электронной составляющей, как обсуждалось ранее. Температурные зависимости теплопроводности серий образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$), $x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ представлены на рисунке 4.34 [204,205,214,217]. Для всех образцов характер температурной зависимости общей теплопроводности является гиперболическим, т.е. $\kappa \propto 1/T$. Теплопроводность находится в

интервале 0,8 – 1,2 Вт/(м·К) при комнатной температуре и снижается до 0,5 – 0,75 Вт/(м·К) при температуре 923 К. При высоких температурах теплопроводность замещенных оксиселенидов выше, что, как будет показано далее, обусловлено увеличением вклада электронной теплопроводности по сравнению с нелегированным BiCuSeO.

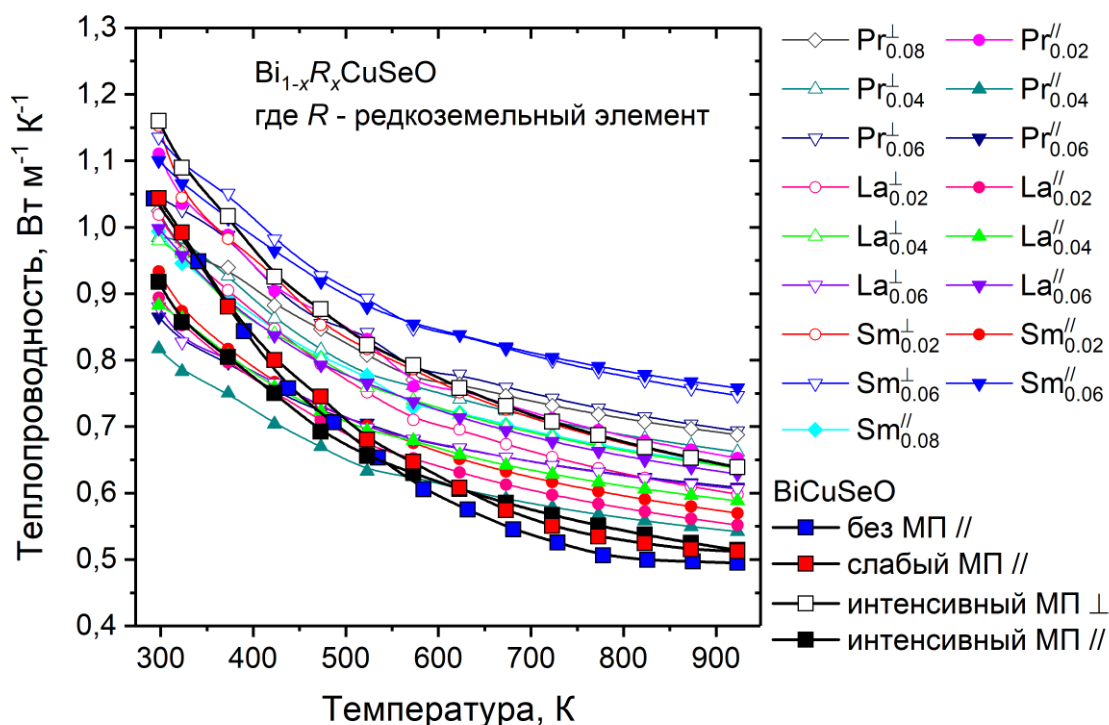


Рисунок 4.34 – Температурные зависимости теплопроводности для серии образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$), $x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$

Образец, приготовленный без использования механического помола в процессе приготовления обладает более низкой теплопроводностью. Электронная составляющая теплопроводности была рассчитана в соответствии с законом Видемана-Франца (1.15), а решеточная составляющая теплопроводности как разность общей и электронной теплопроводностей (1.14). Число Лоренца рассчитывалось по модели SPB-APS (4.15). Решеточная теплопроводность BiCuSeO в принципе слабо зависит от режима механического помола или степени замещения висмута и изменяется не более чем на 10%. При этом, в перпендикулярном направлении решеточная теплопроводность значительно выше, как обсуждалось ранее, это обусловлено направленным ростом плосковытянутых зерен в процессе спекания. Как результат, теплопроводность в перпендикулярном направлении на ~25% выше (см. Рис. 4.35а). Для легированных образцов наблюдаются аналогичные изменения. В то же время, электронная составляющая теплопроводности сильно зависит как от режима механического помола, так и от степени замещения висмута (см. Рис. 4.35б). Все изменения,

обуславливающие соответствующие изменения электронной составляющей теплопроводности могут быть объяснены за счет увеличения концентрации основных носителей заряда, как это было показано при обсуждении изменений электрофизических свойств в разделах 4.3.2 и 4.3.3.

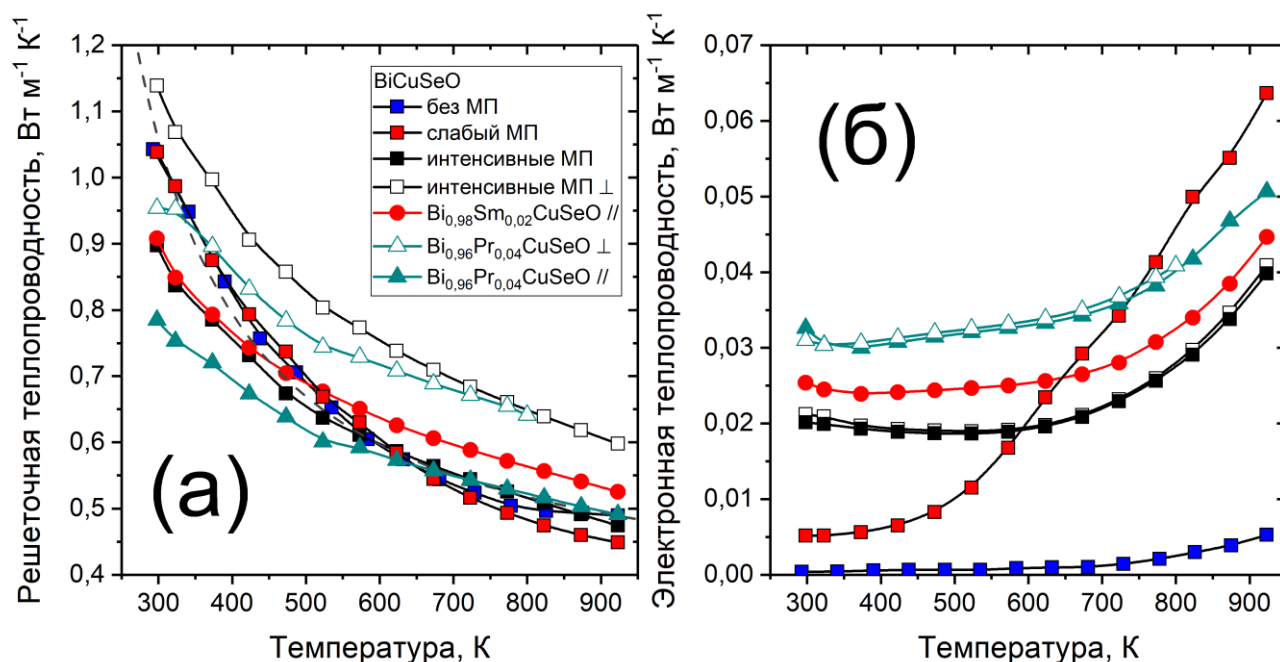


Рисунок 4.35 – Температурные зависимости (а) решеточной и (б) электронной теплопроводности для образцов, полученных с разными режимами МП и Bi_{1-x}R_xCuSeO (R = Pr, Sm), x = 0; 0,02; 0,04

Стоит отметить, что необходимо учитывать влияние плотности пористых образцов на тепловые и электрофизические свойства. Влияние пористости становится заметным при объемной плотности менее 95 % от кристаллографической. Для учета пористости можно использовать известные соотношения, установленные для пористых керамик [241]:

$$\kappa_{\text{eff}}(d, T) = \kappa(T) \cdot e^{-1.5 \left(\frac{1-d}{d} \right)}, \quad (4.27)$$

где d – относительная плотность (относительно кристаллографической).

Аналогично, пористость может быть учтена в теплоемкости [242]:

$$C_{p, \text{eff}}(d, T) = d \cdot C_p(T) \quad (4.28)$$

Величину удельной электропроводности также можно скорректировать на величину плотности [243,244]:

$$\sigma_{eff}(d, T) = \sigma(T) \cdot \left(1 - \frac{3(1-d)}{3-d}\right) \quad (4.29)$$

Учитывая, что плотность всех образцов составляет ~94% поправка на плотность одинакова и не изменяет общих рассуждений о механизмах изменений электрофизических и тепловых свойств BiCuSeO.

В соответствии с формулой (1.40) можно оценить среднюю длину свободного пробега фонона в материале исходя из значений теплоемкости, плотности и теплопроводности [42]. Для оксидов металлов в принципе характерны малые значения длины свободного пробега l_{ph} от 10 до 100 нм, поэтому дополнительное наноструктурирование обычно не приводит к значимым изменениям в теплопроводности при высоких температурах где основным механизмом рассеяния является фонон-фононное рассеяние [245]. Именно этим можно объяснить отсутствие значительных изменений решеточной теплопроводности в зависимости от режима МП. При низких температурах, где рассеяние фононов на границах зерен еще имеет весомый вклад, для образца, приготовленного с использованием интенсивного механического помола длина свободного пробега фононов меньше, как и теплопроводность (см. Рис. 4.35а и 4.36), однако при высоких температурах влияние механического помола на теплопроводность и длину свободного пробега фононов фактически отсутствует.

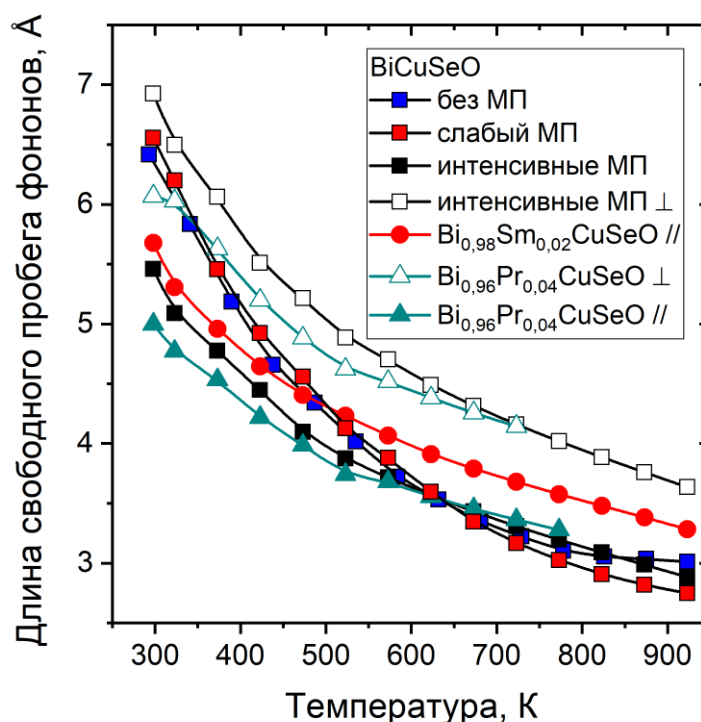


Рисунок 4.36 – Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов для образцов, полученных с разными режимами МП и Bi_{1-x}R_xCuSeO (R = Pr, Sm), x = 0; 0,02; 0,04

Выводы к главе 4

Методом ампульного двухступенчатого твердофазного синтеза с последующим искровым плазменным спеканием были синтезированы объемные поликристаллические термоэлектрические материалы на основе оксиселенидов BiCuSeO . С целью одновременного увеличения концентрации основных носителей заряда наряду с увеличением их подвижности, в процессе приготовления порошков использовался интенсивный механический помол на всех промежуточных стадиях твердофазного синтеза, а висмут замещался редкоземельными элементами цериевой группы La, Nd, Pr и Sm. Ожидалось, что механический помол позволит увеличить концентрацию носителей заряда за счет формирования большого количества акцепторных дефектов, а замещение висмута редкоземельными элементами, в свою очередь, приведет к увеличению подвижности носителей заряда.

Исследования микроструктуры показали, что при искровом плазменном спекании, в ходе которого используется одноосное прессование, плосковытянутые зерна, характерные для соединений семейства оксигалкогенидов, преимущественно растут перпендикулярно оси прессования. Что в свою очередь приводит к анизотропии теплопроводности [168].

Использование механического помола в планетарной микромельнице в процессе получения порошка BiCuSeO приводит к увеличению концентрации основных носителей заряда более чем на порядок (см. Рис. 4.23) за счет формирования акцепторных дефектов в структуре объемных образцов. В то же время замещение висмута редкоземельными элементами приводит к дальнейшему росту концентрации носителей заряда, и как следствие, электропроводности. При этом подвижность основных носителей заряда незначительно снижается при увеличении степени помола (см. Табл. 4.3) и продолжает слабое снижение при увеличении степени замещения висмута РЗЭ. Как было установлено по результатам теоретических расчетов из первых принципов, такое неожиданное изменение транспортных параметров может быть обусловлено формированием дополнительного количества вакансий как висмута, так и меди при замещении висмута редкоземельными элементами (см. Табл. 4.6).

При таком способе получения составов $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}; x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$) [204,205,214,217] и $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15$) [168] был достигнут уровень концентраций основных носителей заряда, достигаемый для образцов, легированных Ba, Sr или Ca (см. Рис. 4.37), которые являются одними из наиболее эффективных замещающих элементов с точки зрения оптимизации концентрации носителей заряда. При этом подвижность носителей заряда не только не увеличивается при замещении висмута редкоземельными элементами, но уменьшается до уровня $\sim 2 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Такое изменение подвижности основных носителей заряда обусловлено большой дефектностью структур, формирующихся в объемных образцах Bi_{1-}

xR_xCuSeO , синтезируемых с использованием интенсивного механического помола. Однако, при больших концентрациях РЗЭ концентрация и подвижность основных носителей заряда находятся на том же уровне, что для Ba- и Sr-легированных образцов. Тем не менее, в то время как щелочноземельные металлы приводят к значительному снижению теплопроводности, в случае замещения висмута редкоземельными элементами этого не происходит ввиду близости их ионных радиусов и незначительного отличия атомных масс. Соответственно, эффективность замещения висмута редкоземельными элементами ниже по сравнению с замещением щелочноземельными металлами.

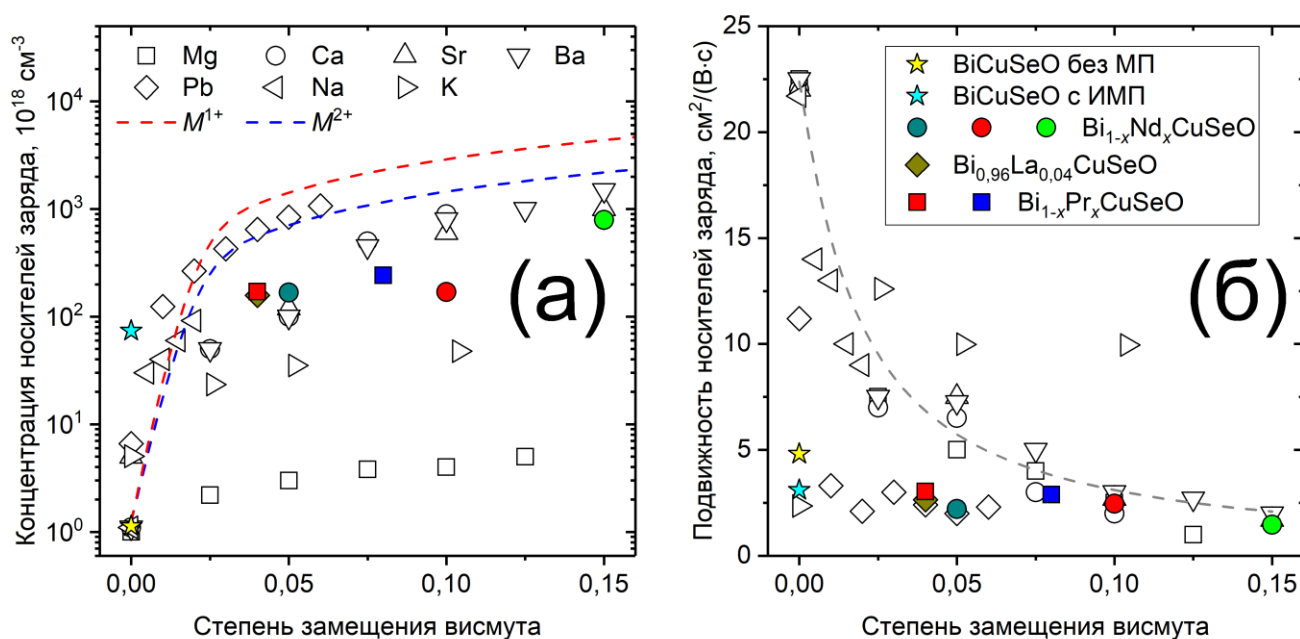


Рисунок 4.37 – Зависимость (а) концентрации и (б) подвижности основных носителей заряда в зависимости от замещающего элемента и степени замещения висмута; представлены результаты полученные в ходе выполнения исследования (цветные символы) и литературные данные (черно-белые символы) [10,11,80,111,117,136,138]; M^{2+} , M^+ – номинальная концентрация носителей заряда для данного типа замещения

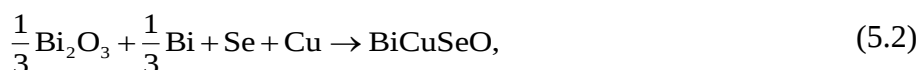
Глава 5. Реакционное искровое плазменное спекание BiCuSeO

5.1 Анализ химических реакций получения BiCuSeO

Как было отмечено в разделе 2.1, фаза BiCuSeO может быть получена с использованием разных исходных компонентов, т.е. по разным химическим реакциям:



и



В ходе получения материала методом двухступенчатого твердофазного синтеза выбор реакции, используемой для синтеза, не имеет большого значения ввиду длительности отжигов, что в любом случае приведет к образованию фазы BiCuSeO. Стоит отметить, что в подавляющем большинстве работ для получения оксиселенидов используется реакция (5.2), однако, в работе [164] было показано, что для быстрых неравновесных процессов, используемых для получения фазы оксиселенида, выбор реакции становится принципиально важным и, фактически, определяющим возможность получения однофазных гомогенных образцов. В связи с этим, прежде всего необходимо сравнить обе реакции с точки зрения термодинамики. Самым простым оценочным способом является сравнение свободной энергии Гиббса этих реакций. Учитывая, что:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (5.3)$$

а для реакции образования:

$$\begin{cases} \Delta H_{\text{обр}} = \sum_i \Delta H_i^0(\text{np}) - \sum_i \Delta H_i^0(\text{исх}) \\ \Delta S_{\text{обр}} = \sum_i \Delta S_i^0(\text{np}) - \sum_i \Delta S_i^0(\text{исх}) \end{cases}, \quad (5.4)$$

где $\Delta H_i^0(\text{np})$, $\Delta S_i^0(\text{np})$, $\Delta H_i^0(\text{исх})$, $\Delta S_i^0(\text{исх})$ – энтальпия и энтропия образования продуктов реакции и исходных компонентов, соответственно, Дж/моль, Дж/(моль·К).

Если принять:

$$\begin{cases} \Delta H_{\text{BiCuSeO}}^0 = A \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \\ \Delta S_{\text{BiCuSeO}}^0 = B \frac{\text{Дж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})} \end{cases}, \quad (5.5)$$

тогда, используя табличные данные (см. Табл. 5.1) для известных соединений можно получить выражение свободной энергии Гиббса для каждой реакции:

$$\Delta G_{(4.1)}^0 = A - BT + 1,573 \cdot 10^5 + 141,7 \cdot T, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (5.6)$$

и

$$\Delta G_{(4.2)}^0 = A - BT + 1,913 \cdot 10^5 + 145,0 \cdot T, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (5.7)$$

Таблица 5.1 – Термодинамические свойства используемых для синтеза BiCuSeO веществ [246]

Вещество	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)
Bi	0	56,7
Bi ₂ O ₃	573,9	151,5
Cu	0	33,2
CuO	157,3	42,6
Se	0	42,4
BiCuSeO	A	B

Соответственно,

$$\Delta G_{(4.1)}^0 - \Delta G_{(4.2)}^0 = -3,4 \cdot 10^4 - 3,3 \cdot T \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (5.8)$$

Это означает, что по абсолютному значению $\Delta G_{(4.1)}^0$ больше, чем $\Delta G_{(4.2)}^0$, следовательно, можно сделать вывод, что реакция (5.1) имеет бóльшую термодинамическую движущую силу и меньшую энергию активации. Другими словами, реакция (5.1) энергетически более выгодна, по сравнению с реакцией (5.2) [247].

5.2 Исследование процесса фазообразования BiCuSeO в ходе реакционного искрового плазменного спекания

Для исследования процесса формирования фазы BiCuSeO в ходе реакционного искрового плазменного спекания, описанного в разделе 2.4, было приготовлено две стехиометрические смеси в соответствии с реакциями (5.1) и (5.2), соответственно. Исходные смеси подвергались механическому помолу в планетарной микромельнице в течение 5 минут со скоростью 850 об/мин в атмосфере воздуха в реверсивном режиме, отношение массы материала образца к массе шаров составляло 1:5, диаметр корундовых шаров 5 мм, и объем размольных стаканов из оксида циркония 45 мл. Полученные порошки загружались в графитовую пресс-форму внутренним диаметром 10 мм, боковые стенки и пространство между пуансонами и порошком закрывалось графитовой бумагой во избежание прилипания образца к графитовой пресс-форме. Соответственно, процессы консолидации и фазообразования происходили одновременно с нагревом пресс-формы в установке SPS за счет пропускания высокочастотного импульсного тока. С целью исследования эволюции фазового состава в процессе реакционного искрового плазменного спекания (РИПС или reactive spark plasma sintering, RSPS) была проведена серия экспериментов: в ходе синтеза ряда образцов процесс был остановлен при 200 °C, 400 °C, 600 °C и после выдержки на температуре 700 °C для проведения микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов порошков. Для этого эксперимента использовались стандартные параметры искрового плазменного спекания, наиболее часто используемые при спекании оксиселенидов BiCuSeO : давление составляло 50 МПа, время выдержки при 700 °C – 5 минут, скорость нагрева и охлаждения составляли 50 и 20 °/мин, соответственно. Исходный порошок просеивался, размер частиц составлял не более 150 мкм; излучение, при РФА – $\text{CuK}\alpha$.

1) Реакционное искровое плазменное спекание смеси $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO}$.

По результатам микрорентгеноспектрального и фазового анализов было установлено, что образование BiCuSeO идет в два этапа: в первую очередь, при низких температурах образуется BiSe , который впоследствии реагируя с CuO образует BiCuSeO как показано на рисунках 5.1 и 5.2. Более того, энергия активации реакции (5.1) по-видимому настолько мала, что образование BiSe и BiCuSeO начинается уже при механическом помолу смеси в планетарной микромельнице (см. Рис. 5.1а и 5.2). При дальнейшем нагреве в процессе РИПС происходит только увеличение количества основной фазы BiCuSeO и уменьшение количества исходных фаз. Однако, при температуре выше 400 °C образуется вторичная сложная фаза на основе Bi , Se и O , а также незначительное количество селенида меди $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ (см. Рис. 5.2). Стоит отметить, что образование фазы BiCuSeO в объеме во время процесса RSPS происходит по тем же механизмам, что и при механохимическом синтезе в порошковом состоянии [164].

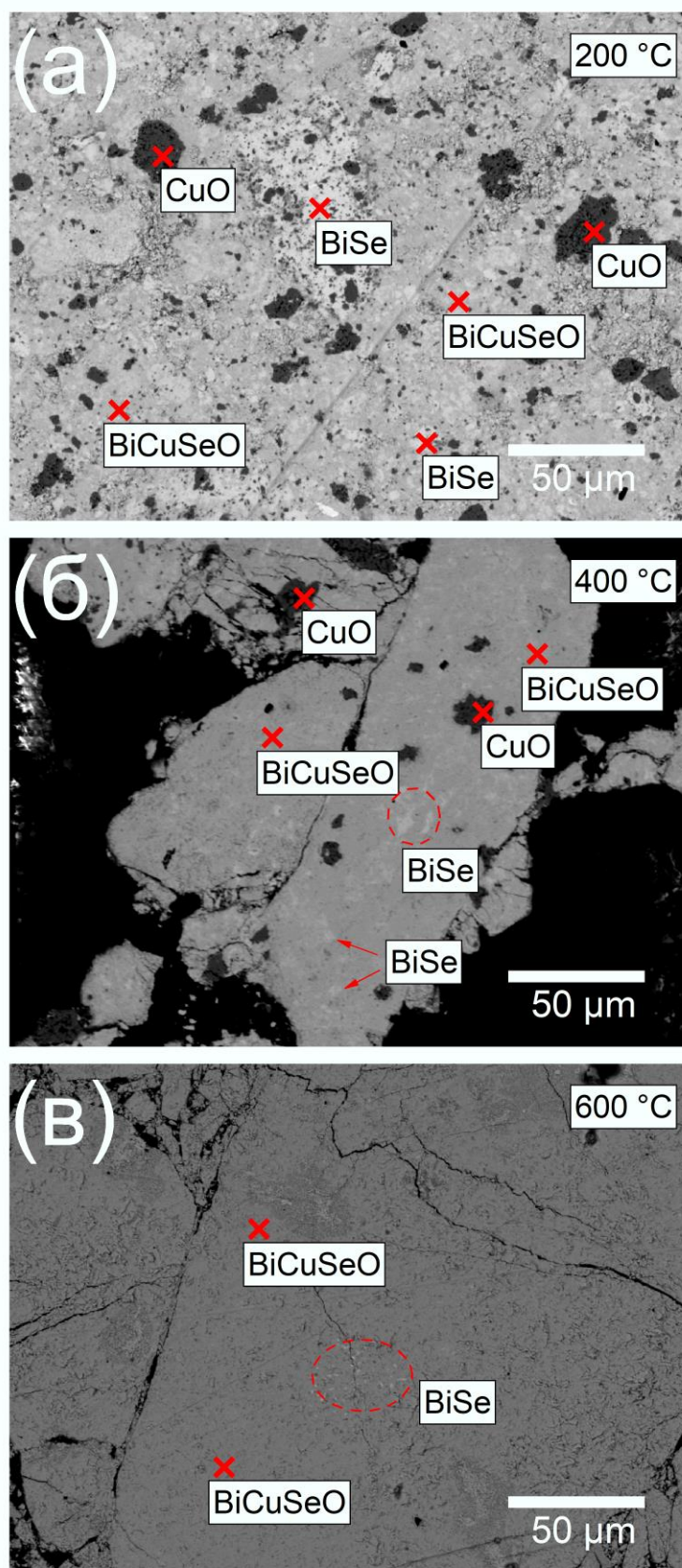


Рисунок 5.1 – СЭМ изображения холоднопрессованных порошков смеси $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO}$ в обратноотраженных электронах при нагреве в процессе РИПС до (а) 200 °C, (б) 400 °C и (в) 600 °C, соответственно

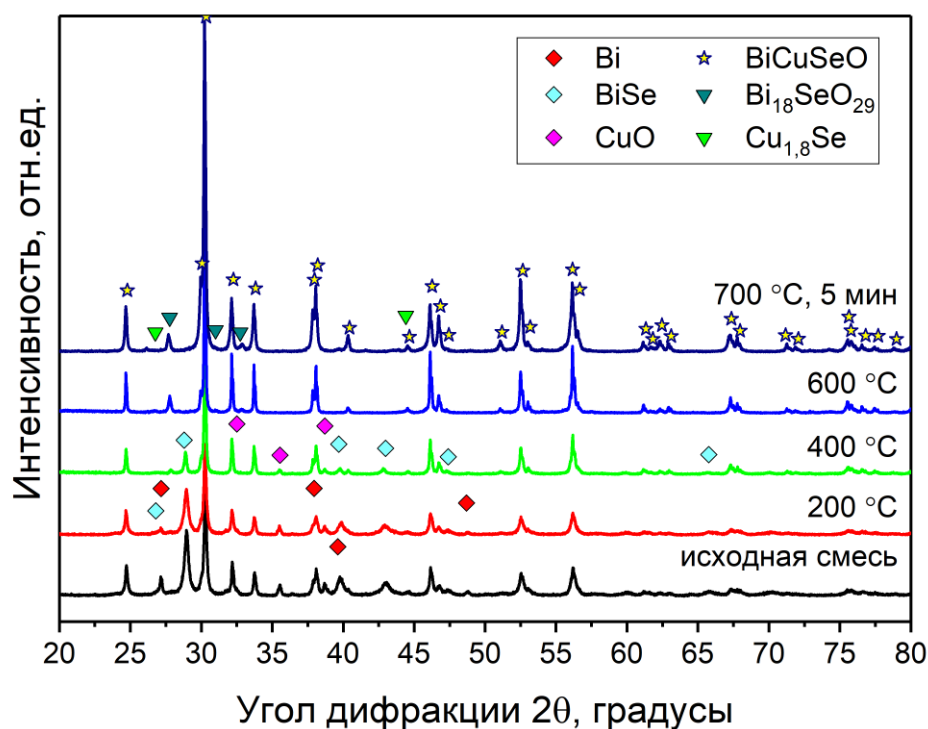


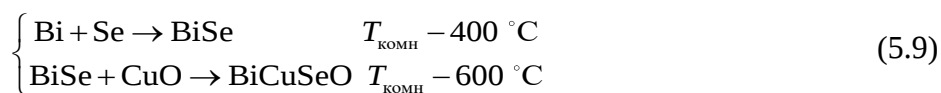
Рисунок 5.2 – Эволюция фазового состава смеси Bi + Se + CuO при нагреве в процессе RSPS: дифрактограммы BiCuSeO при разных температурах остановки процесса

Фазовый состав BiCuSeO при каждой температуре представлен в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Фазовый состав исследуемого образца в процессе РИПС

Этап РИПС	Фазовый состав
Исходная смесь	Bi, BiSe, CuO, BiCuSeO
200 °C	Bi, BiSe, CuO, BiCuSeO
400 °C	BiSe, CuO, BiCuSeO, Bi ₁₈ SeO ₂₉
600 °C	BiCuSeO, Bi ₁₈ SeO ₂₉ , Cu _{1,8} Se
700 °C 5 минут	BiCuSeO, Bi ₁₈ SeO ₂₉ , Cu _{1,8} Se

В соответствии с полученными результатами, представленными на рисунках 5.1, 5.2 и в таблице 5.2 был предложен следующий механизм фазообразования по реакции (5.1):



2) Реакционное искровое плазменное спекание смеси $\frac{1}{3} \text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3} \text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu}$.

Прежде всего стоит отметить, что после механического помола смеси никаких новых фаз обнаружено не было, то есть в процессе МП фазообразование не происходило, более того, даже промежуточных фаз BiSe или CuSe обнаружено не было (см. Рис. 5.3а). При последующем нагреве смеси в установке искрового плазменного спекания образуются селениды меди и висмута (см. Рис. 5.4). Однако, селенид висмута сразу реагирует с оксидом висмута, образуя промежуточную фазу Bi_2SeO_2 , которая, реагируя с Cu_{2-x}Se , образует BiCuSeO (см. Рис. 5.3 и 5.4). Тем не менее, в составе остается селенид меди CuSe и незначительное количество оксида висмута. Наблюдаемый механизм фазообразования в объемном образце в полной мере соответствует процессам фазообразования, проходящим в порошке во время самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [166].

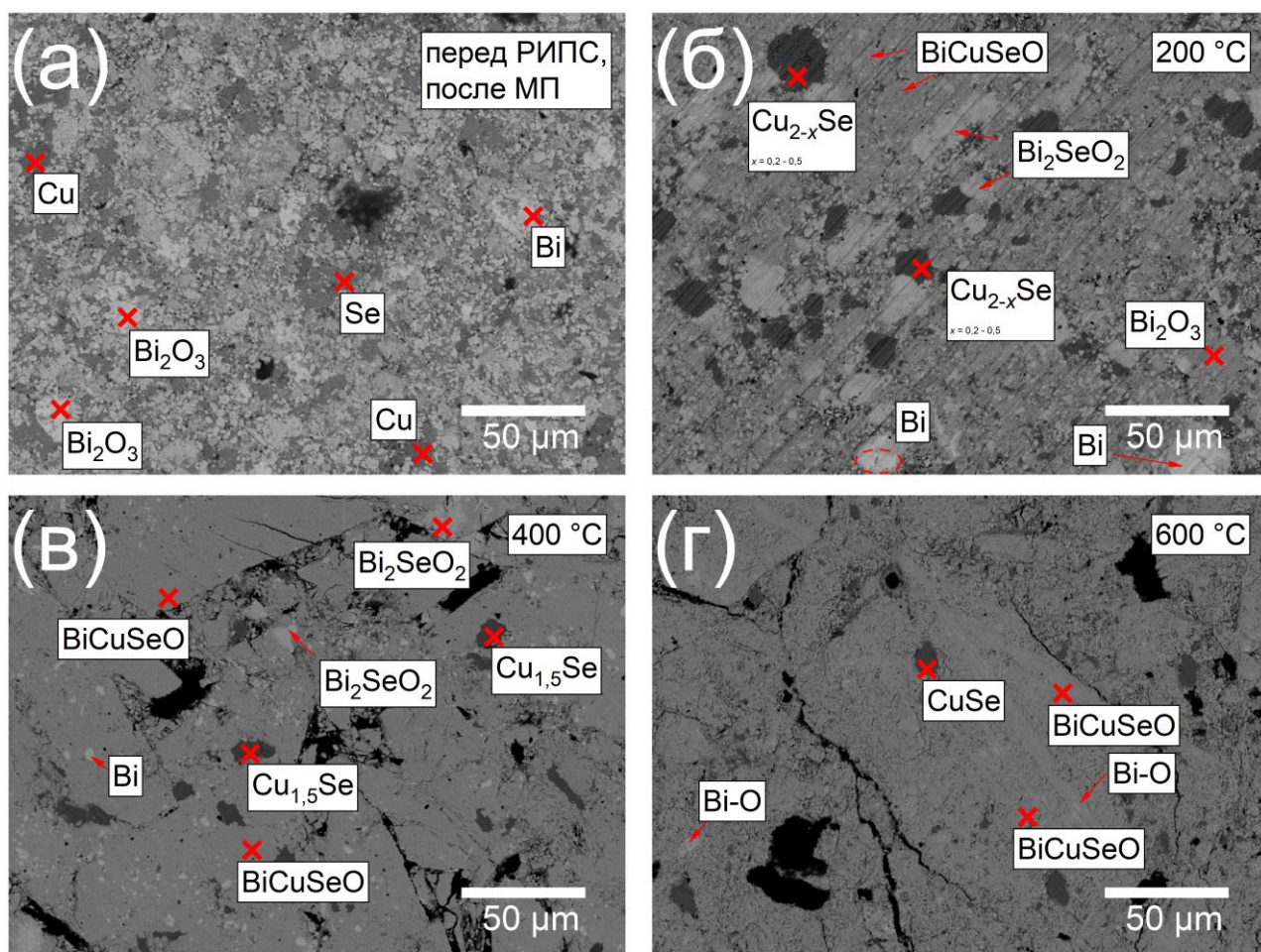


Рисунок 5.3 – СЭМ изображения холоднопрессованных порошков смеси

$\frac{1}{3} \text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3} \text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu}$ в обратноотраженных электронах (а) до начала, и в процессе РИПС при температурах (б) 200 °C, (в) 400 °C и (г) 600 °C, соответственно

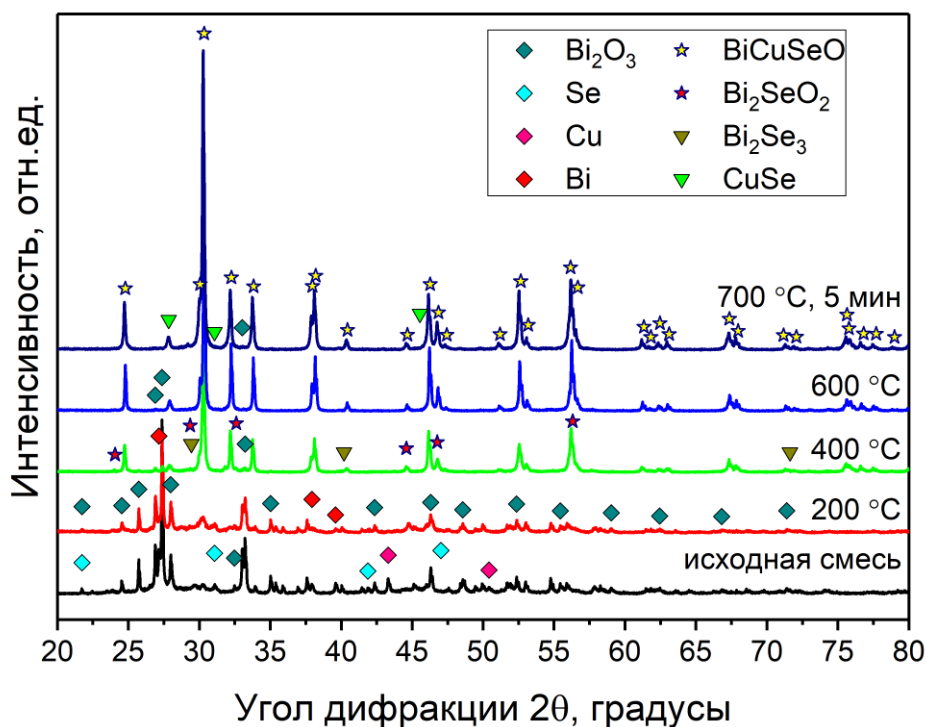


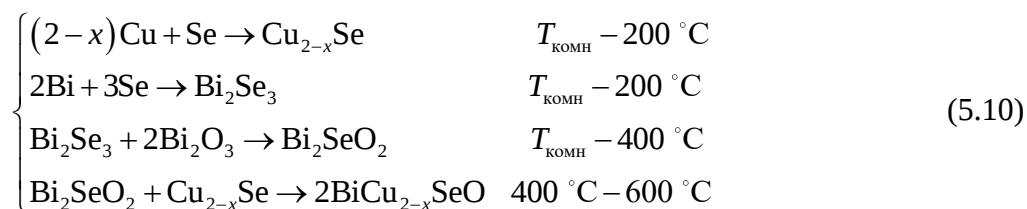
Рисунок 5.4 – Эволюция фазового состава смеси $\frac{1}{3}\text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu}$ при нагреве в процессе RSPS: дифрактограммы BiCuSeO при разных температурах остановки процесса

Фазовый состав BiCuSeO при каждой температуре представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Фазовый состав образца в процессе РИПС

Этап РИПС	Фазовый состав
Исходная смесь	Bi_2O_3 , Bi, Se, Cu
200 °C	Bi_2O_3 , Bi, Se, Cu_{2-x}Se , Bi_2Se_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$
400 °C	BiCuSeO, Cu_{2-x}Se , $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$
600 °C	BiCuSeO, Cu_{2-x}Se
700 °C 5 минут	BiCuSeO, Cu_{2-x}Se

В соответствии с полученными результатами, представленными на рисунках 5.3, 5.4 и в таблице 5.3 был предложен следующий механизм фазообразования по реакции (5.2):



3) Твердофазный синтез BiCuSeO по реакциям $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO}$ и $\frac{1}{3}\text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu}$

Для сравнения методов получения методом твердофазного синтеза были приготовлены два образца, синтезированные с использованием реакций (5.1) и (5.2), соответственно. Ожидается, за время проведения двух ступеней твердофазного синтеза обоих образцах сформировалась фаза BiCuSeO, при дальнейшем спекании методом SPS фазовый состав не изменялся. Однако, в составе обоих образцов был обнаружен селенид меди (см. Рис. 5.5).

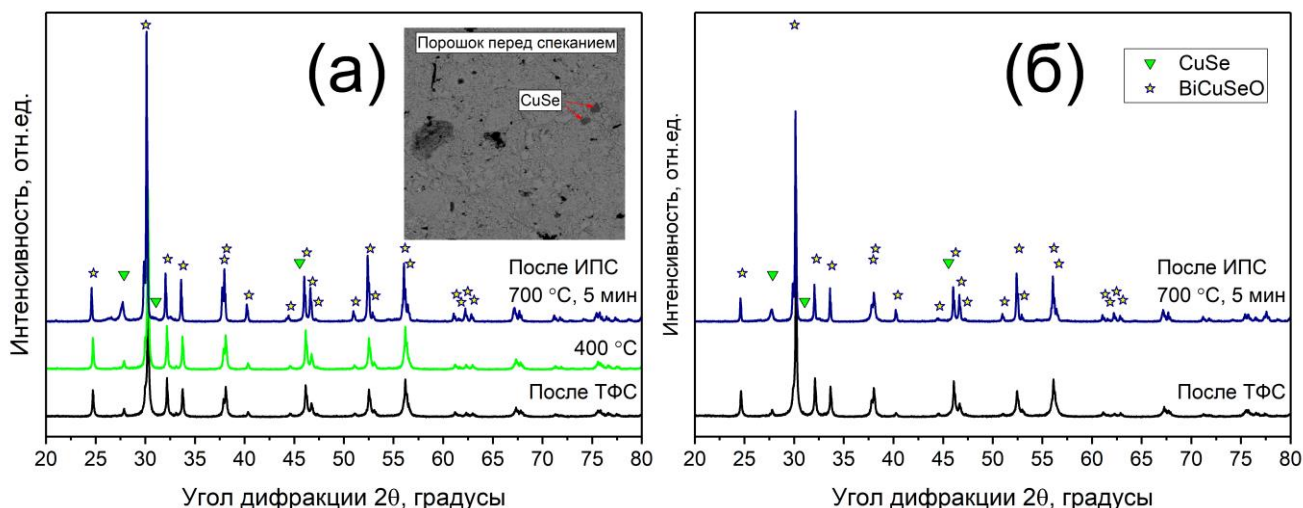


Рисунок 5.5 – Дифрактограммы образцов, полученных методом ТФС по реакции

(а) $\frac{1}{3}\text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu}$ и (б) $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO}$, соответственно

4) Выводы по разделу

Исследование процесса формирования фазы BiCuSeO в процессе реакционного искрового плазменного спекания показало, что независимо от типа реакции, выбранной для синтеза, возможно получение фазы BiCuSeO непосредственно в объемном виде, минуя стадию приготовления порошка. Важно отметить, что образование фазы по реакции $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO} \rightarrow \text{BiCuSeO}$ начинается при более низких температурах, фактически, еще на стадии смешения порошка в планетарной микромельнице при комнатной температуре. Тем не менее, в обоих случаях основная фаза BiCuSeO полностью формируется до температуры 600 °C.

При получении фазы BiCuSeO методом твердофазного синтеза используемая реакция не вносит каких-либо значительных особенностей в процесс получения объемного образца. В то же время, как будет показано далее, особенности образования фазы BiCuSeO , характерные для каждой из реакций, вносят большой вклад в качество получаемых в процессе РИПС объемных образцов [168,247].

5.3 Исследование влияния параметров реакционного искрового плазменного спекания на термоэлектрические свойства

Как было показано в предыдущем разделе, метод реакционного искрового плазменного спекания позволяет получить фазу BiCuSeO в объемном состоянии за ~ 1 час, что на порядки быстрее в сравнении с традиционным твердофазным синтезом [168,247]. Однако, учитывая чувствительность электрофизических свойств оксиселенидов BiCuSeO к дефектам (в особенности, вакансиям) и особенностям микроструктуры, важно установить закономерности влияния параметров процесса РИПС на структурные и термоэлектрические свойства BiCuSeO . В качестве варьируемых параметров процесса были выбраны время выдержки при температуре спекания и скорость нагрева.

5.3.1 Микроструктура. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы. Плотность

Во время процесса реакционного искрового плазменного спекания фиксировалось смещение пуансонов, которое позволяет судить об усадке материала во время спекания, скорость этого смещения, температура, прикладываемое давление, давление в камере, значения тока и вольтажа. На рисунке 5.6 показаны профили спекания смеси $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO}$ при различных времени выдержки и скорости нагрева, под кривой температуры указана плотность полученного объемного образца. На рисунке 5.6е представлен профиль спекания порошка BiCuSeO , приготовленного методом ТФС. Стоит отметить, что для всех образцов при нагревании проводилась выдержка при температуре 200°C в течение 2 минут для дополнительной просушки порошка. При медленном нагреве со скоростью $25^\circ/\text{мин}$ скорость усадки плавно возрастает и снижается на протяжении всего процесса, по своей форме кривая изменения скорости усадки близка к форме кривой для порошка, полученного методом ТФС, на которой наблюдается плавное увеличение скорости усадки и её более резкое замедление (см. Рис. 5.6а и 5.6е); такой характер кривой для образца ТФС соответствует процессу уплотнения без протекания каких-либо ещё процессов во время спекания. При реакционном спекании со скоростью $25^\circ/\text{мин}$, за

счет медленной скорости нагрева невозможно выделить характерных областей протекания реакций фазообразования как это можно сделать для остальных образцов. Так, при увеличении скорости спекания до 50 °С/мин кривая изменения скорости усадки значительно изменяется, можно выделить три пика, при 200 °С, ~260 °С и ~375 °С, соответственно (см. Рис. 5.6б). Также, слабый пик, который может соответствовать непосредственно процессу уплотнения наблюдается при температуре 500 °С. Более того, при изменении скорости спекания или времени выдержки все пики сохраняются. Справедливо можно предположить, что увеличение и снижение скорости уплотнения напрямую связано с процессами фазообразования, происходящими в материале. Однако, однозначно установить связь протекающих реакций и пиков, наблюдаемых на профиле спекания, по имеющимся данным не представляется возможным. При дальнейшем увеличении скорости нагрева контроль температуры ухудшается, что приводит к незначительным перегревам как показано на рисунке 5.6г. Важно отметить, что независимо от скорости нагрева усадка всех образцов заканчивалась в интервале температур 600 – 650 °С, что также характерно для ТФС образца. Плотность спекаемых образцов составила 97 – 98% от кристаллографической, в то время как для порошка, приготовленного методом ТФС, она составила 96%.

При реакционном спекании смеси $\frac{1}{3}\text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu}$ усадка начиналась при более низких температурах 50 – 75 °С (см. Рис. 5.7), в то время как усадка смеси $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO}$ начиналась при температурах 100 – 125 °С. На профилях спекания смеси $\frac{1}{3}\text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu}$ также можно выделить два характерных пика, сохраняющихся независимо от параметров спекания. Прежде всего стоит отметить, что для порошка, полученного методом ТФС кривая скорости усадки имеет такой же характер как кривая скорости усадки порошка, приготовленного методом ТФС из смеси $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO}$ (см. Рис. 5.6е и 5.7е). Тем самым в очередной раз можно заметить, что при приготовлении порошка методом твердофазного синтеза значительной разницы по поведению порошка во время спекания и плотности нет, так как основная фаза BiCuSeO формируется ещё во время ступеней ТФС. Также важно отметить, что усадка смеси $\frac{1}{3}\text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu}$ не только начинается раньше, но и заканчивается значительно раньше, при температурах 400 – 450 °С. При дальнейшем нагреве для всех образцов наблюдалось расширение при температурах 500 – 600 °С (см. Рис. 5.7), однако на данном этапе по имеющимся данным невозможно определить однозначную причину такого поведения исследуемой смеси при реакционном спекании. Более того, именно это расширение может быть причиной того, что независимо от скорости нагрева и времени выдержки не удалось получить объемный образец плотностью выше 90% от кристаллографической.

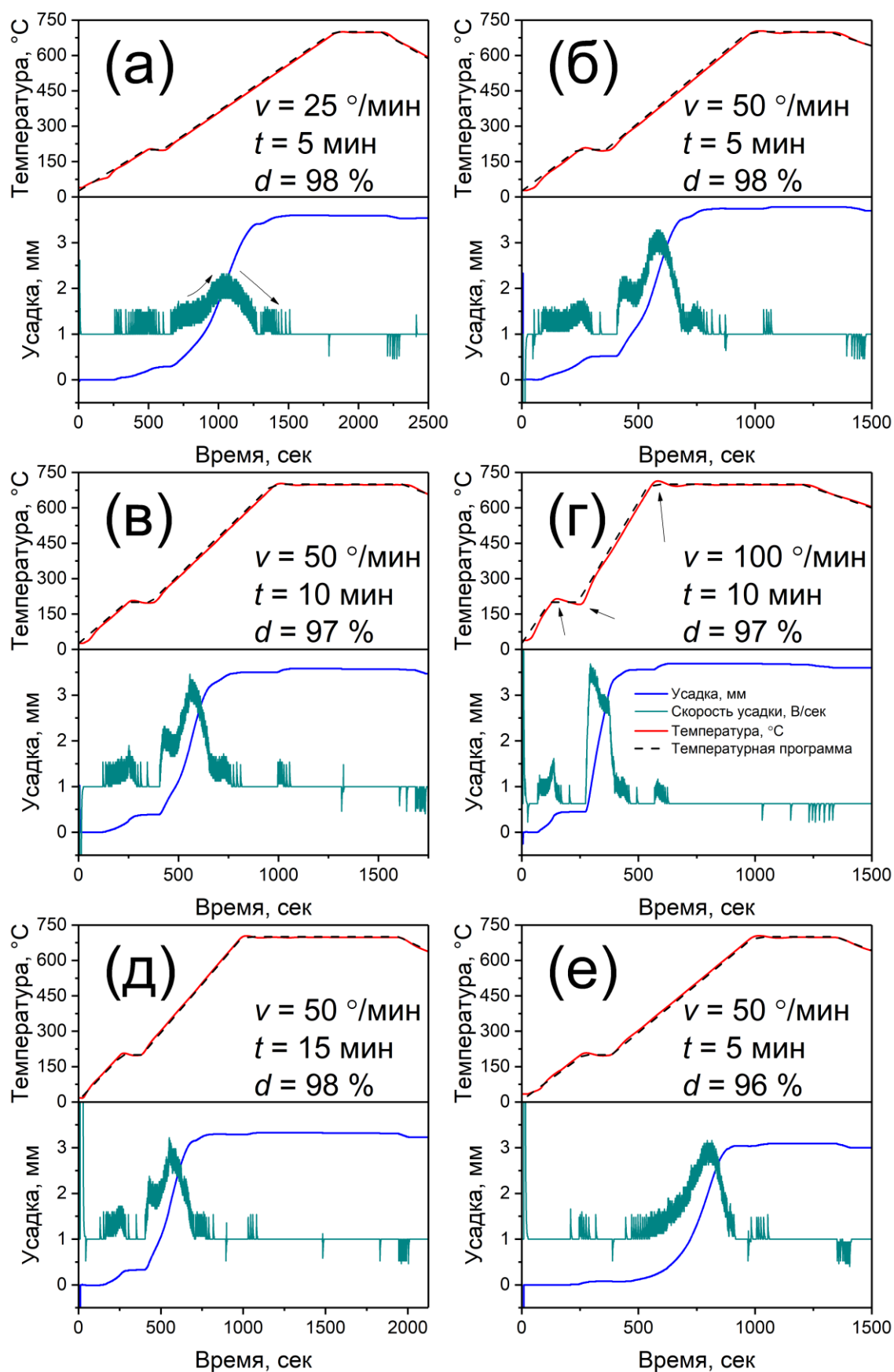


Рисунок 5.6 – Временные зависимости температуры, усадки и скорости усадки для смеси $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO}$ во время РИПС при разных времени выдержки и скорости нагрева

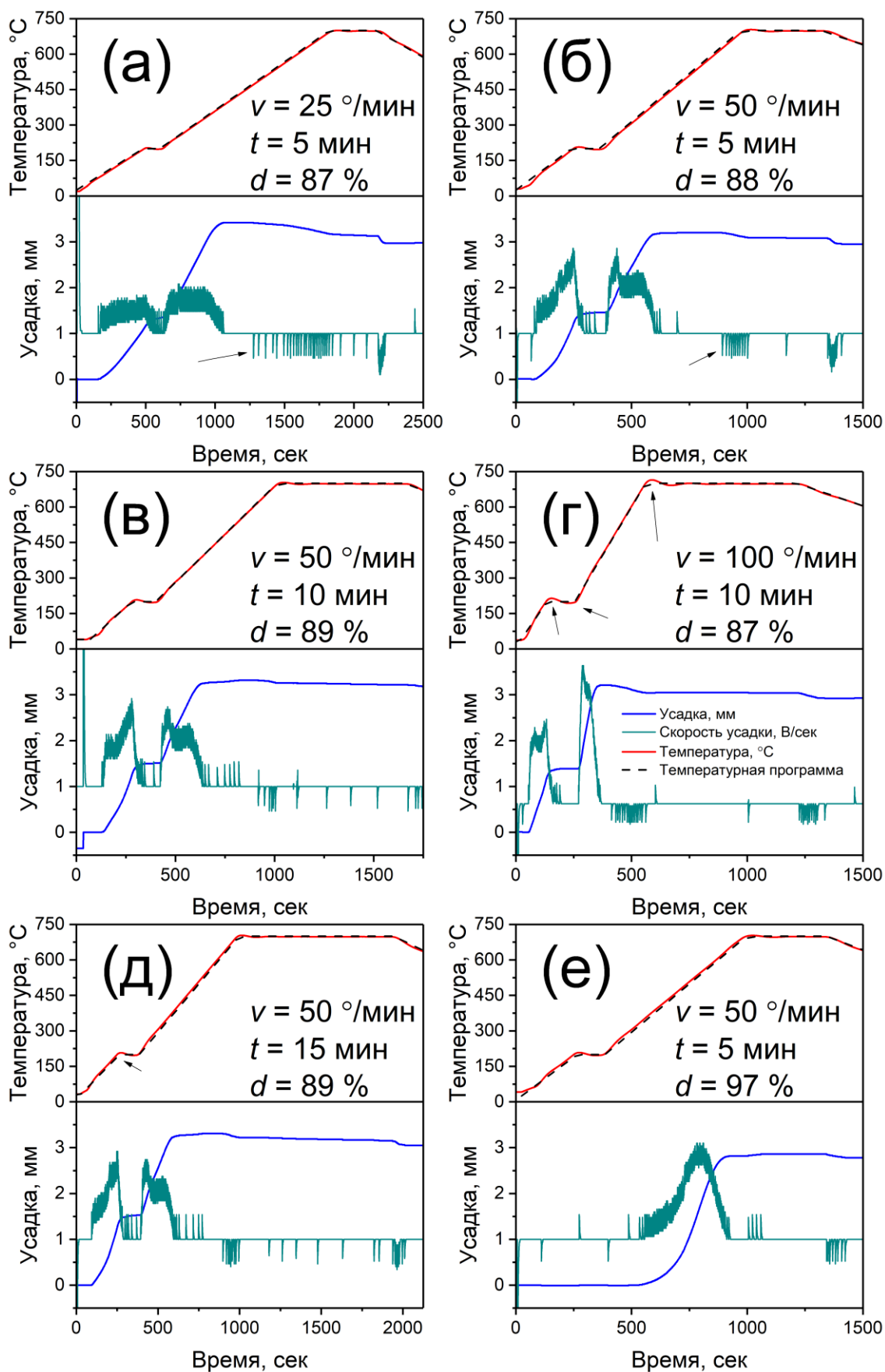


Рисунок 5.7 – Временные зависимости температуры, усадки и скорости усадки для смеси $\frac{1}{3}\text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu}$ во время РИПС при разных времени выдержки и скорости нагрева

Также был проведен рентгенофазовый анализ всех синтезированных образцов, было установлено, что параметры реакционного спекания не оказывают влияния на фазовый состав BiCuSeO (см. Рис. 5.8 и 5.9) и, как было показано ранее, во всех образцах присутствуют примесные фазы селенида висмута (см. Рис. 5.8), селенида меди и оксида висмута (см. Рис. 5.9). Соответственно, по фазовому составу образцы, приготовленные из разных смесей, отличаются незначительно, в то время как плотность отличается на 10%. Более того, параметры РИПС не оказывают влияния на фазовый состав и плотность образцов.

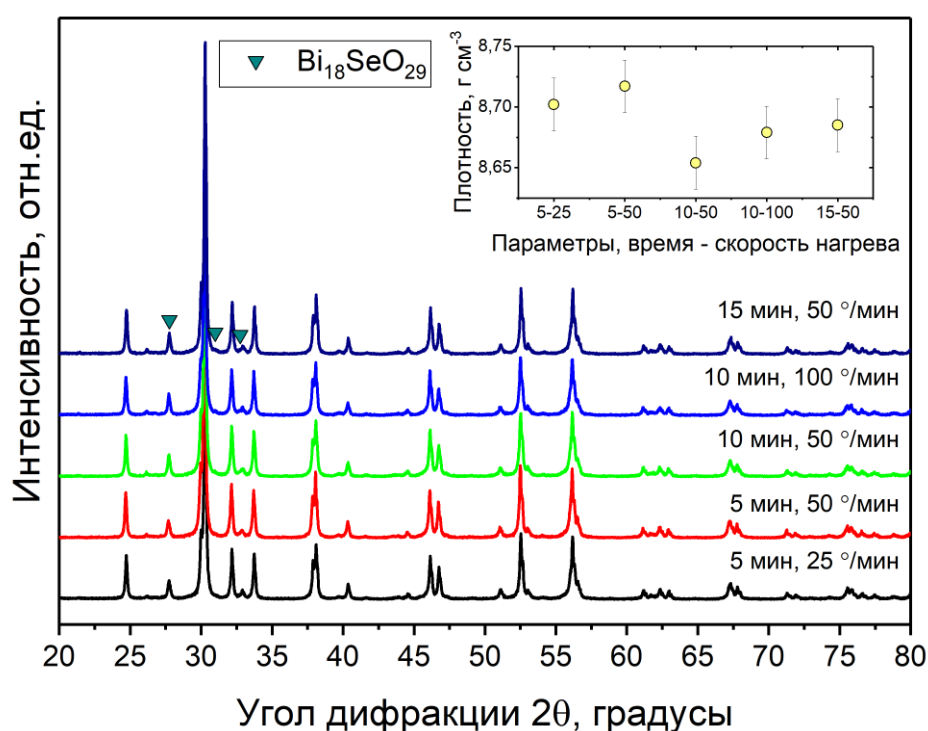


Рисунок 5.8 – Дифрактограммы объемных образцов, полученных из смеси $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO}$ при разных параметрах процесса реакционного искрового плазменного спекания

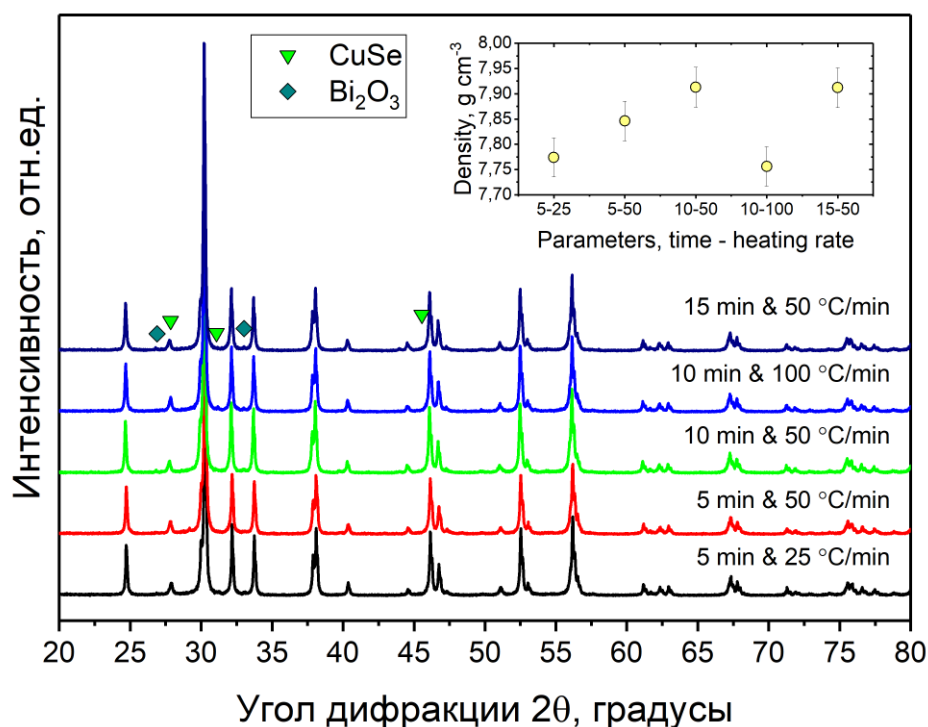


Рисунок 5.9 – Дифрактограммы образцов, полученных из смеси $\frac{1}{3}\text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu}$ при разных параметрах процесса реакционного искрового плазменного спекания

Анализ сколов объемных образцов, полученных методом реакционного искрового плазменного спекания и методом твердофазного синтеза с последующим искровым плазменным спеканием показал, что микроструктура RSPS-образцов представляет собой характерную для соединений семейства оксихалькогенидов структуру: хаотично ориентированные вдоль оси с тетрагональной кристаллической ячейки плосковытянутые зерна (см. Рис. 5.10). Также было установлено, что скорость нагрева и время выдержки не оказывают влияния на размер зерен, который составляет (1400 ± 150) нм и (1350 ± 120) нм для образцов, полученных при следующих параметрах: 5 минут – 25 °/мин и 15 минут – 50 °/мин, соответственно (см. Рис. 5.10а и 5.10в). В свою очередь, размер зерен ТФС-образцов составляет (500 ± 70) нм и (450 ± 50) нм для образцов, полученных по реакции $\frac{1}{3}\text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu} \rightarrow \text{BiCuSeO}$ и $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO} \rightarrow \text{BiCuSeO}$, соответственно (см. Рис. 5.11а и 5.11в). Такое значительное различие размеров зерен может быть обусловлено использованием интенсивного механического помола при синтезе ТФС-образцов и оно хорошо согласуется со средним размером частиц порошка перед искровым плазменным спеканием (см. Рис. 4.1).

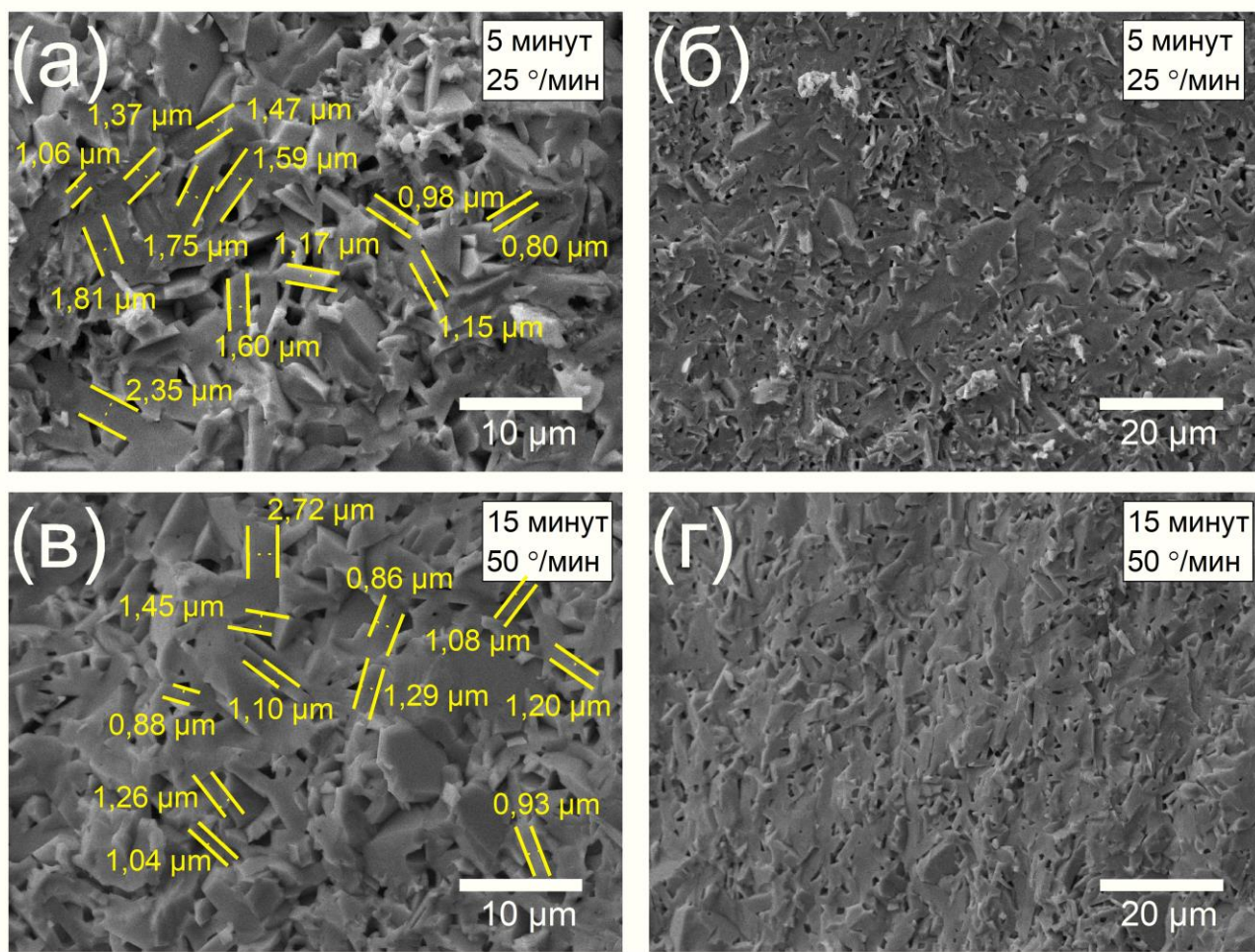


Рисунок 5.10 – СЭМ изображения сколов объемных образцов, синтезированных с использованием реакции $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO} \rightarrow \text{BiCuSeO}$, параметры РИПС: (а, б) 5 минут, 25 °/мин и (в, г) 15 минут, 50 °/мин

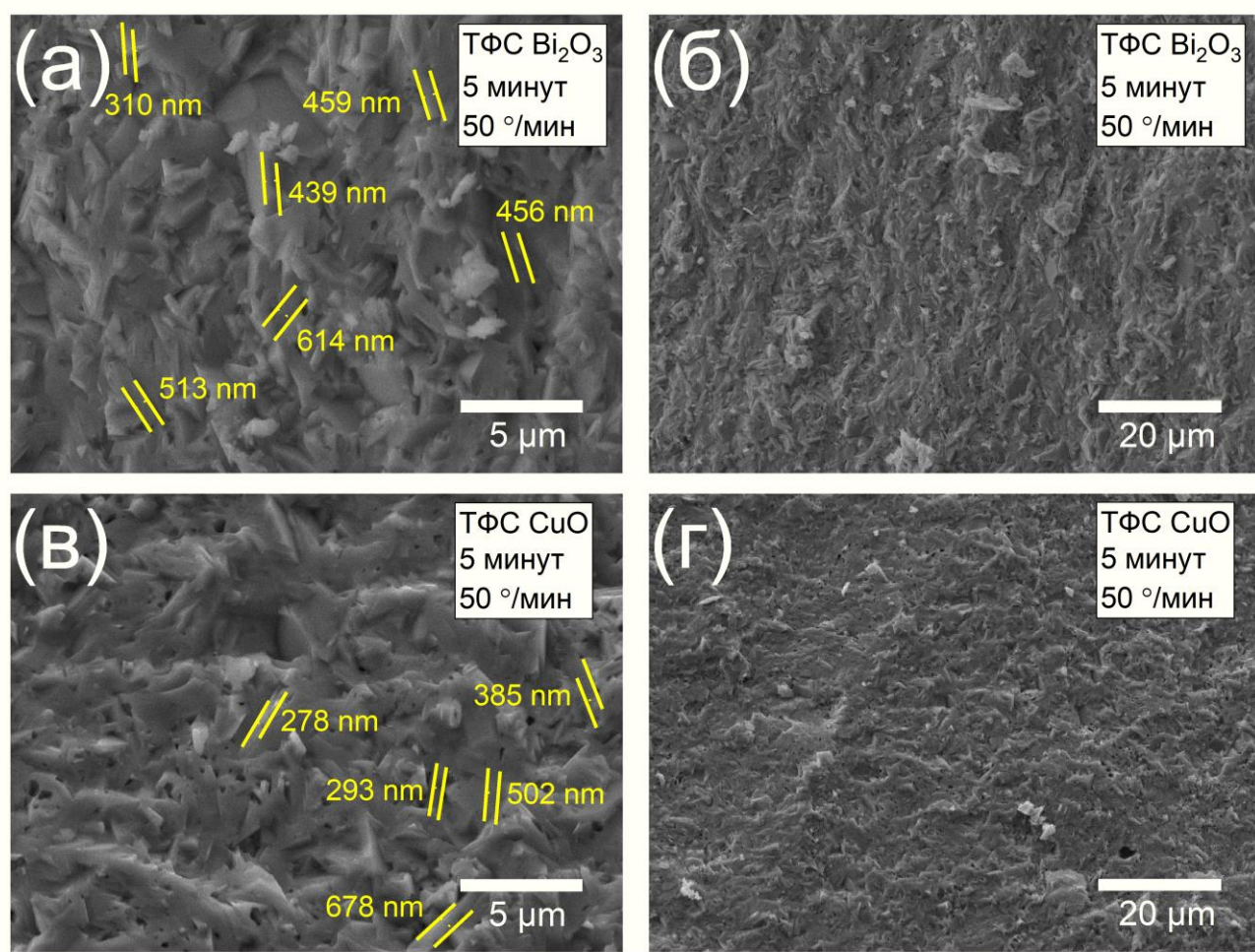


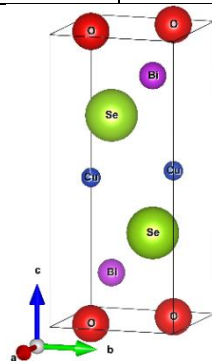
Рисунок 5.11 – СЭМ изображения сколов объемных образцов, синтезированных методом ТФС с

последующим ИПС по реакции (а, б) $\frac{1}{3} \text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3} \text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu} \rightarrow \text{BiCuSeO}$ и

(в, г) $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO} \rightarrow \text{BiCuSeO}$

Для оценки влияния параметров реакционного спекания на периоды кристаллической решетки был проведен анализ рентгеновских спектров методом Ритвельда. Соответствующие кристаллографические параметры основной фазы BiCuSeO , используемые при моделировании рентгеновского спектра в ходе рентгеноструктурного анализа представлены в таблице 5.4. На рисунке 5.12 представлены дифрактограммы образцов, полученных методом РИПС по реакции $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO} \rightarrow \text{BiCuSeO}$ и смоделированные методом Ритвельда спектры, а также их разность. Экспериментальные спектры хорошо согласуются с теоретически рассчитанным спектром, значения R -факторов: $R_p < 15 \%$, $R_{wp} < 20 \%$, $R_{exp} < 13 \%$, R -фактор Брэгга $< 15 \%$, $\chi^2 < 5$, RF -фактор $< 10 \%$. Стоит отметить, что однозначной зависимости периодов решетки от времени выдержки и/или скорости нагрева в процессе реакционного искрового плазменного спекания обнаружено не было (см. Рис. 5.12е) [247].

Таблица 5.4 – Кристаллографические данные фазы BiCuSeO, используемые при проведении рентгеноструктурного анализа

Параметр				
Пространственная группа	P4/nmm (129)			
Параметры решетки	Тетрагональная			
a, b	3,9210 Å			
c	8,9130 Å			
α, β, γ	90 °			
Правильная система точек	Bi	Cu	Se	O
x	0,250	-0,250	0,250	-0,250
y	0,250	0,250	0,250	0,250
z	0,140	0,500	0,678	0,000
$B_{\text{iso}} / U_{\text{iso}}$	0,25(1)	0,65(4)	0,21(3)	0,50(1)
Занятость позиций	1,00	0,97	1,00	1,00
Изображение структуры				
Параметры фона	Полином 6-го порядка			
Форма пика	Функция псевдо-Войта			
Экспериментальный спектр				
Температура съемки	298 К			
Интервал углов	20 – 80 °			
Излучение, длина волны	CuK α , λ = 1,54187 Å			

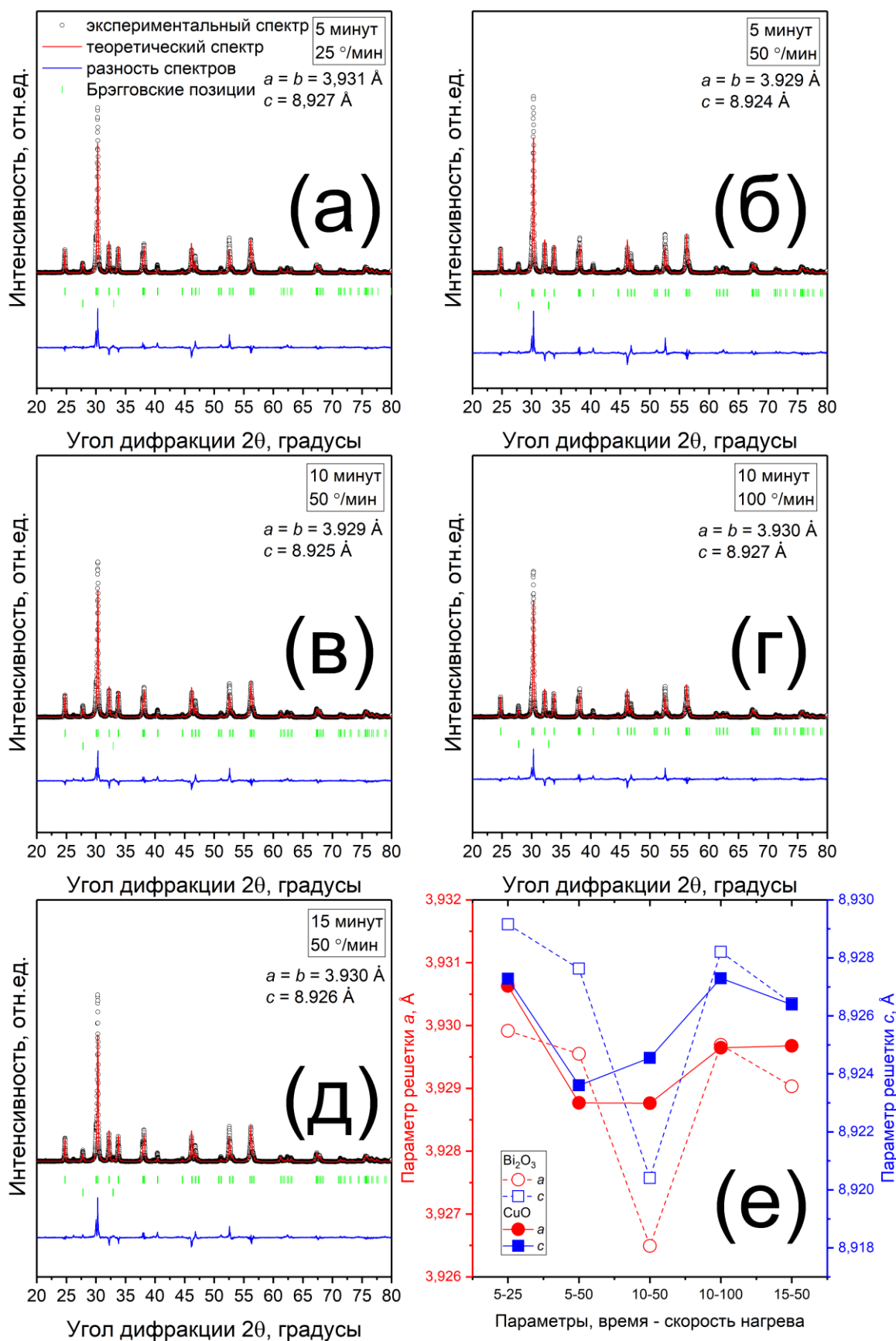


Рисунок 5.12 – Дифрактограммы объемных образцов, полученных из смеси $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO}$, и теоретические рассчитанные спектры методом Ритвельда (а – д), зависимость параметров решетки всех объемных образцов от параметров процессе РИПС (е)

5.3.2 Исследование теплопроводности

Исследование температуропроводности проводилось в интервале температур 300 – 773 К в потоке азота с использованием LFA 467 HyperFlash. Теплопроводность рассчитывалась по формуле (2.5) по экспериментально измеренным значениям плотности, температуропроводности и теплоемкости, соответственно. В качестве эталона для измерения теплоемкости методом сравнения использовался пирокерам с известными значениями температуропроводности и теплоемкости.

Теплопроводность всех образцов лежит в интервале 0,5 – 1,1 Вт/(м·К), что хорошо согласуется с литературными данными (см. Рис. 5.13) [99]. Важно отметить, что для образцов, полученных методом РИПС по реакции $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO} \rightarrow \text{BiCuSeO}$ значения теплопроводности фактически одинаковы независимо от параметров реакционного спекания, в то время как для образцов, полученных по реакции $\frac{1}{3}\text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu} \rightarrow \text{BiCuSeO}$ наблюдался разброс значений теплопроводности в интервале $\sim 0,1$ Вт/(м·К), однако никакой однозначной зависимости от параметров спекания не обнаружено. Также, как и для ТФС-образцов, теплопроводность РИПС-образцов обратно пропорциональна температуре, что характерно для соединений на основе BiCuSeO и говорит о большом вкладе решетки в общую теплопроводность. Для сравнения на рисунке 5.13 также представлены литературные данные для образцов, полученных методами твердофазного синтеза, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и механохимического синтеза (МХС), соответственно [99,126,164]. Стоит отметить, что все эти методы позволяют получить образцы в виде порошка (который зачастую спекают методом ИПС), в то время как РИПС позволяет получить сразу объемный образец. Значения теплопроводности исследуемых образцов хорошо согласуются с литературными данными представленными в работе о получении BiCuSeO методом СВС, что скорее всего обусловлено схожестью процессов, происходящих в ходе синтеза образцов и формировании крупнозеренной структуры. Также важно отметить, что представленные значения теплопроводности для образцов, полученных по реакции $\frac{1}{3}\text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu} \rightarrow \text{BiCuSeO}$, ниже, однако, если учесть вклад пористости в теплопроводность (4.27), то значения эффективной теплопроводности этих образцов на $\sim 10\%$ выше, чем для образцов, полученных по реакции $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO} \rightarrow \text{BiCuSeO}$ [168,247].

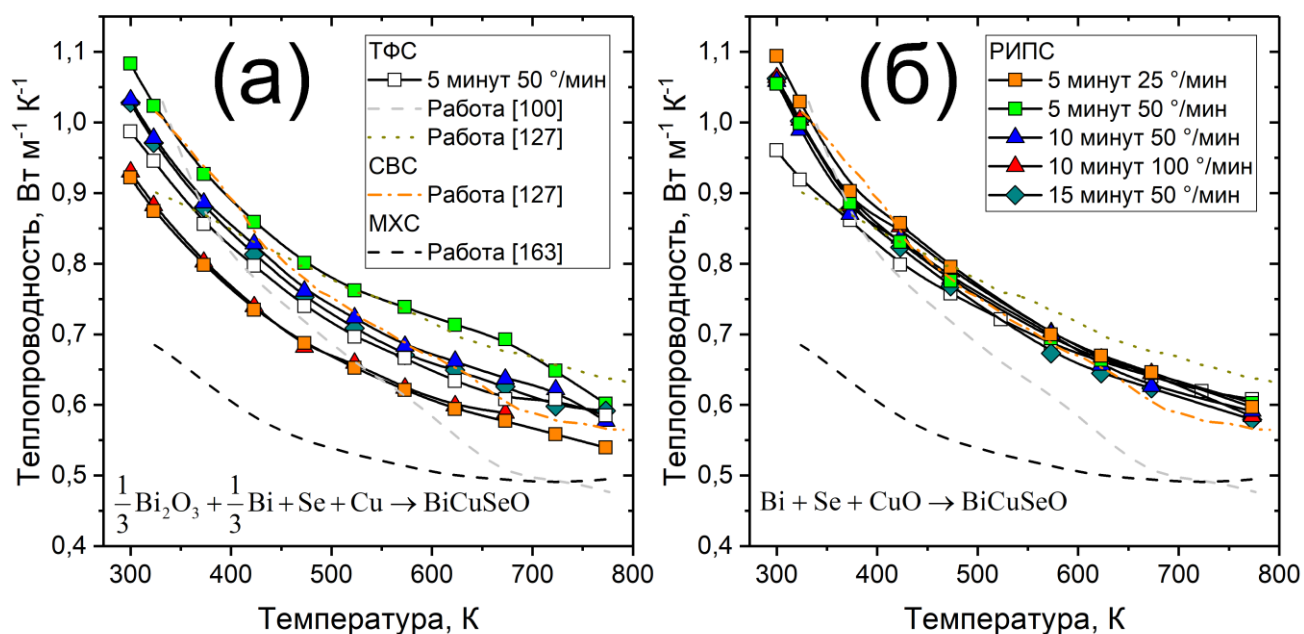


Рисунок 5.13 – Температурные зависимости теплопроводности образцов BiCuSeO , полученных по реакции (а) $\frac{1}{3}\text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu} \rightarrow \text{BiCuSeO}$ и (б) $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO} \rightarrow \text{BiCuSeO}$; Также представлены литературные данные для образцов, полученных методами твердофазного синтеза с искровым плазменным спеканием (ТФС) [99,126], самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с искровым плазменным спеканием (СВС) [126] и механохимического синтеза с искровым плазменным спеканием (МХС) [164]

5.3.3 Исследование коэффициента Зеебека и удельного электросопротивления

Для определения влияния параметров спекания на электрофизические свойства, коэффициент Зеебека и удельное электросопротивление измерялись в интервале температур 100 – 473 К. Было установлено, что в ходе измерений происходит отжиг образцов и, соответствующие изменения электрофизических свойств. В связи с этим был проведен отжиг всех образцов при температуре 700 °С в течение 12 часов, в запаянной кварцевой ампуле в атмосфере аргона. Для сокращения записи в дальнейшем образцы, полученные по реакции $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO} \rightarrow \text{BiCuSeO}$ будут кратко подписаны «CuO», аналогично образцы, синтезированные по реакции $\frac{1}{3}\text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu} \rightarrow \text{BiCuSeO}$ – « Bi_2O_3 ».

Прежде всего стоит отметить, что удельное электросопротивление РИПС-CuO-образца, более чем в 4 раза больше, чем для ТФС-образца (см. Рис. 5.14а). Это может быть обусловлено большой дефектностью структуры, формируемой в процессе реакционного спекания, либо гораздо меньшим количеством вакансий меди в таком образце. Сопротивление ТФС- Bi_2O_3 -

образца в ~ 2 раза больше, чем у CuO образца, что также может быть объяснено с точки зрения количества вакансий меди, формирующихся в процессе получения и спекания образцов. В свою очередь удельное электросопротивление РИПС-Bi₂O₃-образца близко по абсолютным значениям к удельному сопротивлению ТФС-образца, однако стоит учитывать, что плотность этого образца составляет не более 90% и эффективное значение электросопротивления будет гораздо выше. Также стоит отметить, что образцам с бóльшим сопротивлением соответствует бóльший коэффициент Зеебека.

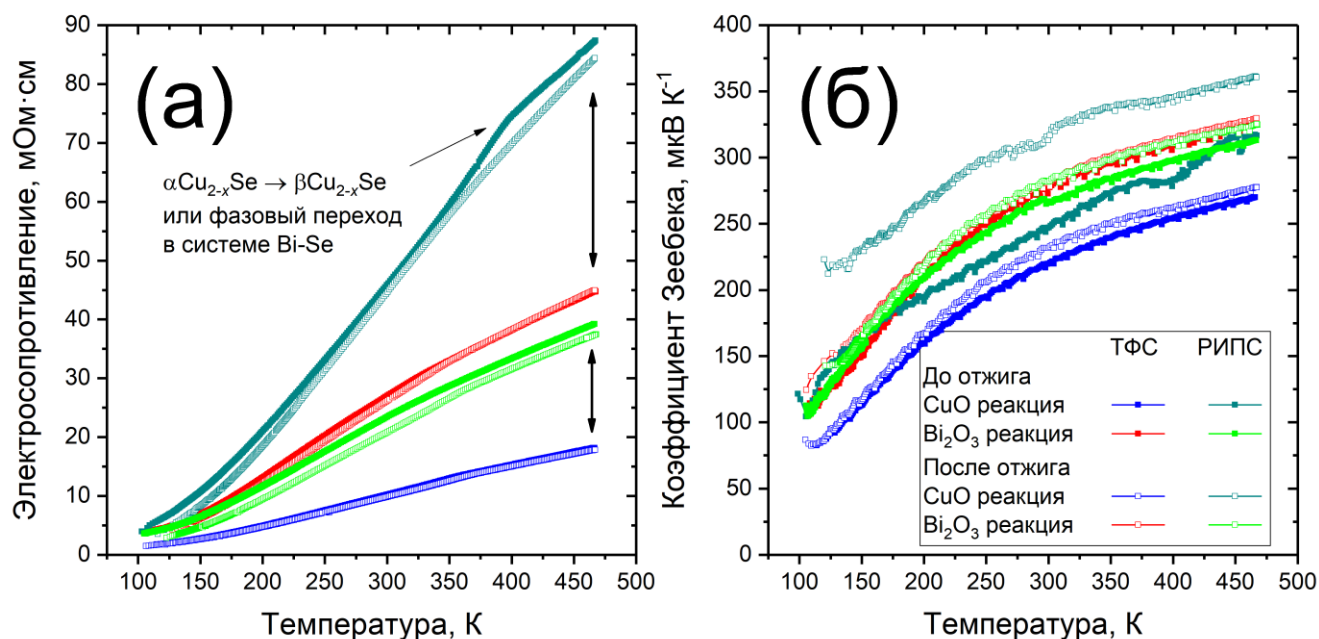


Рисунок 5.14 – Температурные зависимости (а) удельного электросопротивления и (б) коэффициента Зеебека для BiCuSeO, полученного методом ТФС и РИПС

Как показано на рисунке 5.14 отжиг образцов, полученных методом ТФС не оказывает никакого влияния на значения удельного электросопротивления или коэффициента термоЭДС. Однако, для РИПС-образцов, полученных при тех же скорости нагрева и времени выдержки (5 минут и 50 °/мин), отжиг оказывает определенное влияние. Для Bi₂O₃-образца наблюдалось незначительное снижение удельного электросопротивления и увеличение коэффициента термоЭДС; для CuO-образца в первую очередь стоит отметить наличие перегиба на кривой сопротивления до отжига, который может быть вызван фазовым переходом селенидов меди и/или висмута, которые находятся в основной матрице BiCuSeO в виде примесных фаз. После отжига на кривой удельного электросопротивления CuO-образца никаких перегибов обнаружено не было, более того, после отжига коэффициент Зеебека увеличился на $\sim 15\%$ (см. Рис. 5.14б). Такие изменения электрофизических свойств могут быть признаком того, что в ходе реакционного спекания не все процессы твердофазной диффузии были завершены.

Аналогичные измерения удельного электросопротивления и коэффициента Зеебека были проведены для всей серии CuO- и Bi₂O₃-образцов (см. Рис. 5.15); для краткости все образцы имеют численные названия типа «5 / 25», где первое число – время выдержки, второе число – скорость нагрева в процессе реакционного искрового плазменного спекания. Прежде всего стоит отметить, что электросопротивление и коэффициент Зеебека CuO-образцов выше, однако, для CuO-образцов наблюдалось большое количество аномалий на кривых электросопротивления и коэффициента Зеебека (см. Рис. 5.15а). Так, для образцов CuO-5 / 25 и CuO-5 / 50 наблюдалось изменения наклона кривой удельного электросопротивления при температуре 370 – 400 К, что может быть обусловлено фазовым переходом α -Cu_{2-x}Se $\rightarrow$ β -Cu_{2-x}Se [248]. Однако, после отжига изменения наклона на кривых отсутствует, что может быть признаком завершения твердофазной диффузии и образования основной фазы BiCuSeO. Увеличение времени спекания приводит к незначительному росту сопротивления, более того, после отжига, для всех CuO-образцов спекавшихся при выдержке более 5 минут наблюдается резкое изменение удельного электросопротивления при температуре ~430 К. Важно отметить, что все измерения проводились в несколько циклов нагрев-охлаждение и все наблюдаемые аномалии возобновляемы, т.е. повторялись при каждом повторном измерении. Все обнаруженные перегибы и особенности на кривой электросопротивления также присутствуют на кривых коэффициента Зеебека (см. Рис. 5.14в), в частности, для образцов 5 / 25 и 5 / 50 также наблюдается перегиб при температуре фазового перехода селенида меди, которого нет на кривых, полученных для отожжённых образцов. Более того, коэффициент Зеебека отожжённых образцов выше на ~12% по сравнению с значениями коэффициента Зеебека до отжига. Для образцов CuO-10 / 100, 10 / 50 и 15 / 50, как отмечалось выше, на кривых коэффициента Зеебека обнаружены пики, соответствующие изгибу на кривой электросопротивления. По имеющимся данным, не представляется возможным однозначно установить причины этих изменений электрофизических свойств образцов. Однако, для образца CuO-15 / 50 после отжига никаких аномалий удельного электросопротивления и/или коэффициента Зеебека обнаружено не было. Для Bi₂O₃-образцов перегибов/аномалий на температурных зависимостях коэффициента термоЭДС и электросопротивления обнаружено не было, а отжиг, в свою очередь незначительно влияет на значения удельного электросопротивления. Тем не менее, Bi₂O₃-образцов прослеживается зависимость от параметров реакционного спекания: при увеличении скорости нагрева с 25 °/мин до 50 °/мин происходит значительное снижение электросопротивления и коэффициента термоЭДС, увеличивая время выдержки до 10 или 15 минут сопротивление вновь возрастает коэффициент термоЭДС при этом фактически не изменяется (см. Рис. 5.14г, образец 15 / 50). Отжиг образцов фактически не влияет на значения удельного электросопротивления, при этом коэффициент Зеебека возрастает на ~10%.

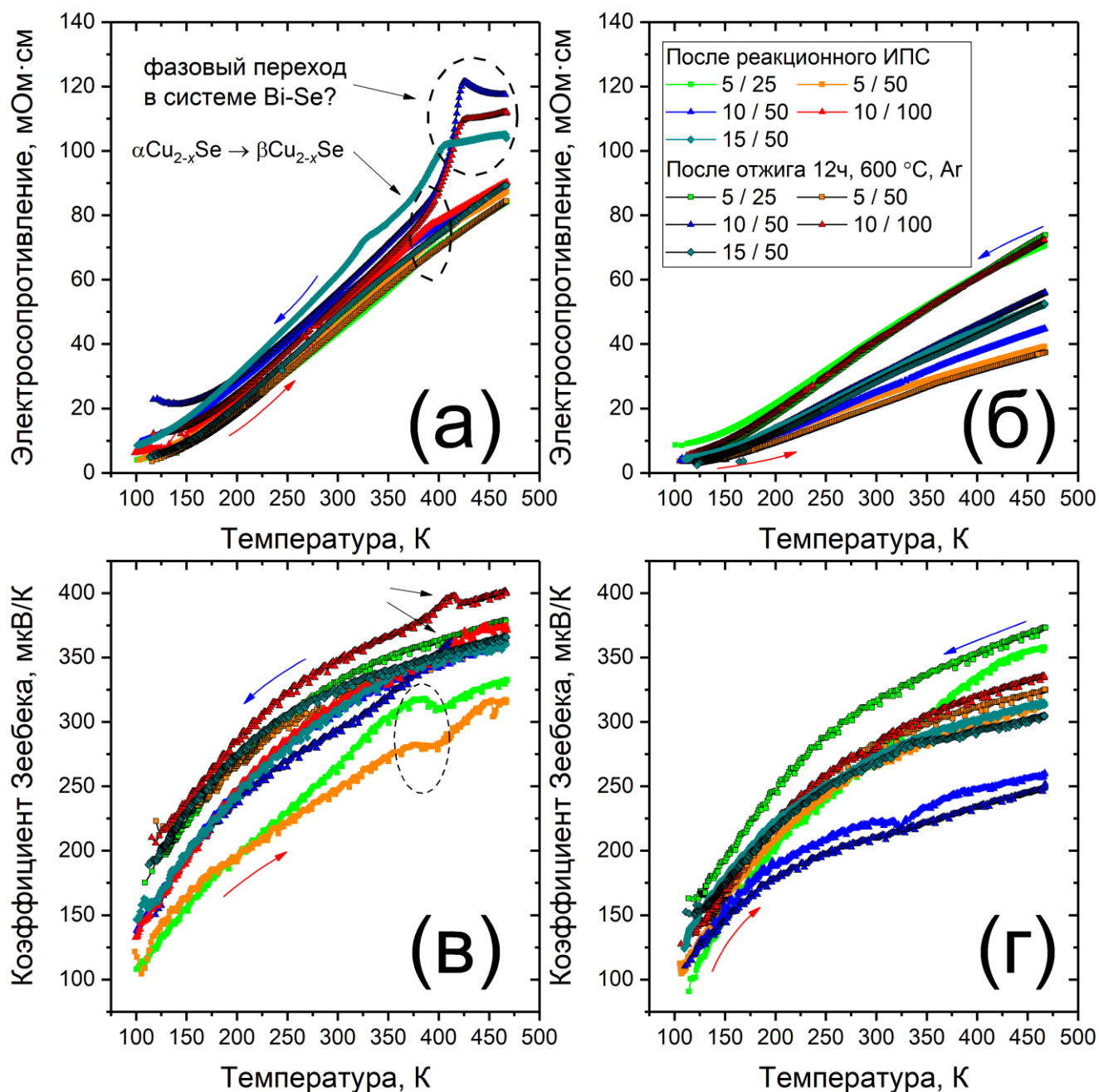


Рисунок 5.15 – Температурные зависимости (а, б) удельного электросопротивления и (в, г) коэффициента Зеебека образцов, полученных методом РИПС по реакциям CuO (а, в) и Bi_2O_3 (б, г), соответственно

Сравнивая полученные результаты с литературными данными как показано на рисунке 5.16, можно сделать следующие выводы: удельное электросопротивление синтезированных образцов лежит в области сильнолегированных составов, что может свидетельствовать о наличии большого количества дефектов в структуре как это обсуждалось в Главах 3 и 4. Надо учитывать, что образцы, полученные методом ТФС были синтезированы с использованием механического помола на всех промежуточных стадиях ТФС, в то время как для

образцов, синтезируемых методом РИПС механический помол использовался для смешения стехиометрических смесей непосредственно перед реакционным спеканием. Тем не менее, по величине удельного электросопротивления полученные образцы соответствуют таким сильнолегированным составам как $\text{Bi}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuSeO}$, $\text{BiCu}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}\text{SeO}$ и $\text{BiCu}_{0,9}\text{SeO}$ с концентрацией основных носителей заряда $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [168,247]. В то же время, коэффициент Зеебека полученных образцов демонстрирует относительно высокие значения, характерные для нелегированного BiCuSeO и $\text{BiCu}_{0,9}\text{SeO}$ (см. Рис. 5.166). Как результат, такое сочетание низкого удельного электросопротивления и высокого коэффициента термоЭДС должно приводить к высокому фактору мощности, как следствие, термоэлектрической эффективности по сравнению с BiCuSeO , полученным традиционным методом ТФС.

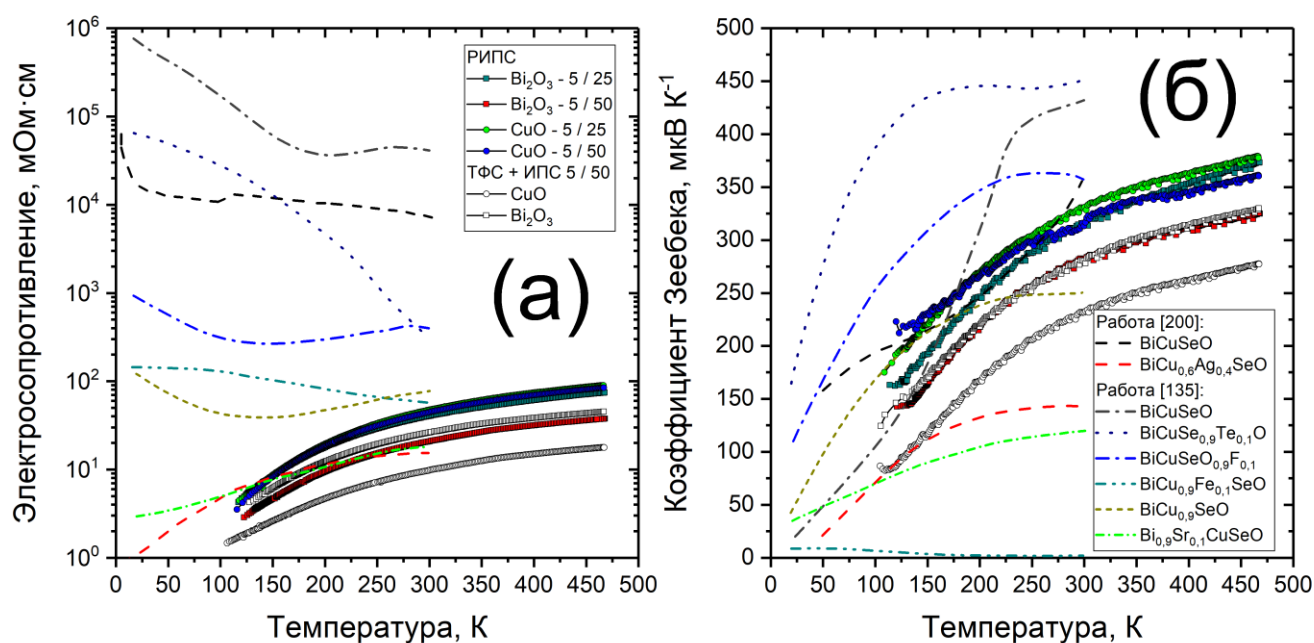


Рисунок 5.16 – Температурные зависимости (а) удельного электросопротивления и (б) коэффициента Зеебека образцов, полученных методом РИПС и ТФС; Литературные данные для ряда соединений на основе BiCuSeO взяты из работ [134,219]

Стоит отметить, что несмотря на относительно низкую плотность (см. Рис. 5.17а) Bi_2O_3 -образцы демонстрируют высокие значения фактора мощности и термоэлектрической добротности как показано на рисунке 5.17. Основным преимуществом РИПС-образцов по сравнению с образцами, полученными другими методами – предельно низкое удельное электросопротивление (см. Рис. 5.17в) и высокий коэффициент термоЭДС (см. Рис. 5.17г), что приводит к высоким значениям фактора мощности и термоэлектрической добротности. Анализ электрофизических свойств (см. Рис. 5.15 и 5.17) позволяет сделать вывод, что оптимальными параметрами реакционного спекания являются CuO -5 / 25 и Bi_2O_3 -5 / 50. Прежде всего медленная

скорость нагрева позволяет всем прекурсорам как можно более полно прореагировать между собой, в том числе успевают образоваться соединения легколетучие компоненты, что безусловно важно при таком способе получения материала. Также, эти образцы являются наиболее стабильными с точки зрения неизменности электрофизических свойств при отжиге. Таким образом, можно однозначно заключить, что метод реакционного искрового плазменного спекания не только позволяет синтезировать высокоплотный объемный поликристаллический материал на основе BiCuSeO за на порядки меньшее время, но и позволяет получить материал с более низким удельным электросопротивлением, в то время как остальные термоэлектрические свойства изменяются не сильно по сравнению с BiCuSeO , полученным методом ТФС [247]. На рисунке 5.18 представлено сравнение методов получения BiCuSeO по времени получения и термоэлектрической добротности. Для сравнения представлены литературные данные из [84,126,164,168].

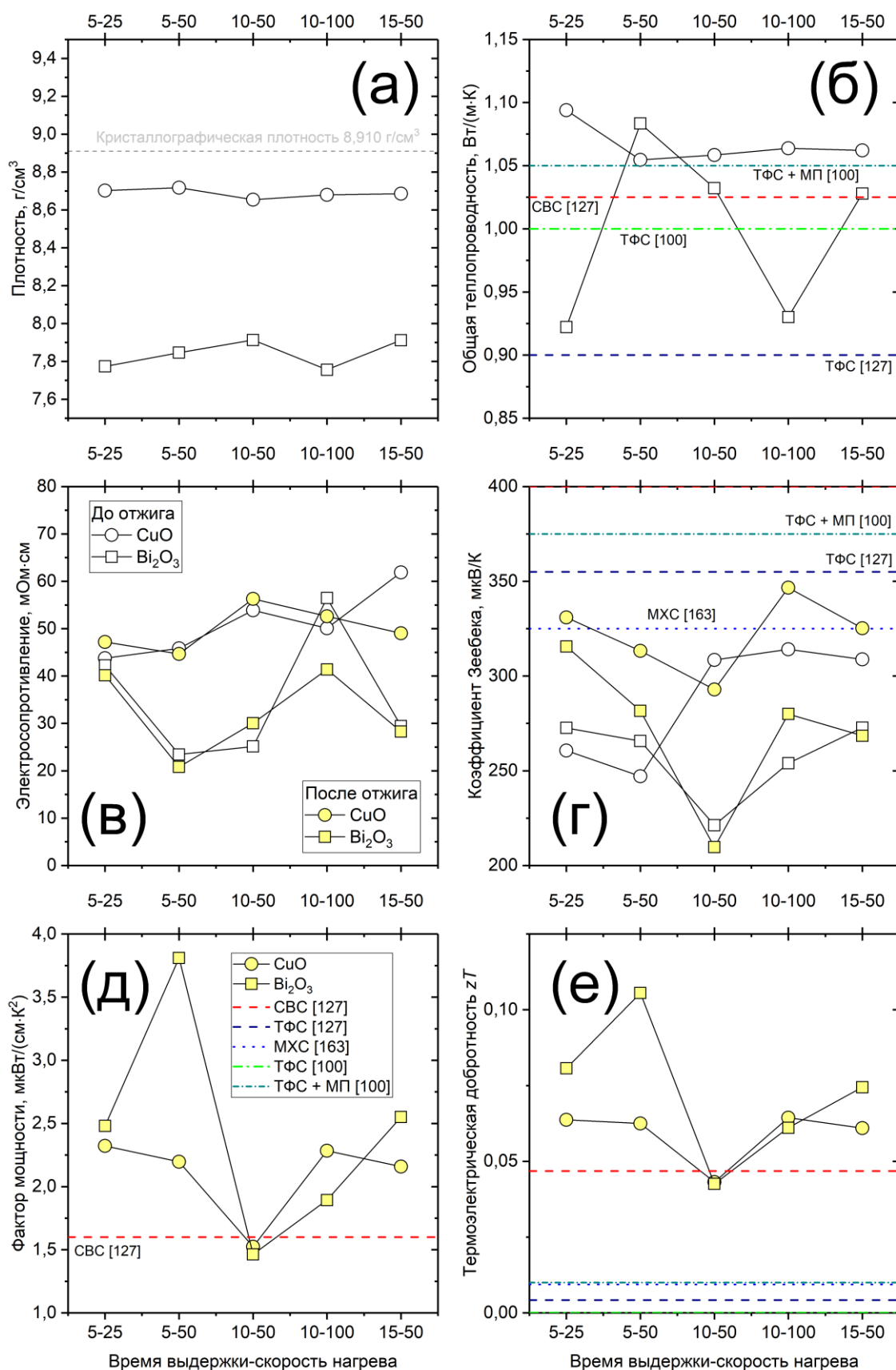


Рисунок 5.17 – Зависимость (а) плотности, (б) общей теплопроводности, (в) электросопротивления, (г) коэффициента Зеебека, (д) фактора мощности и (е) термоэлектрической добротности от параметров (времени выдержки – скорости нагрева) реакционного искрового плазменного спекания при комнатной температуре

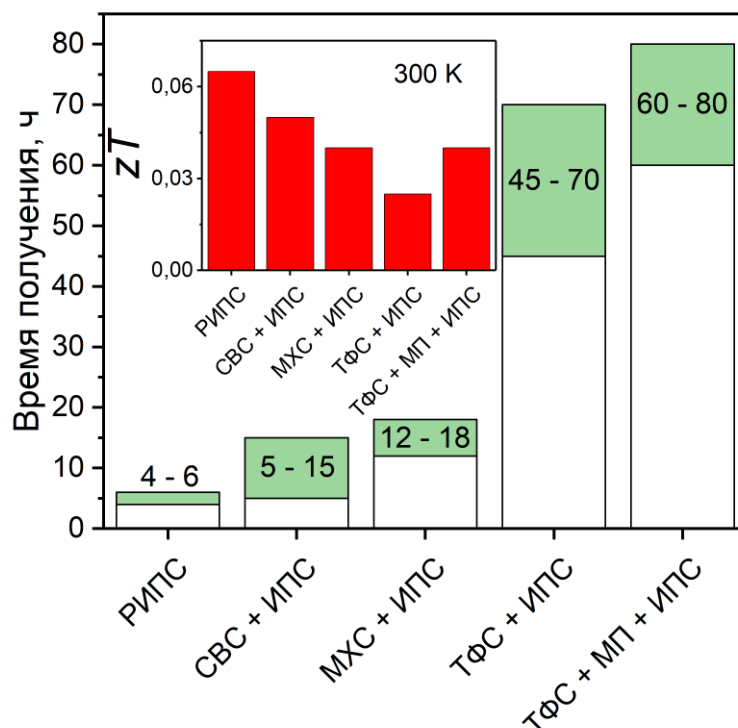


Рисунок 5.18 – Примерное время приготовления и термоэлектрическая добротность (на вставке) образцов BiCuSeO в зависимости для разных методов приготовления

Выводы к главе 5

Была разработана методика и впервые показана возможность получения объемных оксиселенидов BiCuSeO методом реакционного искрового плазменного спекания [168,247]. Были предложены две реакции, которые могут быть использованы для синтеза BiCuSeO и проведен их сравнительный термодинамический расчет. Методами микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов определены механизмы фазообразования во время реакционного искрового плазменного спекания по обеим реакциям. Показано, что реакция $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO} \rightarrow \text{BiCuSeO}$ является энергетически более выгодной, тем не менее, в ходе проведения экспериментов по реакционному искровому плазменному спеканию было также показано, что независимо от выбранной реакции, $\frac{1}{3} \text{Bi}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3} \text{Bi} + \text{Se} + \text{Cu} \rightarrow \text{BiCuSeO}$ («Bi₂O₃») или $\text{Bi} + \text{Se} + \text{CuO} \rightarrow \text{BiCuSeO}$ («CuO»), удастся получить фазу BiCuSeO.

Однако, было установлено, что несмотря на достигнутый фазовый состав, объемная плотность полученных по реакции Bi₂O₃-образцов не превышает 90%, в то время как плотность CuO-образцов составляет 97 – 98% от кристаллографической. Показано, что для образцов, полученных методом твердофазного синтеза с последующим искровым плазменным спеканием,

независимо от выбранной реакции плотность составляет ~96%. Было также установлено, что вариация параметрами процесса реакционного спекания, а именно временем выдержки и скоростью нагрева, не приводит к значительным изменениям плотности [247].

Учитывая скорость процесса реакционного спекания в некоторых образцах процессы твердофазной диффузии не были завершены, соответственно, при отжиге образцов их электрофизические свойства значительно изменились. В особенности это касается коэффициента термоЭДС, который вырос на 10 – 15% после отжига для большинства образцов. Было показано, что полученные методом РИПС образцы обладают значительно более низким удельным электросопротивлением по сравнению с значениями BiCuSeO, представленными в литературе, в то время как коэффициент термоЭДС и теплопроводность находятся на том же уровне. Как результат, термоэлектрическая добротность исследуемых образцов в несколько раз выше, по сравнению с данными, представленными в литературе для оксиселенидов BiCuSeO, полученных различными методами.

Определены оптимальные параметры реакционного искрового плазменного спекания, позволяющие добиться наибольшей термоэлектрической эффективности в нелегированном BiCuSeO [168,247].

Метод реакционного искрового плазменного спекания позволяет получать высокоплотные, объёмные, поликристаллические образцы BiCuSeO за гораздо меньшее время, которые сопоставимы, и даже превосходят по своим термоэлектрическим свойствам BiCuSeO, полученные различными методами порошковой металлургии [247].

Заключение

1. Анализ микроструктуры объемных поликристаллических соединений оксиселенидов $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ (где $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), полученных методом твердофазного синтеза с последующим искровым плазменным спеканием, показал наличие преимущественного направления зерен, что в свою очередь приводит к анизотропии теплопроводности. Разность значений теплопроводности, измеренной в параллельном и перпендикулярном относительно оси прессования направлениях достигает 10 – 20 %.
2. Впервые проведены измерения температурных зависимостей удельного электросопротивления, коэффициента термоЭДС, теплопроводности, подвижности и концентрации основных носителей заряда объемных образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$ (где $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Установлено, что использование механического помола в ходе приготовления образцов в виде порошка приводит к значительному увеличению концентрации основных носителей заряда в объемных образцах за счет формирования большого количества акцепторных дефектов.
3. Теоретические расчеты из первых принципов показали, что одним из основных факторов влияющих на электрофизические свойства BiCuSeO является количество вакансий меди в соединении, которые формируются в ходе получения образцов. Экспериментально было показано, что замещение висмута редкоземельными элементами в BiCuSeO приводит к увеличению эффективной массы и концентрации основных носителей заряда, что обусловлено увеличением концентрации вакансий. Последнее согласуется с теоретическими расчетами зависимости энергии образования вакансий висмута и меди от степени замещения висмута редкоземельными элементами.
4. Показано, что замещение висмута редкоземельными элементами R практически не влияет ни на теплопроводность, ни на подвижность основных носителей заряда в $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{CuSeO}$, что обуславливает слабую зависимость термоэлектрической эффективности этих соединений от степени замещения висмута редкоземельными элементами.
5. Предложена методика получения объемных поликристаллических образцов BiCuSeO методом реакционного искрового плазменного спекания. Изучены механизмы фазообразования в процессе реакционного спекания в зависимости от типа используемой для синтеза реакции. Установлено, что использование в качестве исходных компонентов Bi , Se и CuO позволяет получить объемный поликристаллический материал с относительной плотностью не менее 97 % от теоретической, в то время как при использовании традиционно применяемых для синтеза оксиселенидов BiCuSeO Bi_2O_3 , Bi , Se и Cu плотность не превышает 90 %.

6. Установлено, что значимого влияния на плотность и термоэлектрические свойства такие параметры реакционного спекания, как время выдержки и скорость нагрева, не оказывают. В то же время, синтезируемые методом реакционного искрового плазменного спекания образцы обладают в $\sim 10 - 20$ раз меньшим удельным электросопротивлением, что обусловлено большой дефектностью, получаемых образцов. Как результат, получено увеличение термоэлектрической добротности при комнатной температуре на $\sim 25\%$ по сравнению со значениями, представленными в литературе, для оксиселенидов BiCuSeO , полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Список использованных источников

1. Термоэлектрическое охлаждение / А.Ф. Иоффе [и др.]. – М.-Л.: АН СССР, 1956. – 114 с.
2. Goldsmid, H.J. Introduction to Thermoelectricity / H.J. Goldsmid. – 2nd Edition. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. – Vol. 121. – 291 p.
3. Materials Aspect of Thermoelectricity / ed. C. Uher. – CRC Press Taylor & Francis, 2017. – 625 p.
4. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 1. С. 3–21.
5. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // Успехи физических наук. 2010. Т. 180, № 8. С. 821–837.
6. Beretta D., Neophytou N., Hodges James M., Kanatzidis M.G., Narducci D., Martin-Gonzalez M., Beekman M., Balke B., Cerretti G., Tremel W., Zevalkink A., Hofmann A.I., Müller C., Dörling B., Campoy-Quiles M., Caironi M. Thermoelectrics: From history, a window to the future // Mater. Sci. Eng. R Reports. 2018 (в печати).
7. Ren G.-K., Lan J., Zeng C., Liu Y., Zhan B., Butt S., Lin Y.-H., Nan C.-W. High Performance Oxides-Based Thermoelectric Materials // JOM. 2015. Vol. 67, № 1. P. 211–221.
8. Yin Y., Tudu B., Tiwari A. Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules // Vacuum. 2017. Vol. 146. P. 356–374.
9. Pei Y.L., Wu H., Wu D., Zheng F., He J. High thermoelectric performance realized in a BiCuSeO system by improving carrier mobility through 3D modulation doping // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136, № 39. P. 13902–13908.
10. Li J., Sui J., Pei Y., Barreateau C., Berardan D., Dragoe N., Cai W., He J., Zhao L.-D. A high thermoelectric figure of merit $ZT > 1$ in Ba heavily doped BiCuSeO oxyselenides // Energy Environ. Sci. 2012. Vol. 5, № 9. P. 8543–8547.
11. Li J., Sui J., Pei Y., Meng X., Berardan D., Dragoe N., Cai W., Zhao L.-D. The roles of Na doping in BiCuSeO oxyselenides as a thermoelectric material // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2, № 14. P. 4903–4906.
12. Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling / A.F. Ioffe [et al.]. – London: Infosearch, 1957. – 184 p.
13. Seebeck, T.J. Magnetische polarisation der metalle und erze durck temperatur-differenz / T.J. Seebeck. – Berlin: Abh. K. Akad. Wiss., 1823. – 122 p.
14. Mott, N.F. Electronic process in non-crystalline materials / N.F. Mott, E.A. Davis. – New York: Oxford University Press, 1971. – 47 p.
15. Jonson M., Mahan G.D. Mott's formula for the thermopower and the Wiedemann-Franz

- law // Phys. Rev. B. 1980. Vol. 21, № 10. P. 4223–4229.
16. Han L. High Temperature Thermoelectric Properties of ZnO Based Materials [Text]: dissertation for PhD / Linderorth Søren. – Lyngby-Taarbæk, 2014. – 106 p.
 17. Peltier J.C. Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électrique // Ann. Chim. Phys. 1834. Vol. 56. P. 371–386.
 18. Lenz E. Einige Versuche im Gebiete des Galvanismus // Ann. der Phys. und Chemie. 1838. Vol. 120, № 6. P. 342–349.
 19. Киреев, П.С. Физика полупроводников: Учеб. пособие для втузов / П.С. Киреев. – М.: Высшая школа, 1975. – 584 с.
 20. Thomson W. On a mechanical theory of thermo-electric currents // Proc. R. Soc. Edinburgh. 1851. Vol. 3, № 42. P. 91–98.
 21. Бонч-Бруевич, В.Л. Физика полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. – М.: Наука, 1977. – 678 с.
 22. CRC Handbook of Thermoelectrics / ed. Rowe D.M. – Boca Raton: CRC Press, 1995. – 683 p.
 23. Altenkirch E. Über den nutzeffekt der thermosäule // Phys. Zeitschrift. 1909. Vol. 10. P. 560.
 24. Snyder G.J. Small thermoelectric generators // Electrochem Soc Interface. 2008. Vol. 17, № 3. P. 54–56.
 25. Иоффе, А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе. – М.-Л.: АН СССР, 1956. – 180 с.
 26. CRC Handbook of Thermoelectrics: Macro to Nano / ed. D.M. Rowe. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 954 p.
 27. Morelli, D.T. High lattice thermal conductivity solids / D.T. Morelli, G.A. Slack // High Thermal Conductivity Materials. – Berlin: Springer, 2006. – P. 37–68.
 28. Callaway J. Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures // Phys. Rev. 1959. Vol. 113, № 4. P. 1046–1051.
 29. Abeles B. Lattice Thermal Conductivity of Disordered Semiconductor Alloys at High Temperatures // Phys. Rev. 1963. Vol. 131, № 5. P. 1906–1911.
 30. Pugh S.F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals // London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1954. Vol. 45, № 367. P. 823–843.
 31. Petersen A., Bhattacharya S., Tritt T.M., Poon S.J. Critical analysis of lattice thermal conductivity of half-Heusler alloys using variations of Callaway model // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 117, № 3. P. 035706.
 32. Allen P.B. Improved Callaway model for lattice thermal conductivity // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2013. Vol. 88, № 14.
 33. He J., Girard Steven N., Kanatzidis Mercouri G., Dravid Vinayak P. Microstructure-Lattice

- Thermal Conductivity Correlation in Nanostructured $\text{PbTe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ Thermoelectric Materials // *Adv. Funct. Mater.* 2010. Vol. 20, № 5. P. 764–772.
34. Драбл, Д. Теплопроводность полупроводников / Д. Драбл, Г. Голдсмит. – М.: ИЛ, 1963. – 268 с.
 35. Casimir H.B.G. Note on the conduction of heat in crystals // *Physica*. 1938. Vol. 5, № 6. P. 495–500.
 36. Yang J., Meisner G.P., Chen L. Strain field fluctuation effects on lattice thermal conductivity of ZrNiSn-based thermoelectric compounds // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85, № 7. P. 1140–1142.
 37. Morelli D.T., Heremans J.P., Slack G.A. Estimation of the isotope effect on the lattice thermal conductivity of group IV and group III-V semiconductors // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 66, № 19. P. 195304.
 38. Yang, J. Low thermal conductivity materials for advanced thermoelectric applications [Text]: disertation for PhD in Condensed Matter Physics / Ctirad Uher. – Ann Arbor, Michigan, 2000. – 155 p.
 39. Zou J., Balandin A. Phonon heat conduction in a semiconductor nanowire // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 89, № 5. P. 2932–2938.
 40. Kim W., Majumdar A. Phonon scattering cross section of polydispersed spherical nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99, № 8. P. 084306.
 41. Mingo N., Hauser D., Kobayashi N.P., Plissonnier M., Shakouri A. “Nanoparticle-in-Alloy” Approach to Efficient Thermoelectrics: Silicides in SiGe // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9, № 2. P. 711–715.
 42. Introduction to Solid State Physics / ed. C. Kittel. – 8th ed. – John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 681 p.
 43. Иоффе, А.Ф. Физика полупроводников / А.Ф. Иоффе. – 2-е изд., испр. и доп. – М.-Л.: АН СССР, 1957. – 494 с.
 44. Poudeu Pierre F.P., D'Angelo J., Downey Adam D., Short Jarrod L., Hogan Timothy P., Kanatzidis Mercouri G. High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk *p*-type $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$ // *Angew. Chemie*. 2006. Vol. 45, № 23. P. 3835–3839.
 45. Androulakis J., Hsu K.F., Pcionek R., Kong H., Uher C., D'Angelo J.J., Downey A., Hogan T., Kanatzidis M.G. Nanostructuring and High Thermoelectric Efficiency in *p*-Type $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_m\text{SbTe}_{2+m}$ // *Adv. Mater.* 2006. Vol. 18, № 9. P. 1170–1173.
 46. Hsu K.F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck Jeffrey S., Uher C., Hogan T., Polychroniadis E.K., Kanatzidis Mercouri G. Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit // *Science*. 2004. Vol. 303, № 5659. P. 818–821.
 47. Androulakis J., Lin C.-H., Kong H.-J., Uher C., Wu C.-I., Hogan T., Cook Bruce A., Caillat T.,

- Paraskevopoulos Konstantinos M., Kanatzidis Mercouri G. Spinodal Decomposition and Nucleation and Growth as a Means to Bulk Nanostructured Thermoelectrics: Enhanced Performance in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te-PbS}$ // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129, № 31. P. 9780–9788.
48. Fujita K., Mochida T., Nakamura K. High-Temperature Thermoelectric Properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ Single Crystals // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 40, № Part 1, No. 7. P. 4644–4647.
 49. Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Gurieva E.A., Eremin I.S., Konstantinov P.P., Samunin A.Yu., Vedernikov M.V. Highly effective $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectrics // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 74, № 4. P. 045207.
 50. Wölfling B., Kloc C., Teubner J., Bucher E. High Performance Thermoelectric Tl_9BiTe_6 with an Extremely Low T // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 86, № 19. P. 4350–4353.
 51. Caillat T., Fleurial J.-P., Borshchevsky A. Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn_4Sb_3 // *J. Phys. Chem. Solids.* 1997. Vol. 58, № 7. P. 1119–1125.
 52. Caillat T. High efficiency segmented thermoelectric uncouples // *AIP Conf. Proc.* 2001. Vol. 552. P. 1107–1112.
 53. Yamashita O., Sugihara S. High-performance bismuth-telluride compounds with highly stable thermoelectric figure of merit // *J. Mater. Sci.* 2005. Vol. 40, № 24. P. 6439–6444.
 54. Dismukes J.P., Ekstrom L., Steigmeier E.F., Kudman I., Beers D.S. Thermal and Electrical Properties of Heavily Doped Ge-Si Alloys up to 1300°K // *J. Appl. Phys.* 1964. Vol. 35, № 10. P. 2899–2907.
 55. Rogl G., Grytsiv A., Rogl P., Peranio N., Bauer E., Zehetbauer M., Eibl O. *n*-Type skutterudites $(\text{R}, \text{Ba}, \text{Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{R} = \text{Sr}, \text{La}, \text{Mn}, \text{DD}, \text{SrMn}, \text{SrDD}$) approaching $ZT \approx 2.0$ // *Acta Mater.* 2014. Vol. 63. P. 30–43.
 56. Chung D.-Y., Hogan Tim P., Rocci-Lane M., Brazis P., Ireland John R., Kannewurf Carl R., Bastea M., Uher C., Kanatzidis Mercouri G. A New Thermoelectric Material: CsBi_4Te_6 // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, № 20. P. 6414–6428.
 57. Vedernikov M.V., Kutasov V.A., Luk'yanova L.N., Konstantinov P.P. Optimization of $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ -based thermoelectrics for low-temperature applications // XVI ICT'97. Proceedings ICT'97. 16th International Conference on Thermoelectrics (Cat. No.97TH8291). IEEE, 1997. P. 56–62.
 58. Jeffrey Snyder G., Caillat T. Using the Compatibility Factor to Design High Efficiency Segmented Thermoelectric Generators // *MRS Proc.* 2003. Vol. 793. P. S2.1.
 59. Goldsmid H.J., Nolas G.S. A review of the new thermoelectric materials // Proceedings ICT2001. 20 International Conference on Thermoelectrics (Cat. No.01TH8589). IEEE, 2001. P. 1–6.
 60. Chung D. CsBi_4Te_6 : A High-Performance Thermoelectric Material for Low-Temperature Applications // *Science.* 2000. Vol. 287, № 5455. P. 1024–1027.

61. Shakouri A. Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. Vol. 41, № 1. P. 399–431.
62. Johnson V., Jeitschko W. ZrCuSiAs: A “filled” PbFCl type // *J. Solid State Chem.* 1974. Vol. 11, № 2. P. 161–166.
63. Pöttgen R., Johrendt D. Materials with ZrCuSiAs Type Structure // *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* 2008. Vol. 63, № 10. P. 1135–1148.
64. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H. Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, № 11. P. 3296–3297.
65. Ren Z.A., Yang J., Lu W., Yi W., Che G.C., Dong X.L., Sun L.L., Zhao Z.X. Superconductivity at 52 K in iron based F doped layered quaternary compound $\text{Pr}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ // *Mater. Res. Innov.* 2008. Vol. 12, № 3. P. 105–106.
66. Ren Z.A., Wei L., Jie Y., Wei Y., Xiao-Li S., Zheng-Cai, Guang-Can C., Xiao-Li D., Li-Ling S., Fang Z., Zhong-Xian Z. et al. Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ // *Chinese Phys. Lett.* 2008. Vol. 25, № 6. P. 2215–2216.
67. Palazzi M., Jaulmes S. Structure du conducteur ionique $(\text{LaO})\text{AgS}$ // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1981. Vol. 37, № 7. P. 1337–1339.
68. Palazzi M., Carcaly C., Laruelle P., Flahaut J. Crystal Structure and Properties of $(\text{LaO})\text{CuS}$ and $(\text{LaO})\text{AgS}$ // *The Rare Earths in Modern Science and Technology*. Boston, MA: Springer US, 1982. P. 347–350.
69. Ueda K., Inoue S., Hirose S., Kawazoe H., Hosono H. Transparent *p*-type semiconductor: LaCuOS layered oxysulfide // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77, № 17. P. 2701–2703.
70. Hiramatsu H., Kamioka H., Ueda K., Ohta H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Opto-electronic properties and light-emitting device application of widegap layered oxychalcogenides: LaCuOCh ($Ch = \text{chalcogen}$) and $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ // *Phys. status solidi*. 2006. Vol. 203, № 11. P. 2800–2811.
71. Ishikawa K. Preparation and Electrical Properties of $(\text{LaO})\text{AgS}$ and $(\text{LnO})\text{CuS}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, or Nd}$) // *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 138, № 4. P. 1166.
72. Kholodkovskaya L.N., Akselrud L.G., Kusainova A.M., Dolgikh V.A., Popovkin B.A. BiCuSeO : Synthesis and Crystal Structure // *Mater. Sci. Forum*. 1993. Vol. 133–136. P. 693–696.
73. Kusainova A.M., Berdonosov P.S., Akselrud L.G., Kholodkovskaya L.N., Dolgikh V.A., Popovkin B.A. New Layered Compounds with the General Composition $(\text{MO})(\text{CuSe})$, Where $M = \text{Bi, Nd, Gd, Dy}$, and BiOCuS : Syntheses and Crystal Structure // *Journal of Solid State Chemistry*. 1994. Vol. 112, № 1. P. 189–191.
74. Berdonosov P.S., Kusainova A.M., Kholodkovskaya L.N., Dolgikh V.A., Akselrud L.G., Popovkin B.A. Powder X-Ray and IR Studies of the New Oxyselenides MOCuSe ($M = \text{Bi, Gd}$,

- Dy) // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 118, № 1. P. 74–77.
75. Ohtani T., Hirose M., Sato T., Nagaoka K., Iwabe M. Synthesis and some physical properties of a new series of layered selenides (*LnO*)CuSe (*Ln* = lanthanides) // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32, № S3. P. 316–318.
 76. Zhu W.J., Huang Y.Z., Dong C., Zhao Z.X. Synthesis and crystal structure of new rare-earth copper oxyselenides: *RCuSeO* (*R* = La, Sm, Gd and Y) // Mater. Res. Bull. 1994. Vol. 29, № 2. P. 143–147.
 77. Ueda K., Hosono H., Hamada N. Valence-band structures of layered oxychalcogenides, *LaCuOCh* (*Ch* = S, Se, and Te), studied by ultraviolet photoemission spectroscopy and energy-band calculations // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98, № 4. P. 043506.
 78. Ohki Y., Komatsuzaki S., Takahashi Y., Takase K., Takano Y., Sekizawa K. Temperature dependence of the band edge emission of the wide gap semiconductor (*LaO*)Cu*Ch* (*Ch* = S, Se, Te) // AIP Conference Proceedings. AIP, 2006. Vol. 850. P. 1309–1310.
 79. Hiramatsu H., Yanagi H., Kamiya T., Ueda K. Crystal Structures, Optoelectronic Properties, and Electronic Structures of Layered Oxychalcogenides *MCuOCh* (*M* = Bi, La; *Ch* = S, Se, Te): Effects of Electronic Configurations of *M*³⁺ Ions // Chem. Mater. 2008. Vol. 20, № 10. P. 326–334.
 80. Zhao L.-D., Berardan D., Pei Y.-L., Byl C., Pinsard-Gaudart L., Dragoe N. Bi_{1-x}Sr_xCuSeO oxyselenides as promising thermoelectric materials // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 97, № 9. P. 092118.
 81. Sui J., Li J., He J., Pei Y.-L., Berardan D., Wu H., Dragoe N., Cai W., Zhao L.-D. Texturation boosts the thermoelectric performance of BiCuSeO oxyselenides // Energy Environ. Sci. 2013. Vol. 6, № 10. P. 2916–2920.
 82. Barreteau C., Pan L., Amzallag E., Zhao L.-D., Bérardan D., Dragoe N. Layered oxychalcogenide in the Bi–Cu–O–Se system as good thermoelectric materials // Semicond. Sci. Technol. 2014. Vol. 29, № 6. P. 064001.
 83. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Crystallogr. 2011. Vol. 44, № 6. P. 1272–1276.
 84. Zhao L.-D., He J., Berardan D., Lin Y., Li J.-F., Nan C.-W., Dragoe N. BiCuSeO oxyselenides: new promising thermoelectric materials // Energy Environ. Sci. 2014. Vol. 7. P. 2900–2924.
 85. Barreteau C., Bérardan D., Zhao L.-D., Dragoe N. Influence of Te substitution on the structural and electronic properties of thermoelectric BiCuSeO // J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1, № 8. P. 2921–2926.
 86. Ueda K., Hiramatsu H., Ohta H., Hirano M., Kamiya T., Hosono H. Single-atomic-layered quantum wells built in wide-gap semiconductors *LnCuOCh* (*Ln* = lanthanide,

- Ch* = chalcogen) // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2004. Vol. 69, № 15. P. 155305.
87. Ohta H., Kim S., Mune Y., Mizoguchi T., Nomura K., Ohta S., Nomura T., Nakanishi Y., Ikuhara Y., Hirano M., Hosono H., Koumoto K. Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃ // Nat. Mater. 2007. Vol. 6. P. 129–134.
 88. Ueda K., Hosono H., Hamada N. Energy band structure of LaCuO*Ch* (*Ch* = S, Se and Te) calculated by the full-potential linearized augmented plane-wave method // J. Phys. Condens. Matter. IOP Publishing, 2004. Vol. 16, № 28. P. 5179–5186.
 89. Hiramatsu H., Ueda K., Ohta H., Hirano M., Kikuchi M., Yanagi H., Kamiya T., Hosono H. Heavy hole doping of epitaxial thin films of a wide gap *p*-type semiconductor, LaCuOSe, and analysis of the effective mass // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91, № 1. P. 012104.
 90. Barreteau C., Berardan D., Amzallag E., Zhao L.-D., Dragoe N. Structural and Electronic Transport Properties in Sr-Doped BiCuSeO // Chem. Mater. 2012. Vol. 24. P. 3168–3178.
 91. Ohtani T., Tachibana Y., Fujii Y. Electrical properties of layered copper oxyselenides (BiO)Cu_{1-x}Se and (Bi_{1-x}Sr_x)OCuSe // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 262–263. P. 175–179.
 92. Folmer J.C., Jellinek F. The valence of copper in sulphides and selenides: An X-ray photoelectron spectroscopy study // J. Less Common Met. 1980. Vol. 76, № 1–2. P. 153–162.
 93. Karna S., Wang C.-W., Wu C.-M., Hsu C.-K., Hsu D., Wang C.-J., Li W.-H., Sankar R., Chou F.-C. Spin, charge and lattice couplings in Cu-deficient oxysulphide BiOCu_{0.94}S // J. Phys. Condens. Matter. 2012. Vol. 24. P. 266004.
 94. Hiramatsu H., Kamiya T., Tohei T., Ikenaga E., Mizoguchi T., Ikuhara Y., Kobayashi K., Hosono H. Origins of Hole Doping and Relevant Optoelectronic Properties of Wide Gap *p*-Type Semiconductor, LaCuOSe // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132, № 42. P. 15060–15067.
 95. Liu Y., Zhao L.-D., Liu Y., Lan J., Xu W., Li F., Zhang B.-P., Berardan D., Dragoe N., Lin Y.-H., Nan C.-W., Li J.-F., Zhu H. Remarkable enhancement in thermoelectric performance of BiCuSeO by Cu deficiencies // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133, № 50. P. 20112–20115.
 96. Stampfer E.S., Sheets William C., Bertoni Mariana I., Prellier Wilfrid, Mason Thomas O., Poepelmeier Kenneth R. Temperature driven reactant solubilization synthesis of BiCuOSe // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47, № 21. P. 10009–10016.
 97. Xu W., Liu Y., Zhao L.-D., An P., Lin Y.-H., Marcelli A., Wu Z. Evidence of an interlayer charge transfer route in BiCu_{1-x}SeO // J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1, № 39. P. 12154–12158.
 98. Mizuno S., Ishizawa M., Fujishiro H., Naito T., Katsui H., Goto T. Ball milling effects for induced carriers and reduced grain size on thermoelectric properties in Bi_{1-x}Sr_xCuSeO // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. Vol. 55, № 11. P. 115801.
 99. Li F., Li J.-F., Zhao L.-D., Xiang K., Liu Y., Zhang B.-P., Lin Y.-H., Nan C.-W., Zhu H.-M. Polycrystalline BiCuSeO oxide as a potential thermoelectric material // Energy Environ. Sci.

2012. Vol. 5, № 5. P. 7188–7195.
100. Li Z., Xiao C., Fan S., Deng Y., Zhang W., Ye B., Xie Y. Dual Vacancies: An Effective Strategy Realizing Synergistic Optimization of Thermoelectric Property in BiCuSeO // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 20. P. 6587–6593.
 101. Ishizawa M., Yasuzato Y., Fujishiro H., Naito T., Katsui H., Goto T. Oxidation states and thermoelectric properties of BiCuSeO bulks fabricated under Bi or Se deficiencies in the nominal composition // *J. Appl. Phys.* 2018. Vol. 123, № 24. P. 245104.
 102. Zhan B., Liu Y., Tan X., Lan J.-L., Lin Y.-H., Nan C.-W. Enhanced Thermoelectric Properties of Bi₂O₂Se Ceramics by Bi Deficiencies // *J. Am. Ceram. Soc.* / ed. Zhou X. -D. 2015. Vol. 98, № 8. P. 2465–2469.
 103. Das S., Ramakrishnan A., Chen K. Thermoelectric properties of BiCuSeO with bismuth and oxygen vacancies // *J. Phys. D: Appl. Phys.* IOP Publishing, 2018. Vol. 51, № 3. P. 035501.
 104. An T.-H., Lim Y.-S., Choi H.-S., Seo W.-S., Park C.-H., Kim G.-R., Park C., Lee C.-H., Shim J.-H. Point defect-assisted doping mechanism and related thermoelectric transport properties in Pb-doped BiCuOTe // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 2, № 46. P. 19759–19764.
 105. Feng B., Li G., Pan Z., Hu X., Liu P., Li Y., He Z., Fan X. Synergistic effects of Bi Deficiencies and Fe-doping on the thermoelectric properties and hardness of BiCuSeO ceramics // *J. Ceram. Soc. Japan*. 2018. Vol. 126, № 9. P. 699–705.
 106. Lan J.L., Zhan B., Liu Y.-C., Zheng B., Liu Y., Lin Y.-H., Nan C.-W. Doping for higher thermoelectric properties in *p*-type BiCuSeO oxyselenide // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102. P. 123905.
 107. Pele V., Barreateau C., Berardan D., Zhao L.-D., Dragoe N. Direct synthesis of BiCuChO-type oxychalcogenides by mechanical alloying // *J. Solid State Chem.* Elsevier, 2013. Vol. 203. P. 187–191.
 108. Lan J.L., Liu Y.-C., Zhan B., Lin Y.-H., Zhang B., Yuan X., Zhang W., Xu W., Nan C.-W. Enhanced thermoelectric properties of Pb-doped BiCuSeO ceramics // *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25, № 36. P. 5086–5090.
 109. Li F., Wei T.-R., Kang F., Li J.-F. Enhanced thermoelectric performance of Ca-doped BiCuSeO in a wide temperature range // *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1. P. 11942–11949.
 110. Liu Y., Lan J., Xu W., Liu Y., Pei Y.-L., Cheng B., Liu D.-B., Lin Y.-H., Zhao L.-D. Enhanced thermoelectric performance of a BiCuSeO system via band gap tuning // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49, № 73. P. 8075–8077.
 111. Pei Y.-L., He J., Li J.-F., Li F., Liu Q., Pan W., Barreateau C., Berardan D., Dragoe N., Zhao L.-D. High thermoelectric performance of oxyselenides: intrinsically low thermal conductivity of

- Ca-doped BiCuSeO // NPG Asia Mater. 2013. Vol. 5, № 5. P. e47.
112. Li J.F., Liu W.-S., Zhao L.-D., Zhou M. High-performance nanostructured thermoelectric materials // Npg Asia Mater. 2010. Vol. 2, № 4. P. 152–158.
 113. Koumoto K., Mori T. Thermoelectric Nanomaterials: Materials Design and Applications // Springer Series in Materials Science / ed. Robert Hull Richard M. Osgood, Jürgen Parisi, Tae-Yeon Seong, Shin-ichi Uchida, Zhiming M. Wang C.J. Heidelberg: Springer, 2013. Vol. 182. 395 p.
 114. Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S., Shebershneva O.V. Fractal model of heat capacity for substances with diamond-like structures // Thermochim. Acta. 1995. Vol. 269–270. P. 109–116.
 115. Gu M.X., Sun C.Q., Chen Z., Au Yeung T.C., Li S., Tan C.M., Nosik V. Size, temperature, and bond nature dependence of elasticity and its derivatives on extensibility, Debye temperature, and heat capacity of nanostructures // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2007. Vol. 75. P. 125403.
 116. Yang J., Yang G., Zhang G., Wang Y.-X. Low effective mass leading to an improved ZT value by 32% for *n*-type BiCuSeO: A first-principles study // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2, № 34. P. 13923–13931.
 117. Pan L., Bérardan D., Zhao L.-D., Barreteau C., Dragoe N. Influence of Pb doping on the electrical transport properties of BiCuSeO // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 102, № 2. P. 023902.
 118. Ren G.-K., Wang S.-Y., Zhu Y.-C., Ventura Kyle J., Tan X., Xu W., Lin Y.-H., Yang J., Nan C.-W. Enhancing thermoelectric performance in hierarchically structured BiCuSeO by increasing bond covalency and weakening carrier-phonon coupling // Energy Environ. Sci. 2017. Vol. 10. P. 1590–1599.
 119. Kanatzidis M.G. Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm? // Chem. Mater. 2010. Vol. 22, № 3. P. 648–659.
 120. Sootsman J.R., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials // Angew. Chemie Int. Ed. 2009. Vol. 48, № 46. P. 8616–8639.
 121. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials // Nat. Mater. 2008. Vol. 7, № 2. P. 105–114.
 122. Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D., Muto A., Vashaee D., Chen X., Liu J., Dresselhaus Mildred S., Chen G., Ren Z. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys // Science. 2008. Vol. 320, № 5876. P. 634–638.
 123. Cahill D.G., Watson S.K., Pohl R.O. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46, № 10. P. 6131–6140.

124. Cahill D.G., Pohl R.O. Lattice Vibrations and Heat Transport in Crystals and Glasses // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1988. Vol. 39, № 1. P. 93–121.
125. Callaway J., von Baeyer H.C. Effect of Point Imperfections on Lattice Thermal Conductivity // *Phys. Rev.* 1960. Vol. 120, № 4. P. 1149–1154.
126. Ren G.-K., Lan J.-L., Butt S., Ventura Kyle J., Lin Y.-H., Nan C.-W. Enhanced thermoelectric properties in Pb-doped BiCuSeO oxyselenides prepared by ultrafast synthesis // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 69878–69885.
127. Lan J.-L., Deng C., Ma W., Ren G.-K., Lin Y.-H., Yang X. Ultra-fast synthesis and high thermoelectric properties of heavy sodium doped BiCuSeO // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 708. P. 955–960.
128. Saha S.K. Exploring the origin of ultralow thermal conductivity in layered BiOCuSe // *Phys. Rev. B.* 2015. Vol. 92, № 4. P. 041202.
129. Vaqueiro P., Al Orabi R.A.R., Luu S.D.N., Guélou G., Powell A.V., Smith R.I., Song J.-P., Wee D., Fornari M. The role of copper in the thermal conductivity of thermoelectric oxychalcogenides: do lone pairs matter? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 31735–31740.
130. Kumar S., Schwingenschlogl U. Lattice thermal conductivity in layered BiCuSeO // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, № 28. P. 19158–19164.
131. Ji H.S., Togo A., Kaviani M., Tanaka I., Shim J.-H. Low phonon conductivity of layered BiCuOS, BiCuOSe, and BiCuOTe from first principles // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2016. Vol. 94, № 11. P. 1–7.
132. Feng D., Zheng F., Wu D., Wu M., Li W., Huang L., Zhao L.-D., He J. Investigation into the extremely low thermal conductivity in Ba heavily doped BiCuSeO // *Nano Energy.* 2016. Vol. 27. P. 167–174.
133. Fan D.D., Liu H.J., Cheng L., Zhang J., Jiang P.H., Wei J., Liang J.H., Shi J. Understanding the electronic and phonon transport properties of thermoelectric material BiCuSeO : a first-principles study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, № 20. P. 12913–129201.
134. Berardan D., Zhao L.-D., Barreateau C., Dragoe N. Low temperature transport properties of the BiCuSeO system // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2012. Vol. 209, № 11. P. 2273–2276.
135. Luu S.D.N., Vaqueiro P. Synthesis, structural characterisation and thermoelectric properties of Bi_{1-x}Pb_xOCuSe // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1, № 39. P. 12270–12275.
136. Li J., Sui J., Barreateau C., Berardan D., Dragoe N., Cai W., Pei Y., Zhao L.-D. Thermoelectric properties of Mg doped *p*-type BiCuSeO oxyselenides // *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 551. P. 649–653.
137. Liu Y.-C., Lan J.-L., Zhan B., Ding J., Liu Y., Lin Y.-H., Zhang B., Nan C.-W. Thermoelectric Properties of Pb-Doped BiCuSeO Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 96, № 9. P. 2710–

2713.

138. Sun Lee D., An T.-H., Jeong M., Choi H.-S., Soo Lim Y., Seo W.-S., Park C.-H., Park C., Park H.-H. Density of state effective mass and related charge transport properties in K-doped BiCuOSe // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 103, № 23. P. 3–7.
139. Liu Y., Ding J., Xu B., Lan J., Zheng Y., Zhan B., Zhang B., Lin Y., Nan C. Enhanced thermoelectric performance of La-doped BiCuSeO by tuning band structure // *Appl. Phys. Lett.* 2015. Vol. 106, № 23. P. 233903.
140. Zhang M., Yang J., Jiang Q., Fu L., Xiao Y., Luo Y., Zhang D., Cheng Y., Zhou Z. Multi-role of Sodium Doping in BiCuSeO on High Thermoelectric Performance // *J. Electron. Mater.* 2015. Vol. 44, № 8. P. 2849–2855.
141. Das S., Chetty R., Wojciechowski K., Suwas S., Mallik Ramesh C. Thermoelectric properties of Sn doped BiCuSeO // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 418. P. 238–245.
142. Kang H., Li J., Liu Y., Guo E., Chen Z., Liu D., Fan G., Zhang Y., Jiang X., Wang T. Optimizing the thermoelectric transport properties of BiCuSeO via doping with the rare-earth variable-valence element Yb // *J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 6, № 31. P. 8479–8487.
143. Ju J., Li Z., Mu G., Wen H.-H., Sato K., Watahiki M., Li G., Tanigaki K. A structural study of the hole-doped superconductors $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ // *New J. Phys.* 2009. Vol. 11, № 8. P. 083003.
144. Mu G., Zeng B., Cheng P., Zhu X., Han F., Shen B., Wen H.-H. Superconductivity at 15.6 K in calcium-doped $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeAsO}$: The structure requirement for achieving superconductivity in the hole-doped 1111 phase // *Europhys. Lett.* 2010. Vol. 89, № 2. P. 27002.
145. Mu G., Zeng B., Zhu X., Han F., Cheng P., Shen B., Wen H.-H. Synthesis, structural, and transport properties of the hole-doped superconductor $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79, № 10. P. 104501.
146. Wen H.-H., Mu G., Fang L., Yang H., Zhu X. Superconductivity at 25 K in hole-doped $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OFeAs}$ // *Europhysics Lett.* 2008. Vol. 82, № 1. P. 17009.
147. Richard A.P., Russell J.A., Zakutayev A., Zakharov L.N., Keszler D.A., Tate J. Synthesis, structure, and optical properties of BiCuOCh ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$) // *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 187. P. 15–19.
148. Zhang Q., Chen C., Li N., Huang Q., He Y., Liu X., Wang B., Zhang D., Kim D.-Y., Wang Y., Xu B., Yang W. Pressure Impact on the Crystal Structure, Optical and Transport Properties in Layered Oxychalcogenides BiCuChO ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) // *J. Phys. Chem. C.* 2018. Vol. 122, № 28. P. 15929–15936.
149. Liu Y., Zhao L.-D., Zhu Y., Liu Y., Li F., Yu M., Liu D.-B., Xu W., Lin Y.-H., Nan C.-W. Synergistically Optimizing Electrical and Thermal Transport Properties of BiCuSeO via a Dual-

- Doping Approach // Adv. Energy Mater. 2016. Vol. 6, № 9. P. 1–9.
150. Novitskii A.P., Voronin A.I., Usenko A.A., Gorshenkov M.V., Khovaylo V.V., Shvanskaya L.V., Burkov A.T., Vasiliev A.N. et al. Influence of Sodium Fluoride Doping on Thermoelectric Properties of BiCuSeO // J. Electron. Mater. 2016. Vol. 45, № 3. P. 1705–1710.
151. Новицкий А.П. Влияние двойного замещения на термоэлектрические свойства оксиселенида BiCuSeO / А.П. Новицкий, А.И. Воронин, А.А. Усенко, В.В. Ховайло, Л.В. Шванская и А.Н. Васильев // XVI Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–16): Сборник тезисов докладов. – Екатеринбург, 2015. – С. 179.
152. Wen Q., Zhang H., Xu F., Liu L., Wang Z., Tang G. Enhanced thermoelectric performance of BiCuSeO via dual-doping in both Bi and Cu sites // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 711. P. 434–439.
153. Feng B., Li G., Pan Z., Hou Y., Zhang C., Jiang C., Hu J., Xiang Q., Li Y., He Z., Fan X. Effect of Ba and Pb dual doping on the thermoelectric properties of BiCuSeO ceramics // Mater. Lett. 2018. Vol. 217. P. 189–193.
154. Sun Y., Zhang C., Cao C., Fu J., Peng L. Co-doping for significantly improved thermoelectric figure of merit in *p*-type Bi_{1.2x}Mg_xPb_xCuSeO oxyselenides // Ceram. Int. 2017. Vol. 43, № 18. P. 17186–17193.
155. Feng B., Li G., Pan Z., Hou Y., Zhang C., Jiang C., Hu J., Xiang Q., Li Y., He Z., Fan X. Effect of Ba and Pb dual doping on the thermoelectric properties of BiCuSeO ceramics // Dat. Br. 2018. Vol. 21. P. 86–87.
156. Feng B., Li G., Pan Z., Hu X., Liu P., He Z., Li Y., Fan X. Enhanced thermoelectric performance in BiCuSeO oxyselenides via Ba/Te dual-site substitution and 3D modulation doping // J. Solid State Chem. 2018. Vol. 266. P. 297–303.
157. Li F., Ruan M., Chen Y., Wang W., Luo J., Zheng Z., Fan P. Enhanced thermoelectric properties of polycrystalline BiCuSeO via dual-doping in Bi sites // Inorg. Chem. Front. 2019. Vol. 6, № 3. P. 799–807.
158. Liu Y., Zhu Y., Liu W.-S., Marcelli A., Xu W. Synergetic tuning of electrical/thermal transport via dual-doping in Bi_{0.96-x}Mg_xPb_{0.06}CuSeO // J. Am. Ceram. Soc. 2019. Vol. 102, № 4. P. 1541–1547.
159. Новицкий А.П. Влияние легирования NaF на термоэлектрические свойства BiCuSeO / А.П. Новицкий, Л.В. Шванская, А.Н. Васильев // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых. – Томск, 2015. – С. 1052–1054.
160. Feng B., Li G., Pan Z., Hu X., Liu P., He Z., Li Y., Fan X. Enhanced thermoelectric properties in

- BiCuSeO ceramics by Pb/Ni dual doping and 3D modulation doping // *J. Solid State Chem.* 2019. Vol. 271. P. 1–7.
161. Feng B., Li G., Pan Z., Hu X., Liu P., Li Y., He Z., Fan X. Enhanced thermoelectric performances in BiCuSeO oxyselenides via Er and 3D modulation doping // *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, № 4. P. 4493–4498.
 162. Liu R., Tan X., Liu Y.-C., Ren G.-K., Lan J.-L., Zhou Z.-F., Nan C.-W., Lin Y.-H. BiCuSeO as state-of-the-art thermoelectric materials for energy conversion : from thin films to bulks // *Rare Met. Nonferrous Metals Society of China*, 2018. Vol. 37, № 4. P. 259–273.
 163. Zhu H., Li Y., Li H., Su T., Pu C., Zhao Y., Ma Y., Zhu P., Wang X. Effects of high pressure sintering on the microstructure and thermoelectric properties of BiCuSeO // *High Press. Res.* 2017. Vol. 37, № 1. P. 36–45.
 164. Wu J., Li F., Wei T.-R., Ge Z., Kang F., He J., Li J.-F. Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering of BiCuSeO Oxyselenide: Synthesis Process and Thermoelectric Properties // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 99, № 2. P. 507–514.
 165. Feng B., Li G., Hou Y., Zhang C., Jiang C., Hu J., Xiang Q., Li Y., He Z., Fan X. Enhanced thermoelectric properties of Sb-doped BiCuSeO due to decreased band gap // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 712. P. 386–393.
 166. Yang D., Su X., Yan Y., Hu T., Xie H., He J., Uher C., Kanatzidis Mercouri G., Tang X. Manipulating the Combustion Wave during Self-Propagating Synthesis for High Thermoelectric Performance of Layered Oxychalcogenide $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuSeO}$ // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 13. P. 4628–4640.
 167. Lan J.-L., Ma W., Deng C., Ren G.-K., Lin Y.-H., Yang X. High thermoelectric performance of $\text{Bi}_{1-x}\text{K}_x\text{CuSeO}$ prepared by combustion synthesis // *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52, № 19. P. 11569–11579.
 168. Novitskii A., Guélou G., Moskovskikh D., Voronin A., Zakharova E., Shvanskaya L., Bogach A., Vasiliev A., Khovaylo V., Mori T. Reactive spark plasma sintering and thermoelectric properties of Nd-substituted BiCuSeO oxyselenides // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 785, № 15. P. 96–104.
 169. Новицкий А.П. Оксиселениды – соединения химического состава BiCuSeO как перспективный термоэлектрический материал / А.П. Новицкий // 70-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС»: Сборник тезисов. – Москва, 2015. – С. 131.
 170. Новицкий А.П. Оксиселениды – соединения химического состава BiCuSeO как перспективный термоэлектрический материал / А.П. Новицкий, Л.В. Шванская, В.В. Ховайло // Современные проблемы физики и технологий: Сборник тезисов IV Международной молодежной научной школы-конференции. – Москва, 2015. – С. 204–205.
 171. Новицкий А.П. Оксиселениды — соединения химического состава BiCuSeO как

- перспективный термоэлектрический материал / А.П. Новицкий, В.В. Ховайло, А.И. Воронин // Международный научный форум молодых ученых: Сборник тезисов участников форума. – Севастополь, 2015. – С. 278.
172. El-Eskandarany M.S. The history and necessity of mechanical alloying // *Mechanical Alloying*. Elsevier, 2015. P. 13–47.
 173. Burmeister C.F., Kwade A. Process engineering with planetary ball mills // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42, № 18. P. 7660.
 174. Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Räthel J., Herrmann M. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments // *Adv. Eng. Mater.* 2014. Vol. 16, № 7. P. 830–849.
 175. Spark Plasma Sintering of Materials / ed. P. Cavaliere. – Cham: Springer International Publishing, 2019. – 781 p.
 176. Zevalkink A., Smiadak David M., Blackburn Jeff L., Ferguson Andrew J., Chabinyk Michael L., Delaire O., Wang J., Kovnir K., Martin J., Schelhas Laura T., Sparks Taylor D., Kang Stephen D., Dylla Maxwell T., Snyder G. Jeffrey, Ortiz Brenden R., Toberer Eric S. A practical field guide to thermoelectrics: Fundamentals, synthesis, and characterization // *Appl. Phys. Rev.* 2018. Vol. 5, № 2. P. 021303.
 177. Yanagiya S.-I., Furuyama S., Uriya I., Takeda M. Thermoelectric properties of SnO₂ ceramics codoped with Sb and Zn prepared by reactive spark plasma synthesis followed by thermal treatment // *Sensors Mater.* 2015. Vol. 27, № 10. P. 917–924.
 178. Nikzad L., Orrù R., Licheri R., Cao G. Fabrication and formation mechanism of B₄C-TiB₂ composite by reactive spark plasma sintering using unmilled and mechanically activated reactants // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95, № 11. P. 3463–3471.
 179. Feng B., Martin H.P., Michaelis A. In situ preparation and thermoelectric properties of B₄C_{1-x}-TiB₂ composites // *J. Electron. Mater.* 2013. Vol. 42, № 7. P. 2314–2319.
 180. Roszeitis S., Feng B., Martin H.P., Michaelis A. Reactive sintering process and thermoelectric properties of boron rich boron carbides // *J. Eur. Ceram. Soc. Elsevier Ltd*, 2014. Vol. 34, № 2. P. 327–336.
 181. Weller D.P., Morelli D.T. Rapid synthesis of zinc and nickel co-doped tetrahedrite thermoelectrics by reactive spark plasma sintering and mechanical alloying // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 710. P. 794–799.
 182. Muthiah S., Pulikkotil J., Srivastava A.K., Kumar A., Pathak B.D., Dhar A., Budhani R.C. Conducting grain boundaries enhancing thermoelectric performance in doped Mg₂Si // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 103, № 5. P. 053901.
 183. Truong D.Y.N., Kleinke H., Gascoin F. Thermoelectric properties of higher manganese

- silicide/multi-walled carbon nanotube composites // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 43, № 40. P. 15092–15097.
184. Nhi Truong D.Y., Kleinke H., Gascoin F. Preparation of pure Higher Manganese Silicides through wet ball milling and reactive sintering with enhanced thermoelectric properties // *Intermetallics*. 2015. Vol. 66. P. 127–132.
185. Battiston S., Boldrini S., Saleemi M., Famengo A., Fiameni S., Toprak M.S., Fabrizio M. Influence of Al and Mg Addition on Thermoelectric Properties of Higher Manganese Silicides Obtained by Reactive Sintering // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017. Vol. 17, № 3. P. 1668–1673.
186. Bourgès C., Gilmas M., Lemoine P., Mordvinova N.E., Lebedev O.I., Hug E., Nassif V., Malaman B., Daou R., Guilmeau E. Structural analysis and thermoelectric properties of mechanically alloyed colusites // *J. Mater. Chem. C*. 2016. Vol. 4, № 31. P. 7455–7463.
187. Rietveld H.M. The Rietveld Method: A Retrospection // *Zeitschrift für Krist.* 2010. Vol. 225, № 12. P. 545–547.
188. The Rietveld Method / ed. R.A. Young. – London: Oxford University Press, 1993. – 308 p.
189. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Phys. B Phys. Condens. Matter*. 1993. Vol. 192, № 1–2. P. 55–69.
190. Harman T.C. Special techniques for measurement of thermoelectric properties // *J. Appl. Phys.* 1958. Vol. 29, № 9. P. 1373–1374.
191. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity // *J. Appl. Phys.* 1961. Vol. 32, № 9. P. 1679–1684.
192. Rudkin R.L., Jenkins R.J., Parker W.J. Thermal Diffusivity Measurements on Metals at High Temperatures // *Rev. Sci. Instrum.* 1962. Vol. 33, № 1. P. 21–24.
193. Cowan R.D. Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures // *J. Appl. Phys.* 1963. Vol. 34, № 4. P. 926–927.
194. Cape J.A., Lehman G.W. Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity // *J. Appl. Phys.* 1963. Vol. 34, № 7. P. 1909–1913.
195. Larson K.B., Koyama K. Correction for Finite-Pulse-Time Effects in Very Thin Samples using the Flash Method of Measuring Thermal Diffusivity // *J. Appl. Phys.* 1967. Vol. 38, № 2. P. 465–474.
196. Quantum Design, Physical Property Measurement System Manual [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.mrl.ucsb.edu/>. – (Дата обращения: 9.05.2019)
197. Burkov A.T., Heinrich A., Konstantinov P.P., Nakama T., Yagasaki K. Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100 – 1300 K // *Meas. Sci. Technol.* 2001. Vol. 12. P. 264–272.

198. van der Pauw L.J. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape // Philips Tech. Rev. 1958. Vol. 20. P. 220–224.
199. van der Pauw L.J. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape // Philips Res. Reports. 1958. Vol. 13, № 1. P. 1–9.
200. Hall E.H. On a New Action of the Magnet on Electric Currents // Am. J. Math. 1879. Vol. 2. P. 287–292.
201. Vedernikov M.V., Konstantinov P.P., Burkov A.T. Development of Automated Techniques of Measuring of Temperature Dependences of the Transport Properties of Thermoelectric Materials // Eighth International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, (Nancy, France), July 10-13. 1989. P. 45–48.
202. Грузинов Б.Ф., Константинов П.П. Автоматическое измерение эффекта Холла и электропроводности в сильно легированных полупроводниках // ПТЭ. 1972. Т. 5. С. 225.
203. Feng B., Li G., Pan Z., Xiaoming H., Peihai L., Zhu H., Yawei L., Fan X. Effect of synthesis processes on the thermoelectric properties of BiCuSeO oxyselenides // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 754. P. 131–138.
204. Pankratova D. Synthesis of Bi_{1-x}Sm_xCuSeO Oxyselenides by Solid State Reaction / D. Pankratova, A. Novitskii, I. Sergienko, A. Voronin, V. Khovaylo // International Scientific and Technical Conference Future Energy: Materials, Technologies, Ecology. Book of abstracts. – Kathmandu, 2017. – С. 13.
205. Новицкий, А.П. Влияние замещения висмута празеодимом и лантаном на термоэлектрические свойства оксиселенидов BiCuSeO / А.П. Новицкий, И.А. Сергиенко, С.В. Новиков, К.В. Кусков, Д.В. Лейбо, Д.С. Панкратова, А.Т. Бурков, В.В. Ховайло // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53. – Вып. 2. – С. 226–230.
Novitskii, A.P. Effect of Praseodymium and Lanthanum Substitution for Bismuth on the Thermoelectric Properties of BiCuSeO Oxyselenides / A.P. Novitskii, I.A. Serhiienko, S.V. Novikov, K.V. Kuskov, D.V. Leybo, D.S. Pankratova, A.T. Burkov, V.V. Khovaylo // Semiconductors. – 2019. – V. 53. – Issue 2. – P. 215–219.
206. Sergienko I. Fast synthesis of pristine BiCuSeO by mechanical alloying / I. Sergienko, A. Novitskii, A. Voronin, E. Zakharova, V. Khovaylo // International Scientific and Technical Conference Future Energy: Materials, Technologies, Ecology. Book of abstracts. – Katmandu, 2017. – С. 20.
207. Zhou Y., Zhao L.-D. Promising Thermoelectric Bulk Materials with 2D Structures // Adv. Mater. 2017. Vol. 29, № 45. P. 1702676.
208. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50, № 24. P. 17953–

- 17979.
209. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
 210. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.
 211. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59, № 3. P. 1758–1775.
 212. Madsen G.K.H., Singh D.J. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities // *Comput. Phys. Commun.* 2006. Vol. 175, № 1. P. 67–71.
 213. Singh D.J. Electronic Transport in Old and New Thermoelectric Materials // *Sci. Adv. Mater.* 2011. Vol. 3, № 4. P. 561–570.
 214. Панкратова, Д.С. Влияние лантана на транспортные свойства оксиселенидов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ / Д.С. Панкратова, А.П. Новицкий, К.В. Кусков, И.А. Сергиенко, Д.В. Лейбо, А.Т. Бурков, П.П. Константинов, В.В. Ховайло // *Физика и техника полупроводников.* – 2019. – Т. 53. – Вып. 5. – С. 631–634.
Pankratova, D.S. Effect of La doping on the transport properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ oxyselenides / Pankratova, A.P. Novitskii, K.V. Kuskov, I.A. Serhiienko, D.V. Leybo, A.T. Burkov, P.P. Konstantinov, V.V. Khovaylo // *Semiconductors.* – 2019. – V. 53. – Issue 5. – P. 624–627.
 215. Новицкий А.П. Оптимизация процесса искрового плазменного спекания оксиселенидов BiCuSeO , легированных Nd / А.П. Новицкий, А.И. Воронин, Л.В. Шванская, Д.О. Московских, В.В. Ховайло, А.Н. Васильев // *Термоэлектрики и их применения: Доклады XV Межгосударственной конференции.* – Санкт-Петербург, 2016. – С. 174–178.
 216. Hadjiev V.G., Iliev M.N., Sasmal K., Sun Y.-Y., Chu C.-W. Raman spectroscopy of RFeAsO ($\text{R} = \text{Sm}, \text{La}$) // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77, № 22. P. 220505.
 217. Панкратова Д.С. Исследование влияния легирования La на термоэлектрические свойства оксиселенидов BiCuSeO / Д.С. Панкратова, А.П. Новицкий, И.А. Сергиенко, А.И. Воронин, А.Т. Бурков, В.В. Ховайло // XVI Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова: Сборник научных материалов. – Черноголовка, 2018. – С. 67.
 218. Сергиенко И.А. Изовалентное замещение ионов Bi^{3+} на ионы Ce^{3+} и Pr^{3+} в соединении BiCuSeO / И.А. Сергиенко, А.П. Новицкий, А.И. Воронин, В.В. Ховайло // *Современные проблемы физики и технологий: Сборник тезисов VII Международной молодежной научной школы-конференции.* – Москва, 2018. – С. 205.
 219. Tan S.G., Lei H., Shao D.F., Lv, H.Y., Lu W.J., Huang Y.N., Liu Y., Yuan B., Zu L., Kan X.C.,

- Song W.H., Sun Y.P. Enhanced low temperature thermoelectric performance of Ag-doped BiCuSeO // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 105, № 8. P. 082109.
220. Chaikin P.M., Beni G. Thermopower in the correlated hopping regime // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13, № 2. P. 647–651.
 221. Wen Q., Chang C., Pan L., Li X., Yang T., Guo H., Wang Z.-H., Zhang J., Xu F., Zhang Z.-D., Tang G. Enhanced thermoelectric performance of BiCuSeO by increasing Seebeck coefficient through magnetic ion incorporation // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5, № 26. P. 13392–13399.
 222. Ahmed F., Tsujii N., Mori T. Thermoelectric properties of $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$: power factor enhancement by incorporation of magnetic ion // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5, № 16. P. 7545–7554.
 223. Das S., Valiyaveetil S.M., Chen K.-H., Suwas S., Mallik R.C. Thermoelectric properties of Mn doped BiCuSeO // Mater. Res. Express. 2019. Vol. 6, № 8. P. 086305.
 224. Nakao H., Takano Y., Takase K., Sato K., Hara S., Ikeda S., Takahashi Y., Sekizawa K. Magnetic properties of layered oxysulfide $(\text{LnO})\text{CuS}$: $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 408–412. P. 104–106.
 225. Novitskii A.P. Thermoelectric properties of $\text{BiCu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{SeO}$ / A.P. Novitskii, A.I. Voronin, A.A. Usenko, V.V. Khovaylo, L.V. Shvanskaya, A.N. Vasiliev // 34th Annual International Conference on Thermoelectrics and 13th European Conference on Thermoelectrics: Book of abstract. – Dresden, 2015. – P. 363.
 226. Novitskii A. The tuning of BiCuSeO band structure by Nd doping / A. Novitskii, A. Voronin, L. Shvanskaya, D. Moskovskikh, V. Khovaylo and A. Vasiliev // 14th European Conference on Thermoelectrics (ECT2016): Book of abstracts. – Lisbon, 2016. – C. 217.
 227. Goldsmid H.J., Sharp J.W. Estimation of the thermal band gap of a semiconductor from seebeck measurements // J. Electron. Mater. 1999. Vol. 28, № 7. P. 869–872.
 228. Gibbs Z.M., Kim H.S., Wang H., Snyder G. J. Band gap estimation from temperature dependent Seebeck measurement - Deviations from the $2e|S|_{\text{max}}T_{\text{max}}$ relation // Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 106, № 2. P. 022112.
 229. Hecht H.G. The Interpretation of Diffuse Reflectance Spectra // J. Res. NBS A Phys. Ch. 1976. Vol. 80, № 4. P. 567–583.
 230. Murphy A.B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2007. Vol. 91, № 14. P. 1326–1337.
 231. Tauc J., Menth A. States in the gap // J. Non. Cryst. Solids. 1972. Vol. 8–10. P. 569–585.
 232. Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si // Mater. Res. Bull. 1968. Vol. 3, № 1. P. 37–46.

233. Shen J., Chen Z., Lin S., Zheng L., Li W., Pei Y. Single parabolic band behavior of thermoelectric *p*-type CuGaTe₂ // J. Mater. Chem. C. 2016. Vol. 4, № 1. P. 209–214.
234. May A.F., Toberer E.S., Saramat A., Snyder G.J. Characterization and analysis of thermoelectric transport in *n*-type Ba₈Ga_{16-x}Ge_{30+x} // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80, № 12. P. 125205.
235. Фистуль В.И. Сильно легированные полупроводники / В.И. Фистуль. – М.: Наука, 1967. – 416 с.
236. Streetman B.G., Banerjee S.K. Solid State Electronic Devices // Prentice-Hall series in solid state physical electronics Solid state physical electronics series. Pearson Prentice Hall, 2006. Vol. 10. 581 p.
237. Dey T.K., Chaudhuri K.D. Lattice thermal conductivity of bismuth-antimony alloy single crystals at low temperatures // J. Low Temp. Phys. 1976. Vol. 23, № 3–4. P. 419–426.
238. Kim H.S., Gibbs Zachary M., Tang Y., Wang H., Snyder G.J. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement // APL Mater. 2015. Vol. 3, № 4. P. 041506.
239. Putatunda A., Singh D.J. Lorenz number in relation to estimates based on the Seebeck coefficient // Mater. Today Phys. 2019. Vol. 8. P. 49–55.
240. Slack G.A. The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals // Solid State Phys. - Adv. Res. Appl. 1979. Vol. 34, № C. P. 1–71.
241. Živcová Z., Gregorová E., Pabst W., Smith David S., Michot A., Poulier C. Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. Vol. 29, № 3. P. 347–353.
242. Diatta J., Antou G., Pradeilles N., Maître A. Numerical modeling of spark plasma sintering—Discussion on densification mechanism identification and generated porosity gradients // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. Vol. 37, № 15. P. 4849–4860.
243. Landauer R. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures // J. Appl. Phys. 1952. Vol. 23, № 7. P. 779–784.
244. Maxwell Garnett J.C. Colours in metal glasses and in metallic films // Philos. Trans. R. Soc. A. 1904. Vol. 203. P. 385–420.
245. Backhaus-Ricoult M., Rustad J., Moore L., Smith C., Brown J. Semiconducting large bandgap oxides as potential thermoelectric materials for high-temperature power generation? // Appl. Phys. A. 2014. Vol. 116, № 2. P. 433–470.
246. CRC Handbook of Chemistry and Physics / ed. W.M. Haynes. – 97th ed. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017. – 2643 p.
247. Novitskii, A. BiCuSeO phase formation mechanism during reactive spark plasma sintering / A. Novitskii, I. Serhiienko, V. Khovaylo, T. Mori // 17th European Conference on Thermoelectrics: Conference Abstracts. – Limassol, 2019. – P. 145.

248. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 2 / под общ. ред. Н.П. Лакишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «НИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

Технология получения термоэлектрического материала на основе $Bi_{1-x}R_xCuSeO$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) методом реакционного плазменного спекания

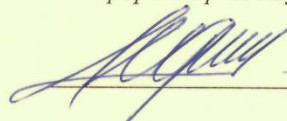
Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «НИСиС»*

Авторы: **Новицкий Андрей Павлович,
Ховайло Владимир Васильевич,
Воронин Андрей Игоревич**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «НИСиС»
№ 04-201-2017 ОИС от “ 5 ” июня 2017 г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/