

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Рибчаков Денис Євгенійович

УДК 621.362:544.344.015.032.1

ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ ФАЗОВОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТА МІКРОСТРУКТУРИ СИСТЕМИ Bi-Te-Sb-Se НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕКСТРУДОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

Спеціальність: 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Галузь знань: 10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

Науковий керівник — **Маник Орест Миколайович**, кандидат фізико-математичних наук, доцент

Чернівці – 2026

АНОТАЦІЯ

Рибчаков Д.Є. Вплив фазової стабільності та мікроструктури системи Bi-Te-Sb-Se на термоелектричні властивості екструдованих матеріалів – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали». – Чернівецький національний університет, Чернівці, 2026.

Дисертаційна робота присвячена розробці та застосуванню комплексної теоретико-експериментальної методології дослідження взаємозв'язку «фазовий склад – хімічний зв'язок – функціональні властивості» у матеріалах на основі телуриду вісмуту. Роботу спрямовано на створення наукових основ для цілеспрямованого створення вискоелективних термоелектричних матеріалів шляхом прогнозованого керування їх електронною структурою (активне легування) та мікроструктурою (створення композитів).

У вступі обґрунтовано актуальність досліджень, спрямованих на підвищення ефективності термоелектричних матеріалів для перетворення енергії та охолодження. Проаналізовано сучасний стан проблеми та показано, що подальший прогрес стримується відсутністю цілісної теорії, яка б пов'язувала фазову стабільність, параметри хімічного зв'язку та технологічні режими отримання матеріалів. Вказано мету роботи – встановлення фундаментальних закономірностей впливу фазової стабільності та параметрів міжатомної взаємодії на властивості матеріалів для обґрунтованого вибору стратегій їх модифікації. Сформульовано основні завдання дослідження, визначено наукову новизну та практичну значущість отриманих результатів.

У першому розділі проведено глибокий аналіз сучасного стану досліджень термоелектричних матеріалів на основі сполук V-VI груп. Систематизовано інформацію щодо критеріїв ефективності (термоелектрична добротність ZT , фактор потужності), фундаментальних обмежень, пов'язаних із взаємозв'язком кінетичних коефіцієнтів, та ролі легування як ключового методу модифікації властивостей.

Детально розглянуто технології отримання матеріалів, зокрема метод гарячої екструзії та його різновиди. Проведено порівняльний аналіз їх переваг (можливість створення текстури, ущільнення, отримання композитів) та недоліків (складність обладнання, обмеження за формою). Проаналізовано сучасний стан фазових досліджень ключових бінарних систем Bi-Te, Sb-Te, Bi-Se, Se-Te, виявлено недоліки суто емпіричного пошуку та обґрунтовано необхідність розробки теоретичних моделей для передбачення параметрів багатокомпонентних систем.

У другому розділі розроблено та використано ієрархічну методологію теоретичного дослідження багатокомпонентних систем. Запропоновано підхід до моделювання фазових рівноваг, що ґрунтується на послідовному переході «бінарні $\rightarrow$ потрійні $\rightarrow$ четвірна система» з використанням методу оберненої триангуляції. Вперше для системи Bi-Sb-Se-Te побудовано серію ізотермічних перерізів у широкому інтервалі температур 300–600°C. Ці перерізи виступають теоретичною картою, яка дозволяє:

- визначити області стабільності твердих розчинів та інтерметалічних сполук;
- обрати оптимальні температури синтезу, гомогенізації та гарячої екструзії;
- прогнозувати ризики фазових перетворень, інконгруентного плавлення та випаровування легких компонентів при підвищених температурах.

Розвинуто оригінальну квантово-хімічну модель, яка дозволяє розраховувати ключові параметри хімічного зв'язку: ефективні заряди (Δq_i), ефективні іонні радіуси (R_i) та енергії дисоціації (D_i) як функції міжатомної відстані (d_i). Для всіх ключових бінарних пар (Bi-Bi, Te-Te, Sb-Sb, Se-Se, Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Sb-Te, Sb-Se, Te-Se) отримано кількісні залежності цих параметрів у діапазоні відстаней 2.7–3.5 Å. Це дозволило теоретично обґрунтувати амфотерну природу компонентів (зміну знаку ефективного заряду), що є фундаментальною основою для розуміння механізмів утворення дефектів, умов зміни типу провідності та формування донорних/акцепторних рівнів у напівпровідникових матеріалах.

У третьому розділі на основі розробленої методології проведено системне

дослідження різних стратегій модифікації базового матеріалу Bi_2Te_3 . Отримано наступні ключові результати:

Доведено ефективність активного легування йодом (I). Побудовано детальні ізотермічні перерізи потрійної системи Bi-Te-I для критичних температур 300°C , 400°C , 450°C та 500°C , які визначають області стабільності бінарних (Bi-I, Te-I) та потрійних фаз. Квантово-хімічний аналіз виявив високі енергії дисоціації зв'язків I-Bi та I-Te (2.8–3.1 eV у робочому діапазоні відстаней), що кількісно підтверджує здатність йоду утворювати стабільні, термічно стійкі донорні/акцепторні рівні в кристалічній ґратці, роблячи його високоефективним легуючим елементом для контрольованої зміни типу провідності та концентрації носіїв заряду.

Виявлено обмежену придатність бром (Br) для активного легування. Проведено порівняльний квантово-хімічний аналіз та отримано кількісні залежності енергій дисоціації для зв'язків Br-Bi, Br-Te, Br-Sb, Br-Se. Доведено, що ці зв'язки мають значно нижчу енергію дисоціації порівняно з йодними аналогами (наприклад, для Br-Bi при $d_i = 3 \text{ \AA}$ енергія становить $\sim 2.23 \text{ eV}$ проти $\sim 2.61 \text{ eV}$ для I-Bi). Це свідчить про їх меншу термодинамічну стабільність, зумовлену меншим атомним радіусом та вищою електронегативністю бром. Отримані результати прогнозують високу леткість бром, термічну нестабільність легованих матеріалів та високий ризик неконтрольованої деградації складу при підвищених температурах синтезу та експлуатації, що унеможливує його ефективне використання для керованого легування в даній системі.

Запропоновано та теоретично обґрунтовано нову концепцію мікроструктурної модифікації. Вперше доцільність використання телуриду кадмію (CdTe), як інертного, термодинамічно стабільного включення. Детальний аналіз фазової діаграми Bi-Te-Cd при 200°C показав, що:

Чистий кадмій (Cd) є хімічно активним щодо вісмуту, що призведе до неконтрольованих реакцій, руйнування матриці Bi_2Te_3 та утворення паразитних фаз.

Натомість, сполука CdTe є термодинамічно стабільною та хімічно інертною щодо обох компонентів матриці (Bi та Te), що гарантує формування справжнього композиту з чіткою межею поділу фаз (механічна суміш $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{CdTe}$).

Це відкриває принципово новий шлях до створення композитів типу «напівпровідникова матриця – інертне включення» для зниження ґраткової теплопровідності за рахунок розсіювання фононів на міжфазних межах та підвищення механічної міцності крихкого матеріалу без погіршення його електротransпортних властивостей.

У четвертому розділі експериментально підтверджено розроблені теоретичні підходи. Реалізовано технологічний маршрут отримання матеріалів: синтез у кварцових ампулах, механоактивація (8 год), холодне компактування та гаряча екструзія (300-400°C).

Ключові експериментальні результати:

Композити з CdTe: Введення 33% та 50% CdTe підвищує електропровідність з 1055 до 1243-1507 $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Оптимальним є вміст 33% CdTe, що забезпечує однорідний розподіл термо-ЕРС (180-200 мкВ/К).

Добавки CdSb: Через низьку температуру плавлення CdSb (~456°C) відбувається його дисоціація, що спричиняє неконтрольоване легування, падіння термо-ЕРС (до 50-100 мкВ/К) та невідтворюваність властивостей, що унеможлиблює його практичне використання.

Легування йодом: Механоактивація з йодом (2-4%) змінює тип провідності з n- на p-тип та підвищує термо-ЕРС до +55 мкВ/К. Стабілізація електропровідності при 4% I вказує на межу його розчинності. Втім, метод поступається класичному через тривалість та втрати матеріалу.

На основі отриманих результатів визначено оптимальні параметри синтезу та сформульовано дві стратегії модифікації матеріалів на основі Bi_2Te_3 : активне легування йодом (керування електронними властивостями) та створення композитів з інертним CdTe (зниження теплопровідності та підвищення механічної

стабільності).

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Запропоновано та реалізовано універсальну комбіновану методологію дослідження матеріалів на основі Bi-Te, яка інтегрує термодинамічний аналіз фазових рівноваг (метод триангуляції, побудова ізотермічних перерізів) з оригінальним квантово-хімічним моделюванням параметрів міжатомної взаємодії. Це дозволило перейти від емпіричного підбору до прогнозованого отримання матеріалів.

2. Для системи Bi-Sb-Se-Te проведено системний аналіз фазової стабільності в широкому інтервалі температур (300–600°C) шляхом декомпозиції четвірної діаграми на взаємопов'язані потрійні підсистеми. Отримані «фазові карти» є теоретичною основою для вибору складів та технологічних режимів.

3. Вперше на основі єдиної квантово-хімічної моделі отримано кількісні залежності енергії дисоціації, ефективних зарядів та радіусів від міжатомної відстані для всіх значущих бінарних взаємодій у системах Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Sb-Te, Sb-Se, Te-Se та галогенідів (I, Br). Це дозволило теоретично обґрунтувати вибір легуючих елементів: доведено перевагу йоду над бромом для активного легування.

4. Розроблено та теоретично обґрунтовано концепцію подвійного призначення добавок для матеріалів на основі Bi_2Te_3 :

- Активне легування (на прикладі йоду) – для цілеспрямованої зміни електронної структури.

- Інертне мікроструктурне модифікування (на прикладі CdTe) – для зниження теплопровідності та підвищення механічних характеристик шляхом створення стабільних гетерофазних композитів.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Розроблена методологія моделювання фазових рівноваг та хімічного зв'язку становить наукову основу для прискореного дослідження та прогнозування властивостей нових складних термоелектричних матеріалів, суттєво скорочуючи

обсяг необхідних експериментів.

2. Встановлені закономірності щодо впливу галогенів (йод, бром) на стабільність хімічних зв'язків дозволяють обґрунтовано обирати ефективні легуючі домішки для створення матеріалів з контрольованим типом провідності та високою термічною стабільністю.

3. Запропонована та верифікована концепція використання CdTe як інертної фази відкриває новий технологічний напрямок створення композитних термоелектричних матеріалів з підвищеною механічною міцністю та зниженою теплопровідністю. Це є основою для розробки промислово придатних технологій виробництва матеріалів з покращеним комплексом експлуатаційних характеристик.

Ключові слова дисертації: діаграми стану, термоелектричний матеріал, термоелектричні властивості, кристалічна структура, механохімія, хімічний зв'язок, мікроструктурні властивості, модель, метод обробки матеріалу, напівпровідник, домішки, електрон, легування, квантово-хімічний аналіз, CdTe.

ABSTRACT

Rybachakov D. The Influence of Phase Stability and Microstructure of the Bi-Te-Sb-Se System on the Thermoelectric Properties of Extruded Materials – Qualifying scientific work as a manuscript. Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the specialty 105 "Applied Physics and Nanomaterials". – Chernivtsi National University, Chernivtsi, 2026.

The dissertation is devoted to the development and application of a comprehensive theoretical-experimental methodology for studying the "phase composition – chemical bond – functional properties" relationship in materials based on bismuth telluride. The work is aimed at creating a scientific basis for the targeted creation of highly efficient thermoelectric materials through predictable control of their electronic structure (active doping) and microstructure (creation of composites).

The introduction substantiates the relevance of research aimed at improving the efficiency of thermoelectric materials for energy conversion and cooling. The current

state of the problem is analyzed, and it is shown that further progress is hindered by the lack of a comprehensive theory linking phase stability, chemical bond parameters, and technological regimes for material production. The aim of the work is stated – to establish fundamental regularities of the influence of phase stability and interatomic interaction parameters on material properties for a justified choice of their modification strategies. The main tasks of the research are formulated, and the scientific novelty and practical significance of the obtained results are determined.

The first chapter provides an in-depth analysis of the current state of research on thermoelectric materials based on Group V-VI compounds. Information on efficiency criteria (thermoelectric figure of merit ZT , power factor), fundamental limitations related to the interrelationship of kinetic coefficients, and the role of doping as a key method for modifying properties is systematized. Technologies for obtaining materials, in particular the method of hot extrusion and its variants, are considered in detail. A comparative analysis of their advantages (possibility of creating texture, compaction, obtaining composites) and disadvantages (equipment complexity, shape limitations) is carried out. The current state of phase research of key binary systems Bi-Te, Sb-Te, Bi-Se, Se-Te is analyzed, the shortcomings of purely empirical search are identified, and the need to develop theoretical models for predicting the parameters of multicomponent systems is substantiated.

In the second chapter, a hierarchical methodology for the theoretical study of multicomponent systems is developed and used. An approach to modeling phase equilibria is proposed, based on a sequential transition "binary $\rightarrow$ ternary $\rightarrow$ quaternary system" using the inverse triangulation method. For the first time, a series of isothermal sections in a wide temperature range of 300–600°C was constructed for the Bi-Sb-Se-Te system. These sections serve as a theoretical map that allows:

- determining the stability regions of solid solutions and intermetallic compounds;
- selecting optimal temperatures for synthesis, homogenization, and hot extrusion;
- predicting the risks of phase transformations, incongruent melting, and evaporation

of volatile components at elevated temperatures.

An original quantum-chemical model was developed, which allows calculating key parameters of the chemical bond: effective charges (Δq_i), effective ionic radii (R_i), and dissociation energies (D_i) as functions of the interatomic distance (d_i). For all key binary pairs (Bi-Bi, Te-Te, Sb-Sb, Se-Se, Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Sb-Te, Sb-Se, Te-Se), quantitative dependences of these parameters in the distance range of 2.7–3.5 Å were obtained. This allowed theoretically substantiating the amphoteric nature of the components (change in the sign of the effective charge), which is a fundamental basis for understanding the mechanisms of defect formation, conditions for changing the conductivity type, and the formation of donor/acceptor levels in semiconductor materials.

In the third chapter, based on the developed methodology, a systematic study of various strategies for modifying the base material Bi_2Te_3 was conducted. The following key results were obtained:

The effectiveness of active doping with iodine (I) was proven. Detailed isothermal sections of the ternary system Bi-Te-I were constructed for critical temperatures of 300°C, 400°C, 450°C, and 500°C, defining the stability regions of binary (Bi-I, Te-I) and ternary phases. Quantum-chemical analysis revealed high dissociation energies of I-Bi and I-Te bonds (2.8–3.1 eV in the working distance range), which quantitatively confirms the ability of iodine to form stable, thermally resistant donor/acceptor levels in the crystal lattice, making it a highly effective doping element for controlled change of conductivity type and charge carrier concentration.

Limited suitability of bromine (Br) for active doping was revealed. A comparative quantum-chemical analysis was performed, and quantitative dependences of dissociation energies for Br-Bi, Br-Te, Br-Sb, Br-Se bonds were obtained. It is proven that these bonds have a significantly lower dissociation energy compared to their iodine analogs (for example, for Br-Bi at $d_i = 3$ Å the energy is ~2.23 eV versus ~2.61 eV for I-Bi). This indicates their lower thermodynamic stability, due to the smaller atomic radius and higher electronegativity of bromine. The obtained results predict high volatility of bromine,

thermal instability of doped materials, and a high risk of uncontrolled composition degradation at elevated synthesis and operating temperatures, which makes its effective use for controlled doping in this system impossible.

A new concept of microstructural modification was proposed and theoretically substantiated. For the first time, the expediency of using cadmium telluride (CdTe) as an inert, thermodynamically stable inclusion was demonstrated. A detailed analysis of the Bi-Te-Cd phase diagram at 200°C showed that:

Pure cadmium (Cd) is chemically active with respect to bismuth, which would lead to uncontrolled reactions, destruction of the Bi_2Te_3 matrix, and the formation of parasitic phases.

In contrast, the compound CdTe is thermodynamically stable and chemically inert with respect to both matrix components (Bi and Te), which guarantees the formation of a true composite with a clear phase boundary (mechanical mixture $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{CdTe}$).

This opens a fundamentally new path for creating composites of the "semiconductor matrix – inert inclusion" type to reduce lattice thermal conductivity due to phonon scattering at interphase boundaries and increase the mechanical strength of the brittle material without deteriorating its electrical transport properties.

In the fourth chapter, the developed theoretical approaches are experimentally confirmed. The technological route for material production was implemented: synthesis in quartz ampoules, mechanical activation (8 hours), cold compaction, and hot extrusion (300-400°C).

Key experimental results:

Composites with CdTe: The introduction of 33% and 50% CdTe increases the electrical conductivity from 1055 to 1243-1507 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. The optimal content is 33% CdTe, which ensures a uniform distribution of the Seebeck coefficient (180-200 $\mu\text{V/K}$).

CdSb Additions: Due to the low melting point of CdSb ($\sim 456^\circ\text{C}$), its dissociation occurs, causing uncontrolled doping, a drop in the Seebeck coefficient (to 50-100 $\mu\text{V/K}$), and irreproducibility of properties, which makes its practical use impossible.

Iodine Doping: Mechanical activation with iodine (2-4%) changes the conductivity type from n-type to p-type and increases the Seebeck coefficient to +55 $\mu\text{V/K}$. The stabilization of electrical conductivity at 4% I indicates its solubility limit. However, this method is inferior to the classical one due to its duration and material loss.

Based on the obtained results, the optimal synthesis parameters were determined, and two strategies for modifying Bi_2Te_3 -based materials were formulated: active doping with iodine (controlling electronic properties) and creating composites with inert CdTe (reducing thermal conductivity and increasing mechanical stability).

Scientific novelty of the obtained results:

A universal combined methodology for studying materials based on Bi-Te was proposed and implemented, integrating thermodynamic analysis of phase equilibria (triangulation method, construction of isothermal sections) with original quantum-chemical modeling of interatomic interaction parameters. This allowed a transition from empirical selection to predictable material production.

For the Bi-Sb-Se-Te system, a systematic analysis of phase stability in a wide temperature range (300–600°C) was carried out by decomposing the quaternary diagram into interconnected ternary subsystems. The obtained "phase maps" are the theoretical basis for selecting compositions and technological regimes.

For the first time, based on a unified quantum-chemical model, quantitative dependences of dissociation energy, effective charges, and radii on the interatomic distance were obtained for all significant binary interactions in the Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Sb-Te, Sb-Se, Te-Se systems and halides (I, Br). This allowed theoretically substantiating the choice of doping elements: the advantage of iodine over bromine for active doping was proven.

The concept of dual-purpose additives for materials based on Bi_2Te_3 was developed and theoretically substantiated:

Active doping (using iodine as an example) – for targeted change of the electronic structure.

Inert microstructural modification (using CdTe as an example) – to reduce thermal conductivity and improve mechanical characteristics by creating stable heterophase composites.

Practical significance of the obtained results:

The developed methodology for modeling phase equilibria and chemical bonds constitutes a scientific basis for accelerated research and prediction of properties of new complex thermoelectric materials, significantly reducing the volume of necessary experiments.

The established regularities regarding the influence of halogens (iodine, bromine) on the stability of chemical bonds allow for a justified choice of effective doping impurities to create materials with controlled conductivity type and high thermal stability.

The proposed and verified concept of using CdTe as an inert phase opens a new technological direction for creating composite thermoelectric materials with increased mechanical strength and reduced thermal conductivity. This is the basis for the development of industrially applicable technologies for the production of materials with an improved set of operational characteristics.

Dissertation keywords: state diagrams, thermoelectric material, thermoelectric properties, crystal structure, mechanochemistry, chemical bond, microstructural characteristics, model, material processing, semiconductor, impurities, electron, alloying, quantum chemical analysis, CdTe.

Список публікацій за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus:

1. Rybchakov, D. (2020). Computer simulation of the extrusion process of Bi-Te based thermoelectric material of rectangular shape. Journal of Thermoelectricity, (4), 34–41 (Scopus).
2. Rybchakov, D., & Serbyn, M. (2021). Computer method of description of the

technologies and properties of $\text{Bi}_2\text{-Te}_3$ -based thermoelectric materials obtained by the Bridgman method. Journal of Thermoelectricity, (3), 44–50 (Scopus). *(Внесок авторів: Rybchakov D. : розроблено модуль програми для опису властивостей термоелектричних матеріалів отриманих методом Бріджмена; Serbyn M. : провела збір та аналіз властивостей термоелектричних матеріалів отриманих методом Бріджмена.)*

3. Rybchakov, D., & Serbyn, M. (2021). Computer method for describing technologies and properties of thermoelectric materials based on $\text{Bi}_2\text{-Te}_3$ obtained by pressing. Journal of Thermoelectricity, (4), 5–12 (Scopus). *(Внесок авторів: Rybchakov D. : Розроблено модуль програми для опису властивостей термоелектричних матеріалів отриманих методом пресування; Serbyn M.: провела збір та аналіз властивостей термоелектричних матеріалів отриманих методом пресування.)*

4. Rybchakov, D. (2023). Computer method of description of technologies and properties of thermoelectric $\text{Bi}_2\text{-Te}_3$ based material by extrusion method. Journal of Thermoelectricity, (1), 66–74 (Scopus).

5. Rybchakov, D. (2023). Use of computer simulation for optimization of technological modes of manufacturing thermoelectric materials based on Bi-Te obtained by vertical zone melting method. Journal of Thermoelectricity, (2), 81–86 (Scopus).

6. Rybchakov, D., Manyk, O., & Razinkov, V. (2025). Molecular Aspects of Mechanical Activation of Chemical Processes of Quaternary Systems of Promising Thermoelectric Materials by Halogen Solutions. Journal of Thermoelectricity, (3), 29–36 (Scopus). *(Внесок авторів: Rybchakov D. : виконано розрахунки параметрів хімічних зв'язків для бінарних сполук Bi-I, Te-I, Sb-I, Se-I; Manyk O. : формулювання цілей та задач дослідження; Razinkov V. : узагальнення фізико-хімічних даних.)*

7. Rybchakov, D., & Manyk, O. (2025). Correlation models on the formation of chemical bonds in Bi-Te-Sb-Se-based thermoelectric materials. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 13813, Seventeenth International Conference on Correlation Optics, 138133B (10 November 2025) (Scopus). *(Внесок*

авторів: Rybchakov D. : проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків для системи Bi-Te-Sb-Se-Br, аналіз результатів; Manyk O. : формулювання цілей та задач дослідження.)

Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus:

8. Manyk, O., Rybchakov, D., Lysko, V., & Razinkov, V. (2025). Phase Equilibria of Melts of Thermoelectric Materials Based on Bi-Sb-Se-Te. *Physics and Chemistry of Solid State*, 26(3), 578–583. *(Внесок авторів: Rybchakov D. : здійснено побудову ізотермічних перерізів та діаграм фазових областей системи Bi-Te-Sb-Se; Manyk O. : формулювання цілей та задач дослідження; Razinkov V. : узагальнення фізико-хімічних даних; Lysko V. : аналіз результатів.)*

9. Manyk, O., Rybchakov, D., Lysko, V., & Razinkov, V. (2025). Theoretical models of chemical bonding in melts of Bi-Sb-Se-Te based thermoelectric materials. *Chemistry of Solid State*, 26(4), 733–737 *(Внесок авторів: Rybchakov D. : проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків та ефективних зарядів для системи Bi-Te-Sb-Se; Manyk O. : формулювання цілей та задач дослідження; Razinkov V. : узагальнення фізико-хімічних даних; Lysko V. : аналіз результатів.)*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Рибчаков Д.Є. Комп'ютерне моделювання процесу екструзії термоелектричного матеріалу на основі Bi-Te прямокутної форми, Міжнародна науково-практична конференція “Молодіжна наука заради миру та розвитку” 9-11 листопада 2022 року. (м. Чернівці, Україна) С.602-604

2. Rybchakov D. «The Use of Computer Modeling to Optimize the Technological Modes for the Manufacture of Thermoelectric Materials by the Method of Vertical Zone Melting», *Modern Problems of Materials Science: collection of scientific papers «MSSE2023» with Proceedings of the International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering*, 27.09.2023. Lviv, Ukraine: Karpenko

3. Рибчаков Д.Є., Маник О.М. Методика застосування бінарних діаграм стану в потрійних та четвірних системах термоелектричних матеріалів. Конференція для молодих науковців з фізики напівпровідників “Лашкарівські читання - 2025” 02-03.04.2025р. (Україна, м.Київ, просп. Науки, 41.). С. 29-31. *(Внесок авторів: Рибчаков Д.Є. : здійснено побудову ізотермічного перерізу системи Bi-Te-Sb-Se при температурі 300°C; Маник О.М. : формулювання цілей та задач дослідження.)*

4. Manyk O.M., Rybchakov D.E. Correlation models of chemical bond formation in Bi-Sb-Se-Te-based thermoelectric materials. Correlation Optics 2025. *(Внесок авторів: Rybchakov D. : проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків для системи Bi-Te-Sb-Se; Manyk O. : формулювання цілей та задач дослідження.)*

Патент на корисну модель

Пат. 157789 Україна, МПК В29С48/00 В29С48/78 Н01Н37/00. Спосіб одержання екструдованого термоелектричного матеріалу / Разіньков В.В., Анатичук Л.І., Рибчаков Д. Є. Інститут термоелектрики Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України; № u202200078, заявл.10.01.2022; опубл. 27.11.2024, Бюл. № 48. *(Внесок авторів: Рибчаков Д. Є: участь у розробці способу одержання екструдованого термоелектричного матеріалу, експериментальна реалізація, проведення випробувань; Анатичук Л.І. : формулювання задач корисної моделі, автор ідеї; Разіньков В.В. : аналіз результатів, проведення випробувань.)*

ЗМІСТ

ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ ЇХ ОТРИМАННЯ.....	23
1.1. Сучасний стан та перспективи дослідження термоелектричних матеріалів на основі сполук вісмуту та телуру	23
1.2. Легування як метод модифікації електронних та термоелектричних властивостей	27
1.2. Методи виготовлення термоелектричних матеріалів на основі Bi-Te....	29
1.3. Методологічні підходи до прогнозування фазової стабільності у складних системах.....	36
Висновки до першого розділу	43
РОЗДІЛ 2. МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОВИХ ДІАГРАМ ТА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ В СИСТЕМІ Bi-Te-Sb-Se	45
2.1. Моделювання фазових діаграм потрійних систем Bi-Te-Se та Bi-Te-Sb ...	45
2.2. Моделювання фазових переходів та побудова четвірної діаграми стану ..	54
2.3. Квантово-хімічний аналіз параметрів міжатомної взаємодії.....	60
Висновки до другого розділу	68
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕЛЕМЕНТІВ ГРУПИ ГАЛОГЕНІВ ТА ВВЕДЕННЯ ЛЕГУВАЛЬНИХ ДОМІШОК В СИСТЕМУ НА ВЛАСТИВОСТІ Bi₂Te₃	71
3.1. Моделювання фазових діаграм системи Bi-Te-I	71
3.2. Квантово-хімічний аналіз параметрів зв'язку з участю йоду	78
3.3. Легування бромом (Br): діаграма стану та енергії дисоціації	83
3.4. CdTe як інертне включення для мікроструктурного модифікування термоелектричних матеріалів на основі Bi ₂ Te ₃	90
Висновки до третього розділу	97
РОЗДІЛ 4. ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	

ЕКСТРУДОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ	99
4.1. Методика експериментальних досліджень та обладнання	99
4.2. Апробація технології та приготування експериментальних зразків з CdTe.	105
4.3. Дослідження впливу добавок антимоніду кадмію (CdSb) на властивості екструдованих композитів.	110
4.4. Отримання легованого йодом телуриду вісмуту методом механохімічного синтезу	115
Висновки до четвертого розділу	120
ВИСНОВКИ.....	123
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	127
ДОДАТКИ.....	139

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Сучасний розвиток енергетики, «зелені» тренди та потреби оборонної промисловості стимулюють зростаючий попит на ефективні та надійні термоелектричні прилади. Ключову роль у їх функціонуванні відіграють матеріали на основі телуриду вісмуту (Bi_2Te_3) та споріднених сполук системи Bi-Te-Sb-Se, які є найкращими кандидатами для роботи в діапазоні кімнатних температур. Попри значний прогрес, подальше підвищення їх термоелектричної добротності (ZT) стримується відсутністю цілісної теорії, яка б пов'язувала фазову стабільність, параметри хімічного зв'язку та технологічні режими отримання. Складність багатокомпонентних систем робить суто емпіричний пошук нових матеріалів вкрай ресурсо- та часоємним. Тому надзвичайно актуальною є проблема розробки теоретико-експериментальної методології, здатної прогнозувати властивості матеріалів на основі фундаментальних знань про фазові рівноваги та міжатомну взаємодію, що дозволить перейти від емпіричного підбору до цілеспрямованого виготовлення високоефективних термоелектричних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Результати, представлені в дисертаційній роботі, отримані в межах наукової тематики кафедри термоелектрики та медичної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича: «Фізика, матеріалознавство та прикладні застосування термоелектрики» (номер державної реєстрації 0121U110896).

Об'єкт дослідження – процеси фазоутворення, фізико-хімічні властивості та мікроструктура матеріалів на основі системи Bi-Te-Sb-Se, отриманих методом гарячої екструзії.

Предмет дослідження – вплив фазової стабільності, параметрів міжатомної взаємодії (енергія дисоціації, ефективні заряди) та легування (йод, бром) / мікроструктурного модифікування (CdTe , CdSb) на термоелектричні властивості

(електропровідність, термо-ЕРС, теплопровідність) та механічну міцність екструдованих матеріалів.

Мета дослідження – встановлення фундаментальних закономірностей взаємозв'язку «фазовий склад – хімічний зв'язок – технологія – властивості» у матеріалах на основі телуриду вісмуту для створення наукових основ цілеспрямованого створення високоефективних термоелектричних матеріалів шляхом прогнозованого керування їх електронною структурою та мікроструктурою.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувалися наступні завдання:

- Розробити універсальну комбіновану методологію дослідження багатокомпонентних систем, що інтегрує термодинамічний аналіз фазових рівноваг (метод триангуляції, побудова ізотермічних перерізів) з оригінальним квантово-хімічним моделюванням параметрів міжатомної взаємодії.

- Побудувати «фазові карти» (ізотермічні перерізи) для ключових потрійних (Bi-Te-Se, Bi-Te-Sb) та четвірної (Bi-Sb-Se-Te) систем в діапазоні робочих температур 300-600°C.

- Здійснити квантово-хімічний аналіз та отримати кількісні залежності енергій дисоціації, ефективних зарядів та радіусів для всіх значущих бінарних взаємодій (Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Sb-Te, Sb-Se, Te-Se) та зв'язків з галогенами (I, Br).

- Теоретично обґрунтувати та експериментально перевірити стратегії модифікації базового матеріалу Bi_2Te_3 : активне легування (на прикладі йоду) та створення композитів з інертними включеннями (на прикладі CdTe).

- Провести порівняльний аналіз впливу галогенів (йоду та броду) на стабільність хімічних зв'язків для визначення оптимального легуючого елемента.

- Оптимізувати технологічні параметри методу гарячої екструзії для отримання текстурованих композитних матеріалів з покращеним комплексом термоелектричних та механічних характеристик.

Наукова новизна отриманих результатів:

Вперше запропоновано та реалізовано універсальну комбіновану методологію дослідження матеріалів на основі Bi-Te, яка інтегрує термодинамічний аналіз фазових рівноваг (метод триангуляції, побудова ізотермічних перерізів) з оригінальним квантово-хімічним моделюванням параметрів міжатомної взаємодії, що дозволило перейти від емпіричного підбору до прогнозованого виготовлення матеріалів.

Вперше для системи Bi-Sb-Se-Te проведено системний аналіз фазової стабільності в широкому інтервалі температур (300–600°C) шляхом декомпозиції четвірної діаграми на взаємопов'язані потрійні підсистеми. Отримані «фазові карти» є теоретичною основою для вибору складів та технологічних режимів синтезу.

На основі єдиної квантово-хімічної моделі отримано кількісні залежності енергії дисоціації, ефективних зарядів та радіусів від міжатомної відстані для всіх значущих бінарних взаємодій у системах Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Sb-Te, Sb-Se, Te-Se та галогенідів (I, Br). Це дозволило теоретично обґрунтувати вибір легуючих елементів: доведено перевагу йоду над бромом для активного легування.

Розроблено та теоретично обґрунтовано концепцію подвійного призначення добавок для матеріалів на основі Bi_2Te_3 , розмежовуючи активне легування (на прикладі йоду) та інертне мікроструктурне модифікування (на прикладі CdTe) для цілеспрямованої зміни електронної структури та зниження теплопровідності/підвищення механічних характеристик відповідно.

Практичне значення одержаних результатів:

Розроблена методологія моделювання фазових рівноваг та хімічного зв'язку становить наукову основу для прискореного дослідження та прогнозування властивостей нових складних термоелектричних матеріалів, суттєво скорочуючи обсяг необхідних експериментів.

Встановлені закономірності щодо впливу галогенів (йод, бром) на стабільність

хімічних зв'язків дозволяють обґрунтовано обирати ефективні легуючі домішки для створення матеріалів з контрольованим типом провідності та високою термічною стабільністю.

Запропонована та верифікована концепція використання CdTe як інертної фази відкриває новий технологічний напрямок створення композитних термоелектричних матеріалів з підвищеною механічною міцністю та зниженою теплопровідністю. Це є основою для розробки промислово придатних технологій виробництва матеріалів з покращеним комплексом експлуатаційних характеристик.

Апробація результатів дисертації Результати дисертаційного дослідження були відображені в доповідях на всеукраїнських та міжнародних науково практичних конференціях, а також патентом на корисну модель:

1. Міжнародна науково-практична конференція “Молодіжна наука заради миру та розвитку” 9-11 листопада 2022 року. (м. Чернівці, Україна), форма участі - дистанційна з публікацією тез.

2. The International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering, 27.09.2023. Lviv, Ukraine: Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine, форма участі - дистанційна з публікацією тез.

3. Конференція для молодих науковців з фізики напівпровідників “Лашкарівські читання - 2025” 02-03.04.2025р. (Україна, м.Київ, просп. Науки, 41), форма участі - дистанційна з публікацією тез.

4. XVII International Conference “Correlation Optics 2025” September 8-12 Chernivtsi, Ukraine, Kotsiubynskoho Street, 2, форма участі - дистанційна з публікацією тез.

Пат. 157789 Україна, МПК B29C48/00 B29C48/78 H01H37/00. Спосіб одержання екструдованого термоелектричного матеріалу / Разіньков В.В., Анатичук Л.І., Рибчаков Д. Є. Інститут термоелектрики Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України; № u202200078, заявл.10.01.2022; опубл. 27.11.2024, Бюл. № 48.

Публікації. Наукові результати, представлені в дисертаційній роботі, опубліковані у 14 працях, з яких 9 статей опубліковано у фахових наукових журналах, 4 – у збірниках матеріалів доповідей на міжнародних конференціях, отримано 1 патент на корисну модель.

Структура й обсяг дисертації. Дисертація містить анотації двома мовами, перелік умовних позначень, вступ, чотири розділи, основні висновки, список використаних джерел та додаток із переліком публікацій автора за темою дисертаційного дослідження. Загальний обсяг роботи складає 143 сторінки та містить 64 рисунки. Список використаних джерел містить 114 позицій.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ ЇХ ОТРИМАННЯ

1.1. Сучасний стан та перспективи дослідження термоелектричних матеріалів на основі сполук вісмуту та телуру

У сучасну еру глобалізації будь-яка промислова чи технологічна діяльність стає надзвичайно енергоємною, оскільки споживання викопних видів палива забезпечує потреби стрімко зростаючого населення планети - це спричинило низку серйозних проблем, серед яких зміна клімату, глобальне потепління та забруднення навколишнього середовища. Запаси викопних ресурсів швидко виснажуються, тоді як світовий попит на енергію зростає експоненційно. У зв'язку з цим виникає нагальна потреба у розробці сталих, відновлюваних та екологічно безпечних альтернатив традиційним джерелам енергії. Найбільш вивченими відновлюваними джерелами енергії на сьогодні є вітрова, сонячна та біомасова енергія. [1-3] Окрім того, пошук інноваційних рішень у енергетиці привернув увагу до відпрацьованого тепла — надлишкової енергії, що генерується машинами, промисловими процесами та електронними пристроями, як потенційного ресурсу для відновлення та використання енергії. На сьогоднішній день найбільшим попит в енергетиці Європи є опалення та охолодження, за якими слідують транспорт та електроенергетика. На частку опалення та охолодження в будівлях і промисловості припадає половина енергоспоживання Європи. Водночас саме від цих застосувань може утворюватися відпрацьоване тепло. Хоча низькопотенційне промислове відпрацьоване тепло можна використовувати за допомогою теплообмінних та енергозберігаючих систем для опалення шляхом транспортування його до будівель, техніко-економічні оцінки показують низьку доцільності через вимоги до перевезення на великі відстані.[3-5]

Матеріали та пристрої з високими термоелектричними характеристиками,

здатні перетворювати відпрацьоване тепло на електроенергію для її подальшого застосування, користуються попитом, і дослідження в цій галузі демонструють зростаючу тенденцію. Очікується, що дані технології знайдуть широке застосування в портативних та носимих пристроях, гібридних та електричних транспортних засобах, імплантованих медичних пристроях, біологічних датчиках та інших рішеннях в найближчому майбутньому. Наприклад, ринковий аналіз, проведений Strategy and Stats (SNS) Insider, оцінив, що ринок термоелектричних генераторів зросте в 2,1 рази — з 779 мільйонів доларів США у 2022 році до 1634 мільйонів доларів США у 2030 році, із середньорічним темпом зростання 9,7%. Крім того, оскільки застосування термоелектричних генераторів також може мінімізувати викиди діоксиду вуглецю, очікується, що вони стануть широко поширеними в країнах, які поставили за мету досягти нульових викидів, таких як Швеція, Франція, Нова Зеландія, Угорщина та Данія. Світова тенденція свідчить про те, що масштабне впровадження термоелектричних генераторів стане поширеним найближчим часом. Загалом, термоелектричні пристрої можуть замінити існуючі системи охолодження, які використовують хладагени, шкідливі для навколишнього середовища та неефективні. Термоелектрична технологія пропонує чисту, екологічно дружню та твердотільну альтернативу традиційним парокомпресійним системам.[6-8]

Сполуки типу X_2Y_3 (де $X = \text{Bi, Sb, Pb}$, а $Y = \text{S, Se, Te}$) вважаються найбільш перспективними для термоелектричних застосувань. [9, 10] Було встановлено, що термоелектричні властивості сполук на основі Bi-Te та Sb-Te при кімнатній температурі є оптимальними, що робить їх одним з найкращих варіантів для побутового застосування, а отже і найроповсюджених, тоді як Pb-Te демонструє найкращу продуктивність у діапазоні температур 475-625°C. Ефективність термоелектричного матеріалу зазвичай оцінюється за допомогою безрозмірного коефіцієнта добротності (ZT), де більше значення ZT вказує на кращі характеристики перетворення енергії. Значення ZT розраховується за формулою

(1.1).

$$ZT = \left(\frac{S^2\sigma}{k}\right)T \quad (1.1)$$

де S — коефіцієнт Зеєбека, σ — електропровідність, k — теплопровідність, T — абсолютна температура. Термоелектрорушійну силу також можна оцінити за допомогою величини $S^2\sigma$, яку також називають добротнісним фактором. Виходячи з цього рівняння, ідеальний термоелектричний матеріал потребує високої термоелектрорушійної сили та низької теплопровідності для досягнення високих значень ZT . Загалом, легування матеріалу є добре відомим підходом для покращення електропровідності та зниження теплопровідності термоелектричних матеріалів.

Халькогенідні сполуки, зокрема сірка (S), селен (Se) та телур (Te), привернули увагу як перспективні кандидати для термоелектричних перетворювачів завдяки їх високій стабільності на повітрі та здатності витримувати високі температури, що робить їх придатними для різних застосувань. [9, 11-16] Ці сполуки сумісні з іншими елементами, що ще більше розширює їх потенціал. Вони також мають вузьку заборонену зону, високі та регульовані електронні транспортні властивості та низьку теплопровідність. Ці властивості зробили їх придатними для низки термоелектричних застосувань. Серед термоелектричних матеріалів серія $SbSe$ демонструє відмінний фактор потужності більше $5000 \text{ мкВт/м}\cdot\text{K}^2$ при 25°C після легування Se. [17, 18] При підвищенні температури вимірювання до високих значень (600 та 520°C) фактор потужності цих матеріалів знижувався приблизно до $1500 \text{ мкВт/м}\cdot\text{K}^2$. Однак при зниженні температури теплопровідність також значно зменшувалася до приблизно $0,6 \text{ Вт/м}\cdot\text{K}$, тому значення ZT досягали високих показників ($1,6$ та $1,0$ відповідно). Крім того, $SbS_{0.91}Se_{0.09}$ має значну вихідну потужність за різниці температур -200 та -10°C . Більш того, легування селеном призвело до найбільш значного зниження ($\approx 24\%$) теплопровідності. Однак теплопровідність цих матеріалів все ще залишається дуже високою, що стало головною перешкодою для їх застосування при кімнатній температурі. Загалом,

серія матеріалів SbSe більш придатна для термоелектричних застосувань при температурах вище 700 K, тоді як інші матеріали можуть мати покращені термоелектричні характеристики саме при кімнатній температурі. З іншого боку, сполуки класу BiTe також мають найвищі значення ZT, приблизно 1 при кімнатній температурі. [10, 12, 20] Порівняно з класами SbSe, класи BiTe мають подібну величину коефіцієнта Зеебека, але нижчу електропровідність при кімнатній температурі. Однак ці матеріали мають значно нижчу теплопровідність, ніж зразки SbSe (0,8-0,9 проти 2,2-2,5 Вт/м·К при кімнатній температурі). Основні термоелектричні матеріали їх ZT та роки відкриття представлені на рис. 1.1.

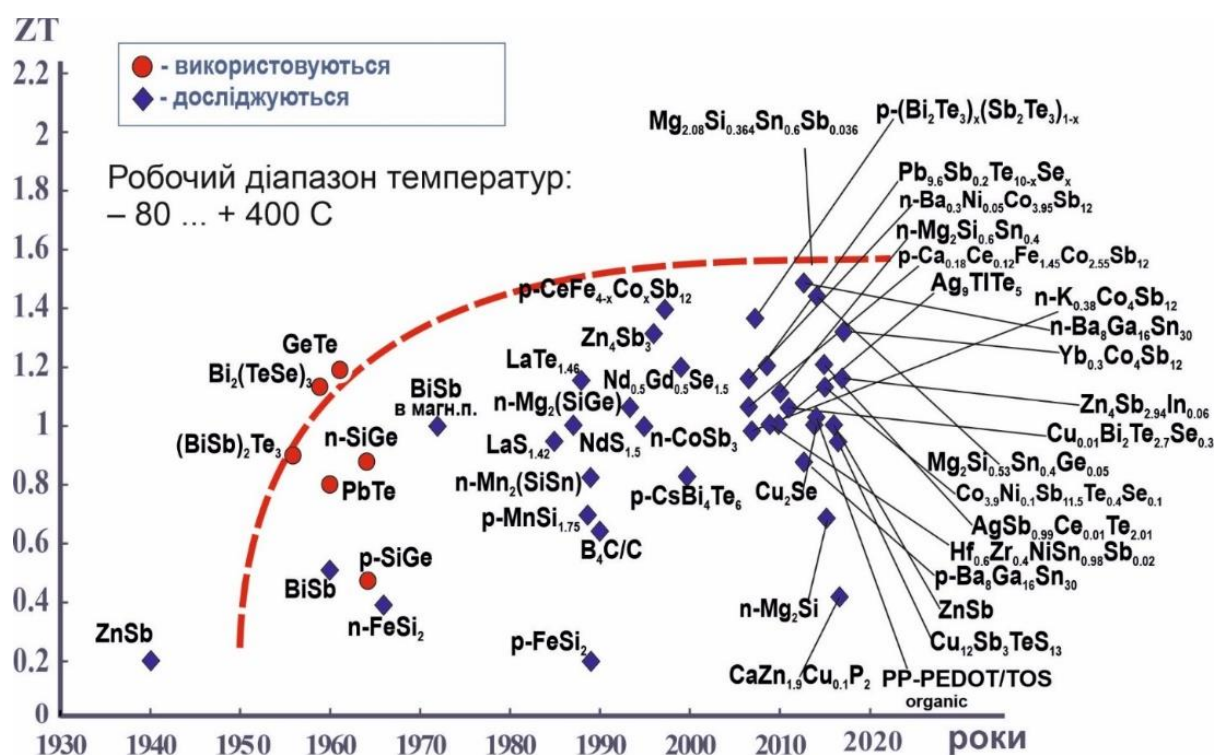


Рисунок 1.1. Графік розвитку добротності термоелектричних матеріалів

Загалом, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ та $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ мають більш високі значення термоелектрорушійної сили та добротності, ніж чистий Bi_2Te_3 . Серед методів покращення термоелектричних властивостей легування донорами електронів, акцепторами електронів, похідними вуглецю та матеріалами другої фази отримало більше уваги з 2022 року, тоді як термічне відпалювання застосовується рідше, ніж методи легування термоелектричних матеріалів.

1.2. Легування як метод модифікації електронних та термоелектричних властивостей

Легування є ключовою технологією у напівпровідниковій електроніці. Цей термін зазвичай означає введення невеликої кількості атомів домішок або дефектів у вихідну (матричну) сполуку з метою зміни її електротransпортних властивостей. Ця методика знайшла широке застосування в різних галузях сучасної електроніки. Наприклад, за допомогою легування створюються p-p-переходи, що є основою для виготовлення базових електронних компонентів, таких як діоди та транзистори. Легування здатне підвищити ефективність поглинання світла та розділення зарядів у сонячних елементах. Введення атомів рідкоземельних елементів або інших домішок шляхом легування дозволяє змінювати колір випромінювання та ефективність люмінесцентних матеріалів. Крім того, легування є фундаментальним методом модифікації в чутливих елементах сенсорів та пристроях пам'яті. Серед численних стратегій оптимізації, легування завжди залишалося одним з центральних напрямків досліджень у термоелектриці через його суттєвий вплив на регулювання електричних і теплових властивостей матеріалів. У термоелектричних матеріалах легування застосовується для корегування концентрації носіїв заряду, електронної структури та характеристик коливань кристалічної ґратки матричних матеріалів, маючи на меті досягнення балансу між електропровідністю, коефіцієнтом Зеебека та теплопровідністю. Вплив легування на продуктивність термоелектричних матеріалів є складним і багатоаспектним, залежить від багатьох факторів, таких як вибір легуючих елементів їх концентрації, положення атомів домішок в ґратці та властивості матричного матеріалу. [13-15]

Вибір легуючих елементів є вирішальним фактором, що впливає на термоелектричні характеристики. Різні легуючі елементи можуть по-різному впливати на електронну структуру та вібраційні характеристики кристалічної ґратки певних матричних матеріалів через відмінності в електронегативності,

атомному радіусі, валентному стані та сумісності з матричним матеріалом. Концентрація легуючих елементів також має значний вплив на термоелектричну добротність. Особливо при високих концентраціях легуючих елементів вноситься більше точкових дефектів і домішкових станів, що суттєво посилює розсіювання фононів, але також інтенсифікує розсіювання носіїв заряду. Це призводить до зниження ґратчатої теплопровідності, але й до зменшення рухливості носіїв. Таким чином, пошук оптимальної концентрації легуючих елементів для збалансування електричних і теплових властивостей є ключем до досягнення високих значень ZT. Положення легування, тобто конкретне розташування атомів домішок в кристалічній ґратці, також суттєво впливає на термоелектричну ефективність, оскільки зайняття атомами домішки різних вузлів може по-різному впливати на тип провідності, локальну структуру ґратки та розподіл електронів.

Ефективне легування в термоелектричних матеріалах залежить від кількох критичних умов. [12-19] По-перше, вибір легуючих елементів є надзвичайно важливим: вони повинні бути сумісними з кристалічною структурою матричного матеріалу та мати бажані валентність і іонний радіус для успішного впровадження в ґратку. По-друге, розчинність легуючих елементів у матриці повинна бути достатньо високою, щоб забезпечити рівномірний розподіл, водночас зберігаючи структурну стабільність і запобігаючи утворенню небажаних фаз. По-третє, необхідно досягти балансу між підвищенням концентрації носіїв заряду та збереженням їх рухливості, оскільки посилене розсіювання може звести нанівець переваги високої концентрації носіїв. [25] Врахування цих ключових факторів є основою для розробки успішних стратегій легування, спрямованих на покращення властивостей термоелектричних матеріалів. Через відсутність послідовної теорії фазових перетворень, яка б базувалася на аналізі хімічного зв'язку, експериментальні дослідження нині відіграють визначальну роль. При цьому прискорене освоєння промисловістю інноваційних матеріалів вимагає ґрунтовного знання закономірностей формування їх властивостей безпосередньо в процесі

синтезу. Міждисциплінарна інтеграція наукових знань створює передумови для розробки теоретичних методів, спрямованих на передбачення та покращення електрофізичних і теплових параметрів термоелектричних матеріалів.

1.2. Методи виготовлення термоелектричних матеріалів на основі Bi-Te

Процес синтезу термоелектричних матеріалів на базі сполук вісмут телуру відрізняється певною специфікою, що ускладнює їх виробництво порівняно з традиційними напівпровідниками мікроелектроніки, такими як германій чи кремній. Анізотропна будова цих матеріалів та нерівномірна швидкість росту кристалів роблять застосування стандартних мікроелектронних технологій малоефективним. Саме тому у термоелектричному матеріалознавстві для створення високоефективних сплавів системи Bi-Te розроблено спеціальні методи, серед яких методи Бріджмена, Чохральського, вертикальної зонної плавки, гарячого пресування, екструзії та іскрового плазмового спікання (SPS).[26] Вибір конкретного методу та, відповідно, матеріалу залежить від особливостей та призначення термоелектричного приладу, що виготовляється.

Метод Чохральського відноситься до технологій, що передбачають повне розплавлення вихідної сировини в тиглі перед початком кристалізації. Під час вирощування температура розплаву підтримується сталою, а монокристал формується шляхом його поступового витягування з рідкої фази. Ключовою перевагою даного підходу є те, що кристал, що росте, не контактує безпосередньо зі стінками посудини. Ця особливість дає змогу керувати розмірами одержуваного монокристала через регулювання температури розплаву, швидкості витягування та загального температурного фону. Відсутність механічного контакту зі стінками також сприяє зменшенню кількості дислокацій, оскільки дефекти мають можливість виходити на бокову поверхню кристала. Завдяки цим істотним перевагам метод Чохральського набув широкого використання як у наукових

дослідженнях, так і у промисловому виробництві. Сьогодні з його допомогою вирощують монокристали кремнію діаметром у десятки сантиметрів та вагою в сотні кілограмів. Схема вирощування кристалів методом Чохральського представлена на рис. 1.2.

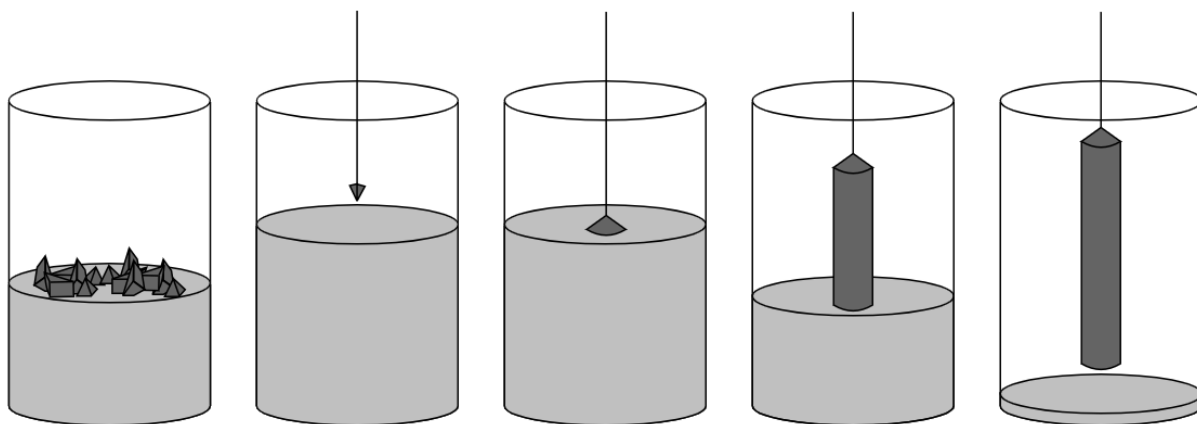


Рисунок 1.2. Схема вирощування кристалів методом Чохральського

Хоча цей метод є основним у виробництві кремнію для мікроелектроніки, у сфері термоелектрики його застосування обмежене. Для матеріалів на основі Ві-Те він дозволяє отримувати якісні, однак відносно невеликі плоскі злитки. Їх форма зумовлена анізотропією росту кристалів уздовж і поперек площин спайності, що призводить до прямокутного перерізу злитка, де довгі сторони паралельні цим площинам. У термоелектричному матеріалознавстві метод Чохральського в основному застосовується для виготовлення ідеальних монокристалічних зразків з метою наукових досліджень. Модифікація методу, наприклад, введення підживлення розплавом з плавучого тигля, дозволяє синтезувати монокристали твердих розчинів Ві-Те з термоелектричною ефективністю на рівні $3.0\text{--}3.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при кімнатній температурі. Однак через низьку продуктивність та технологічну складність процесу вирощування матеріалів Ві-Те, метод Чохральського практично не використовується у промисловому термоелектричному виробництві.

Метод Бріджмена належить до групи ампульних (контейнерних) способів спрямованої кристалізації. Його суть полягає в тому, що вертикально встановлена

ампула з розплавленим термоелектричним матеріалом поступово переміщується із зони з температурою вище за температуру плавлення у зону з температурою нижче за точку кристалізації. Головною перевагою цього методу є його технологічна простота, що пояснює його статистичне лідерство у вирощуванні кристалів для дослідницьких потреб.

Серед основних недоліків методу Бріджмена — відсутність можливості візуального спостереження за фронтом кристалізації, а отже, і втручання в його положення, на відміну, наприклад, від методу Чохральського. Іншою суттєвою проблемою є механічна взаємодія стінок контейнера (ампули) з кристалом, що росте. Крім того, на стінках ампули часто утворюються додаткові центри кристалізації, що призводить до неконтрольованого формування дендритних структур. Схема вирощування кристалів методом Бріджмена представлена на рис. 1.3.

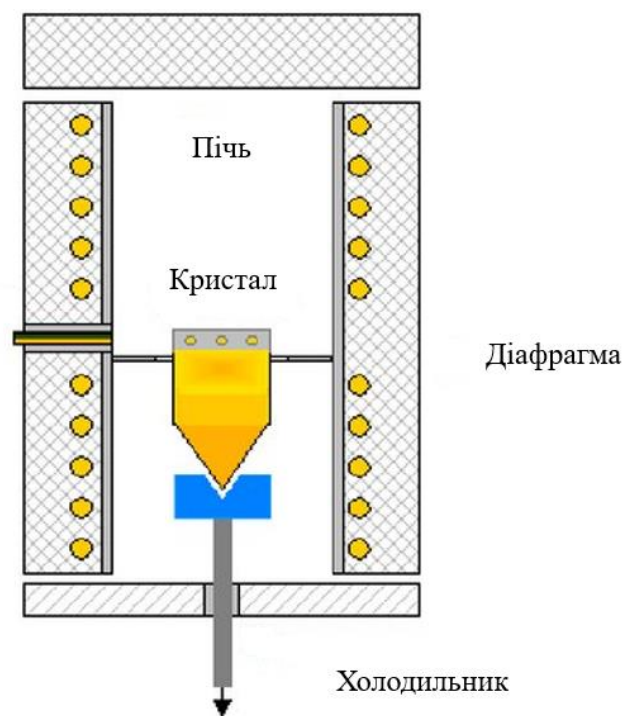


Рисунок 1.3. Схема вирощування кристалів методом Бріджмена

Існує також практично-економічна складність, пов'язана з вилученням вирощеного монокристала з контейнера. Зазвичай ця проблема вирішується шляхом руйнування ампули (наприклад, розбиттям кварцового скла), що прийнятно

в лабораторних умовах, але у промисловому виробництві суттєво підвищує собівартість продукції.

Ще однією характерною вадою методу Бріджмена є поздовжня неоднорідність отримуваних злитків. Вона обумовлена тим, що коефіцієнти розподілу легуючих домішок та компонентів у твердих розчинах на основі Ві-Те відрізняються від одиниці. Як наслідок, уздовж злитку виникає неоднорідність розподілу електропровідності та термоелектричної рухливості. Відомо, що для термоелектричних модулів охолодження допустиме відхилення електропровідності від оптимального значення становить $\pm 20\%$ при максимальному температурному перепаді. При вирощуванні матеріалів Ві-Те методом Бріджмена така неоднорідність проявляється вже при довжині злитків 8-12 см. Виробництво настільки коротких злитків економічно не вигідне, що й обумовлює відсутність застосування методу Бріджмена у промисловому виробництві якісних термоелектричних матеріалів на базі сполук вісмут телуру.[27-32]

Метод вертикальної зонної плавки, аналогічно до методу Бріджмена, належить до групи тигельних (контейнерних) методів вирощування кристалів. Подібно до методу Бріджмена, процес відбувається у вертикально розташованій ампулі, однак ключова відмінність полягає в тому, що у методі зонної плавки кристалізація охоплює лише невелику частину матеріалу — рухому зону розплаву.

Якщо коефіцієнт розподілу легуючих домішок або компонентів у твердому розчині на основі Ві-Те є меншим за одиницю, то в міру переміщення розплавленої зони вздовж вихідного матеріалу відбувається накопичення цих елементів на фронті кристалізації. У результаті формується слиток із трьома характерними ділянками:

початкова частина (завдовжки приблизно 2-3 діаметри злитка), яка відрізняється підвищеною неоднорідністю;

центральна ділянка зі стабільним, стаціонарним розподілом компонентів;

кінцева частина, де знову спостерігається неоднорідність, зобумовлена

перевищенням граничної розчинності домішок.

За умови оптимізації ширини розплавленої зони довжина центральної однорідної ділянки, що характеризується стабільними значеннями електропровідності та теплопровідності, може сягати 25-30 см. Саме завдяки можливості отримувати протяжні гомогенні зливки методом вертикальної зонної плавки набув широкого промислового застосування у виробництві термоелектричних матеріалів на основі телуридів вісмуту. [33-38] Графічну інтерпретацію процесу вирощування кристалів цим методом наведено на рис. 1.4.

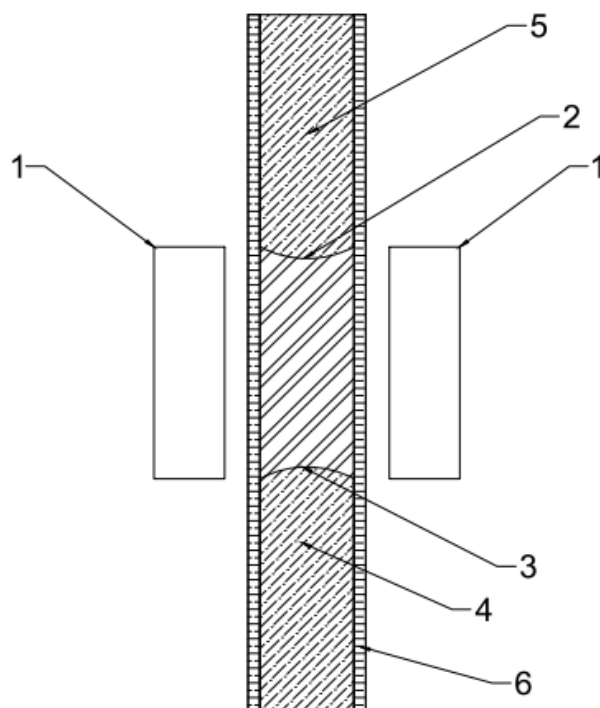


Рисунок 1.4. Графічна інтерпретація процесу вирощування кристалів методом зонної плавки: 1 - елементи нагріву, 2 - межа фронту розплаву, 3 – межа фронту кристалізації, 4 - твердофазний матеріал (монокристалічний), 5 - твердофазний матеріал (полікристал), 6 - кварцова ампула

Гаряча екструзія передбачає деформування заздалегідь спресованої заготовки шляхом її продавлювання крізь профільований отвір. Температуру процесу підтримують нижчою від температури плавлення матеріалу, щоб запобігти його переходу в рідку фазу. Основною перевагою даного методу окрім покращення

механічних параметрів виготовлених матеріалів, є можливість створення композитів шляхом введення дисперсних частин у вихідний порошок. На даний час існує декілька основних методів екстругування термоелектричних матеріалів. А саме:

- Пряма екструзія.
- Пряма багато ступенева екструзія.
- Кутова рівноканальна екструзія.
- Зсувна екструзія.

Розглянемо дані методи більш детально.

Пряма екструзія. Даний метод може вважатися основою для екструзії термоелектричних матеріалів з нього почалися дослідження термоелектрики в даному напрямку, і саме тому на даний час він є найбільш поширеним методом для отримання термоелектричних матеріалів. Суть даного методу полягає в продавлюванні термоелектричної заготовки через калібрований отвір, який поступово звужується до певної межі, зазвичай цей



Рисунок 1.5. Філь'єра для прямої екструзії

отвір є циліндричним проте бувають і винятки. Схематичне зображення філь'єри для даного методу представлено на рис. 1.5. [40-43]

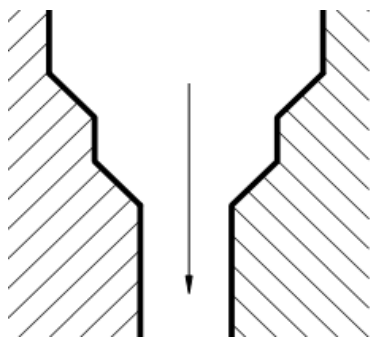


Рисунок 1.6. Філь'єра для прямої багатоступеневої екструзії

Даний метод також породив похідний метод прямої багатоступеневої екструзії - цей метод є схожим з своїм попередником проте в ньому стискання матеріалу відбувається в декілька етапів. Таким чином що на першому етапі відбувається стискування матеріалу у профільуючій матриці, а на другому етапі відбувається стискання матеріалу до розмірів вихідного отвору. При чому вхідні параметри густини, температури,

навантажень та швидкості для другого етапу являються вихідними параметрами з

першого. Проте даний метод є відносно новим і тому не вивчений в достатній ступені. Схематичне зображення філь'єри для даного методу представлено на рис. 1.6. [44-46]

Кутова рівноканална екструзія являє собою метод пластичної деформації при якому матеріал продавлюється через кутовий канал з однаковою площею поперечного перерізу. Зазвичай процедуру повторюють декілька разів, що викликає систематичне збільшення деформації, яке викликає послідовне зменшення розмірів зерна за рахунок формування сітки спочатку малокутових а потім і висококутових кордонів.

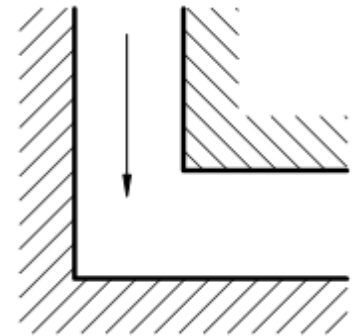


Рисунок 1.7. Філь'єра для кутової рівноканалної екструзії

Схематичне зображення філь'єри для даного методу представлено на рис. 1.7.

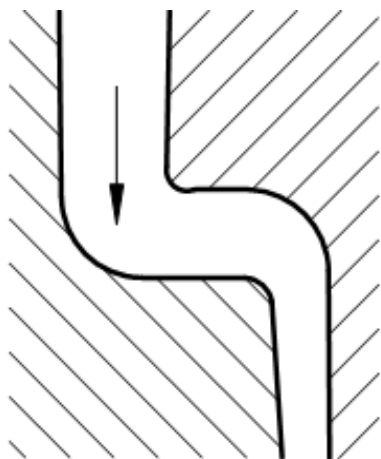


Рисунок 1.8. Філь'єра для кутової не рівноканалної екструзії

Розбираючи цей метод також неможливо оминати одне дослідження в якому філь'єра мала форму представлену на рис. 1.8. Дана філь'єра дозволяє дослідити деформації при на різних етапах пресування заготовки. Проте вона має очевидні недоліки а саме:

- Складність виготовлення даного типу філь'єр.
- Необхідність значного підвищення тиску та температури для продавлювання заготовки матеріалу через кутовий довгий канал.
- Неможливість повного продавлювання матеріалу через філь'єру.

[47, 48]

Через такі недоліки даний тип філь'єр не використовується для промислового виробництва. Проте в даному випадку необхідності в цьому і немає оскільки ці філь'єри використовуються лише для наукових досліджень.

Метод зсувної екструзії є подібним до кутової рівноканалної проте він має одну суттєву відмінність поперечний переріз каналів не однаковий, це призводить

до неможливості багаторазового продавлювання матеріалу, тобто екстругування матеріалу проводиться лише один раз. Схематичне зображення філь'єри для даного методу представлено на рис. 1.9.

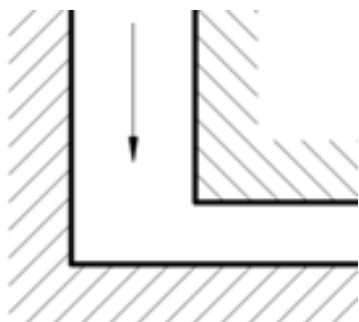


Рисунок 1.9. Філь'єра для зсувної екструзії

Серед представлених методів слід виділити пряму екструзію та кутову рівно каналну екструзію ці два методи на даний час є провідними для виготовлення термоелектричних матеріалів та широко використовуються на виробництвах. В той час як інші методи являються похідними і знаходяться на стадії досліджень та не мають достатньої теоретичної бази для використання на підприємствах. Ці методи мають ряд розбіжностей які роблять їх унікальними проте об'єднує їх дослідження одного з ключових параметрів виготовлення екстругованого термоелектричного матеріалу - тиск та його вплив на формування структури термоелектричного матеріалу. Хоча тиск є одним з основних параметрів при виготовленні екструдованих термоелектричних матеріалів ключова роль завжди зберігалася за темпєратурою.

1.3. Методологічні підходи до прогнозування фазової стабільності у складних системах

Вдосконалення термоелектричних матеріалів вимагає ґрунтовного розуміння фазових рівноваг у системі Ві-Те. [60-104] Спочатку в цих дослідженнях були виявлені суперечності, особливо щодо рівноваг між твердою та рідкою фазами в області, багатій на бісмут. Для пояснення розбіжностей дослідники припускали, що безперервний ряд впорядкованих фаз Vi_mTe_n може розглядатися як тверді розчини без строго фіксованих стехіометричних індексів. Також існувала теорія, що прошарки бісмуту у фазі Vi_4Te_5 можуть утворюватися через антиструктурні дефекти атомів телуру, що призводить до появи області гомогенності. Крім того,

було запропоновано розрізняти дві фазові діаграми: метастабільну (відповідає умовам диференційного термічного аналізу та синтезу в твердій фазі) та рівноважну (для інтерметалічних сполук). Пізніше було запропоновано розглядати структуру фаз у системі Bi-Te як впорядковане повторення гексагональних під-осередків уздовж осі С. Стехіометрія таких фаз може ускладнюватися заміщенням атомів бісмуту на телур (~1 ат.%). [65-71] Пізніше описали структури у діапазоні від Bi до Bi₂Te₃ як шарувате чергування блоків Bi₂Te₃ та Bi₂. Усі фази, включаючи граничний розчин бісмуту, можуть бути представлені гомологічним рядом (Bi₂)_m(Bi₂Te₃)_n, наприклад: Bi₂Te₃ (2:3), BiTe (1:2), Bi₂Te (2:1) тощо. [72] Також передбачалося існування фази Bi₁₀Te₉ (6:9).

Для аналізу фазових рівноваг у трійній системі Bi-In-Te. спростили опис системи Bi-Te, групуючи численні бінарні фази між Bi та Bi₂Te₃ як члени ряду (Bi₂)_m(Bi₂Te₃)_n.

У 2008 році критичні огляди фазової діаграми Bi-Te зазначили значні розбіжності між існуючими версіями, особливо в області складів між Bi та Bi₂Te₃. Були застосовані методи Calphad для оцінки системи, моделюючи β-фазу (фактично BiTe) за допомогою двопідґраткової моделі (Bi)₂(Bi,Te)₃. Інші телуриди вважались стехіометричними. В повторному аналізі були враховані можливість кластеризації в рідкій фазі, моделюючи її як асоційований розчин.[62, 64]

Подальші дослідження виявили нові деталі. Була ідентифікована межа гомологічного ряду як фаза Bi₈Te₃, а не Bi₇Te₃. Підтвердили існування стабільних нестехіометричних фаз Bi₂Te₃, BiTe, Bi₂Te та Bi₁₄Te₆. Ці результати узгоджуються з даними, отриманими в трійних системах Bi-Te-I та Ag-Bi-Te. Ці дані суттєво відрізняються від початкових досліджень і вказують на можливу стабілізацію бінарних телуридів за рахунок додавання третього елемента (наприклад, срібла). [66-78] Діаграма стану бінарної сполуки Bi-Te представлена на рис. 1.10.

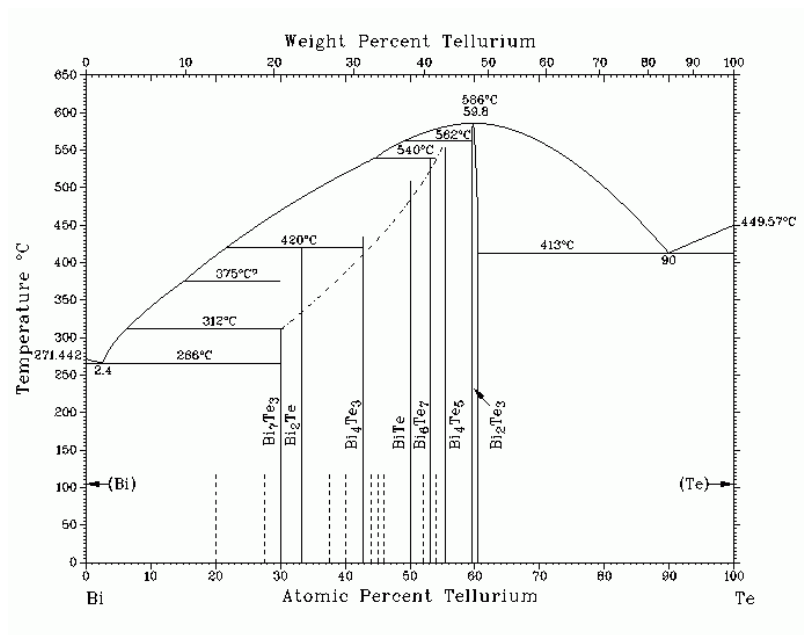


Рисунок 1.10. Діаграма стану Bi-Te

Фазова діаграма системи Bi-Sb, описується утворенням безперервного ряду твердих розчинів (Bi,Sb). Експериментальні дані щодо положення ліквідусу та солідусу містяться в значному числі досліджень, і отримані результати добре узгоджуються з експериментом. [96-99] Діаграма стану бінарної сполуки Bi- Sb представлена на рис. 1.11.

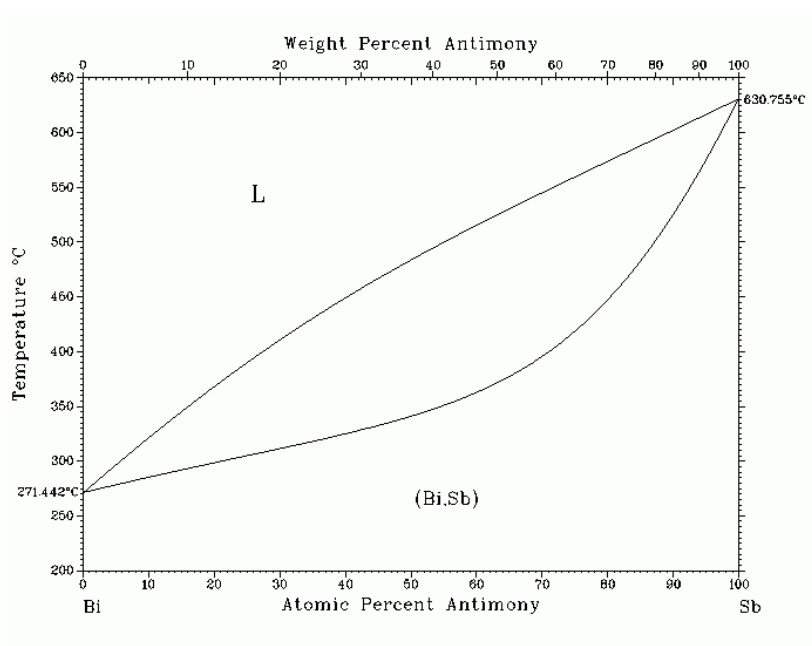


Рисунок 1.11. Діаграма стану Bi-Sb

Ентальпія утворення Bi_2Se_3 при 25°C , значення якої становить приблизно 28 кДж/моль-атом. Ентальпію плавлення Bi_2Se_3 , рівну 17 кДж/моль-атом. Активності селену в усьому діапазоні складів при 994 К були вивчені та встановлені молярні ентальпії при нескінченному розведенні Se в розплавах Bi-Se. [90-95] Діаграма стану бінарної сполуки Bi-Se представлена на рис. 1.12.

Телуриди сурми, особливо сполука Sb_2Te_3 , протягом останніх десятиліть були предметом інтенсивного вивчення через їх широкий застосовний потенціал. При відповідному легуванні Sb_2Te_3 може стати напівпровідником p- або n-типу і є перспективним для різноманітних термоелектричних застосувань.[67-73]

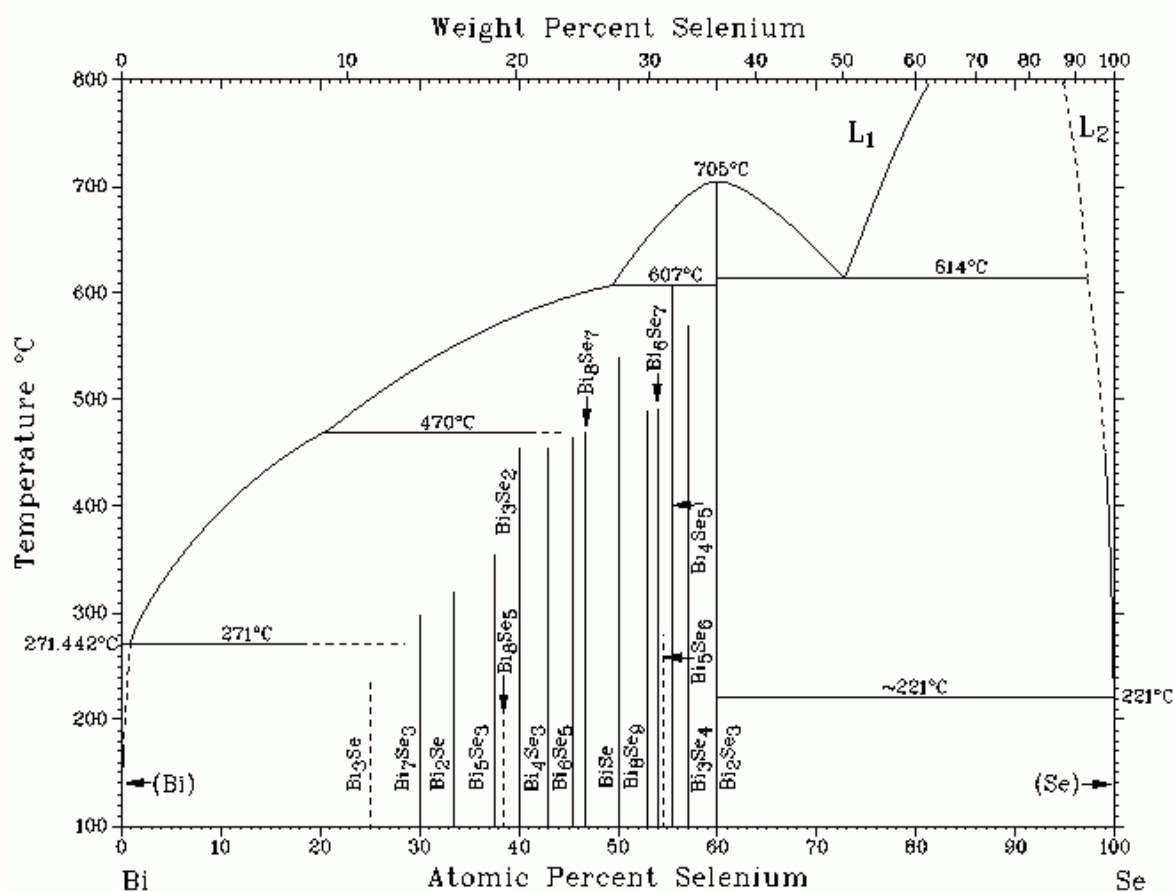


Рисунок 1.12 Діаграма стану Bi-Se

У комбінації з Ge та In він використовується як матеріал з фазовим переходом для пам'яті з довільним доступом та як основний матеріал для оптичних дисків.

Крім того, Sb_2Te_3 є топологічним ізолятором, властивості якого досліджують для низки перспективних технологій. [68-82]

Незважаючи на значну увагу до телуридів сурми, фазова діаграма системи Sb-Te залишається недостатньо вивченою.

Згідно з досліджень, сполука Sb_2Te_3 має точку конгруентного плавлення при $617,7^\circ\text{C}$ та дуже вузьку область гомогенності (менше 1 ат.%). Евтектична реакція між Sb_2Te_3 та Te відбувається при 422°C . Область складів між Sb та Sb_2Te_3 є значно складнішою. Плавлення у цьому широкому діапазоні (0-60 ат.% Te) відбувається у вузькому інтервалі температур $544\text{-}557^\circ\text{C}$, при цьому однофазні зразки були виявлені для більшості складів. Були припущення про існування двох окремих однофазних областей: γ (41-49 ат.% Te) та δ (16-37 ат.% Te) з ромбоєдричною (γ) та примітивною тригональною (δ) ґратками. Для δ -фази виявлено мінімум температури плавлення при 27,7 ат.% Te, а також запропоновано три додаткові перитектичні реакції в діапазоні 0-60 ат.% Te. [69-89]

У подальших дослідженнях, висунули припущення про існування ряду шаруватих надструктур на основі структури типу As (як у Sb) в інтервалі 30-56 ат.% Te. Ці надструктури можуть бути чітко ідентифіковані лише за специфічним складом, хоча деякі з них спостерігаються в межах широкої однофазної області. [74]

Інше експериментальне дослідження в цілому підтверджує фазову діаграму з кількома надструктурами. Однак автори зазначають, що змогли підтвердити лише одну перитектичну реакцію в діапазоні 30-60 ат.% Te. Крім того, їм не вдалося ідентифікувати γ -фазу, в той же час обговорюючи щонайменше 11 дискретних фаз у цьому інтервалі. [75-77]

Деякі дослідники підтримують альтернативний підхід, згідно з яким між Sb та Sb_2Te_3 існує лише одна широка однофазна область. Найбільш прийнята діаграма стану бінарної сполуки Sb-Te представлена на рис. 1.13.[78]

Для системи Se-Te характерна повна взаємна розчинність, що зберігається при переході з рідкої фази у тверду, що свідчить про її ізоморфність.[79-80]

Температури плавлення чистих компонентів становлять 221°C для Se та 449.57°C для Te. Дослідження методами термічного аналізу та рентгеноструктурного аналізу підтверджують утворення безперервного ряду твердих і рідких розчинів у всій області складів. У різноманітних дослідженнях з використанням матеріалів чистотою 99.99% були визначені лінії ліквідусу та солідусу. Пізніше аналогічні вимірювання були проведені на зразках чистотою 99.999%. [83-88] Дослідження також охопило діапазон від 5 до 90 ат.% Te. Слід зазначити, що дані досліджень суттєво відрізняються, показуючи температури ліквідусу на 10-15°C нижчими, а солідусу - на 50-80°C нижчими. Настільки широка двофазна область є сумнівною і, ймовірно, зумовлена ефектом сильного переохолодження. [84]

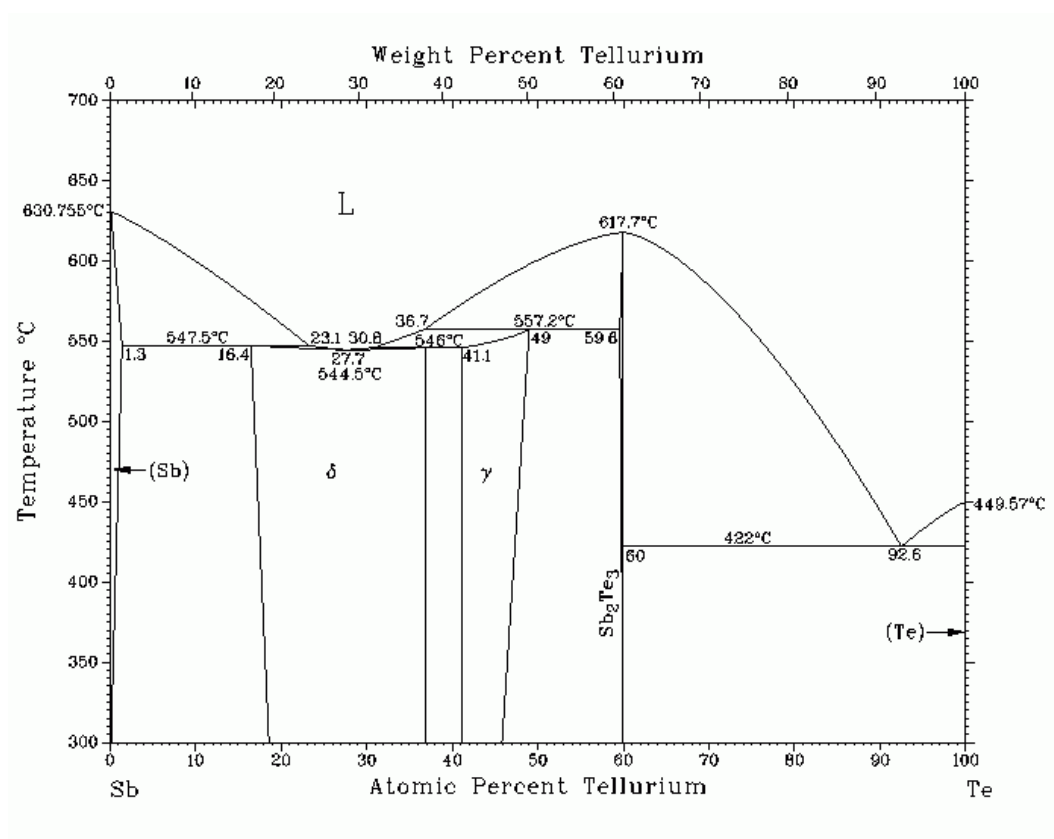


Рисунок 1.13. Діаграма стану Sb-Te

Явище конституційного переохолодження в сплавах з вмістом Te понад 5 ат.% також зафіксоване. Припущення про існування мінімуму на діаграмі стану при ~4

ат.% Те було спростоване. Загалом, дані щодо ліквідусу та солідусу добре узгоджуються між собою. Припущення про наявність максимуму на цих кривих та конгруентне плавлення при 99.7 ат.% Те не знайшли підтвердження. Діаграма стану бінарної сполуки Sb-Se представлена на рис. 1.14.

Фазова діаграма системи Sb-Se побудована на основі термодинамічної оцінки. У системі існують такі рівноважні фази: рідина (L), граничні тверді розчини на основі сурми (Sb) та селену (Se), а також проміжна сполука Sb_2Se_3 .

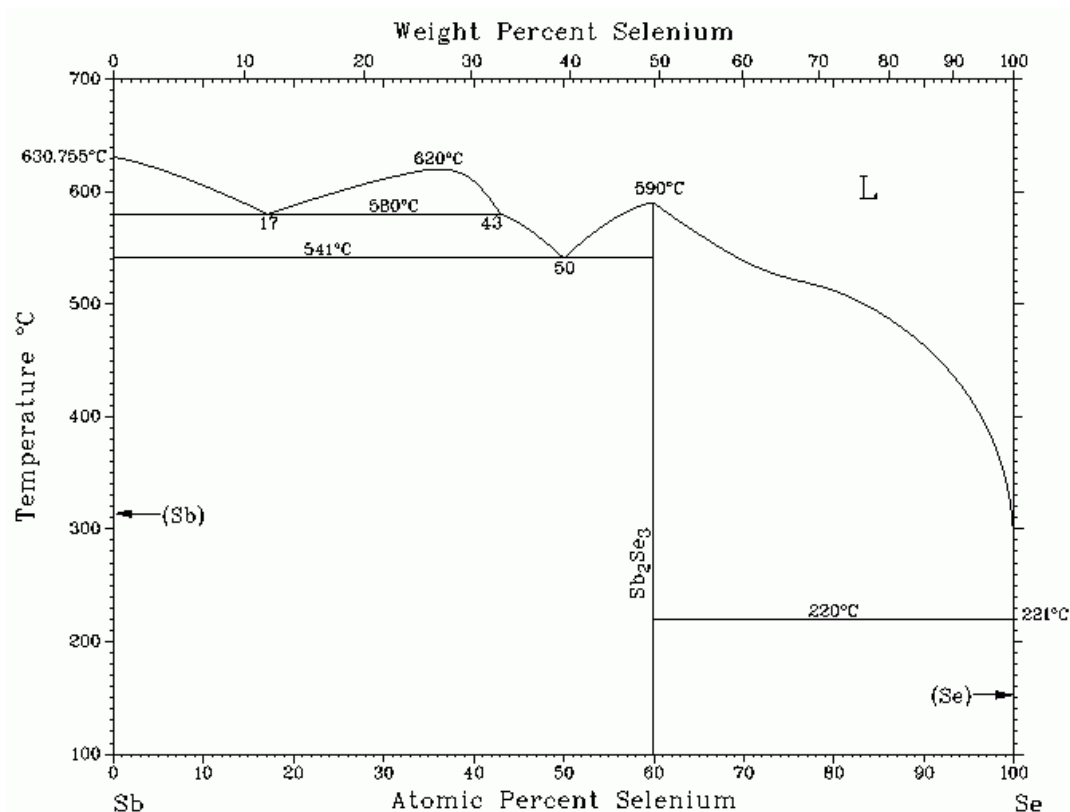


Рисунок 1.14. Діаграма стану Sb-Se

Перші уявлення про фазові співвідношення були отримані за допомогою термічного аналізу, металографії та комбінації цих методів. [76-91] Між діаграмами, запропонованими різними авторами, існують суттєві розбіжності, оскільки в них відсутня область розшарування рідини. Зафіксовано наявність області незмішуваності рідин у діапазоні 17-47 ат.% Se, хоча її межі не були точно встановлені. Пізніші дослідження підтвердили подібну діаграму, але з більш

високими температурами ліквідусу в інтервалі 60-100 ат.% Se, а також чітко визначили область рідкої незмішуваності від 17 до 43 ат.% Se з критичною точкою при 624°C і 36 ат.% Se. [92-93]

Ці результати були підтверджені методами термічного аналізу. Ліквідус на ділянці між Sb_2Se_3 та Se демонстрував чітке плато, що вказує на значну тенденцію до розшарування. Температури ліквідусу у діапазоні 50-68 ат.% Se також були виміряні методом термічного аналізу. На противагу цьому, дані ліквідусу для складу 5-56 ат.% Se виявилися значно нижчими за всі інші відомі значення. Діаграма стану бінарної сполуки Se-Te представлена на рис. 1.15.

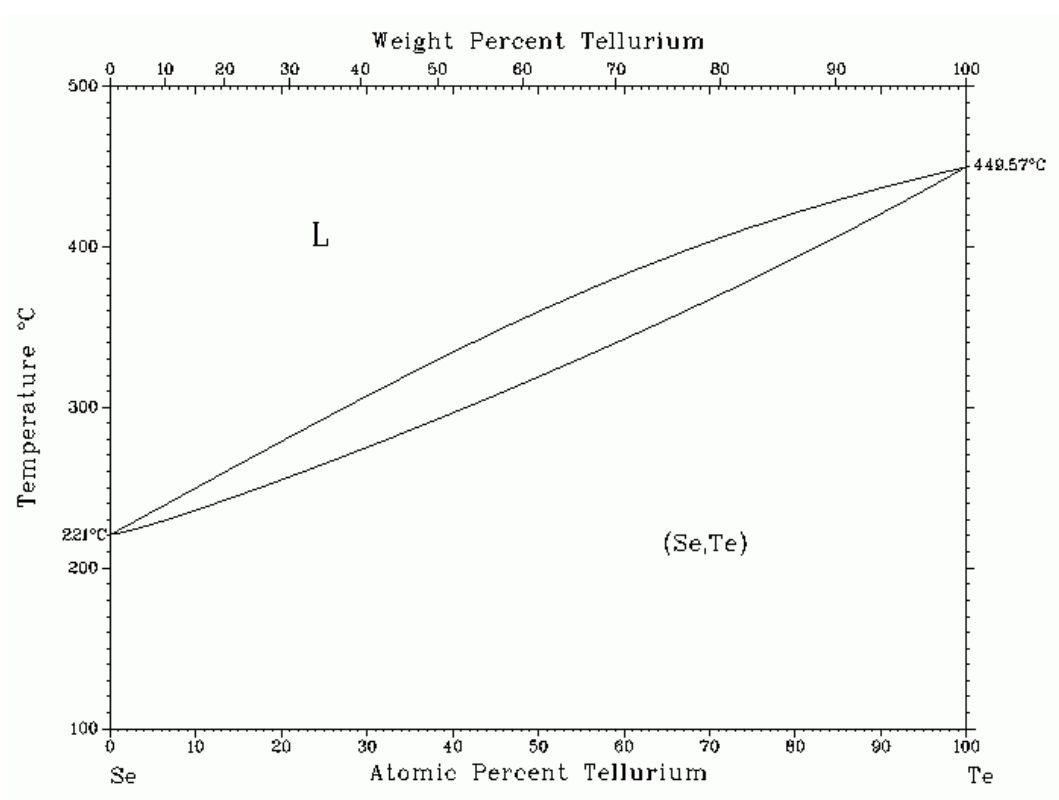


Рисунок 1.15. Діаграма стану Se-Te

Висновки до першого розділу

Аналіз сучасного стану досліджень показав, що термоелектричні матеріали на основі сполук Bi-Te-Sb-Se є ключовим напрямом розвитку екологічної енергетики та ефективного використання відпрацьованого тепла. Ці матеріали мають високий

безрозмірний параметр добротності (ZT) поблизу кімнатної температури та поєднують властивості, необхідні для ефективної роботи: оптимальну електропровідність, значну термоелектрорушійну силу та низьку теплопровідність. Сполуки системи $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ залишаються найперспективнішими для практичного застосування, що підтверджується постійним зростанням комерційного попиту.

Ключовим методом модифікації та покращення термоелектричних характеристик цих матеріалів є легування, яке дозволяє регулювати концентрацію носіїв заряду, електронну структуру та фононне розсіювання. Однак для досягнення оптимальних результатів необхідно враховувати комплекс факторів: вибір легуючого елемента, його концентрацію, розчинність та положення в кристалічній ґратці.

Для отримання високоякісних термоелектричних матеріалів розроблено спеціальні технології синтезу, серед яких провідне місце займають різні методи гарячої екструзії (для виробництва матеріалів з наноструктурованою архітектурою).

Прогрес у створенні нових матеріалів тісно пов'язаний з глибоким розумінням фазових рівноваг у складних полікомпонентних системах (Bi-Te , Sb-Te , Bi-Se тощо). Сучасні методологічні підходи, включаючи термодинамічне моделювання, дозволяють прогнозувати фазову стабільність, області гомогенності та утворення нових сполук, що значно прискорює пошук матеріалів з заданими термоелектричними властивостями.

Таким чином, подальший розвиток термоелектрики ґрунтується на синергії між фундаментальними дослідженнями фазових рівноваг, вдосконаленням методів легування для керування транспортними властивостями та розробкою передових технологій синтезу, спрямованих на формування бажаної мікро- та наноструктури.

РОЗДІЛ 2. МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОВИХ ДІАГРАМ ТА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ В СИСТЕМІ Bi-Te-Sb-Se

2.1. Моделювання фазових діаграм потрійних систем Bi-Te-Se та Bi-Te-Sb

Максимізація добротності вимагає оптимізації суперечливих параметрів: високої електропровідності (як у металів) та низької теплопровідності (як у скла). Цього вдалося досягти в потрійних системах Bi-Te-X, де X = Se (n-тип) або Sb (p-тип). Часткова заміна атомів Te на Se або Sb призводить до формування розширених твердих розчинів, що дозволяє керувати шириною забороненої зони, концентрацією та рухливістю носіїв заряду, а також знижувати теплопровідність за рахунок розсіювання фононів на точкових дефектах ґратки.

Система Bi-Te-Se є основою для матеріалів n-типу. Унікальність даної системи полягає в повній взаємній розчинності бінарних сполук Bi_2Te_3 та Bi_2Se_3 , що володіють однаковою ромбоєдричною кристалічною структурою (просторова група $R\bar{3}m$). Це призводить до утворення неперервного ряду твердих розчинів $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$.

Заміна більш важкого Te (атомна маса 127.6) на легший Se (78.96) зменшує параметри кристалічної ґратки, що впливає на кристалічну структуру. Зазвичай це супроводжується зростанням електропровідності та зменшенням коефіцієнта термо-ЕРС, тому оптимальний склад для максимуму фактора потужності ($S^2\sigma$) знаходиться в області $x \approx 0.3-0.5$.

Система Bi-Te-Sb є аналогом попередньої, забезпечуючи найвищі показники для p-типних матеріалів. Її основа - безперервний ряд твердих розчинів між Bi_2Te_3 та Sb_2Te_3 .

Введення сурми (Sb) призводить до утворення твердих розчинів типу $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Sb, будучи електронним аналогом Bi, діє як акцептор, збільшуючи концентрацію дірок. Оптимальний склад для p-типу часто знаходиться

в області, багатій Sb_2Te_3 , наприклад, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, що демонструє високий фактор потужності.

Як і для аналогів n-типу, забезпечення довгострокової термічної та хімічної стабільності p-типних матеріалів, особливо в умовах циклічного нагріву-охолодження в пристроях, залишається актуальним завданням.

Незважаючи на довгу історію досліджень, розробка нових складів і технологій для систем Bi-Te-Sb та Bi-Te-Se залишається значною мірою емпіричною. Вчені та інженери часто покладаються лише на експерименти з підбору складу, легування та режимів термообробки [105-114]. Це ресурсомісткий і повільний шлях. Глибоке теоретичне розуміння фазових рівноваг, механізмів утворення дефектів, впливу легування на електронну структуру та термічну стабільність значно відстає від практичних досягнень.

Основна причина - складність потрійних систем. Їх поведінку неможливо точно передбачити, просто усереднивши властивості бінарних систем. Виникають евтектичні та перитектичні закономірності, широкі області твердих розчинів, які критично залежать від температури та швидкості охолодження.

Для подолання вказаних труднощів в даній роботі пропонується системний методологічний підхід, заснований на послідовному моделюванні. Його суть полягає в тому, що будь-яку складну потрійну систему (а згодом і четверну) можна розглядати як сукупність взаємопов'язаних бінарних підсистем, для яких експериментальні дані часто є відомими або можуть бути отримані.

Запропонований підхід моделювання фазових рівноваг на основі бінарних систем дозволяє перейти від якісного опису до кількісного прогнозу. Ключовим інструментом тут є побудова ізотермічних перерізів потрійних діаграм стану для температур, критичних для синтезу та експлуатації термоелектричних матеріалів: 300°C , 400°C та 500°C . Ці перерізи слугують «картою», яка пов'язує теоретичні передбачення з реальними експериментальними результатами щодо оптимального складу, стабільності та термоелектричних параметрів. На рис. 2.1. приведено схему

первинної кристалізації сполуки Bi-Te-Sb на основі бінарних діаграм стану Bi-Te, Bi-Sb, Te-Sb.

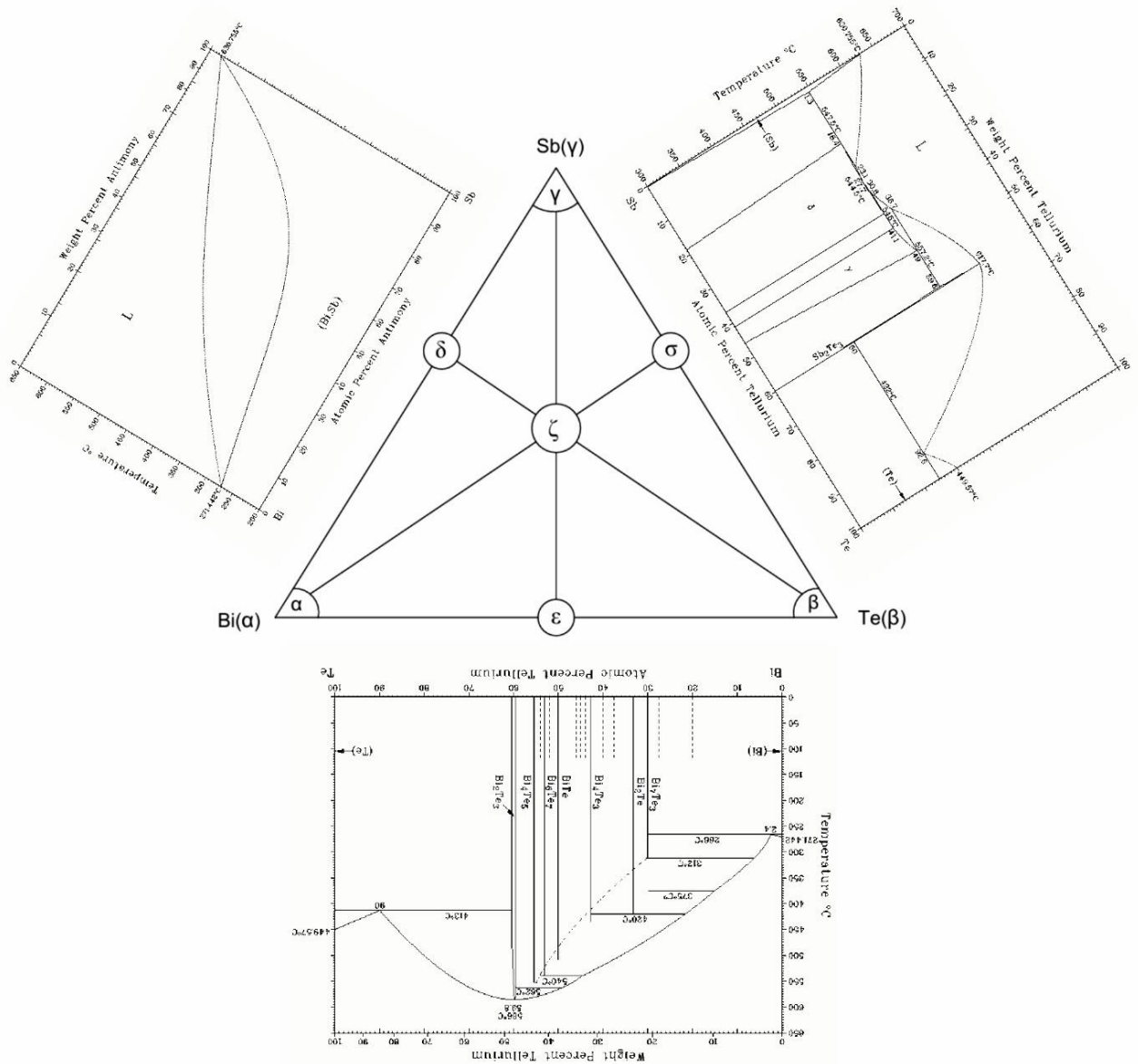


Рисунок 2.1. Схема первинної кристалізації Bi-Te-Sb

На рис. 2.2. приведено схему первинної кристалізації сполуки Bi-Te-Se на основі бінарних діаграм стану Bi-Te, Bi-Se, Te-Se.

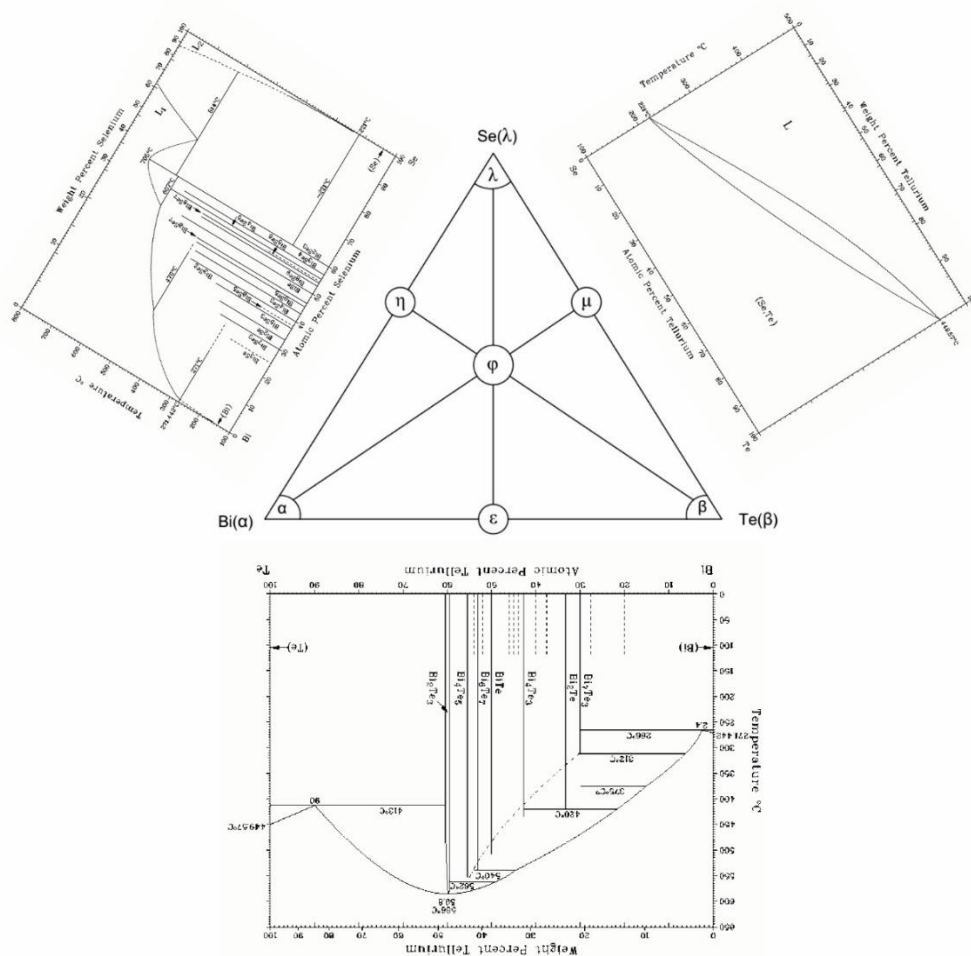


Рисунок 2.2. Схема первинної кристалізації Bi-Te-Se

На рис. 2.3. та 2.4. приведено схему розподілу фазових областей потрійної системи Bi-Te-Se та Bi-Te-Sb де використані наступні умовні позначення:

- α - тверда фаза, утворена на базі Bi;
- β - тверда фаза, утворена на базі Te;
- γ - тверда фаза, утворена на базі Sb;
- λ - тверда фаза, утворена на базі Se;
- ε - тверда фаза, утворена на базі Bi-Te;
- δ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Sb;
- η - тверда фаза, утворена на базі Bi-Se;
- σ - тверда фаза, утворена на базі Sb-Te;
- μ - тверда фаза, утворена на базі Se-Te;

ζ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Sb-Te;

ϕ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Te-Se;

L - рідина.

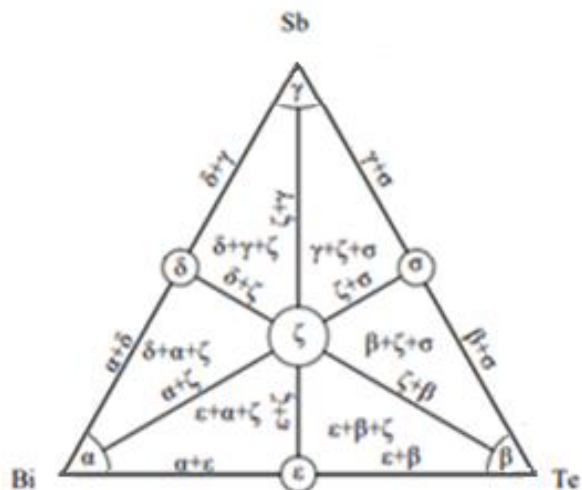


Рисунок 2.3. Фазова діаграма (розподіл областей) для твердого стану в системі Bi-Te-Sb

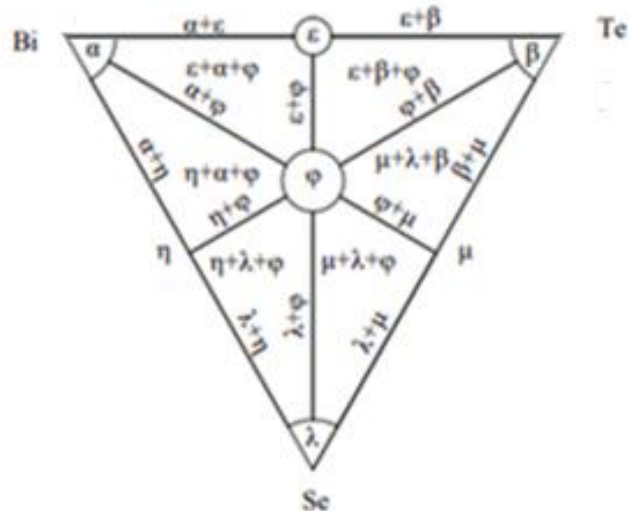


Рисунок 2.4. Фазова діаграма (розподіл областей) для твердого стану в системі Bi-Te-Se

Для системи Bi-Te-Se (n-тип):

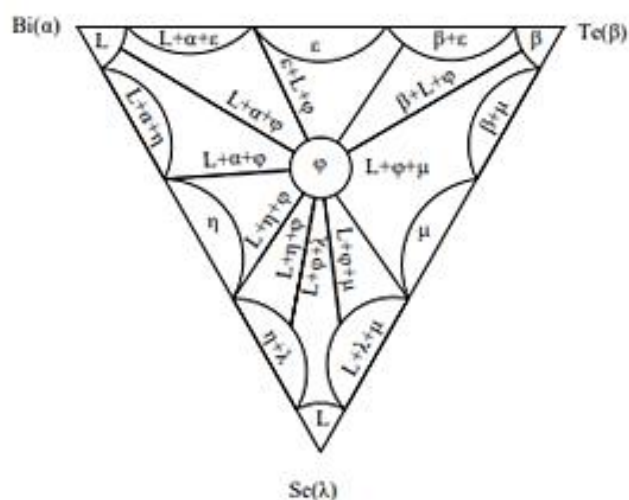


Рисунок 2.5. Ізотермічний зріз Bi-Te-Se при 300°C

При ~300°C (рис. 2.5): Ізотерма знаходиться вище за температуру плавлення Se (219°C), але нижче за температуру розкладання основних сполук. Модель показує широку область стабільності потрійного твердого розчину (ϕ) на основі $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$. Експериментальні дані підтверджують, що саме в цьому діапазоні (300-350 °C) для цих матеріалів спостерігається активне формування наноструктур та дефектів при механічному легуванні і спіканні, що призводить до підвищення ефективності розсіювання фононів.

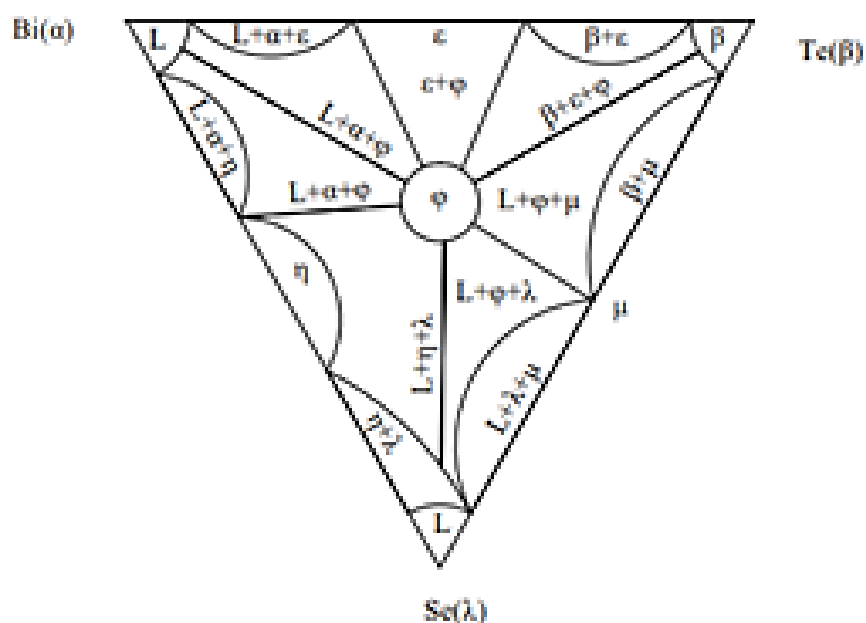


Рисунок 2.6. Ізотермічний зріз Bi-Te-Se при 400°C

При $\sim 400^\circ\text{C}$ (рис. 2.6): Температура наближається до верхньої межі робочого діапазону матеріалів. Модель вказує на звуження області гомогенного твердого розчину та появу рідкої фази (L) біля телур-багатих композицій.

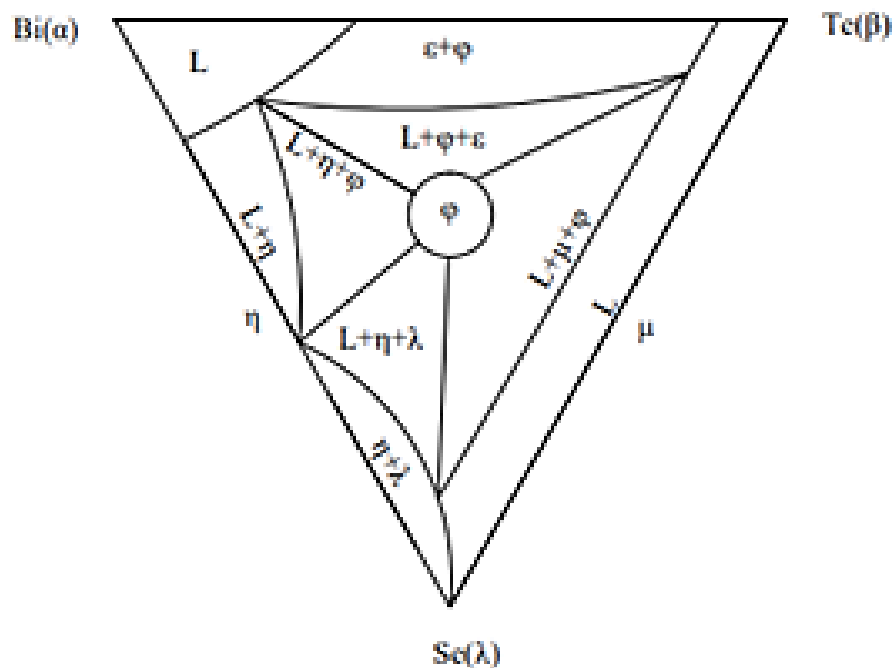


Рисунок 2.7. Ізотермічний зріз Bi-Te-Se при 500°C

При $\sim 500^\circ\text{C}$ (рис. 2.7): Ця температура критична для процесів синтезу (плавлення в ампулах, гаряче пресування). Переріз демонструє значне розширення області рідкої фази. Модель передбачає ризик інконгруентного плавлення, розпаду твердого розчину та випаровування летких компонентів (Se). Експерименти з гарячою деформацією та спіканням підтверджують, що перевищення оптимальних температур призводить до неконтрольованого зростання зерна, зменшення концентрації корисних дефектів і, як наслідок, погіршення термоелектричних характеристик.

Для системи Bi-Te-Sb (p-тип):

При $\sim 300^\circ\text{C}$ (рис. 2.8) область стабільності потрібного твердого розчину (ζ) на основі $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ є максимально широкою. Це відповідає температурі оптимальної роботи комерційних матеріалів.

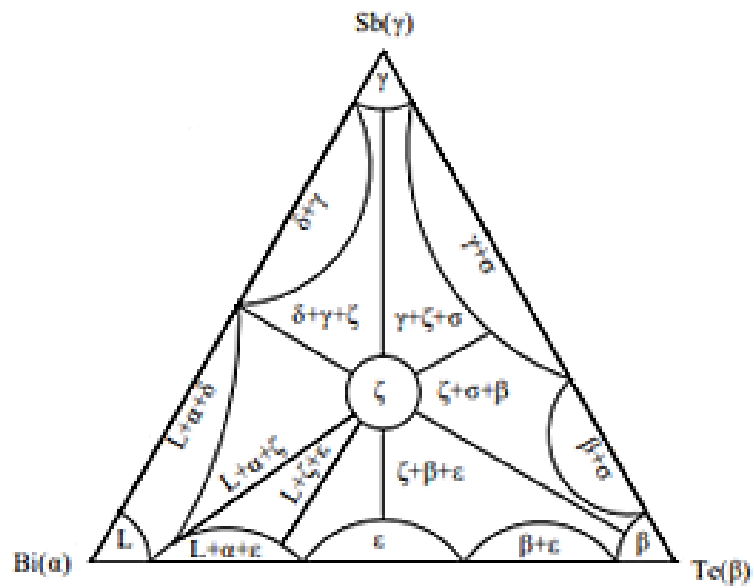


Рисунок 2.8. Ізотермічний зріз Bi-Te- Sb при 300°C

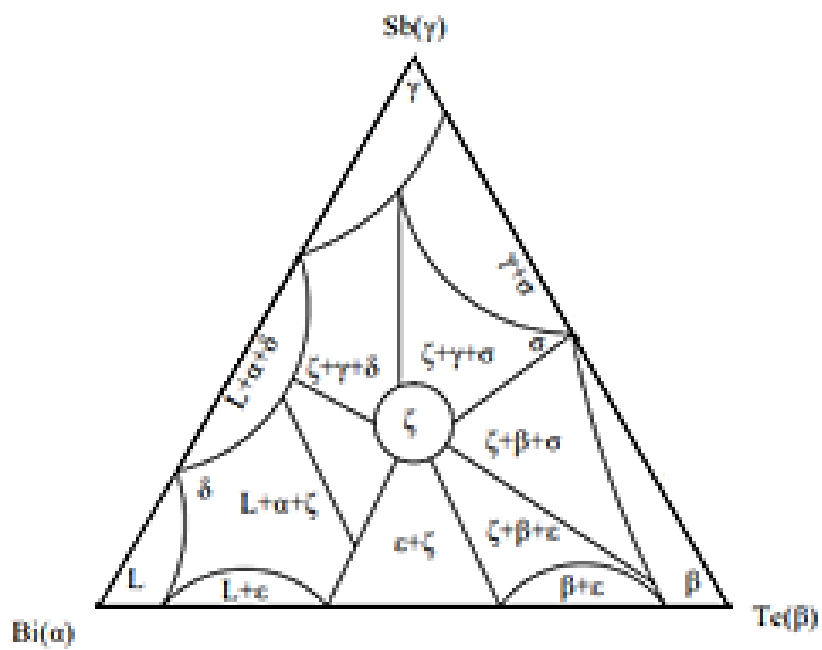


Рисунок 2.9. Ізотермічний зріз Bi-Te-Sb при 400°C

При ~400°C (рис. 2.9) на перерізі з'являється двофазна область ($\zeta + L$) біля межі багатих Ві композицій. Проте для багатих Sb композицій, фаза ζ залишається стабільною.

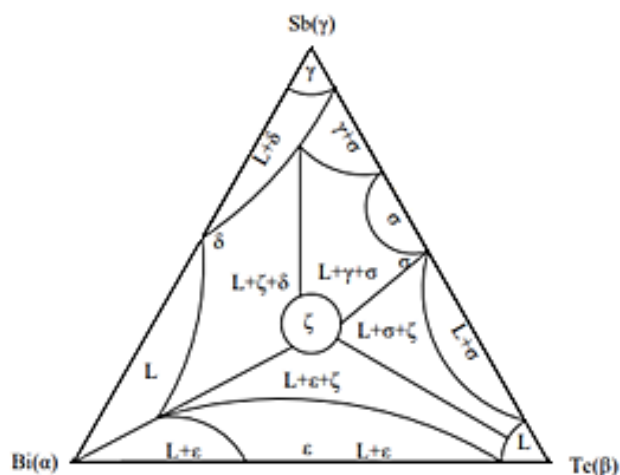


Рисунок 2.10. Ізотермічний зріз Bi-Te-Sb при 500°C

При ~500°C (рис. 2.10) на ізотермічному перерізі чітко видно, що переважну більшість діаграми системи Bi-Te-Sb займає область рідкої фази (L). Однак у складах, багатих сурмою (γ) або телуrom (β), модель показує наявність двофазних областей, таких як $L + \gamma$ та $L + \beta$. Це вказує на те, що при цій температурі, хоч основна маса матеріалу розплавлена, залишаються певна частина стійких твердих фаз.

Отже, аналіз ізотермічних перерізів не лише візуалізує фазовий склад, але й слугує міцним теоретичним мостом для інтерпретації складних експериментальних стратегій оптимізації - від вибору температури текстурування та легування до контролю дефектів. Цей підхід прямо вказує на те, що високі термоелектричні показники досягаються саме тоді, коли технологічні процеси «направляють» матеріал у найбільш стабільні та функціонально корисні області потрібних фазових діаграм. Однак логіка розвитку термоелектрики веде до подальшого ускладнення: поєднання n- та p-типних матеріалів в одному пристрої, а також пошук композицій з унікальними властивостями неминуче приводять до необхідності роботи з четверними системами, такими як Bi-Sb-Se-Te. Складність емпіричного підходу до таких систем зростає геометрично. Логічним розвитком запропонованої методології є її масштабування - триангуляція четверної системи на сукупність

чотирьох взаємопов'язаних потрійних систем (Bi-Sb-Te, Bi-Sb-Se, Sb-Se-Te, Bi-Se-Te), що і буде продемонстровано в наступному розділі роботи.

2.2. Моделювання фазових переходів та побудова четвірної діаграми стану

Теоретичні моделі базуються на узагальненні експериментальних результатів досліджень фізико-хімічних і квантових характеристик вихідних компонентів (Bi, Sb, Se, Te), а також діаграм стану відповідних бінарних систем (Bi-Sb, Bi-Te, Bi-Se, Sb-Te, Sb-Se, Se-Te). На цій основі побудовано схему розподілу фазових областей у потрійних системах (Bi-Sb-Te, Bi-Sb-Se, Sb-Se-Te, Bi-Se-Te). Таким чином четвірна система Bi-Sb-Se-Te була представлена методами триангуляції з допомогою діаграм стану бінарних систем вихідних компонентів у вигляді чотирьох потрійних взаємозв'язаних систем, що дозволило досліджувати динаміку фазових перетворень в залежності від температури як одну систему. Одержані результати показано на рис. 2.11, де вжито такі позначення:

- α - тверда фаза, утворена на базі Bi;
- β - тверда фаза, утворена на базі Te;
- γ - тверда фаза, утворена на базі Sb;
- λ - тверда фаза, утворена на базі Se;
- η - тверда фаза, утворена на базі Bi-Se;
- χ - тверда фаза, утворена на базі Sb-Se;
- μ - тверда фаза, утворена на базі Se-Te.
- δ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Sb;
- σ - тверда фаза, утворена на базі Sb-Te;
- ε - тверда фаза, утворена на базі Bi-Te;
- ζ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Sb-Te;
- ϕ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Te-Se;
- θ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Sb-Se;

ψ - тверда фаза, утворена на базі Sb-Te-Se;

L - рідина.

Фазова діаграма (розподіл областей) для твердого стану в системі Bi-Sb-Se-Te наведено на рис. 2.11. Запропонована методологія дає змогу подати четверну систему у вигляді чотирьох потрійних: Bi-Sb-Te, Bi-Sb-Se, Sb-Se-Te та Bi-Se-Te. Кожна з них, у свою чергу, може бути представлена як шість впорядкованих потрійних підсистем, у яких можливе утворення бінарних сполук, твердих розчинів або механічних сумішей вихідних елементів. Запропонований підхід забезпечує можливість глибокого аналізу умов формування сполук різної складності (від бінарних до четверних), а також дослідження природи фазових переходів, евтектик і перитектик. При цьому враховується вплив таких факторів, як концентрація компонентів та міжатомні відстані, з точки зору теорії хімічного зв'язку.[101]

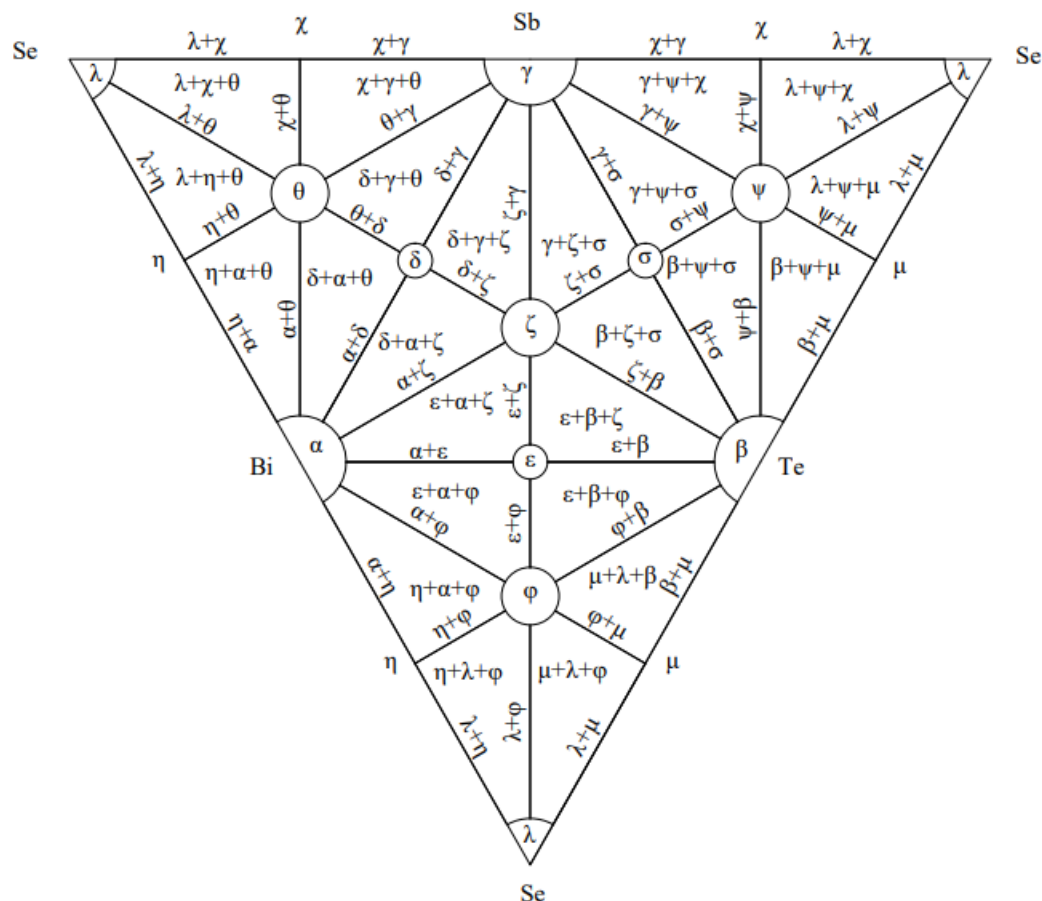


Рисунок 2.11. Фазова діаграма (розподіл областей) для твердого стану в системі Bi-Sb-Se-Te

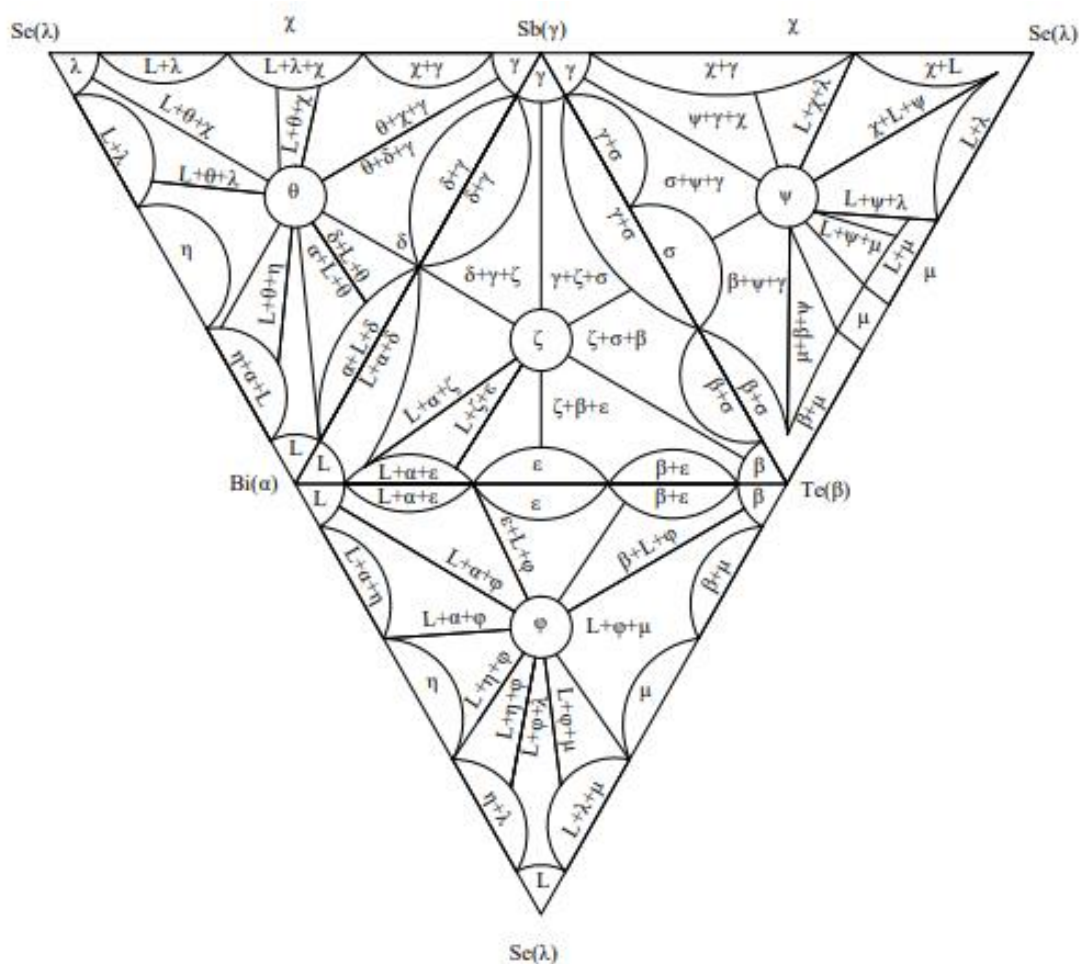


Рисунок 2.12. Ізотермічний зріз Bi-Sb-Se-Te при 300°C

На рисунку 2.12 представлено ізотермічний переріз системи Bi-Sb-Se-Te за температури 300°C. Обраний температурний режим перевищує точки плавлення вісмуту (271,3°C) та селену (219°C), але є нижчим за температури плавлення телуру (453°C) та сурми (630,5°C). Це зумовлює наявність рідкої фази (L) на ділянках перерізу Bi-Te, Bi-Sb, Sb-Se та Se-Te. Двофазні рівноваги, позначені як (L, α), (L, ε), (L, δ), (L, λ), (L, χ) та (L, μ), реалізуються через первинні кристали: α і λ, кристали ε і δ (на основі Bi-Te та Bi-Sb), а також кристали χ і μ (на основі Se-Te та Sb-Se). Крім того, на перерізах четверної системи фіксуються конодні трикутники, що відповідають рівновагам між рідиною та різними комбінаціями твердих фаз: (L, α, δ), (L, α, ε), (L, α, ζ), (L, δ, ζ), (L, ε, ψ), (L, λ, μ), (L, λ, χ), (L, λ, η), (L, λ, ψ) та (L, λ, θ).

Запропонований підхід, який передбачає послідовне розкладання четверних

систем на потрійні, а потім на окремі сектори подвійних діаграм стану з урахуванням накопичених емпіричних даних, відкриває шлях до вивчення процесів формування ближнього порядку хімічного зв'язку. Це також дозволяє досліджувати тонку структуру теплових процесів (охолодження та нагрівання) окремих елементів залежно від їхнього оточення у багатокомпонентній системі.

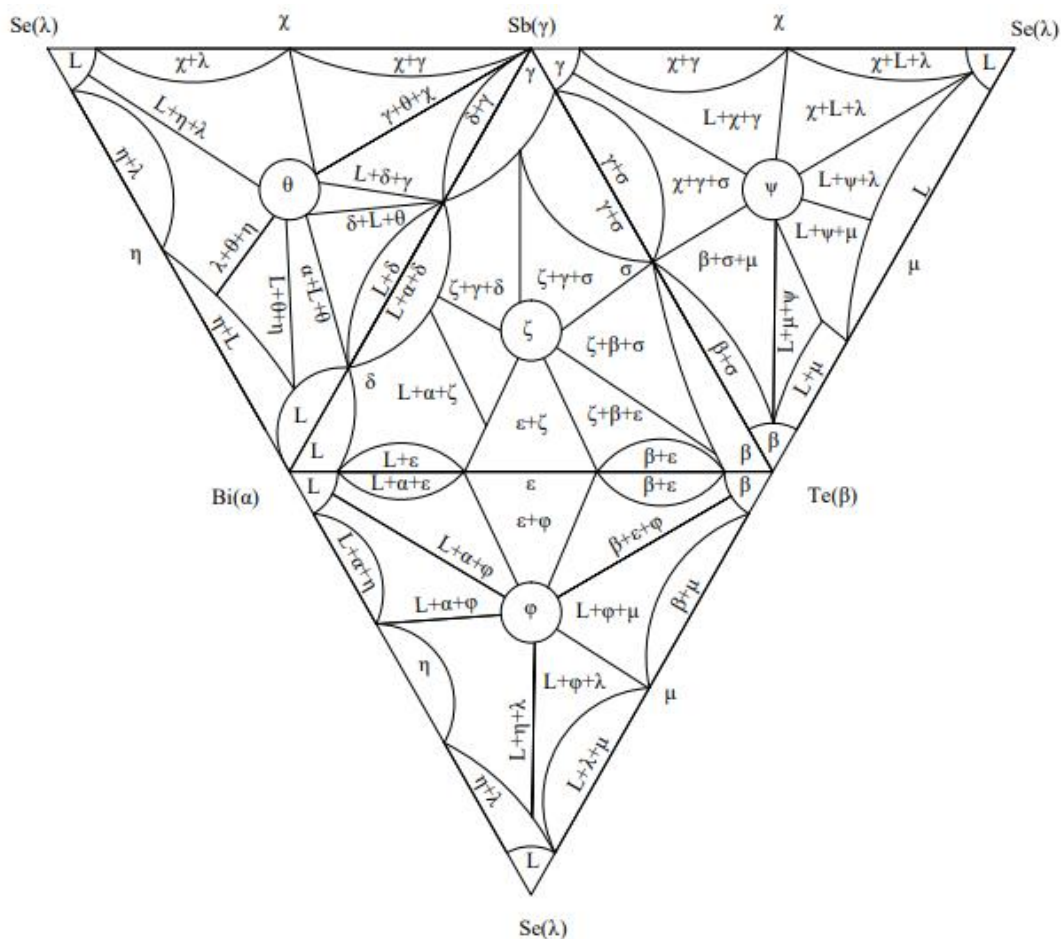


Рисунок 2.13. Ізотермічний зріз Bi-Sb-Se-Te при 400°C

На рис. 2.13 зображено ізотермічний зріз системи Bi-Sb-Se-Te при $t=400^{\circ}\text{C}$. На відміну від попереднього випадку, ця температура не лише вища за точки плавлення Bi та Se, але й близька до евтектичних показників у сполуках $\text{Bi}_{0,1}\text{Te}_{0,9}$ (413°C) та $\text{Sb}_{0,1}\text{Te}_{0,9}$ (424°C). Наслідком цього є збільшення частки рідкої фази L на ділянці Bi-Sb. Спостерігається закономірна зміна фазових рівноваг: області, які займали трикутники $(L+\alpha+\epsilon)$ та $(L+\alpha+\delta)$, трансформуються у фазу $(L+\epsilon+\delta)$. Подібна

динаміка простежується і в суміжних потрійних системах: Bi-Sb-Se, Sb-Se-Te та Bi-Se-Te. Там, своєю чергою, рівноваги $(L+\lambda+\chi)$, $(L+\lambda+\mu)$, $(L+\lambda+\eta)$ поступаються місцем фазам $(L+\chi+\mu)$ та $(L+\mu+\phi)$. Запропонований температурний перехід дозволяє дослідити особливості кристалічної будови проміжних фаз у четверних системах крізь призму концентрації вихідних елементів.

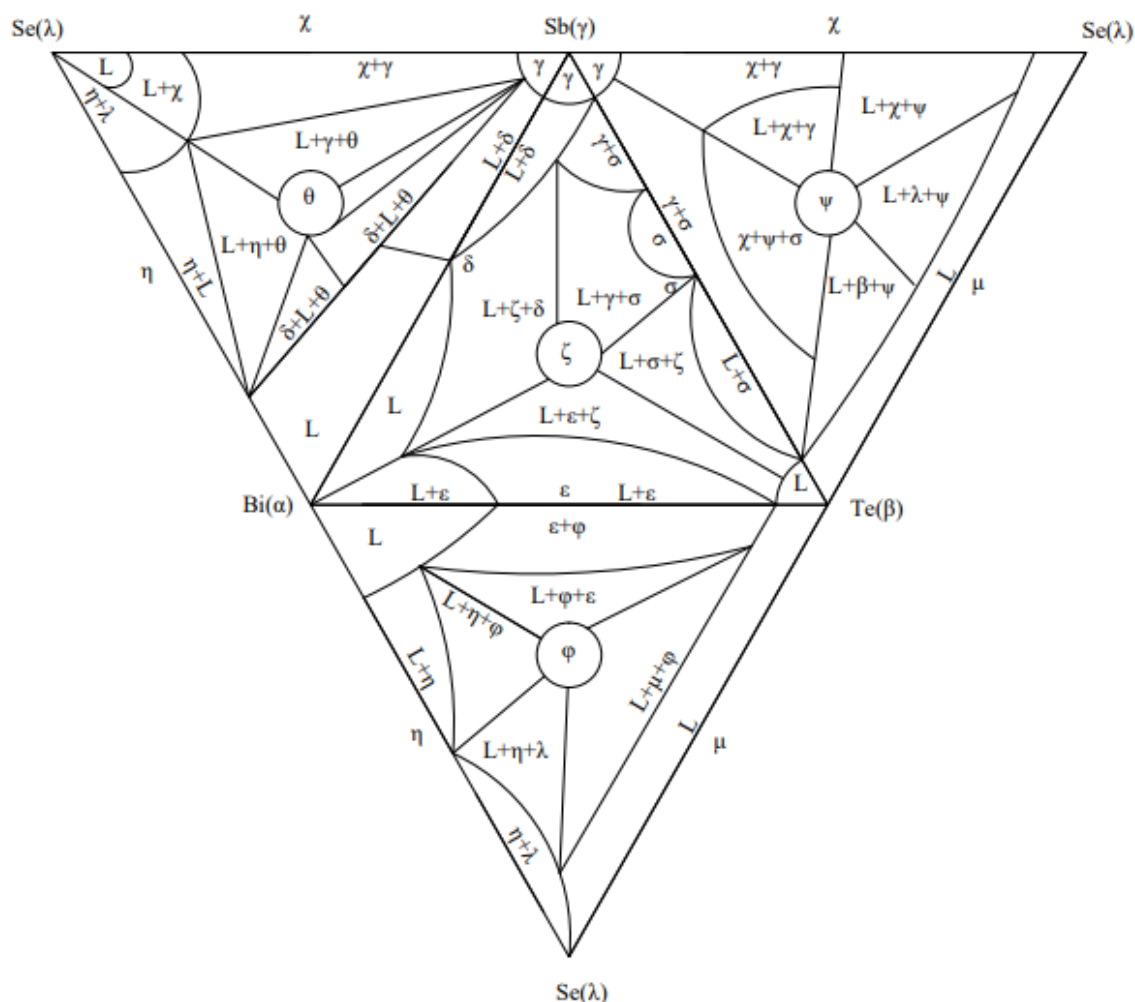


Рисунок 2.14. Ізотермічний зріз Bi-Sb-Se-Te при 500°C

На рисунку 2.14 зображено ізотермічний переріз системи Bi-Sb-Se-Te за температури 500°C. За даних умов на діаграмі стану Bi-Sb у діапазоні концентрацій до 55% Sb переважає рідка фаза. В інтервалі від 55% до 87% Sb фіксуються як тверда фаза сурьми, так і тверді розчини на основі системи Bi-Sb. Щодо діаграми Se-Te, то вона повністю представлена рідкою фазою у всьому концентраційному

Ізотермічний зріз четверної системи Bi-Sb-Se-Te при $t=600^{\circ}\text{C}$ наведено на рис. 2.15. Аналіз фазових рівноваг показує, що діаграми Se-Te та Bi-Te повністю перебувають у рідкому стані по всій шкалі концентрацій. У системі Bi-Se межа існування рідкої фази обмежується 50% Se; при перевищенні цього порогу

починають кристалізуватися тверді фази змінної стехіометрії. На діаграмі Bi-Sb рідка фаза зберігається до концентрації 90% Sb, після чого, в діапазоні 90–97% Sb, спостерігається перехід до двофазної області (L+ γ), де утворюються тверді фази на основі Sb. Що стосується розплавів Sb-Se та Sb-Te то діаграми стану майже порівну заповнені рідиною L.

Порівнюючи діаграми стану Bi-Se; Bi-Te; та Sb-Se; Sb-Te; температура плавлення Bi_2Se_3 була 705°C а Bi_2Te_3 $t_{\text{пл}}=586^\circ\text{C}$ то у випадку антимонідів селену та телуру ситуація протилежна: температура плавлення Sb_2Te_3 $t_{\text{пл}}=617^\circ\text{C}$ а Sb_2Se_3 $t_{\text{пл}}=590^\circ\text{C}$, що може бути, як і в попередньому випадку, зв'язаним з перебудовою кристалічної ґратки і вимагає додаткового дослідження.

Отже, запропонована схема побудови фазових діаграм і квантово-хімічного аналізу параметрів хімічного зв'язку забезпечує формування теоретичної основи для прогнозування стабільності фізико-хімічних властивостей у системі Bi-Sb-Se-Te. Отримані моделі дозволяють обґрунтовано вибирати перспективні склади та режими термообробки. Для експериментальної перевірки цих прогнозів та синтезу матеріалів з оптимальними характеристиками було проведено дослідження, опис якого наведено в наступному розділі.

2.3. Квантово-хімічний аналіз параметрів міжатомної взаємодії

Побудова теоретичних моделей четверних систем вимагала попереднього узагальнення результатів досліджень, проведених для вихідних елементів Bi, Sb, Se, Te, а також для подвійних і потрійних сполук на їх основі. Першим кроком стало визначення залежності числа електронів на зовнішній оболонці (n) від радіуса фермі (r_F) за допомогою статистичних методів. Наступним етапом було об'єднання емпіричних даних про властивості атомів та їх іонні радіуси на основі кристалохімічного підходу.[102]

У результаті аналізу з'ясовано, що функції, які описують радіуси Фермі $r_F=f(n)$,

а також рівняння для іонних радіусів R_{un} , визначають електронну структуру атомів при міжатомній взаємодії з урахуванням міжатомних відстаней і кількості сформованих зв'язків. Виявлена відповідність дала підстави ототожнити r_F та R_{un} та ввести спільний параметр R_u , який інтерпретується як ефективний іонний радіус.

Наступний етап встановлення залежності R_u від n пов'язаний із використанням емпіричних критеріїв електронегативності та поляризованості, що дали змогу виявити взаємозв'язок: $\text{tg } \alpha = \frac{\Delta \log R_u}{\Delta n}$, де α - кут нахилу прямих в координатах $\log R_u = f(n)$.

Встановлено, що відповідність між експериментальними значеннями фізико-хімічних характеристик атомів (та їх іонів) і величинами R_u та $\text{tg } \alpha$ виражається співвідношенням:

$$\log R_{UA}^{+x} = \log R_{UA}^{(0)} - x \text{tg } \alpha, \quad (2.1)$$

де $R_{UA}^{(0)}$ - радіуси атомів А в незбудженому стані, а x - значення валентності.

Незважаючи на недосконалість емпіричних критеріїв з теоретичної точки зору - їх позитивна роль не викликає сумнівів. Узагальнення дослідних даних шляхом їх квантової інтерпретації може дати важливу інформацію про природу міжатомної взаємодії. Наявність такої інформації дозволяє провести побудову реологічних моделей на стиках різних розділів фізики, хімії, математики та інших наук. Такі моделі відображають незворотні процеси; аномалію в'язкості; залишкові деформації при екструзії; формування хімічного зв'язку в твердих розчинах при перитектичних реакціях. Крім того, також розглядають зв'язок між напруженнями та деформаціями і їх змінами в часі опосередковано, через інші параметри складних систем.

Вказані переваги таких багатofакторних моделей можуть бути з успіхом використані при розв'язуванні технологічних задач. Застосування іонних радіусів до опису хімічного зв'язку, який формується шляхом перебудови валентних оболонок, дозволило записати рівняння (2.1) як:

$$\log R_{UA}^{+x} = \log R_{UA}^{(0)} - x \operatorname{tg} \alpha_A, \quad (2.2)$$

$$\log R_{UB}^{-x} = \log R_{UB}^{(0)} + x \operatorname{tg} \alpha_B, \quad (2.3)$$

$$d_1 = R_{UA}^{+x} + R_{UB}^{-x}, \quad (2.4)$$

Де d_1 - між'ядерна відстань А-В, що дорівнює сумі іонних радіусів.

Система (2.2)-(2.4) розглядає геометричні умови контакту сферичних електронних хмаринок з різним рівнем густини на межі. З позиції кристалохімічного підходу наявність $d_{\min}$ і значень ефективних зарядів для $d_1 > d_{\min}$ обґрунтовується збільшенням між'ядерної відстані при змінні іонності та ковалентності між одними і тими ж параметрами.

Головний недолік розглянутого методу полягає в тому, що за міжатомних відстаней (А-В), менших за $d_{\min}$, розрахунок зарядів іонів за даною схемою неможливий. Для трансформації системи (2.2)-(2.4) з кристалохімічної на квантово-хімічну мову необхідне виконання додаткових умов. Ключовим моментом є врахування порушення сферичної симетрії електронної густини вихідних компонентів при формуванні зв'язку: електрони перерозподіляються на інші напрями міжатомної взаємодії, що надає зв'язку донорного характеру. Такий опис є коректним, якщо вилучення $(+\Delta e)$, чи локалізація $(-\Delta e)$ електронів на певному напрямку зв'язку призводять до однакової зміни зарядів для пари при $d_1 = d_{\min}$, тобто виконується умова $Z_{e\phi}A(B) = Z_{\min}A(B) + (\frac{\Delta e}{2})$. Таким чином отримуємо нову систему рівнянь.

$$d_1 = R_{UA}^{ZA} + R_{UB}^{ZB}, \quad (2.5)$$

$$\log R_{UA}^{ZA} = \log R_{UA}^{(0)} - (Z_{\min}A + \frac{\Delta e}{2}) \operatorname{tg} \alpha_A, \quad (2.6)$$

$$\log R_{UB}^{ZB} = \log R_{UB}^{(0)} - (Z_{\min}B + \frac{\Delta e}{2}) \operatorname{tg} \alpha_B, \quad (2.7)$$

Заміна x в рівняннях (2.2), (2.3) на $(Z_{\min} + \frac{\Delta e}{2})$ змінює фізичний зміст системи (2.2)-(2.4): якщо функція $d_1 = f(Z_{e\phi})$ згідно (2.2)-(2.4) розраховується в наближенні $(Z_A = -Z_B)$ і коректна з квантової точки зору при $d_1 = d_{\min}$, то цього достатньо, щоб

система (2.5)-(2.7) розв'язувалась при відомому d_1 . Таким чином, було отримано можливість знайти залежність параметрів хімічного зв'язку від міжатомних відстаней, знайти умови формування донорних та акцепторних ефектів шляхом перерозподілу електронної густини для кожної групи хімічних зв'язків. Крім того врахування квантової інтерпретації дозволило отримати аналітичний вираз для енергії дисоціації хімічного зв'язку у вигляді:

$$D_{A-B}^{(i)} = \left(\frac{c_1(R_{UA}^{(0)} + R_{UB}^{(0)})}{\operatorname{tg} \alpha_A + \operatorname{tg} \alpha_B} \right) \left(\frac{c_2 d_i}{d_i^2 - R_{UA} R_{UB}} - \frac{1}{d_i} \right), \quad (2.8)$$

Де $R_{UA(B)}^{(0)}$, $\operatorname{tg} \alpha_{A(B)}$ - коефіцієнти рівняння (2.2)-(2.4) для атомів А і В; R_{UA} і R_{UB} - ефективні іонні радіуси для зв'язків А-В довжиною d_i ; i - число нееквівалентних гібридних орбіталей φ_i кожної групи хімічних зв'язків (А-В): C_1 - коефіцієнт зв'язку розмірних параметрів; C_2 - безрозмірний коефіцієнт, залежний від структури та типу зв'язку.

Слід також відзначити, що величина коефіцієнта C_1 в усіх процесах - постійна, що стосується коефіцієнта C_2 , то він може уточнюватись по мірі подальшого врахування додаткових факторів, що формують структуру матеріалу. В даній роботі коефіцієнти C_1 і C_2 . в першому наближенні, були вибрані рівні одиниці. Результати розрахунків параметрів хімічного зв'язку проведених в даній роботі представленні в таблицях 2.1-2.11.

Таблиця 2.1. Коефіцієнти R_U^0 та $\operatorname{tg} \alpha$ вихідних компонентів у системі Bi-Te-Sb-Se

Z	Елементи	$R_U^{(0)} (A^0)$	$\operatorname{tg} \alpha$
83	Bi	1,63	0,068
52	Te	1,57	0,076
51	Sb	1,45	0,074
34	Se	1,35	0,088

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{Ui} , ефективні заряди – Δq , енергії дисоціації – $D(\varphi)_i$ структурних модифікацій сполук вісмуту, селену, сурми, та телуру на різних міжатомних віддальх d_i ($1 \leq i \leq 9$) приведені в таблицях 2.2-2.5.

Таблиця 2.2. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{Ui} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Bi-Bi

Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
$d_i(A^0)$	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_{UBi}(A^0)$	1,35	1,4	1,45	1,5	1,55	1,6	1,65	1,7	1,75
Δq	1,203	0,971	0,747	0,531	0,321	0,12	-0,078	-0,0269	-0,442
$D(\varphi_i)(ev)$	2,96	2,854	2,755	2,663	2,578	2,497	2,421	2,35	2,283

Таблиця 2.3. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{Ui} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Se-Se

Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
$d_i(A^0)$	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_{Use}(A^0)$	1,35	1,4	1,45	1,5	1,55	1,6	1,65	1,7	1,75
Δq	0	-0,1795	-0,353	-0,52	-0,68	-0,84	-0,99	-1,14	-1,28
$D(\varphi_i)(ev)$	1,894	1,827	1,763	1,705	1,65	1,598	1,55	1,504	1,461

Таблиця 2.4. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{Ui} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Sb-Sb

Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
$d_i(A^0)$	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_{USb}(A^0)$	1,35	1,4	1,45	1,5	1,55	1,6	1,65	1,7	1,75

Δq	0,42	0,206	0	-0,2	-0,391	-0,578	-0,758	-0,934	-1,1
$D(\varphi_i)(\text{ev})$	2,42	2,333	2,252	2,177	2,107	2,041	1,98	1,921	1,87

Таблиця 2.5. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{Ui} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Te-Te

Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
$d_i(\text{\AA})$	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_{\text{UTe}}(\text{\AA})$	1,35	1,4	1,45	1,5	1,55	1,6	1,65	1,7	1,75
Δq	0,863	0,655	0,454	0,261	0,073	-0,108	-0,284	-0,455	-0,62
$D(\varphi_i)(\text{ev})$	2,551	2,46	2,374	2,295	2,221	2,152	2,087	2,025	1,968

Як впливає з даних, наведених у таблицях 2.2–2.5, зі збільшенням міжатомних відстаней спостерігається зменшення енергії дисоціації відповідних хімічних зв'язків, а також перерозподіл електронної густини Δq_i змінює знак по різному так для зв'язків Bi-Bi знак змінюється в інтервалі $3.2 \leq d_i \leq 3.3$; для зв'язків Te-Te - в інтервалі $3.1 \leq d_i \leq 3.2$; для зв'язків Sb-Sb - в інтервалі $2.9 \leq d_i \leq 3$; для зв'язків Se-Se - в інтервалі $2.7 \leq d_i \leq 2.8$;

Зазначене означає, що за відповідних умов ці зв'язки можуть функціонувати як донорні або акцепторні, що підтверджується експериментально встановленою здатністю даних елементів змінювати ступені окиснення та демонструвати електронні властивості в розплавах. Значення зазначених вище параметрів для сполук Bi-Sb, Bi-Se, Te-Se, Sb-Se, Sb-Te та Bi-Te наведено в таблицях 2.6–2.11.

Таблиця 2.6. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Bi-Sb

Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
$d_i(A^0)$	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_U^{Bi}(A^0)$	1,435	1,485	1,54	1,59	1,64	1,69	1,74	1,79	1,84
$R_U^{Sb}(A^0)$	1,265	1,315	1,36	1,41	1,46	1,51	1,56	1,61	1,66
$\Delta q(\varphi_i)$	0,8	0,58	0,37	0,15	-0,05	-0,25	-0,4	-0,6	-0,8
$D(\varphi_i)(ev)$	2,664	2,569	2,48	2,4	2,322	2,25	2,182	2,119	2,06

Таблиця 2.7. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Bi-Se

Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
$d_i(A^0)$	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_U^{Bi}(A^0)$	1,495	1,545	1,59	1,65	1,69	1,74	1,78	1,83	1,88
$R_U^{Se}(A^0)$	1,205	1,255	1,31	1,35	1,41	1,46	1,52	1,57	1,62
$\Delta q(\varphi_i)$	0,55	0,35	0,15	-0,08	-0,22	-0,4	-0,57	-0,75	-0,9
$D(\varphi_i)(ev)$	2,322	2,242	2,168	2,094	2,031	1,97	1,914	1,858	1,806

Таблиця 2.8. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Te-Se

Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
$d_i(A^0)$	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_U^{Te}(A^0)$	1,46	1,51	1,56	1,61	1,66	1,71	1,76	1,8	1,85
$R_U^{Se}(A^0)$	1,24	1,29	1,34	1,39	1,44	1,49	1,54	1,6	1,65
$\Delta q(\varphi_i)$	0,4	0,2	0,05	-0,15	-0,32	-0,5	-0,67	-0,84	-0,98
$D(\varphi_i)(ev)$	2,179	2,102	2,03	1,964	1,902	1,843	1,788	1,738	1,687

Таблиця 2.9. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Sb-Se

Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
$d_i(A^0)$	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_U^{Sb}(A^0)$	1,404	1,45	1,5	1,545	1,591	1,638	1,684	1,732	1,779
$R_U^{Se}(A^0)$	1,296	1,35	1,4	1,455	1,509	1,562	1,616	1,668	1,721
$\Delta q(\varphi_i)$	0,2	0	-0,2	-0,37	-0,55	-0,72	-0,89	-1,04	-1,2
$D(\varphi_i)(ev)$	2,13	2,054	1,983	1,918	1,852	1,8	1,745	1,694	1,646

Таблиця 2.10. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Sb-Te

Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
$d_i(A^0)$	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_U^{Sb}(A^0)$	1,3	1,345	1,392	1,44	1,49	1,535	1,58	1,63	1,68
$R_U^{Te}(A^0)$	1,4	1,455	1,508	1,56	1,61	1,665	1,72	1,77	1,82
$\Delta q(\varphi_i)$	0,63	0,435	0,23	0,0045	-0,16	-0,35	-0,52	-0,69	-0,86
$D(\varphi_i)(ev)$	2,481	2,392	2,308	2,232	2,161	2,093	2,029	1,97	1,913

Таблиця 2.11. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Bi-Te

Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
$d_i(A^0)$	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_U^{Bi}(A^0)$	1,39	1,438	1,48	1,535	1,58	1,63	1,68	1,728	1,77
$R_U^{Te}(A^0)$	1,31	1,362	1,42	1,465	1,52	1,57	1,62	1,672	1,73

$\Delta q(\varphi_i)$	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0	-0,2	-0,36	-0,54
$D(\varphi_i)(\text{eV})$	2,74	2,643	2,552	2,467	2,388	2,314	2,262	2,178	2,116

Що стосується сполук Bi-Te; Bi-Se; Bi-Sb; Sb-Te; Sb-Se; Te-Se; то з ростом міжатомних віддалей в них також відбувається переросподіл електронної густини і можуть проявлятися електронні властивості в розплавах як металізуючі рідини та напівпровідники з одно та двобічним розшаруванням.

Отримані значення ефективних зарядів, радіусів та енергій дисоціації демонструють високий ступінь кореляції з даними, одержаними під час вивчення процесів термічного перегрупування атомів при формуванні ближнього порядку хімічних зв'язків. Це підтверджено для всіх досліджуваних систем: Bi-Te, Bi-Se, Bi-Sb, Sb-Te, Sb-Se та Te-Se.

Висновки до другого розділу

Другий розділ дисертаційної роботи присвячений розробці та впровадженню системної методології теоретичного дослідження складних багатокomпонентних систем Bi-Te-Sb-Se, спрямованої на прогнозування та оптимізацію властивостей термоелектричних матеріалів.

Запропоновано та реалізовано ієрархічний підхід до моделювання, що ґрунтується на послідовному переході від аналізу бінарних систем до потрібних (Bi-Te-Se та Bi-Te-Sb) та, нарешті, до четвірної системи Bi-Sb-Se-Te шляхом її триангуляції на чотири взаємопов'язані потрібні підсистеми. Цей підхід подолав обмеження чисто емпіричного пошуку, надавши структуровану теоретичну основу для розуміння фазових рівноваг.

Побудовано серію ізотермічних перерізів фазових діаграм для критичних з точки зору синтезу та експлуатації температур (300°C, 400°C, 500°C, 600°C). Ці

перерізи виконують роль «фазових карт», які:

Для n-типної системи Bi-Te-Se: виявили широку область стабільності потрібного твердого розчину (ϕ) при 300°C, що пояснює оптимальні умови для формування нанорозмірних дефектів, та показали небезпеку розпаду фаз і випаровування летких компонентів при підвищенні температури синтезу (>500°C).

Для p-типної системи Bi-Te-Sb: підтвердили максимальну стабільність ключового твердого розчину (ζ) при експлуатаційних температурах (~300°C) та вказали на появу рідкої фази при підвищенні температури, що критично для вибору режимів термообробки.

Розроблено оригінальну квантово-хімічну модель для аналізу параметрів хімічного зв'язку, яка базується на рівняннях (2.1 - 2.8) було вперше для даної групи сполук проведено системний розрахунок ефективних іонних радіусів (R_U), ефективних зарядів (Δq_i) та енергій дисоціації (D) для міжатомних зв'язків у діапазоні відстаней 2.7 - 3.5 Å. Отримані результати (табл. 2.1 - 2.11) виявили фундаментальну властивість:

Зміну знаку ефективного заряду Δq_i для зв'язків Bi-Bi, Te-Te, Sb-Sb, Se-Se та всіх міжкомпонентних пар (Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Te-Sb, Te-Se, Sb-Se) за певних міжатомних відстаней. Це теоретично підтверджує здатність цих елементів проявляти амфотерні властивості, функціонувати як донори або акцептори в розплавах, що є ключовим для формування дефектів та контрольованого легування.

Встановлено теоретичний зв'язок між фазовим складом, параметрами хімічного зв'язку та функціональними властивостями. Показано, що високі термоелектричні показники досягаються за умови, коли технологічні процеси (синтез, легування, текстурування) забезпечують перехід матеріалу в термодинамічно стабільні області фазових діаграм, де реалізуються оптимальні значення міжатомних відстаней та відповідний розподіл електронної густини.

Таким чином, виконане дослідження створило міцну теоретичну платформу для переходу від емпіричного підбору до цілеспрямованого визначення складів у

системах на основі вісмуту, телуру, сурми та селену.

Наступним логічним кроком, що випливає з встановлених закономірностей, є практична реалізація методів отримання матеріалів за допомогою легування та введення домішок як основного методу програмування властивостей термоелектричних матеріалів. Запропонований підхід дозволяє переосмислити цей процес: від емпіричного підбору добавок — до обґрунтованого вибору легуючого елемента, визначення його оптимальної позиції у фазовій діаграмі та концентрації на основі прогнозу його впливу на електронну структуру матриці.

Об'єктом дослідження є потрійна система на основі Ві-Те як найбільш технологічно значуща.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕЛЕМЕНТІВ ГРУПИ ГАЛОГЕНІВ ТА ВВЕДЕННЯ ЛЕГУВАЛЬНИХ ДОМІШОК В СИСТЕМУ НА ВЛАСТИВОСТІ Bi_2Te_3

3.1. Моделювання фазових діаграм системи Bi-Te-I

Проблематика виробництва термоелектричних матеріалів на основі телуридів із використанням порошкових технологій вимагає проведення подальших системних досліджень. Актуальність цього завдання зумовлена специфічними рисами розглядуваних систем, а саме:

- здатністю до утворення твердих фаз із нестехіометричним складом;
- трансформацією типу хімічного зв'язку — від металічного у чистих елементах до ковалентного у сполуках і проміжного у твердих розчинах.

Ці особливості ініціюють фазові переходи та явища впорядкування у сплавах, які безпосередньо впливають на фізико-хімічні характеристики кінцевих продуктів.

Відсутність завершеної теорії, яка описувала б фазові перетворення з урахуванням змін хімічного зв'язку, змушує дослідників розв'язувати технологічні задачі експериментальним шляхом, особливо у випадку створення екструдованих та пресованих матеріалів. Розвиток порошкових технологій отримання високоефективних та надійних термоелектричних матеріалів на основі телуридів вісмуту потребує розробки нових теоретичних підходів, які б об'єднали термодинаміку, статистичну фізику, квантову хімію та механохімію в єдину модель, що враховує специфіку хімічного зв'язку.

У межах цього розділу продовжуються комплексні дослідження, присвячені створенню теоретичних моделей активації хімічних зв'язків у четверних системах після їхньої механічної активації в присутності галогеновмісних розчинів. Це відкриває можливості для цілеспрямованого впливу на твердофазні реакції.

Побудова теоретичних моделей потрійної системи Bi-Te-I базувалася на

систематизації наявних відомостей про фізико-хімічні та квантові характеристики її складових. Подальший аналіз було зосереджено на вивченні динаміки утворення хімічних зв'язків шляхом дослідження міжатомної взаємодії у вихідних компонентах, бінарних сполуках Bi-Te, Bi-I, Te-I, а також на ізотермічних перерізах потрійної системи за різних температурних режимів.

Вісмут у сполуках здатен проявляти різноманітні ступені окиснення (від -3 до +5) та необмежено змішуватися з йодом і телуrom. Діаграми стану бінарних систем Bi-Te та Bi-I вказують на їхній евтектичний характер, що уможливлює існування як сполук певного складу, так і твердих розчинів.

Завершує огляд вихідних компонентів телур, детальне вивчення якого представлено в [100-102]. Дослідники проаналізували його кристалічну ґратку, а також енергетичні та силові характеристики телуридів з позицій хімічного зв'язку. Відповідно до отриманих даних, телур має складну гексагональну структуру з п'ятьма нееквівалентними міжатомними відстанями та послідовними процесами плавлення і кристалізації.

Результати свідчать про пряму залежність між зростанням параметра c/a гексагональної структури і змінами в електронній структурі, коли d-орбіталі починають брати участь у хімічному зв'язку телуру при кристалізації та плавленні. Цей процес включає перебудови зв'язків - руйнування старих і виникнення нових. Також доведено, що керування динамікою цього процесу та, як наслідок, якістю телуровмісних матеріалів є можливим через підбір відповідних температурних режимів. Крім того, було виявлено, що вибір певних температурних режимів дозволяє не лише контролювати динаміку формування хімічних зв'язків телуру, але й впливати на якість кінцевих матеріалів на його основі.

Наступний етап роботи було спрямовано на вивчення динаміки утворення хімічних зв'язків між вихідними компонентами при переході до структур гетерогенних рівноваг та бінарних сплавів в потрійних системах.

Для аналізу первинної кристалізації залежно від складу бінарних систем

використовувалися подвійні діаграми стану Bi-Te, Bi-I та Te-I, які зображені на рис. 3.1.

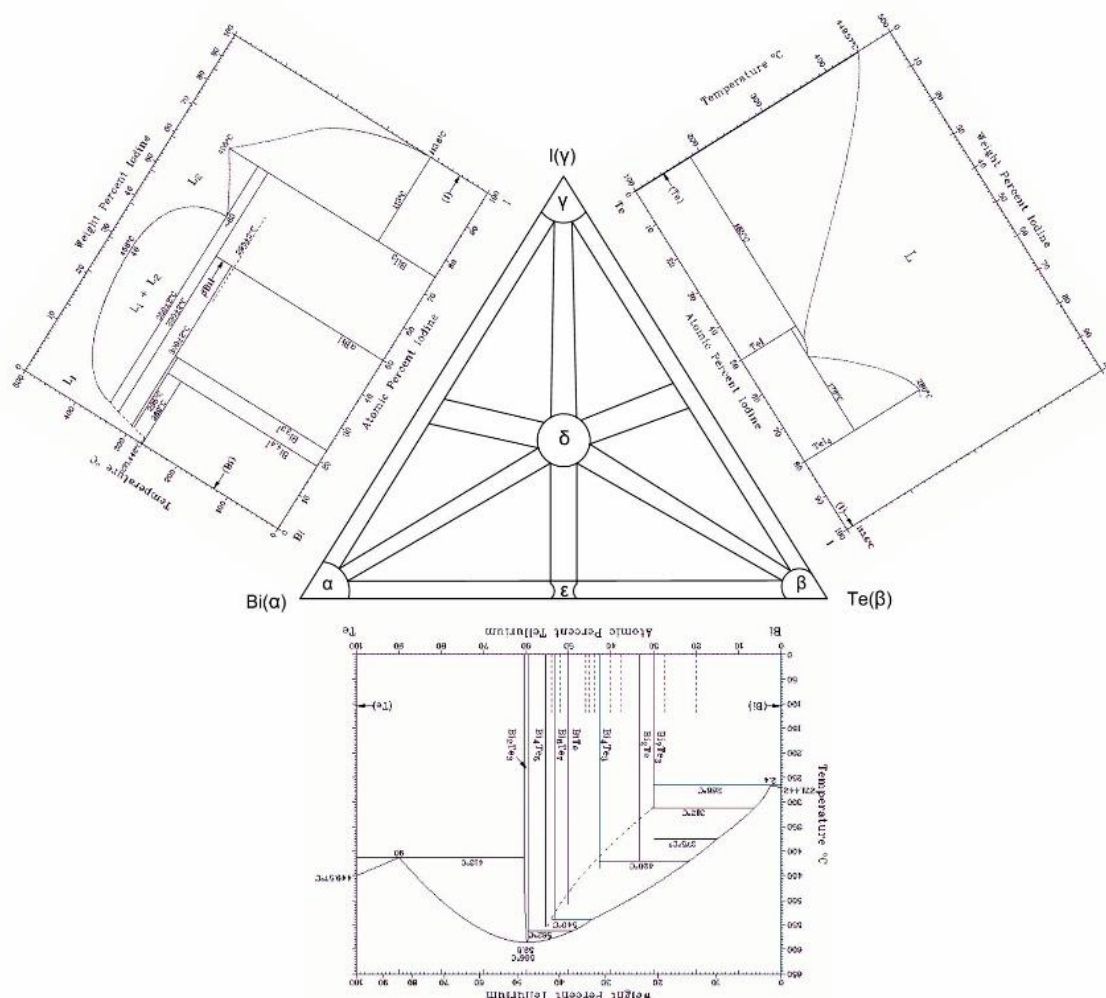


Рисунок 3.1. Схема первинної кристалізації потрійної системи Bi-Te-I, отримана на основі аналізу бінарних діаграм стану Bi-Te, Bi-I, Te-I

Аналіз діаграм стану, представлених на рис. 3.1, показує, що йод у сполуках з вісмутом та телуrom поводить подібним чином: у обох системах фіксується евтектика за концентрації йоду близько 60%.

Розгляд діаграм стану системи Bi-Te засвідчує, що при повільному охолодженні утворюються неперервні тверді розчини Bi_7Te_3 та Bi_2Te_3 . Швидке ж охолодження розплаву перешкоджає завершенню реакцій, необхідних для формування твердих розчинів, що призводить до кристалізації нерівномірної

евтектики. У цьому випадку неперервні тверді розчини в інтервалі Bi-Bi₂Te₃ відсутні.

Використовуючи експериментальні дані [103] щодо діаграм стану подвійних сплавів та враховуючи різні механізми хімічної взаємодії (розчинення, заміщення, обмін, утворення сполук, формування твердих розчинів і механічних сумішей) між компонентами, що знаходяться у вершинах концентраційного трикутника, було розроблено схему фазових областей для ізотермічних перерізів системи Bi-Te-I. Параметри фазових переходів визначено на основі квантово-хімічних розрахунків. Додатково визначено кількісне співвідношення фаз у двофазних областях рідина-кристал. Результати цих досліджень наведено на рис. 3.2-3.6 із застосуванням наступних умовних позначень:

α - тверда фаза, утворена на базі Bi;

β - тверда фаза, утворена на базі Te;

γ - тверда фаза, утворена на базі I;

ϵ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Te;

ϵ_1 - Bi₇Te₃; ϵ_2 - Bi₂Te; ϵ_3 - Bi₄Te₃; ϵ_4 - Bi-Te; ϵ_5 - Bi₆Te₇; ϵ_6 - Bi₄Te₅; ϵ_7 - Bi₂Te₃;

ϵ_8 - BiTe₉;

ζ - тверда фаза, утворена на базі Te-I;

ζ_1 - Te-I; ζ_2 - Te₂I₃; ζ_3 - TeI₄;

σ - тверда фаза, утворена на базі Bi-I;

σ_1 - Bi₄₄I; σ_2 - Bi₃₃I; σ_3 - Bi-I; σ_4 - BiI₃;

δ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Te-I;

L -рідина.

Фазова діаграма (розподіл областей) у твердому стані потрійної системи Bi-Te-I наведена на рис. 3.2. Вона виявляє поділ на множину впорядкованих потрійних підсистем. Це забезпечує методичну основу для вивчення міжатомної взаємодії в комплексі: через призму стабільних і метастабільних фаз діаграми стану, а також через аналіз характеру хімічного зв'язку та його температурної залежності.



Рисунок 3.5. Ізотермічний зріз Ві-Те-І при температурі 450С°

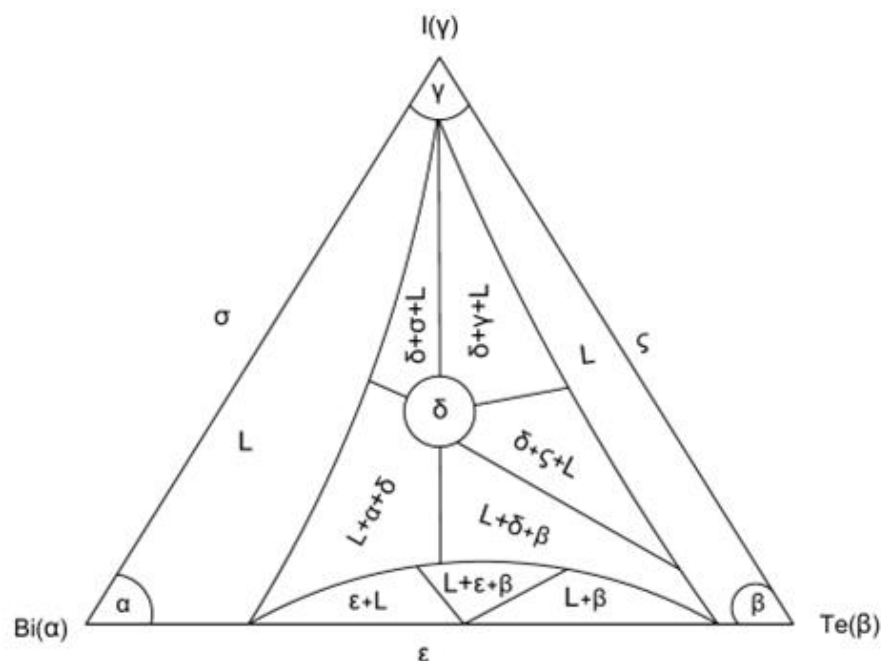


Рисунок 3.6. Ізотермічний зріз Bi-Te-I при температурі 500С°

Отже, наведені ізотермічні перерізи уможливають визначення границь співіснування фаз на діаграмах стану евтектичного й перитектичного характеру та дають змогу оптимізувати умови одержання нових матеріалів на основі Bi-Te-I. Що стосується ізотермічних перерізів при більш високих температурах приведених на рис. 3.5. та рис. 3.6. То вони дають можливість врахувати тонку структуру плавлення та кристалізації при наявності рідини двох типів L_1 та L_2 на діаграмах стану Bi-I та твердих розчинів Bi-Te при формуванні ближнього порядку хімічного зв'язку.

Проте, інформації лише з ізотермічних перерізів недостатньо для визначення енергетичних характеристик фазових перетворень у багатокомпонентних системах. Для цього необхідні теоретичні моделі, здатні інтегрувати узагальнені експериментальні результати з розрахунками міжатоомної взаємодії в обох фазах, яка залежить від відстаней між атомами. Використання квантово-механічного підходу для інтерпретації емпіричних даних дозволило вивести аналітичну залежність енергії дисоціації хімічних зв'язків від міжатомих відстаней.

3.2. Квантово-хімічний аналіз параметрів зв'язку з участю йоду

Представником четверних систем був вибраний Bi-Sb-Se-Te, а з галогенів - розчин йоду. Були проведені розрахунки енергій дисоціації Bi-I; Sb-I; Se-I; та Te-I. Для аналізу параметрів міжатомної взаємодії в системі з йодом було застосовано розроблену в розділі 2 універсальну квантово-хімічну модель (див. підрозділ 2.3). Її основні рівняння, що пов'язують ефективні заряди, радіуси та енергію дисоціації з міжатомною відстанню, а також взаємозв'язок представленою системою наведені нижче.

Аналіз емпіричних даних щодо процесів кристалізації з теоретичної точки зору вимагає переосмислення концепцій міжатомної взаємодії. Показовим є приклад розподілу електронної густини: якщо у відокремленого атома він має сферичну симетрію, то формування хімічних зв'язків веде до трансформації валентних оболонок і концентрації електронної густини в просторі між ядрами взаємодіючих атомів. Систематизація емпіричних даних щодо властивостей атомів та іонів на основі кристалохімічного підходу призвела до визначення ефективних зарядів Δq_i ефективних іонних радіусів R_u енергій дисоціації D_i окремих хімічних зв'язків.

Найбільш ефективними при пошуках форми графічного розв'язку задачі про зв'язок R_u із числом електронів на зовнішній оболонці атомів n виявились чисельні значення, електронегативності. Взаємозв'язок $tg\alpha = \frac{\Delta lgR_u}{\Delta n}$ та дозволяє фіксувати положення появи цих залежностей у координатах $lgR_u = f(n)$. Добре узгодження комплексу досліджених даних підтверджує взаємозв'язок різних фізико-хімічних властивостей атомів та їхніх іонів з R_u та $tg\alpha$. Це дозволило записати рівняння (2.1) у вигляді (2.2)-(2.4 які інтерпретуються в термінах квантової хімії як рівняння (2.5)–(2.7), а також отримати аналогічний вираз для енергії дисоціації хімічних зв'язків (2.8).

За допомогою рівнянь розділу 2 розраховано ефективні заряди, радіуси та

енергії дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків у четверній галогенвмісній системі. Коефіцієнти $R_U^{(0)}$ і tga для вихідних компонентів приведені в табл.3.1.

Таблиця 3.1. Коефіцієнти R_U^0 та tga вихідних компонентів у системі Bi-Te-Sb-Se-I

Z	Елемент	$R_U^{(0)}(A)$	tga
34	Se	1,35 A	0,088
51	Sb	1,45 A	0,074
52	Te	1,57 A	0,076
54	I	1,815 A	0,078
88	Bi	1,63A	0,068

Таблиця 3.2. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{Ui} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі I-Bi

φ_i	$d_i(A)$	$R_U^I(A)$	$R_U^{Bi}(A)$	$\Delta q(\varphi_i)$	$D_i(ev)$
φ_1	2,5	1,317	1,183	1,916	3,134
φ_2	2,6	1,370	1,230	1,682	3,014
φ_3	2,7	1,423	1,271	1,456	2,903
φ_4	2,8	1,475	1,325	1,239	2,798
φ_5	2,9	1,528	1,372	1,029	2,718
φ_6	3,0	1,581	1,419	0,827	2,613
φ_7	3,1	1,633	1,467	0,631	2,551
φ_8	3,2	1,686	1,514	0,441	2,448
φ_9	3,3	1,739	1,561	0,257	2,374
φ_{10}	3,4	1,791	1,609	0,078	2,304
φ_{11}	3,445	1,815	1,63	0	2,28
φ_{12}	3,5	1,844	1,656	-0,095	2,27

Таблиця 3.3. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі I-Se

φ_i	$d_i(\text{Å})$	$R_U^I(\text{Å})$	$R_U^{Se}(\text{Å})$	$\Delta q(\varphi_i)$	$D_i(\text{eV})$
φ_1	2,5	1,434	1,066	1,239	2,469
φ_2	2,6	1,491	1,109	1,033	2,375
φ_3	2,7	1,538	1,162	0,834	2,293
φ_4	2,8	1,606	1,194	0,643	2,205
φ_5	2,9	1,663	1,237	0,459	2,142
φ_6	3,0	1,72	1,28	0,281	2,059
φ_7	3,1	1,778	1,322	0,109	2,01
φ_8	3,2	1,815	1,35	0	1,95
φ_9	3,3	1,835	1,365	-0,058	1,93
φ_{10}	3,4	1,892	1,408	-0,219	1,87
φ_{11}	3,445	1,95	1,45	-0,376	1,816
φ_{12}	3,5	2,007	1,493	-0,528	1,764

Таблиця 3.4. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі I-Sb

φ_i	$d_i(\text{Å})$	$R_U^I(\text{Å})$	$R_U^{Sb}(\text{Å})$	$\Delta q(\varphi_i)$	$D_i(\text{eV})$
φ_1	2,5	1,39	1,11	1,527	2,816
φ_2	2,6	1,445	1,155	1,302	2,709
φ_3	2,7	1,5	1,2	1,087	2,608
φ_4	2,8	1,557	1,243	0,879	2,515
φ_5	2,9	1,612	1,288	0,678	2,444
φ_6	3	1,668	1,332	0,485	2,348
φ_7	3,1	1,723	1,377	0,297	2,294

φ_8	3,2	1,779	1,421	0,23	2,2
φ_9	3,265	1,815	1,45	0	2,157
φ_{10}	3,3	1,834	1,466	-0,23	2,134
φ_{11}	3,4	1,89	1,51	-0,238	2,071
φ_{12}	3,5	1,946	1,554	-0,397	2,012

Таблиця 3.5. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі I-Te

φ_i	$d_i(\text{Å})$	$R_U^I(\text{Å})$	$R_U^{Te}(\text{Å})$	$\Delta q(\varphi_i)$	$D_i(\text{eV})$
φ_1	2,5	1,33	1,17	1,71	2,859
φ_2	2,6	1,394	1,206	1,488	2,745
φ_3	2,7	1,448	1,252	1,275	2,643
φ_4	2,8	1,501	1,299	1,07	2,549
φ_5	2,9	1,555	1,345	0,872	2,461
φ_6	3,0	1,609	1,391	0,681	2,379
φ_7	3,1	1,662	1,438	0,496	2,323
φ_8	3,2	1,71	1,49	0,317	2,323
φ_9	3,3	1,769	1,531	0,143	2,163
φ_{10}	3,385	1,815	1,57	0	2,108
φ_{11}	3,4	1,823	1,577	-0,025	2,099
φ_{12}	3,5	1,877	1,623	-0,188	2,039

В таблицях (3.2)-(3.5) приведені результати розрахунків впливу розчинів йоду на формування хімічного зв'язку вихідних компонентів. При цьому враховано, що отримання нових матеріалів методом пресування та екструзії приводить до зміни міжатомних відстаней. Ці зміни можуть відбуватися як за рахунок зміни тиску, так і температури. Для оцінки внеску кожного фактора у даній роботі розв'язано

обернену задачу, суть якої полягає в тому, що при розв'язанні прямої задачі з позиції кристалохімічного підходу функція $d = f(z_{\text{ef}})$ є коректною лише при $d = d_{\text{min}}$, що обмежує застосовність цього підходу. Водночас це достатньо для розв'язання задачі за відомих значень d_i що дозволило визначити ефективні радіуси R_u , перерозподіл електронної густини та енергії дисоціації. У даній роботі між'ядерні відстані задавалися з кроком 0,1 Å у діапазоні $2,5 \leq d_i \leq 3,5$ (Å) для кожної нееквівалентної гібридної орбіталі хімічного зв'язку систем Bi-I; Sb-I; Se-I; Te-I.

Застосування квантово-механіхімічного підходу для інтерпретації емпіричних даних дозволило вивести аналітичну залежність для енергії дисоціації хімічних зв'язків як функції міжатомних відстаней. Було виконано розрахунки енергії дисоціації для зв'язків I-I, Te-Te, Bi-Bi, I-Bi, I-Te та Bi-Te в діапазоні міжатомних відстаней від 2,7 до 3,8 Å. Отримані результати представлено на рис. 3.7.

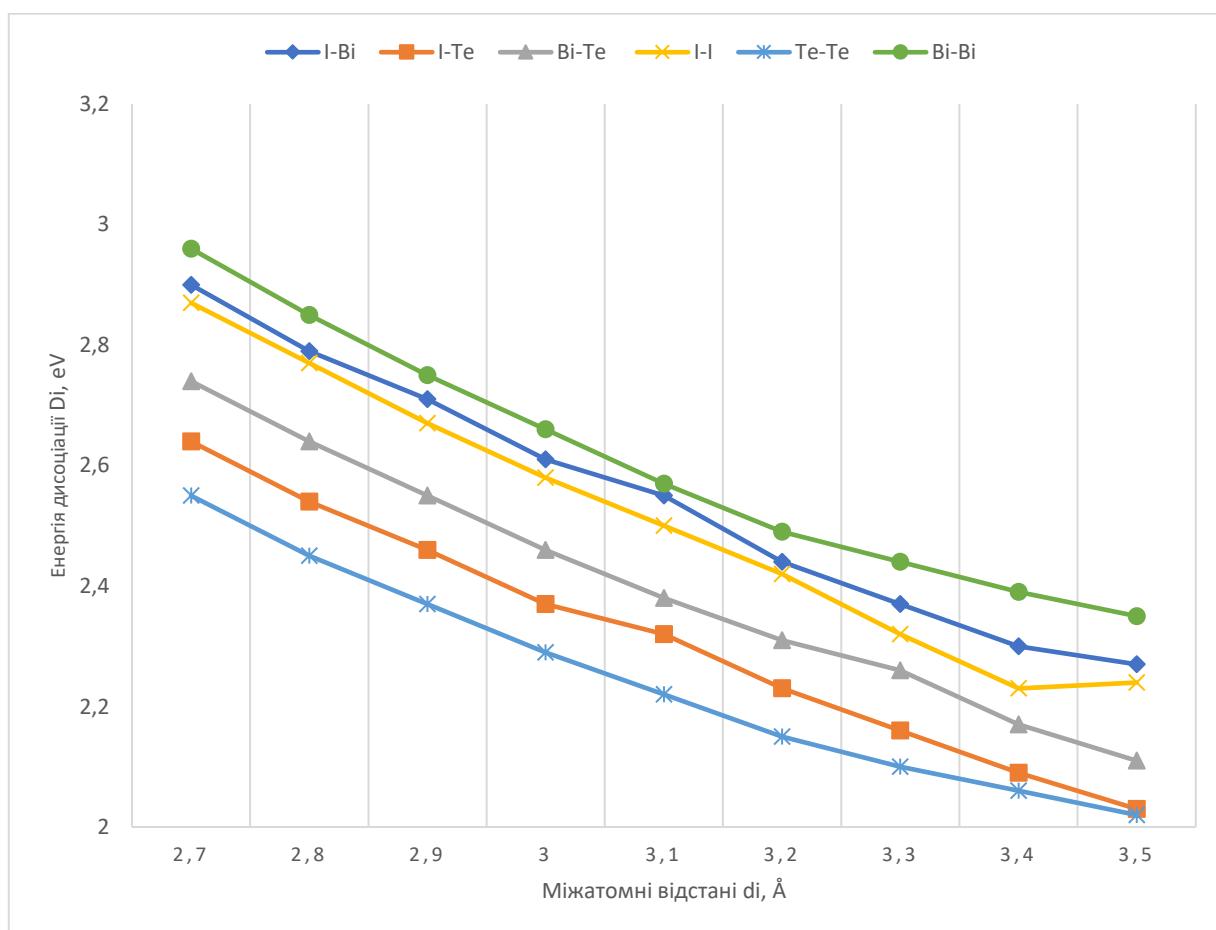


Рисунок 3.7. Енергії дисоціації хімічних зв'язків I-Bi, I-Te, Bi-Te в залежності від міжатомних відстаней d_i

Отримані результати моделювання фазових діаграм системи Bi-Te-I та квантово-хімічні розрахунки параметрів зв'язку з йодом продемонстрували ефективність запропонованого комбінованого підходу. Він дозволяє не лише описувати фазову стабільність у складних системах, але й кількісно оцінювати зміни в енергетиці хімічних зв'язків при легуванні, що є ключем до створення термоелектричних матеріалів з заданими властивостями.

3.3. Легування бромом (Br): діаграма стану та енергії дисоціації

Для отримання цілісного наукового уявлення про вплив галогенів на термоелектричні властивості Bi₂Te₃-сплавів необхідно здійснити порівняльний аналіз. Логічним розвитком дослідження є застосування цієї ж методології до аналізу системи з іншим галогеном - бромом (Br).

Бром, будучи хімічним аналогом йоду (елемент тієї ж групи, але з меншим атомним радіусом та вищою електронегативністю), може по-іншому впливати на електронну структуру та фазові рівноваги.

Ці відмінності можуть суттєво впливати на його поведінку в напівпровідникових матрицях, зокрема в системах, що містять вісмут. Яскравим прикладом важливості хімічної модифікації галогеном є сімейство телурогалогенідів вісмуту BiTeX (X = Cl, Br, I). Ці матеріали привертають увагу поєднанням комплексу функціональних властивостей: термоелектричною ефективністю, сильною спін-орбітальною взаємодією, амфіполярною провідністю та можливістю реалізації топологічних фазових переходів. Дослідження показують, що заміщення галогену (наприклад, I на Br) є ефективним інструментом для керування цими властивостями. Для прогнозування поведінки броду як легуючої домішки необхідно, насамперед, зрозуміти фазові рівноваги у трійній системі. На рис. 3.8. представлена схема первинної кристалізації Bi-Te-Br на основі бінарних

діаграм стану Bi-Te, Bi-Br, Te-Br.

На рис. 3.9. представлено схему розподілу фазових областей та ізотермічний переріз такої трійної системи при температурі 200°C, та введені наступні позначення:

- α - тверда фаза, утворена на базі Bi;
- β - тверда фаза, утворена на базі Te;
- γ - тверда фаза, утворена на базі Br;
- ϵ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Te;
- ζ - тверда фаза, утворена на базі Te-Br;
- σ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Br;
- δ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Te-Br;
- L - рідина.

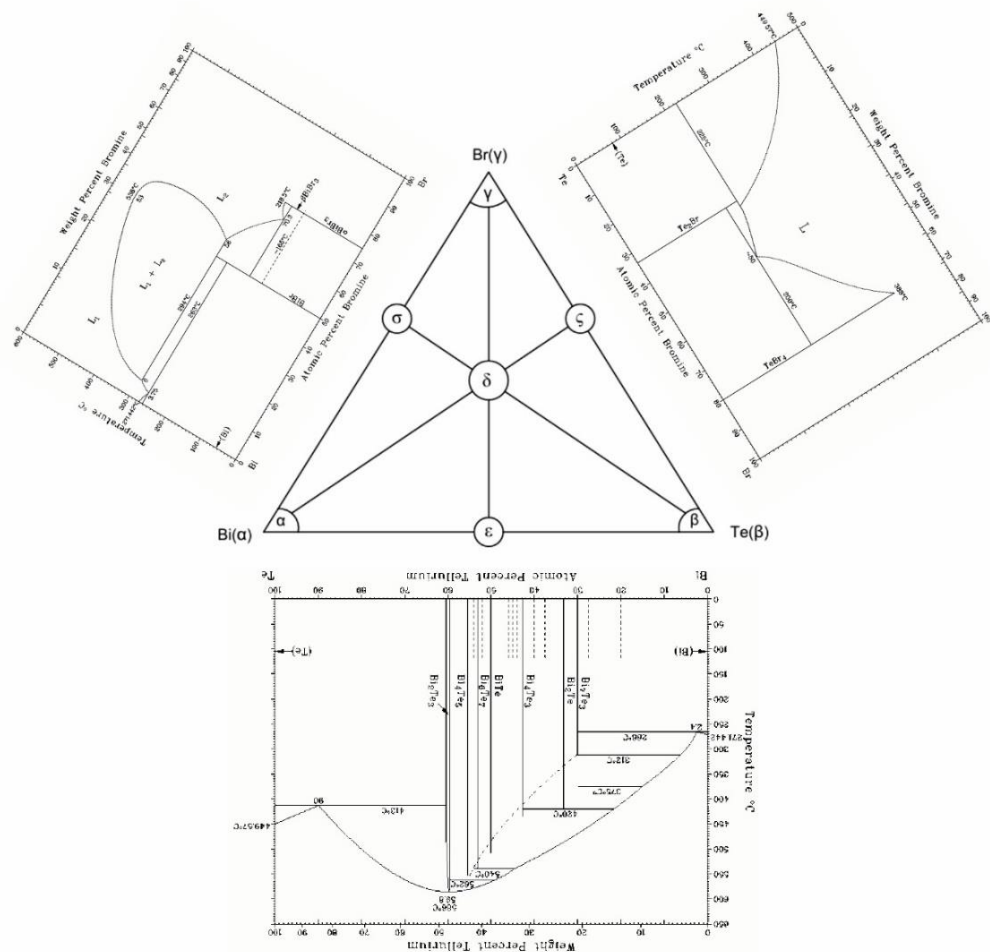


Рисунок 3.8. Схема первинної кристалізації Bi-Te-Br

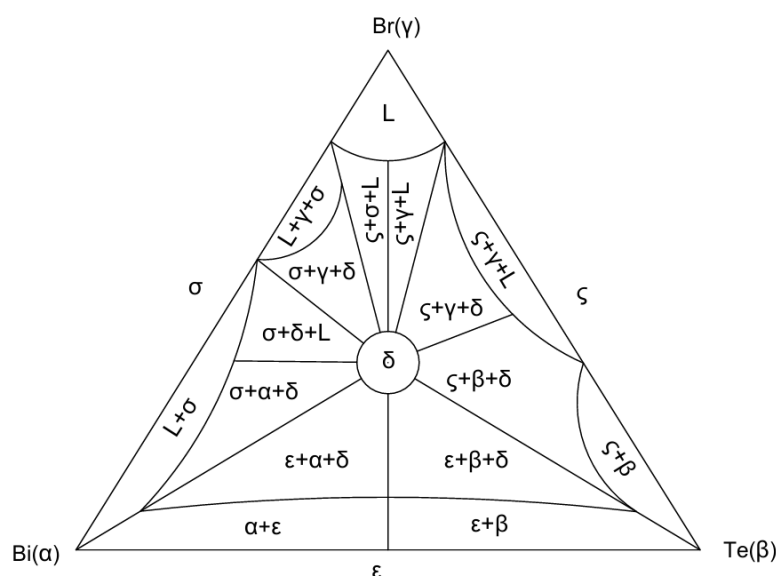


Рисунок 3.9. Ізотермічний зріз Bi-Te-Br при температурі 200С°

Ця температура, нижча за температури плавлення основних компонентів Bi-271.442С° та Te-449,57 С° тому вони залишаються стабільними. В той час як Br при 200 С° вже повністю розплавився та взаємодіє з твердими фазами сполук.

Наступним кроком є кількісна оцінка впливу атома бромю на міжатомну взаємодію. Для цього було застосовано апробовану у розділі 2.3 універсальну квантово-хімічну модель. Основні положення та вихідні системи рівнянь, що пов'язують ефективні заряди (Δq_i), ефективні іонні радіуси (R_i) та енергію дисоціації (D_i) хімічного зв'язку з міжатомною відстанню (d_i), залишилися незмінними.

Використовуючи цю методологію, було виконано обчислення параметрів хімічного зв'язку для пар Br-Bi, Br-Sb, Br-Se та Br-Te у характерному діапазоні між'ядерних відстаней. Коефіцієнти рівнянь для бромю та інших елементів системи наведено в Таблиці 3.6. Отримані результати (ефективні заряди, радіуси та енергії дисоціації) представлені в Таблицях 3.7-3.10. Аналіз цих даних дозволяє зробити висновки про стабільність відповідних зв'язків, тенденцію до перерозподілу електронної густини та, отже, про потенційну донорну чи акцепторну роль атома бромю в залежності від його оточення в кристалічній ґратці. Порівняння отриманих

енергій дисоціації з аналогічними даними для йоду дає ключ до розуміння відмінностей у впливі цих двох галогенів на термоелектричні властивості сплавів на основі системи Bi-Sb-Se-Te. Наведені рівняння були застосовані для обчислення ефективних зарядів, ефективних радіусів іонів та енергій дисоціації для нееквівалентних хімічних зв'язків у складі четверної системи.

Отримані в результаті розрахунків значення коефіцієнтів $R_U^{(0)}$ і tga для вихідних компонентів системи представлені в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6. Коефіцієнти R_U^0 та tga вихідних компонентів у системі Bi-Te-Sb-Se-Br

Z	Елемент	$R_U^{(0)}(A)$	tga
34	Se	1,35 A	0,088
51	Sb	1,45 A	0,074
52	Te	1,57 A	0,076
35	Br	1,61 A	0,0935
83	Bi	1,63A	0,068

Таблиця 3.7. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{Ui} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Br -Sb

φ_i	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(A)$	1,6	2	2,5	3	3,06	3,5
$R_U^{Br}(A)$	0,842	1,052	1,315	1,578	1,61	1,842
$R_U^{Sb}(A)$	1,758	0,948	1,185	1,422	1,45	1,658
$\Delta q(\varphi_i)$	3,409	2,236	1,063	0,104	0	-0,706
$D_i(ev)$	3,794	3,035	2,427	2,022	1,983	1,734

Таблиця 3.8. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Br -Te

φ_i	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{Å})$	1,6	2	2,5	3	3,06	3,5
$R_U^{\text{Br}}(\text{Å})$	0,81	1,013	1,266	1,519	1,61	1,772
$R_U^{\text{Te}}(\text{Å})$	0,79	0,987	1,234	1,481	1,57	1,723
$\Delta q(\varphi_i)$	3,558	2,402	1,246	0,302	0	-0,497
$D_i(\text{ev})$	3,908	3,126	2,5	2,058	1,966	1,788

Таблиця 3.9. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Br-Bi

φ_i	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{Å})$	1,6	2	2,5	3	3,06	3,5
$R_U^{\text{Br}}(\text{Å})$	0,795	0,994	1,242	1,491	1,61	1,74
$R_U^{\text{Bi}}(\text{Å})$	0,805	1,006	1,258	1,509	1,63	1,76
$\Delta q(\varphi_i)$	3,892	2,661	1,43	0,424	0	-0,426
$D_i(\text{ev})$	4,18	3,343	2,675	2,23	2,064	1,1911

Таблиця 3.10. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Br-Se

φ_i	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{Å})$	1,6	2	2,5	3	3,06	3,5

$R_U^{Br}(A)$	0,87	1,088	1,36	1,61	1,632	1,904
$R_U^{Se}(A)$	0,73	0,912	1,14	1,35	1,368	1,596
$\Delta q(\varphi_i)$	2,9467	1,878	0,809	0	-0,064	-0,802
$D_i(eV)$	3,3631	2,689	2,151	1,818	1,794	1,538

У таблицях 3.6-3.10 представлені результати моделювання впливу брому на формування хімічних зв'язків між вихідними компонентами системи. Враховано той факт, що синтез матеріалів методами пресування та екструзії призводить до зміни міжатомних відстаней. Ці зміни можуть бути зумовлені варіаціями як тиску, так і температури.

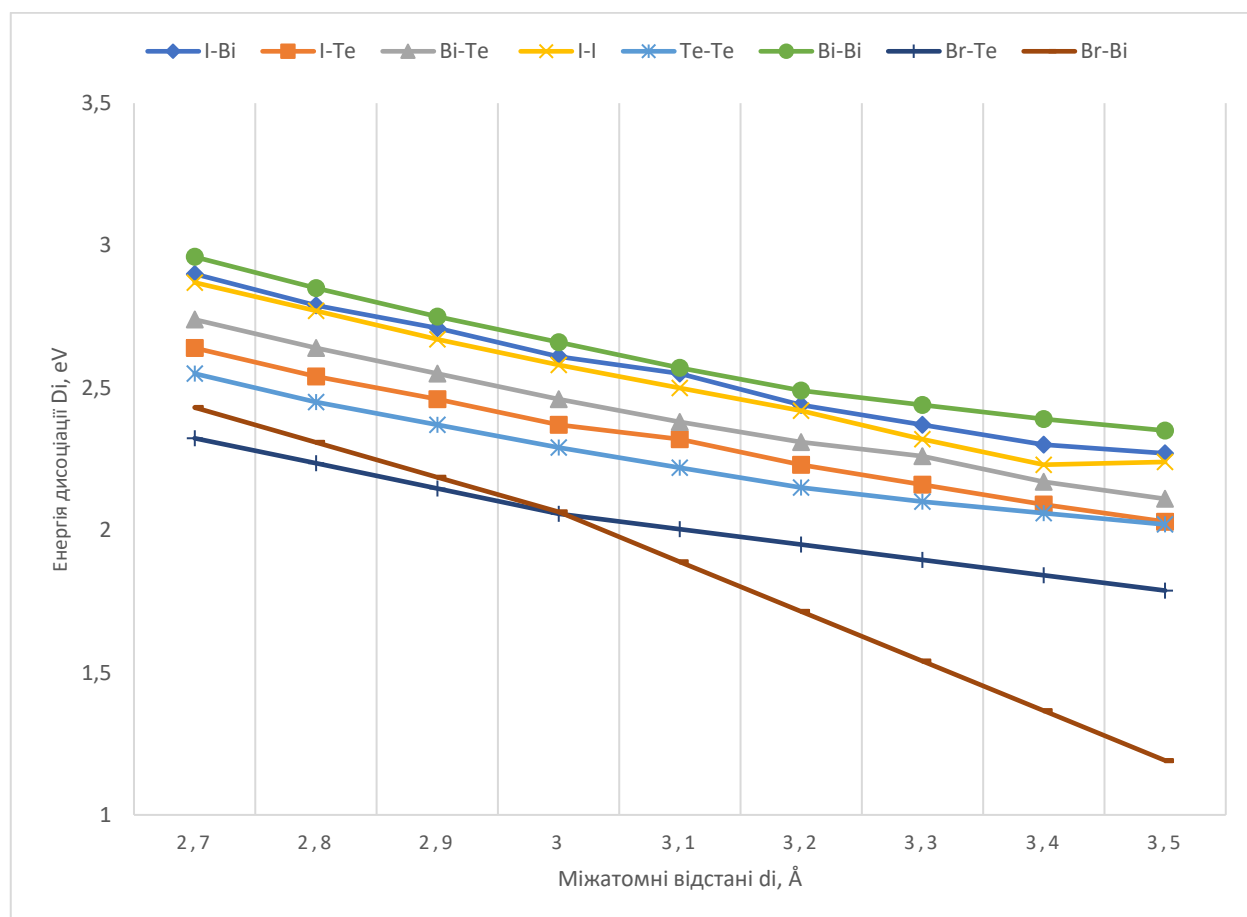


Рисунок 3.10. Енергії дисоціації хімічних зв'язків в залежності від міжатомних відстаней d_i

Порівняльний аналіз розрахованих енергій дисоціації для зв'язків із участю бромов та йоду наочно демонструє суттєву різницю у їхній поведінці. Як видно з отриманих даних рис. 3.10, усі криві залежності $D_i(d)$ для пар Br-Bi, Br-Te, Br-Sb та Br-Se лежать значно нижче за відповідні криві для аналогічних пар з йодом у всьому дослідженому діапазоні міжатомних відстаней. Наприклад, енергія дисоціації зв'язку Br-Bi при $d_i = 3 \text{ \AA}$ становить $\sim 2.23 \text{ eV}$, тоді як для I-Bi за тих же умов вона досягає $\sim 2.613 \text{ eV}$. Ця тенденція зберігається для всіх пар, що свідчить про загальне зниження міцності хімічного зв'язку при заміні йоду на бром.

Цей ефект можна пояснити фундаментальними відмінностями між галогенами: бром має менший атомний радіус та вищу електронегативність порівняно з йодом. Менший радіус призводить до гіршого перекриття валентних орбіталей з важкими елементами (Bi, Te, Sb), а вища електронегативність посилює полярність зв'язку, що, однак, не компенсує втрату в ковалентній складовій. Як наслідок, зв'язки з бромом виявляються менш стабільними і мають нижчу енергію дисоціації.

З точки зору термоелектричного застосування, виявлена нижча термодинамічна стабільність сполук та твердих розчинів з бромом є суттєвим недоліком. Це прогнозує кілька негативних наслідків:

Знижена термічна стабільність: Матеріали, леговані бромом, можуть виявляти меншу стійкість до розкладання або небажаних фазових перетворень при підвищених температурах синтезу та експлуатації ($225\text{-}425^\circ\text{C}$), що критично для термоелектричних генераторів.

Підвищена леткість та дифузійна активність: Атоми бромов з меншою енергією зв'язку можуть легше відриватися від вузлів решітки, що сприятиме їхній леткості під час синтезу та дифузії з подальшим випаровуванням або утворенням нестійких інтерметалічних фаз. Це призводить до неконтрольованої зміни складу та деградації властивостей готового матеріалу.

Неефективне легування: Для створення стабільного донорного або

акцепторного рівня необхідний міцний внесок легуючого атома в електронну структуру матриці. Слабкі зв'язки Br-X можуть призводити до формування електронно неактивних кластерів, преципітатів або неглибоких рівнів, що неефективно модулюють концентрацію носіїв.

Погіршення механічних характеристик: Знижена енергія зв'язку може також негативно впливати на міцність матеріалу, що важливо для технологічності виготовлення термоелектричних модулів.

Таким чином, незважаючи на те, що бром є хімічним аналогом йоду, його використання в якості легуючої домішки для систем на основі Bi-Te представляється менш перспективним. Розрахунки чітко вказують на його гірші зв'язувальні характеристики, що прогнозує отримання матеріалів з нижчою термічною стабільністю та, ймовірно, з гіршими термоелектричними показниками (через неефективність легування та можливу деградацію структури). Отже, на відміну від йоду, який демонструє достатньо міцні зв'язки для стабільного вбудовування, бром, швидше за все, не забезпечить необхідного покращення термоелектричної добротності ZT і може навіть призвести до її погіршення порівняно з нелегованою матрицею або аналогами з йодом.

3.4. CdTe як інертне включення для мікроструктурного модифікування термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3

Від активних легуючих елементів, які безпосередньо модифікують електронну структуру, кадмій (Cd) у контексті термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту (Bi_2Te_3) варто розглядати інакше — як інертне механічне включення. Його роль полягає не у прямому впливі на термо-ЕРС або електропровідність, а в модифікації мікроструктури та фізичних властивостей композиту. Це відкриває шлях до опосередкованої оптимізації характеристик матеріалу шляхом впливу на його теплопровідність та механічну міцність. Найбільший інтерес у цьому

контексті представляє не чистий кадмій, а його стабільне сполучення з телуrom — телурид кадмію (CdTe).

CdTe є прямозонним напівпровідником із шириною забороненої зони близько 1.49 eV при кімнатній температурі. Це сполучення характеризується високою температурою плавлення (~1041-1092 °C), кубічною кристалічною структурою (сфалерит) та значною густиною (5.85-6.2 г/см³). Як видно з таблиці 3.11 нижче, його ключові параметри кардинально відрізняються від параметрів Bi₂Te₃.

Таблиця 3.11. Порівняльні характеристики основних параметрів матеріалів CdTe та Bi₂Te₃

Параметр	Телурид кадмію (CdTe)	Телурид вісмуту (Bi₂Te₃)
Основне застосування	Фотоелектрика, детектори випромінювання, оптоелектроніка.	Термоелектричне перетворення генератори, холодильники.
Ширина забороненої зони	~1.49 eV	~0.15 eV
Теплопровідність	0.06 Вт/(м·К) для порошку	1-2 Вт/(м·К).

Ключова відмінність: CdTe - Оптично активний матеріал, прозорий в ІЧ-діапазоні. Bi₂Te₃ - Термоелектричний матеріал з високою добротністю ZT.

Завдяки своїм оптичним властивостям та здатності до ефективного поглинання випромінювання, CdTe є основним матеріалом для тонкоплівкових сонячних елементів, детекторів рентгенівського та гамма-випромінювання, а також інфрачервоних модуляторів. Його термодинамічна стабільність і слабка хімічна взаємодія з багатьма матеріалами роблять CdTe перспективним кандидатом для створення дисперсно-зміцнених композитів, де він виступає пасивною фазою.

Концепція композиту Bi₂Te₃ / CdTe та роль екструзії

Запропонований підхід полягає у створенні гетерофазного матеріалу шляхом

механічного змішування порошків термоелектричної матриці (Bi_2Te_3) та інертної дисперсної фази (CdTe) з подальшим ущільненням методом гарячої екструзії. Цей метод є ключовим, оскільки дозволяє не лише отримати щільний зразок, але й сформувати виражену текстуру (орієнтацію кристалітів) в матриці Bi_2Te_3 , що часто підвищує термоелектричну рухливість вздовж певних напрямків.

Детальні цілі введення CdTe як включень:

Розсіювання фононів: Високощільні включення CdTe , що мають інший акустичний імпеданс, ніж матриця Bi_2Te_3 , слугуватимуть ефективними центрами розсіювання середньо- та довгохвильових фононів. Це може призвести до подальшого зниження ґраткової теплопровідності матриці без суттєвого погіршення її електротранспортних властивостей. Ефективність такого розсіювання залежатиме від розміру, форми та об'ємної частки частинок CdTe .

Модифікація механічних властивостей: Високомодульні включення можуть підвищити механічну міцність та тріщиностійкість крихкого Bi_2Te_3 . Це має критичне значення для забезпечення надійності термоелектричних модулів в умовах термоциклічних навантажень. Під час екструзії також відбувається пластична деформація, що може сприяти додатковому зміцненню структури.

Стабільність меж розділу: Очікується, що бінарна сполука CdTe буде менш схильною до дифузії та хімічних реакцій на межі з матрицею порівняно з чистим металом кадмієм. Це забезпечує стабільність мікроструктури при робочих температурах і запобігає неконтрольованому утворенню третинних фаз, які можуть погіршити властивості.

Для реалізації концепції інертного включення критично важливим є забезпечення хімічної стабільності CdTe у матриці Bi_2Te_3 під час синтезу. Це вимагає аналізу фазових рівноваг у потрійній системі Bi-Te-Cd .

На рис. 3.11. представлена схема первинної кристалізації Bi-Te-Cd на основі бінарних діаграм стану Bi-Te , Bi-Cd , Te-Cd .

На рис. 3.12. приведена фазова діаграма (розподіл областей) для твердого

стану в системі Bi-Te-Cd де були введені позначення

- α - тверда фаза, утворена на базі Bi;
- β - тверда фаза, утворена на базі Te;
- γ - тверда фаза, утворена на базі Cd;
- ϵ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Te;
- ς - тверда фаза, утворена на базі Te-Cd;
- σ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Cd;
- δ - тверда фаза, утворена на базі Bi-Te-Cd;
- L - рідина.

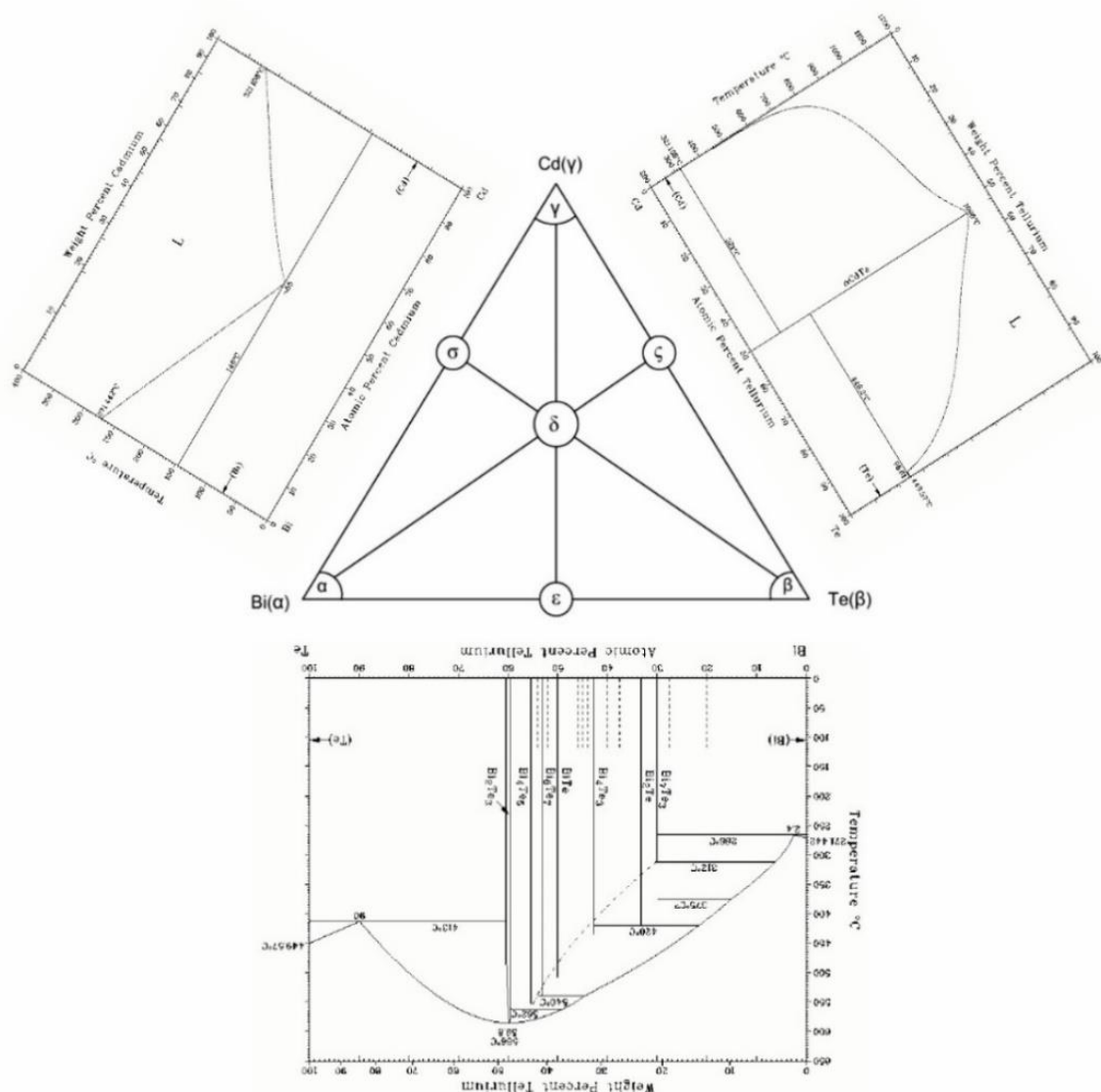


Рисунок 3.11. Схема первинної кристалізації Bi-Te-Cd

Формування нових хімічних сполук (наприклад, фаз системи Bi-Cd), які є електронно активними та абсолютно сторонніми для вихідної матриці та призводить до неконтрольованого змішування фаз з різними властивостями і утворення паразитних шарів на межі розділу.

Неконтрольовані зміни складу всієї системи та появи непередбачуваних фаз робить технологічний процес невідтворюваним, а властивості кінцевого матеріалу — нестабільними.

Таким чином, чистий кадмій виступає активним хімічним агентом, який руйнує матрицю Bi_2Te_3 , а не механічним включенням. Його використання суперечить основним цілям створення композиту — зберегти цілісність та властивості термоелектричної матриці, модифікувавши лише її мікроструктуру.

Кількісна оцінка енергетики міжатомної взаємодії, отримана за допомогою квантово-хімічного моделювання (таблиці 3.12–3.14), повністю узгоджується з висновками фазового аналізу. Розраховані значення енергій дисоціації зв'язків Cd–Bi та Cd–Te (табл. 3.13 та 3.14) свідчать про високу ймовірність хімічної реакції між чистим кадмієм та компонентами матриці. Водночас, стабільність зв'язку в самій сполуці CdTe, підтверджена даними таблиці 3.14, гарантує її інертність.

Таблиця 3.12. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Cd-Cd

φ_i	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{Å})$	2,8	2,9	3	3,1	3,2	3,3
$R_U^{Cd}(\text{Å})$	1,4	1,45	1,5	1,55	1,6	1,65
$\Delta q(\varphi_i)$	0,33	0,18	0,025	-0,05	-0,27	-0,4
$D_i(\text{eV})$	1,853	1,789	1,73	1,674	1,622	1,572

Таблиця 3.13 Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Cd-Bi

φ_i	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{Å})$	2,8	2,9	3	3,1	3,2	3,3
$R_U^{Cd}(\text{Å})$	1,32	1,37	1,43	1,49	1,54	1,60
$R_U^{Bi}(\text{Å})$	1,48	1,53	1,57	1,61	1,66	1,70
$\Delta q(\varphi_i)$	0,62	0,42	0,25	0,07	-0,1	-0,2
$D_i(\text{eV})$	2,256	2,179	2,108	2,042	1,979	1,920

Таблиця 3.14. Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D\varphi_i$ для міжатомних віддалей d_i у парі Cd-Te

φ_i	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{Å})$	2,8	2,9	3	3,1	3,2	3,3
$R_U^{Cd}(\text{Å})$	1,355	1,41	1,465	1,515	1,576	1,63
$R_U^{Te}(\text{Å})$	2,445	1,49	1,535	1,585	1,624	1,67
$\Delta q(\varphi_i)$	0,497	0,318	0,134	-0,022	-0,195	-0,34
$D_i(\text{eV})$	2,116	2,044	1,977	1,913	1,855	1,798

Перевага використання сполуки CdTe

На противагу цьому, введення в якості добавки готового, синтезованого окремо телуриду кадмію (CdTe) кардинально змінює ситуацію. Ключовим є те, що при 200°C та більш високих температурах сполука CdTe є термодинамічно дуже стабільною та хімічно інертною щодо обох компонентів матриці — і Bi, і Te.

Формування стабільних композитів: при суміші порошків Bi_2Te_3 та CdTe єдина двофазна область, що представляє інтерес, — це механічна суміш цих двох хімічно стабільних сполук: $\varphi(\text{Bi}_2\text{Te}_3) + \text{CdTe}$. Між ними не відбувається розчинності або хімічної реакції, що гарантує створення саме композиту з чіткою межею поділу фаз,

а не нового твердого розчину або хімічно модифікованої матриці.

Висновки до третього розділу

У третьому розділі дисертаційної роботи було проведено систематичне дослідження впливу різних типів добавок на властивості та структуру матеріалів на основі телуриду вісмуту (Bi_2Te_3). Запропоновано та реалізовано комплексний підхід, що об'єднує прогнозування фазової стабільності, квантово-хімічний аналіз міжатомної взаємодії та принципи хімічного зв'язку.

Встановлено ефективність йоду як активного легуючого елемента. За допомогою розробленої методології побудовано детальні ізотермічні перерізи фазової діаграми системи Bi-Te-I для критичних температур ($300\text{-}500^\circ\text{C}$). Це дозволило визначити області стабільності ключових бінарних (Bi-I , Te-I) та потрійних фаз, що є основою для прогнозованого синтезу матеріалів. Квантово-хімічний аналіз підтвердив формування стабільних зв'язків I-Bi та I-Te з високими енергіями дисоціації (понад $2.8\text{-}3.1$ еВ у робочому діапазоні відстаней). Такі зв'язки забезпечують йоду здатність створювати стійкі донорні або акцепторні рівні в ґратці Bi_2Te_3 , що робить його перспективним для контрольованого легування.

Виявлено обмежену придатність бромового для активного легування зі сполукою Bi_2Te_3 . Порівняльний аналіз енергій дисоціації показав, що зв'язки з участю бромового (Br-Bi , Br-Te) мають значно нижчі значення енергії порівняно з йодними аналогами. Це свідчить про їх меншу термодинамічну стабільність. Враховуючи менший атомний радіус та вищу електронегативність бромового, можна прогнозувати його підвищену леткість, дифузійну активність та схильність до утворення нестійких сполук. Отже, використання бромового як легуючого елемента на пряму для модифікації електронних властивостей Bi_2Te_3 є менш перспективним через ризик неконтрольованої зміни складу та деградації матеріалу при підвищених температурах.

Обґрунтовано нову концепцію використання телуриду кадмію (CdTe). Запропоновано принципово інший підхід, що полягає у введенні до складу вихідних компонентів не активних атомів, а сплавів, хімічно стабільних частинок CdTe для створення композиту. Аналіз ізотермічного перерізу діаграми стану системи Bi-Te-Cd при 200°C показав, що:

Чистий кадмій є хімічно активним щодо вісмуту, що призводить до руйнування матриці Bi_2Te_3 .

Сполука CdTe , навпаки, термодинамічно стабільна та інертна щодо обох компонентів матриці (Bi та Te).

Це забезпечує можливість формування справжнього композиту - механічної суміші Bi_2Te_3 та CdTe з чіткою межею поділу фаз.

Сформульовано механізми впливу CdTe -включень на властивості композиту. Запропонована концепція спрямована не на пряму зміну електронної структури, а на опосередковане покращення термоелектричних характеристик через:

- Розсіювання фононів: Частинки CdTe , які мають інший акустичний імпеданс, є ефективними центрами розсіювання фононів, що знижувати теплопровідність матриці.

- Підвищення механічної міцності: Високомодульні включення CdTe можуть зміцнити крихку матрицю Bi_2Te_3 , підвищуючи надійність майбутніх пристроїв.

- Стабільність структури: Інертність CdTe гарантує стабільність мікроструктури композиту під час синтезу та експлуатації.

Таким чином, розділ 3 доводить, що розроблена універсальна методологія (фазовий аналіз + квантово-хімічне моделювання) є потужним інструментом не лише для оцінки традиційних легуючих добавок (йод), але й для обґрунтування принципово нових стратегій модифікації матеріалів. Результати чітко окреслили дві стратегії: активне легування йодом для контролю електронних властивостей та створення композитів з CdTe для мікроструктурної оптимізації та підвищення механічної стабільності термоелектричних матеріалів на основі телуридів вісмуту.

РОЗДІЛ 4. ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕКСТРУДОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1. Методика експериментальних досліджень та обладнання

Одним із перспективних напрямків підвищення ефективності термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту є перехід від традиційних методів вирощування монокристалів до методів порошкових технологій з наступним ущільненням, зокрема до гарячої екструзії. Такий підхід дозволяє створювати композиційні матеріали з контрольованою мікроструктурою, що відкриває шлях до зниження ґраткової теплопровідності та покращення механічних характеристик. У даному розділі розглядається технологічний маршрут отримання термоелектричного матеріалу системи Bi-Te-Sb-Se з додаванням різноманітних матеріалів як інертної дисперсної фази, так і з подальшим ущільненням методом гарячої екструзії.

Вихідними матеріалами для синтезу термоелектричних сполук на основі телуриду вісмуту слугують елементарні компоненти. Вимоги до чистоти вихідних компонентів є надзвичайно високими, оскільки навіть незначні домішки здатні суттєво вплинути на електрофізичні параметри кінцевого матеріалу. У даному технологічному процесі використовуються матеріали зі ступенем чистоти 99,999%, що гарантує мінімальний вміст сторонніх елементів та високу відтворюваність властивостей.

Процес розпочинається на аналітичних вагах з високою точністю ($\pm 0,0001$ г) проводиться зважування необхідної кількості заданих компонентів системи Bi-Te-Sb-Se. Розраховані та зважені компоненти завантажуються у кварцову ампулу. Ампула попередньо проходить хімічну обробку та прожарювання для видалення можливих органічних та адсорбованих забруднень.

Після завантаження ампулу приєднують до вакуумного поста. Процес

вакуумування є критичним етапом, оскільки наявність залишкового кисню може призвести до окислення компонентів під час високотемпературного синтезу та утворення небажаних оксидних фаз. Однак, на відміну від традиційного синтезу у вакуумі, для даного технологічного процесу передбачено створення контрольованої газової атмосфери всередині ампули. Після досягнення глибокого вакууму в ампулу напускають інертний газ (аргон високої чистоти). Присутність газу-носія виконує кілька функцій:

- запобігає сублімації (випаровуванню) легких компонентів, зокрема телуру, під час нагрівання;
- сприяє вирівнюванню температури в об'ємі ампули завдяки конвекції;
- забезпечує відновне середовище, що перешкоджає окисленню.

Після наповнення газом, ампулу герметизують шляхом запаювання. Місце запаювання має бути рівномірним та міцним, щоб витримати високий тиск парів компонентів під час синтезу. Якість запаювання контролюється візуально: ампула не повинна мати тріщин, тонких місць та непропаїв.

Герметизовані ампули поміщають у попередньо розігріту піч сплавлення, зовнішній вигляд якої наведено на рис. 4.1. Процес синтезу відбувається при температурах 735-765 °C з наступною гомогенізацією розплаву, що забезпечує рівномірний розподіл основних компонентів (вісмуту та телуру) та легуючих домішок, відповідальних за тип провідності. Контроль якості на цьому етапі полягає у візуальному огляді зливків: вони повинні бути цілісними, без тріщин, раковин та сторонніх включень, що є критичним для подальшої переробки.

Ключовою особливістю запропонованої технології є створення композиційного матеріалу шляхом введення до складу термоелектричного матеріалу дисперсних частинок. Важливо підкреслити, що роль домішок полягає не у прямому легуванні (тобто зміні електронної структури матриці), а у формуванні гетерофазної структури, де домішки виступають як інертне механічне включення.



Рисунок 4.1. Синтезна піч

Вибір саме CdTe, а не чистого кадмію, є принциповим і ґрунтується на аналізі фазових рівноваг у системі Bi-Te-Cd, детально розглянутому в попередньому розділі. Крім того, дисперсні включення CdTe гальмують поширення тріщин у крихкій матриці системи Bi-Te-Sb-Se, що сприяє підвищенню надійності та довговічності готових термоелектричних елементів, особливо в умовах термоциклювання.

Забезпечення стабільності міжфазних меж: хімічна інертність CdTe гарантує, що межа розділу фаз залишається чистою та стабільною протягом усього технологічного процесу та експлуатації, запобігаючи утворенню паразитних фаз з неконтрольованими властивостями.

Реалізація концепції композиту починається з етапу механоактивації. Синтезовані зливки вилучають з ампул та піддають грубому дробленню. Після цього подрібнений матеріал разом із розрахованою кількістю порошку CdTe завантажують до сепаруючої машини (кульового млина), зображеної на рис. 4.2.



Рисунок 4.2. Сепаруюча машини (кульковий млин)

Процес сумісного помелу триває 8 годин. За цей час відбувається не лише гомогенізація суміші, тобто рівномірний розподіл частинок CdTe в об'ємі термоелектричного матеріалу, але й їх додаткове подрібнення до мікронних та субмікронних розмірів. Такий ступінь дисперсності є необхідним для ефективного розсіювання фононів на включеннях. Крім того, механоактивація сприяє "холодному зварюванню" та утворенню міцних контактів між частинками, що позитивно впливає на подальше ущільнення. В результаті формується однорідна композиційна суміш.

Отриманий порошок має низьку насипну густину, тому для надання йому форми, зручної для завантаження в екструдер, проводять операцію холодного компактування. Порошок засипають у сталеву прес-форму, де під тиском 150-300 МПа на гідравлічному пресі формується пористий, але механічно міцний брикет. Геометрія брикету відповідає внутрішньому об'єму контейнера установки гарячого пресування. Важливо, що на цьому етапі розподіл фаз, досягнутий під час помелу,

фіксується, і частинки CdTe залишаються рівномірно розподіленими в об'ємі заготовки.

Формування щільного, текстурованого матеріалу з високими термоелектричними характеристиками відбувається на етапі гарячої екструзії. Брикети поміщають у контейнер екструдера (рис. 4.3), нагрітий до температури 300-400 °С.

Після короткочасної витримки для прогріву, до матеріалу через пуансон прикладається високий тиск. Під дією тиску та температури матеріал переходить у в'язко-пластичний стан і видавлюється через формуючий отвір матриці.



Рисунок 4.3. Контейнер екструдера

Проходження через матрицю супроводжується інтенсивною пластичною деформацією, яка виконує кілька ключових функцій:

Ущільнення: Залишкова пористість, що існувала після холодного пресування, практично повністю усувається.

Створення текстури: Пластична течія сприяє орієнтації кристалітів вздовж напрямку екструзії, що максимізує термоелектричну добротність в цьому напрямку завдяки анізотропії властивостей.

Фіксація структури композиту: Деформація забезпечує щільне облягання пластичною матрицею твердих частинок CdTe, створюючи когерентний зв'язок на межі розділу, необхідний для ефективного розсіювання фононів.

В результаті екструзії отримують профільовані вироби з високою щільністю, однорідною дрібнозернистою структурою та рівномірно розподіленими включеннями. Загальний вигляд пресу для екструзії термоелектричних матеріалів представлено на рис. 4.4.



Рисунок 4.4. Загальний вигляд пресу для екструзії термоелектричних матеріалів

Готові вироби проходять 100% візуальний контроль на відсутність поверхневих дефектів (тріщин, розшарувань). Геометричні розміри перевіряються на відповідність. Всі виготовлені зразки проходять вимірювання питомої

електропровідності, коефіцієнта Зеебека та теплопровідності з метою розрахунку термоелектричної добротності (ZT). Результати вимірювань, а також аналіз отриманих зразків наведено в наступних підрозділах.

4.2. Апробація технології та приготування експериментальних зразків з CdTe.

На початковому етапі досліджень було здійснено спробу реалізувати запропонований підхід до створення композиційного матеріалу із використанням методу горизонтальної зонної плавки. Цей метод добре зарекомендував себе для отримання монокристалічних злитків телуриду вісмуту з високою рухливістю носіїв заряду. Однак при введенні порошку CdTe з метою формування гетерофазної структури, результати виявилися незадовільними [110]. Після завершення процесу плавки та охолодження отриманий злиток мав низьку механічну міцність і буквально розсипався в руках на окремі кристаліти. Це свідчить про відсутність міцної міжфазної взаємодії між включеннями CdTe та термоелектричною матрицею, а також про можливе порушення цілісності матеріалу внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення фаз. Такий результат унеможливив подальше використання зразків для вимірювання термоелектричних властивостей.

Враховуючи невдачу із зонною плавкою, подальші експерименти було вирішено проводити методом гарячої екструзії, який забезпечує інтенсивну пластичну деформацію та ущільнення матеріалу, що має сприяти формуванню міцного композиту. Для верифікації технології та дослідження впливу добавок CdTe на властивості кінцевого матеріалу було виготовлено серію зразків за однаковим технологічним маршрутом, описаним у попередньому підрозділі.[111, 112]

Першим було виготовлено еталонний зразок із чистого термоелектричного матеріалу системи Bi-Te-Sb-Se без жодних добавок. [113, 114] Його призначення — отримати базові значення термоелектричних параметрів для матеріалу, отриманого методом екструзії, та порівняти їх з літературними даними для монокристалів. В

подальшому Зразок 0.

Характеристики Зразка 0. Електропровідність $\sigma = 1055 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. термо-ЕРС $\alpha = 210\text{-}220 \text{ мкВ/К}$. Розподіл α в середині зразка 0 приведено на рис. 4.5.

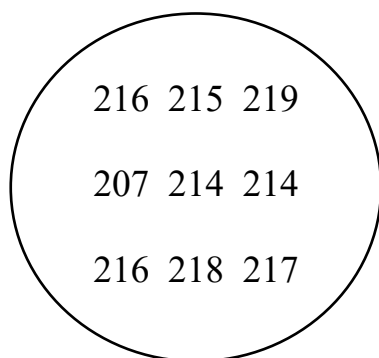


Рисунок 4.5. Розподіл α в середині зразка 0

На рис. 4.6. представлено структуру зразка 0.

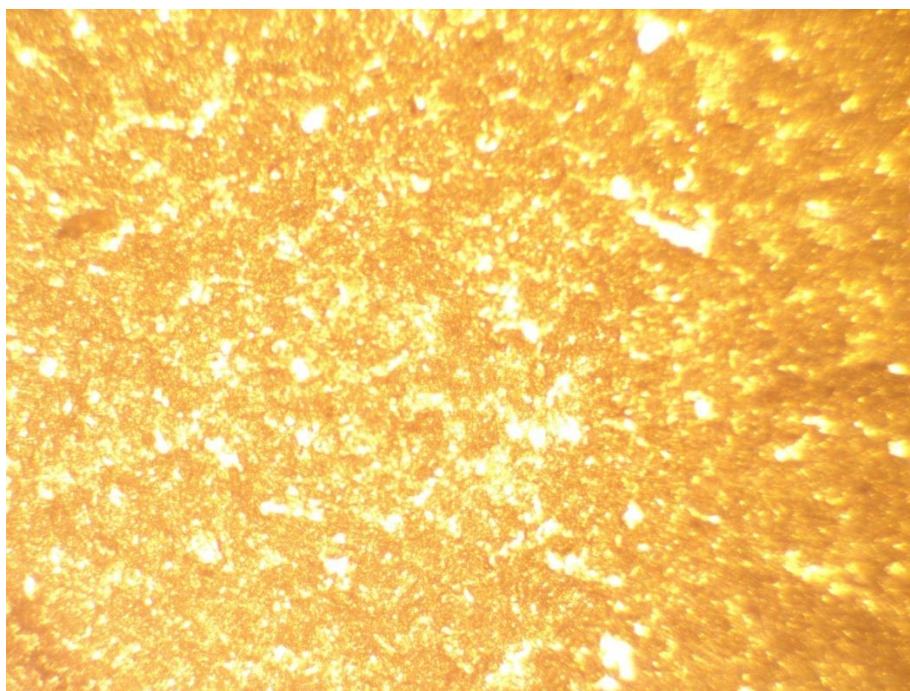


Рисунок 4.6. Структура зразка 0

Наступним кроком було приготування композиційних зразків із різним вмістом телуриду кадмію.

Зразок 1: із співвідношенням фаз $\text{Bi}_2\text{Te}_3 : \text{CdTe} = 50 : 50$. Це дозволяло отримати структуру з приблизно рівним об'ємним вмістом обох фаз.

Характеристики Зразка 1. Електропровідність $\sigma = 1507 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. термо-ЕРС $\alpha = 170\text{-}190 \text{ мкВ/К}$. Розподіл α в середині зразка 1 приведено на рис. 4.7.

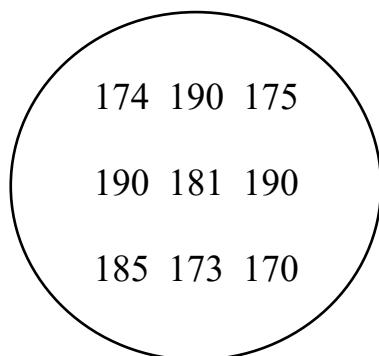


Рисунок 4.7. Розподіл α в середині зразка 1

На рис. 4.8. представлено структуру зразка 1.

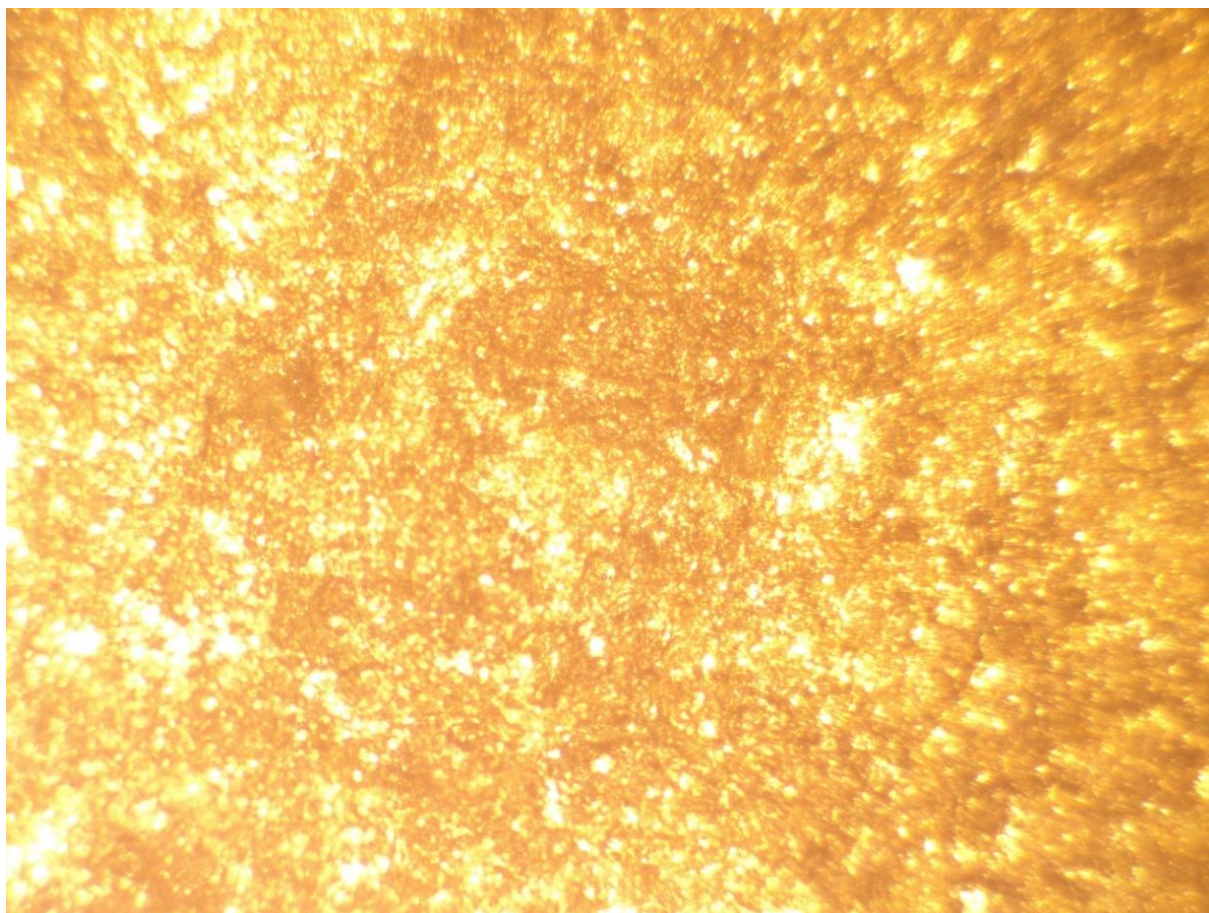


Рисунок 4.8. Структура зразка 1

Зразок 2: із співвідношенням $\text{Bi}_2\text{Te}_3 : \text{CdTe} = 66 : 33$, тобто з переважанням

термоелектричного матеріалу.

Характеристики Зразка 2. Електропровідність $\sigma = 1243 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. термо-ЕРС $\alpha = 180\text{-}200 \text{ мкВ/К}$. Розподіл α в середині зразка 2 приведено на рис. 4.9.

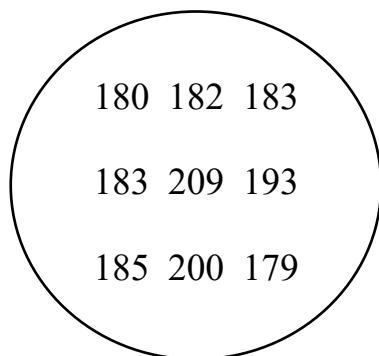


Рисунок 4.9. Розподіл α в середині зразка 2

На рис. 4.10. представлено структуру зразка 2.

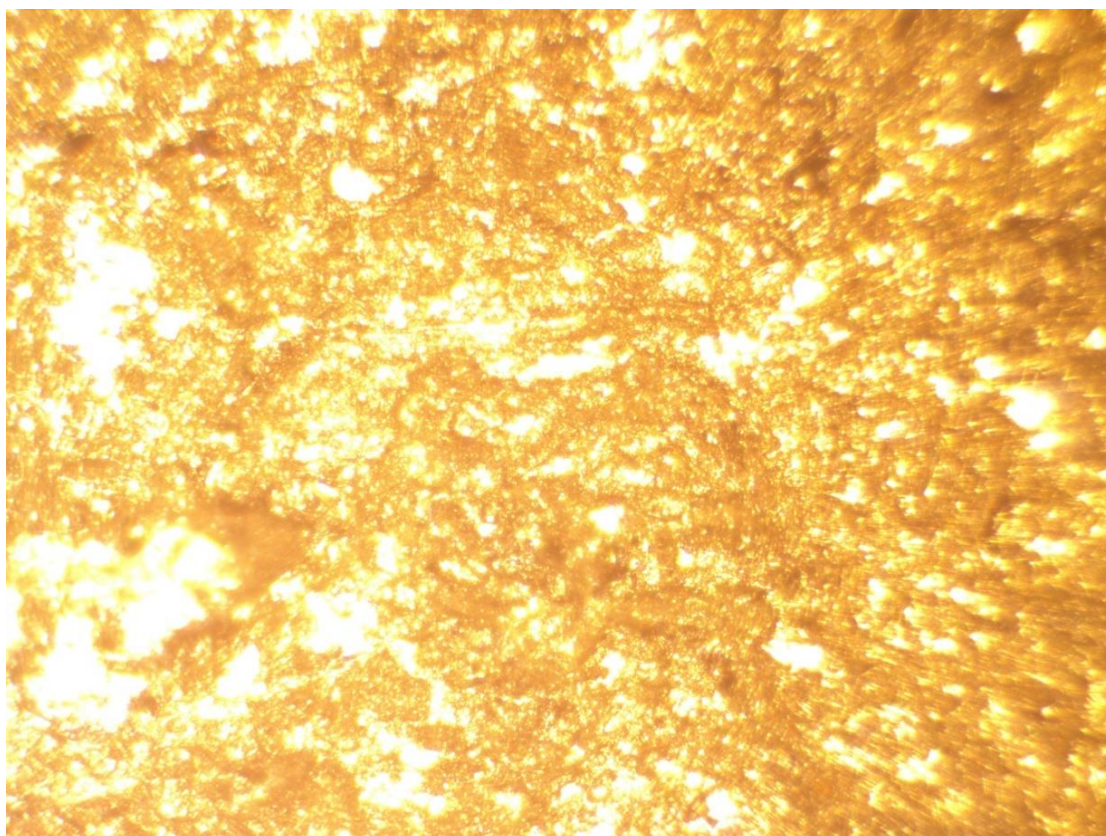


Рисунок 4.10. Структура зразка 2

Отримані експериментальні дані демонструють чітку залежність

термоелектричних властивостей від вмісту телуриду кадмію в композиті. **Електропровідність:** спостерігається суттєве зростання електропровідності при введенні CdTe. Для зразка 1 (50% CdTe) σ збільшилась майже на 43% порівняно з чистим матеріалом, досягнувши $1507 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Це може бути пов'язано з утворенням додаткових каналів провідності на межах розділу фаз або з ефектом легування залишковими домішками. Однак для зразка 2 (33% CdTe) електропровідність дещо нижча ($1243 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), але все ще перевищує значення зразка 0.

Термо-ЕРС (коефіцієнт Зеебека). Введення CdTe призводить до зниження α порівняно зі зразком 0. Для зразка 1 α зменшився до 170-190 мкВ/К, що є суттєвим падінням (майже 20%). Причиною цього, ймовірно, є надлишок CdTe, який починає відігравати роль не лише інертної фази, але й впливати на рухливість носіїв заряду. Рис. 4.9 демонструє певну неоднорідність розподілу α вздовж зразка. Така неоднорідність вказує на те, що при вмісті CdTe 50% не вдається досягти ідеального змішування фаз, що призводить до флуктуацій властивостей уздовж зразка. Зразок 2 демонструє проміжні значення (180-200 мкВ/К), що узгоджується з меншим вмістом CdTe. Важливо відзначити, що розподіл α вздовж зразка 2 (рис. 4.9) є досить однорідним, що свідчить про рівномірний розподіл фази CdTe в об'ємі матеріалу, досягнутий завдяки тривалому помелу та екструзії. Незначні флуктуації, ймовірно, пов'язані з локальною неоднорідністю композиту.

Таким чином, результати апробації підтвердили, що метод гарячої екструзії є придатним для отримання щільних композиційних матеріалів системи Bi-Te-Sb-Se з добавками CdTe. Встановлено, що введення CdTe суттєво підвищує електропровідність (особливо для зразка з 50% CdTe), однак супроводжується зниженням коефіцієнта Зеебека та помітною неоднорідністю зразка 1. Найбільш однорідний розподіл термо-ЕРС спостерігається для зразка з 33% CdTe, що свідчить про рівномірне формування композиційної структури.

4.3. Дослідження впливу добавок антимоніду кадмію (CdSb) на властивості екструдованих композитів.

Після аналізу результатів, отриманих для композитів із телуридом кадмію, наступним етапом роботи стало дослідження впливу добавки іншої природи - а саме антимоніду кадмію (CdSb). Вибір цього матеріалу обумовлений кількома факторами. По-перше, на відміну від інертного та термодинамічно стабільного CdTe, CdSb є менш стабільною сполукою, здатною до дисоціації та взаємодії з матрицею при високих температурах. По-друге, температура плавлення CdSb (близько 456 °C) є значно нижчою, ніж у CdTe (~1092 °C) , і лише незначно перевищує температуру екструзії (300-400 °C). Це створює передумови для часткового плавлення добавки під час гарячого пресування, що може кардинально змінити механізм формування структури композиту: від чисто твердофазного (як у випадку з CdTe) до участі рідкої фази, яка здатна просочувати межі зерен матриці.

Метою даної серії експериментів було дослідження впливу добавки CdSb на структуру та термоелектричні властивості матеріалу, а також порівняння отриманих ефектів із випадком використання інертної фази CdTe. Зразки готували за аналогічною методикою: механоактивація у кульовому млині протягом 8 годин, холодне компактування під тиском та гаряча екструзія при температурі 300-400 °C.

Було виготовлено три серії зразків із різним вмістом CdSb:

Зразок 3: із співвідношенням фаз термоелектричний матеріал системи Bi-Te-Sb-Se : CdSb = 50 : 50. Такий високий вміст добавки обирався для того, щоб максимально чітко простежити її вплив на структуру, навіть ціною можливого утворення надлишкових фаз або значного погіршення механічних властивостей.

Характеристики Зразка 3. Електропровідність $\sigma = 1507 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, термо-ЕРС $\alpha = 160\text{-}190 \text{ мкВ/К}$. Розподіл α вздовж зразка 3 наведено на рис. 4.11.

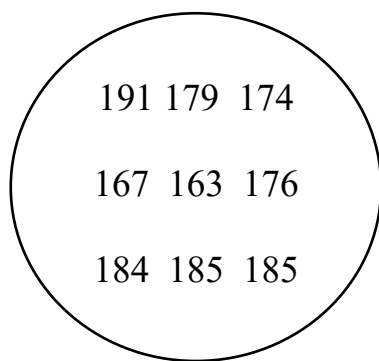


Рисунок 4.11. Розподіл α в середині зразка 3

На рис. 4.12. представлено структуру зразка 3.

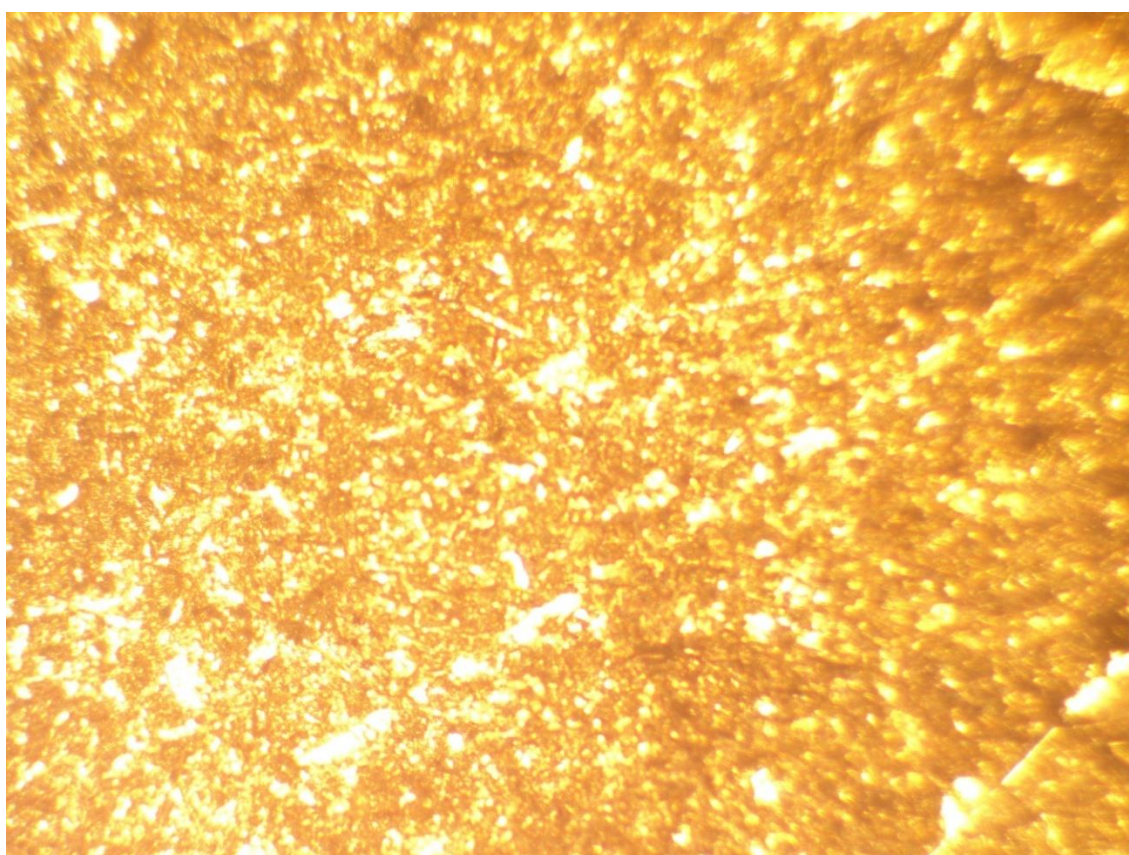


Рисунок 4.12. Структура зразка 3

Зразок 4: із співвідношенням $\text{Bi-Te-Sb-Se} : \text{CdSb} = 66 : 33$. Цей склад аналогічний до зразка 2 з CdTe , що дозволить провести пряме порівняння впливу природи добавки за однакового масового вмісту.

Характеристики Зразка 4. Електропровідність $\sigma = 452 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, термо-ЕРС α

= 130-160 мкВ/К. Розподіл α вздовж зразка 4 наведено на рис. 4.13.

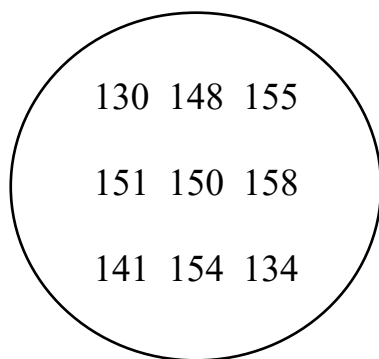


Рисунок 4.13. Розподіл α в середині зразка 4

На рис. 4.14. представлено структуру зразка 4.

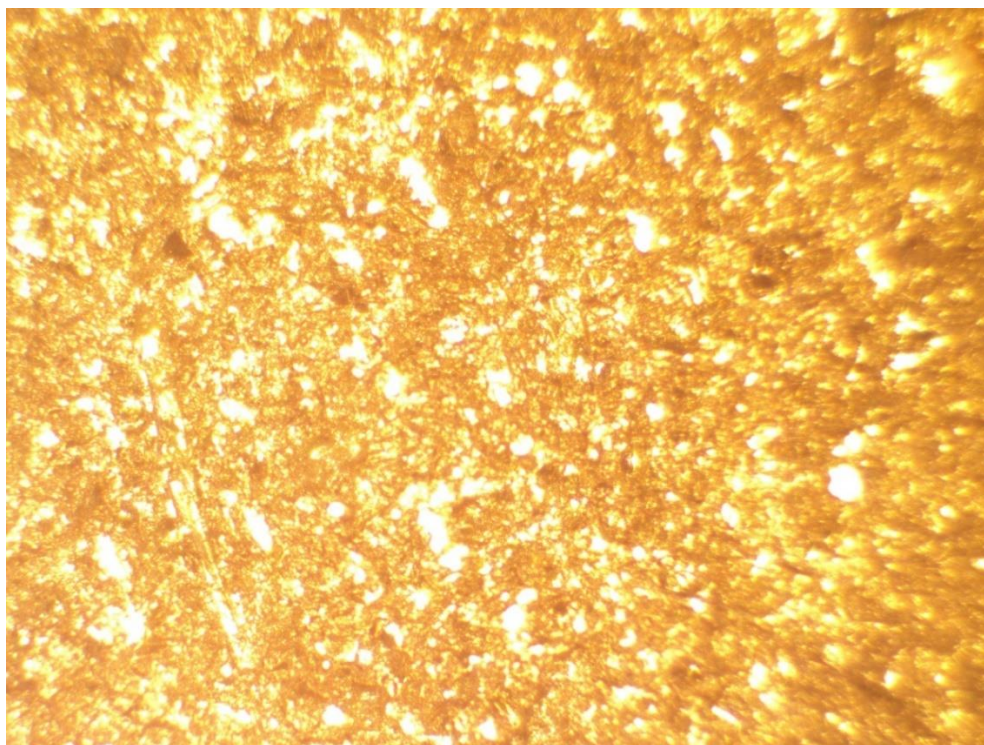


Рисунок 4.14. Структура зразка 4

Зразок 5: також із співвідношенням Bi-Te-Sb-Se : CdSb = 66 : 33. Метою було перевірити відтворюваність результатів та дослідити чутливість системи до технологічних параметрів в умовах, коли добавка знаходиться близько до температури плавлення.

Характеристики Зразка 5. Електропровідність $\sigma = 640 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, термо-ЕРС α

= 50-100 мкВ/К. Розподіл α вздовж зразка 5 наведено на рис. 4.15.

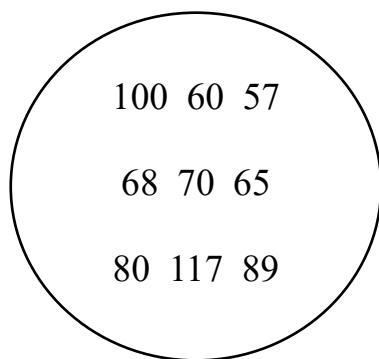


Рисунок 4.15. Розподіл α в середині зразка 5

На рис. 4.16. представлено структуру зразка 5.

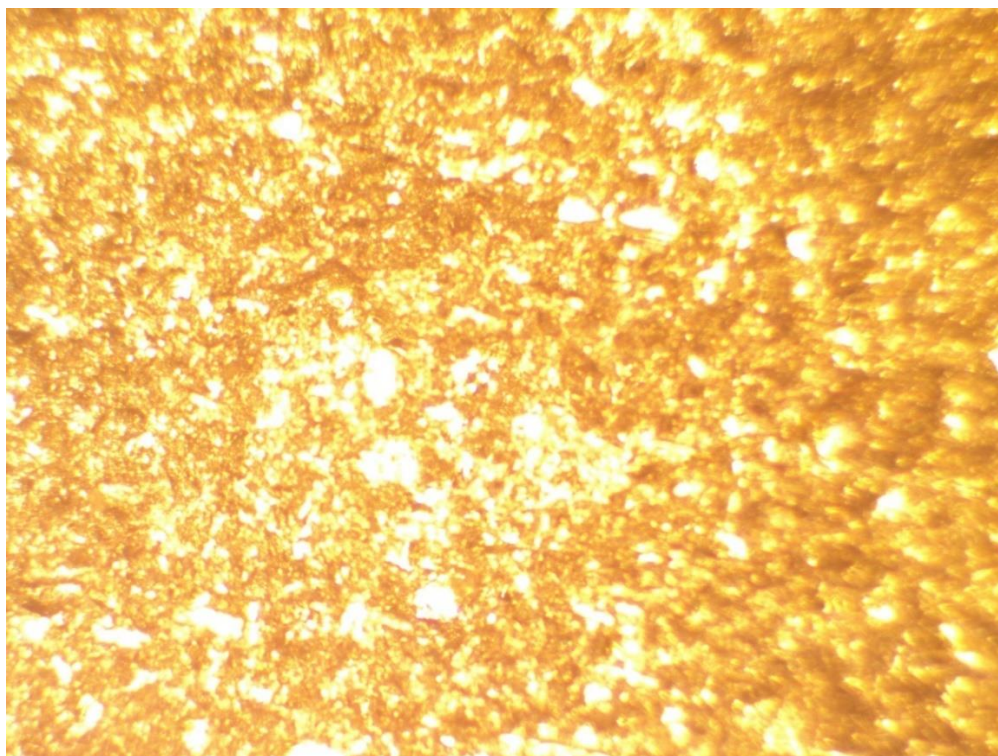


Рисунок 4.16. Структура зразка 5

Отримані результати для зразків із добавкою антимоніду кадмію (CdSb) докорінно відрізняються від випадку з використанням CdTe і свідчать про суттєву хімічну взаємодію добавки з матрицею в умовах гарячої екструзії. Гіпотеза про те, що низька температура плавлення CdSb ($\sim 456^\circ\text{C}$) та її близькість до температури екструзії ($300\text{-}400^\circ\text{C}$) призведе до появи рідкої фази та зміни механізму

структурування, повністю підтвердилася, однак наслідки цього для термоелектричних властивостей виявилися вкрай негативними.

По-перше, спостерігається катастрофічне падіння термоелектричної потужності в усіх зразках. Для зразка 4 (33% CdSb) термо-ЕРС (α) знизилася до 130-160 мкВ/К, що значно нижче типових значень для легованих матеріалів на основі Bi_2Te_3 (які зазвичай становлять 200-220 мкВ/К і вище). Ще гірша ситуація у зразку 5 (також 33% CdSb), де α впала до рівня 50-100 мкВ/К. Це пряме свідчення того, що CdSb не залишився інертною другою фазою, а продисоціював, і продукти його дисоціації активно вбудувалися в кристалічну ґратку основного матеріалу.

По-друге, відсутня відтворюваність результатів. Зразки 4 та 5, виготовлені за однаковим номінальним складом (66:33), демонструють не просто кількісну, а якісну різницю у властивостях. У зразка 4 електропровідність (σ) становить $452 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а у зразка 5 - $640 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Такий розкид свідчить про високу чутливість системи до флуктуацій температури під час екструзії. Оскільки температура процесу знаходиться поблизу температури плавлення CdSb, навіть незначне її підвищення (або локальний перегрів через тертя) призводить до різкого збільшення частки розплаву, інтенсифікації дифузійних процесів і, як наслідок, до неконтрольованого легування матриці.

По-третє, зразок 3 із надлишковим вмістом CdSb (50%) демонструє дещо іншу картину, однак так само далеку від задовільної. Його електропровідність ($1507 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) є аномально високою для матеріалу р-типу на основі Bi_2Te_3 , що однозначно вказує на надзвичайно високу концентрацію носіїв заряду. Хоча значення термо-ЕРС є вищими, ніж у зразків 4 та 5, вони все ще значно нижчі за оптимальний діапазон (200-220 мкВ/К) для високоефективних термоелектричних матеріалів цього класу. Крім того, спостерігається помітна неоднорідність фазового складу та розподілу носіїв уздовж екструдованого зразка. Таку поведінку можна пояснити тим, що велика кількість добавки призвела до часткового розкладання CdSb з дифузією продуктів дисоціації у матрицю системи Bi-Te-Sb-Se, змінюючи її

тип провідності та концентрацію носіїв неконтрольованим чином. Надлишок CdSb, який не встиг продисоціювати, утворює високопровідні, проте нетермоелектричні фази по межах зерен, що пояснює аномально високу електропровідність. Таким чином, навіть для зразка з максимальним вмістом добавки рівень термоелектричних властивостей залишається незадовільним через втрату оптимального співвідношення між електропровідністю та термо-ЕРС, необхідного для досягнення високої добротності. А результати зразків 4 та 5 свідчать про неможливість відтворення і результату зразка 3.

Дослідження підтвердили, що CdSb хімічно активний відносно системи Bi-Te-Sb-Se в умовах гарячої екструзії. Його використання спричиняє неконтрольоване легування, деградацію термо-ЕРС, погану відтворюваність і нестабільність властивостей. На відміну від інертного CdTe, CdSb непридатний для створення композитів із покращеними термоелектричними характеристиками в системі Bi-Te-Sb-Se.

4.4. Отримання легованого йодом телуриду вісмуту методом механохімічного синтезу

Після дослідження впливу компактних добавок (CdTe та CdSb) наступним етапом роботи стала перевірка принципово іншого підходу до модифікації властивостей термоелектричного матеріалу, а саме — безпосереднє введення легуючого елемента в процесі механічної активації термоелектричного матеріалу. Як об'єкт дослідження було обрано бінарну систему телуриду вісмуту (Bi_2Te_3) без додавання селену та сурми, що дозволяє спростити інтерпретацію результатів та мінімізувати кількість факторів, які впливають на властивості.

Вибір йоду як легуючої добавки обґрунтований в розділі 3.1.

Метою даної серії експериментів було встановити принципову можливість легування телуриду вісмуту йодом при його введенні безпосередньо в кульовий

млин, а також дослідити вплив концентрації йоду на електрофізичні параметри отриманих матеріалів.

Зразки готували за методикою приведеною в розділі 4.1.

Було виготовлено три серії зразків:

Зразок 6: базовий склад телуриду вісмуту (Bi_2Te_3) без додавання йоду. Цей зразок слугував контрольним для визначення вихідних властивостей нелегованого матеріалу, отриманого за даною технологією.

Характеристики Зразка 6. Електропровідність протяжкою: $\sigma = 1205 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, термо-ЕРС $\alpha = (-38) - (-6) \text{ мкВ/К}$. Розподіл α вздовж зразка 6 наведено на рис. 4.17.

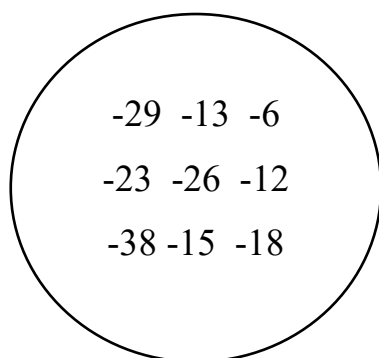


Рисунок 4.17. Розподіл термо-ЕРС уздовж зразка 6 (нелегований Bi_2Te_3)

На рис. 4.18. представлено структуру зразка 6.

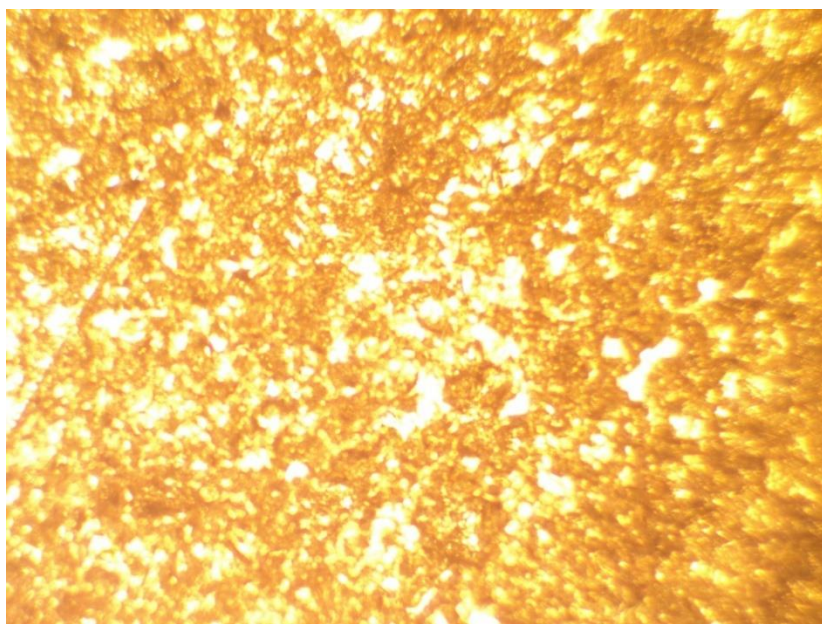


Рисунок 4.18. Структура зразка 6

Зразок 7: базовий склад Bi_2Te_3 із додаванням йоду. Вміст йоду становив 2%. Метою було перевірити, чи відбудеться вбудовування йоду в кристалічну ґратку в умовах механоактивації, та оцінити його вплив на тип провідності та концентрацію носіїв заряду.

Характеристики Зразка 7. Електропровідність $\sigma = 1055 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, термо-ЕРС $\alpha = 6 - 40 \text{ мкВ/К}$. Розподіл α вздовж зразка 7 наведено на рис. 4.19.

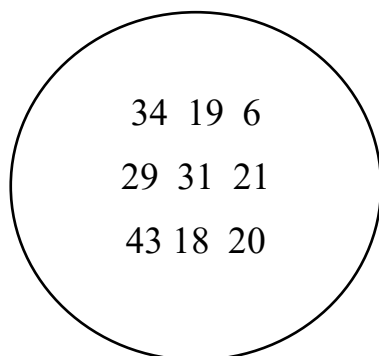


Рисунок 4.19. Розподіл термо-ЕРС уздовж зразка 7 (Bi_2Te_3 із вмістом йоду 2%)

На рис. 4.20. представлено структуру зразка 7.

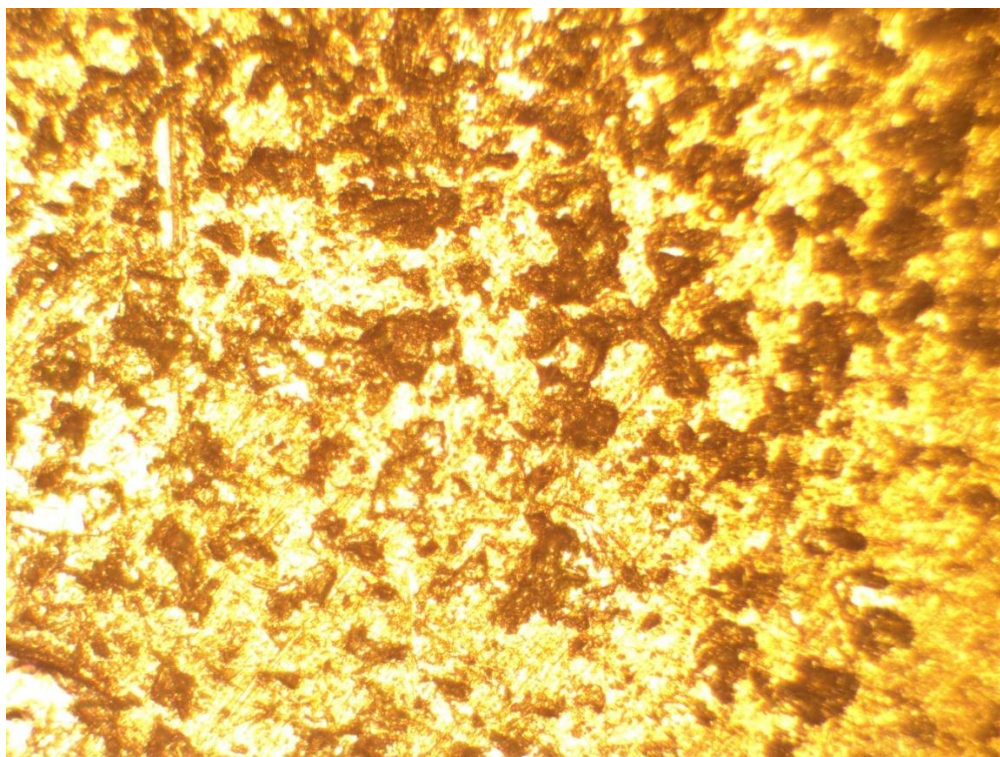


Рисунок 4.20. Структура зразка 7

Зразок 8: базовий склад Bi_2Te_3 із подвоєним вмістом йоду 4%. Такий підхід дозволяє дослідити дозозалежний ефект та визначити, чи існує оптимальна концентрація легуючої добавки, вище якої властивості погіршуються внаслідок перелегування або утворення додаткових фаз.

Характеристики Зразка 8. Електропровідність $\sigma = 1055 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, термо-ЕРС $\alpha = 29 - 55 \text{ мкВ/К}$. Розподіл α вздовж зразка 8 наведено на рис. 4.21.

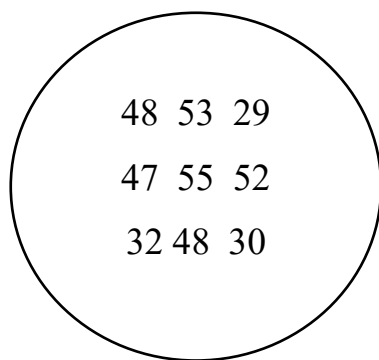


Рисунок 4.21. Розподіл термо-ЕРС уздовж зразка 8 (Bi_2Te_3 із вмістом йоду 4%)

На рис. 4.22. представлено структуру зразка 8.

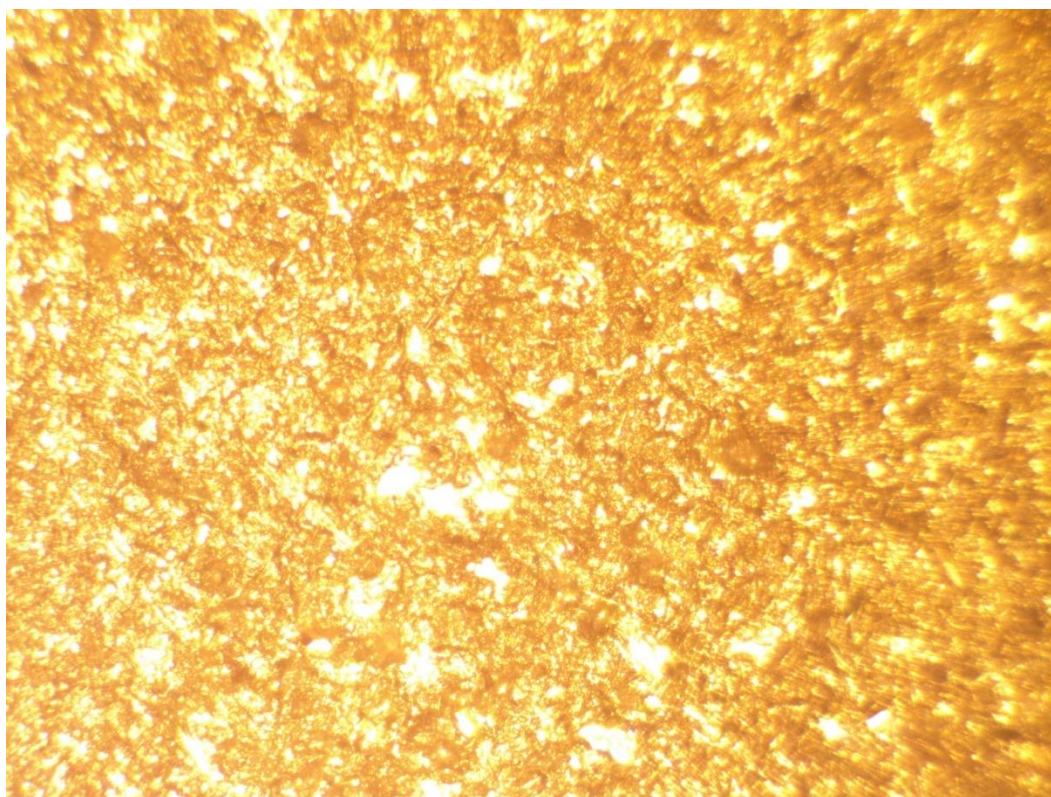


Рисунок 4.22. Структура зразка 8

Порівняння характеристик отриманих зразків демонструє чітку тенденцію впливу легування йодом на електрофізичні параметри телуриду вісмуту. Нелегований зразок 6 демонструє від'ємні значення термо-ЕРС вказуює на електронну провідність, що є типовим для нестехіометричного Bi_2Te_3 .

Введення йоду (зразок 7) кардинально змінює картину. Зсув термо-ЕРС у додатну область р-типу є прямим доказом акцепторної дії йоду в ґратці телуриду вісмуту. Йод, заміщуючи телур, створює додаткові дірки, що змінює тип провідності на дірковий. При цьому спостерігається незначне зниження електропровідності порівняно з нелегованим зразком (з 1205 до $1055 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), що може бути пов'язано зі зменшенням рухливості носіїв унаслідок розсіювання на іонізованих домішках.

Збільшення концентрації йоду до 4% (зразок 8) призводить до подальшого зростання термо-ЕРС ($29\text{-}55 \text{ мкВ/К}$), що свідчить про збільшення концентрації легуючої домішки в ґратці. Електропровідність залишається на тому ж рівні ($1055 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), що може вказувати на досягнення межі розчинності йоду в Bi_2Te_3 за даних умов синтезу або на початок процесів, які обмежують подальше зростання концентрації вільних носіїв. Важливо відзначити нерівномірний розподіл термо-ЕРС зразків (рис. 4.11-4.13), що є характерною ознакою гетерогенності матеріалу, отриманого методом механохімічного синтезу з подальшим спіканням.

Таким чином, принципову можливість легування телуриду вісмуту йодом безпосередньо під час механоактивації доведено. Йод вбудовується в ґратку, виконуючи роль акцепторної домішки, що дозволяє змінювати тип провідності та концентрацію носіїв заряду.

Проте незважаючи на доведену працездатність запропонованого підходу, слід зазначити, що за низкою технологічних параметрів він суттєво поступається класичним методам синтезу (прямій плавці у вакуумованих кварцових ампулах).

По-перше, процес є значно більш тривалим. Класичний синтез включає нагрівання, витримку розплаву та контрольоване охолодження, що в сумі може

зайняти близько 4 годин. Натомість механохімічний синтез вимагає багатогодинного помелу 8 годин для завершення твердофазної реакції, і це лише час помолу без підготовчих етапів.

По-друге, метод вимагає значно більшої витрати матеріалів та енергоресурсів. Класичний синтез в ампулах є практично безвідходним — весь завантажений матеріал перетворюється на злиток. Натомість при механохімічному синтезі частина матеріалу безповоротно втрачається, налипаючи на стінки барабана та тіла помелу. Високе енергоспоживання кульового млина протягом десятків годин також робить метод менш економічно вигідним у масштабах лабораторного синтезу порівняно з класичною резистивною або індукційною піччю.

Отже, попри успішне легування та доведену принципову можливість модифікації властивостей, прямий механохімічний синтез з введенням легуючих елементів наразі є менш привабливим для промислового отримання матеріалів через значні часові та матеріальні затрати порівняно з добре відпрацьованими методиками класичного синтезу.

Висновки до четвертого розділу

У результаті експериментальних досліджень, описаних у цьому розділі, було розроблено та апробовано технологічний маршрут отримання термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту методом гарячої екструзії, а також досліджено можливість модифікації їх властивостей шляхом формування композиційних структур та прямого легування. Основні наукові та практичні результати виконаних досліджень полягають у наступному:

Розроблено комплексну методику синтезу матеріалів, що включає синтез у кварцових ампулах в контрольованій атмосфері аргону, механоактивацію у кульовому млині, холодне компактування та гарячу екструзію. Встановлено, що запропонований підхід дозволяє отримувати щільні, текстуровані зразки з

однорідною дрібнозернистою структурою.

Підтверджено ефективність використання CdTe як інертної добавки для створення композиційних матеріалів на основі Bi-Te-Sb-Se. Показано, що введення CdTe суттєво підвищує електропровідність (до $1507 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для зразка з 50% CdTe), що може бути пов'язано з утворенням додаткових каналів провідності на міжфазних межах. Найбільш однорідний розподіл термо-ЕРС та оптимальне співвідношення властивостей досягається при вмісті CdTe на рівні 33%, що свідчить про рівномірне формування композиційної структури за даних технологічних параметрів.

Встановлено принципову непридатність CdSb для створення композитів у системі Bi-Te-Sb-Se методом гарячої екструзії. Доведено, що через низьку температуру плавлення CdSb (456°C) та її близькість до температури екструзії ($300\text{--}400^\circ\text{C}$), добавка зазнає часткового плавлення та дисоціації. Це призводить до неконтрольованого легування матриці, катастрофічного падіння термо-ЕРС (до $50\text{--}100 \text{ мкВ/К}$), аномальних змін електропровідності та повної невідтворюваності результатів, що унеможливорює практичне використання таких композитів.

Доведено принципову можливість прямого легування телуриду вісмуту йодом безпосередньо в процесі механоактивації. Експериментально підтверджено акцепторну дію йоду в ґратці Bi_2Te_3 , що проявляється у зміні типу провідності з електронного на дірковий (р-тип) та зростанні термо-ЕРС. Стабілізація електропровідності при збільшенні вмісту йоду до 4% може вказувати на досягнення межі розчинності домішки за даних умов синтезу.

Проведено порівняльний аналіз ефективності методів. Незважаючи на успішне легування, встановлено, що прямий механохімічний синтез з введенням легуючих елементів поступається класичному методу синтезу у вакуумованих ампулах за технологічністю: він є більш тривалим (помел триває 8 годин без урахування підготовчих операцій) та супроводжується значними втратами матеріалу через налипання на стінки барабана та тіла помелу.

Загалом, результати розділу демонструють, що метод гарячої екструзії у поєднанні з механоактивацією є ефективним інструментом для створення композиційних матеріалів на основі телуриду вісмуту з інертними фазами (такими як CdTe). Водночас, використання хімічно активних добавок (CdSb) є недоцільним через деградацію термоелектричних властивостей, а метод прямого легування йодом, хоча і доводить свою принципову працездатність, потребує подальшого вдосконалення для підвищення його конкурентоспроможності порівняно з класичними технологіями.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі наведено теоретичне узагальнення та нове вирішення науково-прикладної проблеми, що полягає у встановленні закономірностей фазових рівноваг та хімічної взаємодії в багатокомпонентних системах на основі телуридів вісмуту для створення термоелектричних матеріалів із прогнозованими властивостями. Реалізовано комплексний підхід, який поєднує термодинамічне моделювання фазових діаграм, квантово-хімічний аналіз параметрів міжатомної взаємодії та експериментальні технології отримання матеріалів методами порошкових технологій та гарячої екструзії.

Основні наукові та практичні результати роботи полягають у наступному:

Розроблено системну методологію дослідження, що ґрунтується на ієрархічному переході від аналізу бінарних систем до потрійних (Bi-Te-Se, Bi-Te-Sb) та четвірної системи Bi-Sb-Se-Te шляхом її триангуляції на чотири взаємопов'язані підсистеми. Цей підхід подолав обмеження суто емпіричного пошуку, створивши структуровану теоретичну основу для розуміння фазових рівноваг у складних термоелектричних системах. Запропонована схема розподілу фазових областей дозволяє детально аналізувати технологічні процеси з позиції хімічного зв'язку та враховувати тонку структуру нагріву й охолодження окремих елементів залежно від їхнього оточення.

Побудовано серію ізотермічних перерізів фазових діаграм для критичних температур (300°C, 400°C, 500°C, 600°C), які виконали роль «фазових карт». Встановлено, що максимальна стабільність потрійних твердих розчинів для n-типної системи Bi-Te-Se (фаза ϕ) та p-типної Bi-Te-Sb (фаза ζ) досягається при експлуатаційних температурах (~300°C). Показано, що підвищення температури синтезу понад 500°C призводить до розширення області рідкої фази, ризику інконгруентного плавлення, розпаду твердих розчинів та випаровування летких компонентів (Se, Te), що необхідно враховувати при виборі режимів термообробки

та гарячого пресування.

Представлено оригінальну квантово-хімічну модель для аналізу параметрів хімічного зв'язку, яка інтегрує кристалохімічний підхід з квантово-механохімічною інтерпретацією. Вперше для сполук на основі Bi, Te, Sb, Se та їх взаємодії з галогенами (I, Br) проведено системний розрахунок ефективних іонних радіусів (R_U), ефективних зарядів (Δq_i) та енергій дисоціації (D) в діапазоні міжатомних відстаней 2.5-3.5 Å. Теоретично підтверджено здатність досліджуваних елементів проявляти амфотерні властивості (зміна знаку Δq_i за певних міжатомних відстаней), що є ключовим для розуміння механізмів утворення дефектів, формування донорних та акцепторних рівнів та контрольованого легування. Встановлено прямий зв'язок між фазовим складом, параметрами зв'язку та функціональними властивостями матеріалів.

Встановлено ефективність йоду як активного легуючого елемента для телуриду вісмуту. За допомогою розробленої методології побудовано детальні ізотермічні перерізи фазової діаграми системи Bi-Te-I для температур 300-500°C, що дозволило визначити області стабільності бінарних (Bi-I, Te-I) та потрібних фаз. Квантово-хімічний аналіз підтвердив формування стабільних зв'язків I-Bi та I-Te з високими енергіями дисоціації (понад 2.8-3.1 eV). Експериментально доведено, що введення йоду безпосередньо в процесі механоактивації забезпечує його акцепторну дію в ґратці Bi_2Te_3 , змінюючи тип провідності з електронного на дірковий (p-тип) та дозволяючи керувати концентрацією носіїв заряду. Стабілізація електропровідності при збільшенні вмісту йоду до 4% вказує на досягнення межі його розчинності за даних умов синтезу.

Виявлено обмежену придатність бромиду для активного легування систем на основі Bi_2Te_3 . Порівняльний аналіз енергій дисоціації показав, що зв'язки з участю бромиду (Br-Bi, Br-Te) мають значно нижчі значення енергії (наприклад, для Br-Bi при $d_i = 3$ Å становить ~2.23 eV проти ~2.61 eV для I-Bi) порівняно з йодними аналогами у всьому дослідженому діапазоні відстаней. Це свідчить про їх меншу

термодинамічну стабільність, зумовлену меншим атомним радіусом та вищою електронегативністю броду. Отримані результати прогнозують підвищену леткість броду, ризик неконтрольованої зміни складу, деградації матеріалу при підвищених температурах та неефективність його використання для створення стабільних легуваних термоелектричних матеріалів.

Обґрунтовано та експериментально підтверджено концепцію використання телуриду кадмію (CdTe) як інертного мікроструктурного модифікатора. Аналіз фазової діаграми системи Bi-Te-Cd при 200°C довів термодинамічну стабільність та хімічну інертність сполуки CdTe щодо матриці Bi₂Te₃ на відміну від чистого кадмію, який є хімічно активним. Встановлено, що введення CdTe (з оптимальним вмістом 33%) методом гарячої екструзії забезпечує рівномірне формування композиційної структури з чіткою межею поділу фаз. Показано, що така модифікація суттєво підвищує електропровідність (до 1243-1507 Ом⁻¹·см⁻¹), що сприяє зниженню теплопровідності матеріалу внаслідок ефективного розсіювання фононів на міжфазних межах та підвищенню механічної міцності матеріалу.

Доведено принципову непридатність антимоніду кадмію (CdSb) для створення композитів у системі Bi-Te-Sb-Se методом гарячої екструзії. Встановлено, що через низьку температуру плавлення CdSb (456°C) та її близькість до температури екструзії (300-400°C), добавка зазнає часткового плавлення та дисоціації. Це призводить до неконтрольованого легування матриці продуктами дисоціації, катастрофічного падіння термо-ЕРС (до 50-100 мкВ/К), аномальних змін електропровідності (від 452 до 1507 Ом⁻¹·см⁻¹) та повної невідтворюваності результатів, що унеможлиблює практичне використання таких композитів для термоелектричного перетворення.

Розроблено комплексний технологічний маршрут отримання термоелектричних матеріалів, що включає синтез у кварцових ампулах із контрольованою атмосферою аргону, механоактивацію у кульовому млині (8 год), холодне компактування та гарячу екструзію (при 300-400°C). Експериментально

підтверджено, що запропонований підхід дозволяє отримувати щільні, текстуровані зразки з однорідною дрібнозернистою структурою. Проведений порівняльний аналіз показав, що, незважаючи на успішне легування йодом методом механоактивації, класичний синтез у вакуумованих ампулах залишається більш технологічним для отримання матеріалів через менші часові та матеріальні затрати.

Таким чином, сукупність отриманих теоретичних та експериментальних результатів відкриває шлях до цілеспрямованого створення термоелектричних матеріалів на основі системи Bi-Sb-Se-Te із заданими властивостями, окреслюючи дві ефективні стратегії: активне легування йодом для контролю електронних властивостей та створення композитів з інертним CdTe для мікроструктурної оптимізації, зниження теплопровідності та підвищення механічної стабільності.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Tan, J.D., Chang, C.C.W., Bhuiyan, M.A.S., Minhad, K.N., & Ali, K. (2022). Advancements of wind energy conversion systems for low-wind urban environments: A review. *Energy Reports*, (8), 3406–3414.
2. Mustafa, M.N., & Sulaiman, Y. (2021). Review on the effect of compact layers and light scattering layers on the enhancement of dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, (215), 26–43.
3. Zheng, Y., Wang, J., Wang, D., & Zheng, Z. (2022). Advanced catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapor to bio-aromatics hydrocarbon: A review. *Applications in Energy and Combustion Science*, (10), 100061.
4. Herrando, M., Elduque, D., Javierre, C., & Fueyo, N. (2022). Life Cycle Assessment of solar energy systems for the provision of heating, cooling and electricity in buildings: A comparative analysis. *Energy Conversion and Management*, (257), 115402.
5. Zhang, Z., et al. (2021). Clean heating during winter season in Northern China: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (149), 111339.
6. Nozariasbmarz, A., et al. (2020). Review of wearable thermoelectric energy harvesting: From body temperature to electronic systems. *Applied Energy*, (258), 114069.
7. Zaia, E.W., Gordon, M.P., Yuan, P., & Urban, J.J. (2019). Progress and perspective: Soft thermoelectric materials for wearable and Internet-of-Things applications. *Advanced Electronic Materials*, 5(11), 1800823.
8. Tran, V.A., Tran, N.T., Doan, V.D., Nguyen, T.Q., Pham Thi, H.H., & Vo, G.N.L. (2023). Application prospects of MXenes materials modifications for sensors. *Micromachines*, 14(2), 247.
9. Finn, P.A., Asker, C., Wan, K., Bilotti, E., Fenwick, O., & Nielsen, C.B. (2021). Thermoelectric materials: Current status and future challenges. *Frontiers in*

- Electronic Materials, (1), 677845.
10. Anatyshuk L.I. (2003). Thermoelectric power conversion. Kyiv: Naukova Dumka.
 11. Sakthivel, R., Lin, L.-Y., Lee, T.-H., Liu, X., He, J.-H., & Chung, R.-J. (2022). Disposable and cost-effective label-free electrochemical immunosensor for prolactin based on bismuth sulfide nanorods with polypyrrole. *Bioelectrochemistry*, (143), 107948.
 12. Jaldurgam, F.F., et al. (2022). Thermal and mechanical stability of microwave sintered cold compact bismuth telluride thermoelectric material. *Materials Today Communications*, (31), 103345.
 13. Sarguru, M., & Kumar, R.T. (2020). Synthesis, characterization and applications of Aniline passivated bismuth selenide thermoelectric nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, (33), 2187–2192.
 14. Shi, X.L., Zou, J., & Chen, Z.G. (2020). Advanced thermoelectric design: From materials and structures to devices. *Chemical Reviews*, 120(15), 7399–7515.
 15. Kianwimol, S., Sakdanuphab, R., Chanlek, N., Harnwunggmoung, A., & Sakulkalavek, A. (2020). Effect of annealing temperature on thermoelectric properties of bismuth telluride thick film deposited by DC magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 393, 125808.
 16. Kooi, B.J., & Wuttig, M. (2020). Chalcogenides by design: Functionality through metavalent bonding and confinement. *Advanced Materials*, 32(21), e1908302.
 17. Shankar, M.R., & Prabhu, A.N. (2023). A review on structural characteristics and thermoelectric properties of mid-temperature range Chalcogenide-based thermoelectric materials. *Journal of Materials Science*, 58(43), 16591–16633.
 18. Qin, B., et al. (2019). Realizing high thermoelectric performance in p-type SnSe through crystal structure modification. *Journal of the American Chemical Society*, 141(2), 1141–1149.
 19. He, W., et al. (2019). High thermoelectric performance in low-cost $\text{SnS}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$ crystals. *Science*, 365(6460).

20. Varghese, T., et al. (2020). Flexible thermoelectric devices of ultrahigh power factor by scalable printing and interface engineering. *Advanced Functional Materials*, 30(5), 1905796.
21. Shang, H., et al. (2020). $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ -based films for flexible thermoelectric devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(8), 4552–4561.
22. Kong, D., Zhu, W., Guo, Z., & Deng, Y. (2019). High-performance flexible Bi_2Te_3 films based wearable thermoelectric generator for energy harvesting. *Energy*, (175), 292–299.
23. Goldsmid, H.J., & Douglas, R.W. (1954). The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *British Journal of Applied Physics*, 5(11), 386–390.
24. Goldsmid, H. (2014). Bismuth telluride and its alloys as materials for thermoelectric generation. *Materials*, 7(4), 2577–2592.
25. Witting, I.T., Chasapis, T.C., Ricci, F., Peters, M., Heinz, N.A., Hautier, G., & Snyder, G.J. (2019). The thermoelectric properties of bismuth telluride. *Advanced Electronic Materials*, 5(6), 1800904.
26. Rybchakov, D., & Serbyn, M. (2021). Computer method for describing technologies and properties of thermoelectric materials based on $\text{Bi}_2\text{-Te}_3$ obtained by pressing. *Journal of Thermoelectricity*, (4), 5–12.
27. Rybchakov, D., & Serbyn, M. (2021). Computer method of description of the technologies and properties of $\text{Bi}_2\text{-Te}_3$ -based thermoelectric materials obtained by the Bridgman method. *Journal of Thermoelectricity*, (3), 44–50.
28. Yamashita, O., & Tomiyoshi, S. (2003). Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit. *Journal of Applied Physics*, 93(1).
29. Yamashita, O., Ochi, T., & Odahara, H. (2009). Effect of the cooling rate on the thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ and n-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$ after melting in the bismuth–telluride system. *Materials Research Bulletin*, 44(6), 1352–1359.
30. Yamashita, O. (2005). High-performance bismuth-telluride compounds with highly

- stable thermoelectric figure of merit. *Journal of Materials Science*, 40, 6439–6444.
31. Yamashita, O., & Tomiyoshi, S. (2004). Effect of annealing on the thermoelectric properties of bismuth telluride compounds doped with various additives. *Journal of Applied Physics*, 95(1).
32. Gurbanov, G.R., & Adygezalova, M.B. (2020). Electrophysical properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ solid solution doped with tin. *Inorganic Materials*, 56(6), 583–587.
33. Rybchakov, D. (2023). Use of computer simulation for optimization of technological modes of manufacturing thermoelectric materials based on Bi-Te obtained by vertical zone melting method. *Journal of Thermoelectricity*, (2), 81–86.
34. Lysko, V., Kuz, R., Razinkov, V., & Havryliuk, S. (2025). Computer Simulation of the Vertical Zone Melting Method for Manufacturing Ingots of Bismuth-Telluride-Based Thermoelectric Materials with a Square Cross-Section. *Journal of Thermoelectricity*, (1), 48–59.
35. Lysko, V., & Nitsovich, O. (2023). Computer optimization of the vertical zone melting method for manufacturing flat ingots of thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 . *Journal of Thermoelectricity*, (4), 27–37.
36. Lysko, V., & Nitsovich, O. (2023). Computer simulation of the process of manufacturing flat ingots of thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 by vertical zone melting method. *Journal of Thermoelectricity*, (3), 19–26.
37. Anatychuk, L., & Nitsovich, O. (2019). Simulation of the effect of thermal unit velocity on the process of growing Bi_2Te_3 based materials by vertical zone melting method. *Journal of Thermoelectricity*, (4), 54–62.
38. Anatychuk, L., & Nitsovich, O. (2019). Computer research on the influence of the peltier effect on the crystallization process of Bi_2Te_3 based thermoelectric materials. *Journal of Thermoelectricity*, (2), 66–74.
39. Rybchakov, D. (2020). Computer simulation of the extrusion process of Bi-Te based thermoelectric material of rectangular shape. *Journal of Thermoelectricity*,

- (4), 34–41.
40. Lysko, V., & Tudoroi, P. (2019). Computer simulation of extrusion process of Bi₂Te₃ based tape thermoelectric materials. *Journal of Thermoelectricity*, (2), 58–65.
 41. Lysko, V. (2019). Viscous fluid approximation when simulating Bi₂Te₃ based thermoelectric material extrusion process. *Journal of Thermoelectricity*, (1), 16–24.
 42. Rybchakov, D. (2023). Computer method of description of technologies and properties of thermoelectric Bi₂-Te₃ based material by extrusion method. *Journal of Thermoelectricity*, (1), 66–74.
 43. Sabo, E.P. (2006). Technology of chalcogenide thermoelements. Physical fundamentals. *Thermoelectricity*, (1), 45–66.
 44. Fan, X.A., Yang, J.Y., Zhu, W., et al. (2008). Preferential orientation and thermoelectric properties of p-type Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ system alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*, (461), 9–13.
 45. Park, K., Seo, J.H., & Cho, D.C. (2002). Thermoelectric properties of p-type Te doped Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ fabricated by powder extrusion. *Materials Science and Engineering B*, 94, 103–106.
 46. Seo, J., Cho, D., & Park, K. (2000). Fabrication and thermoelectric properties of p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ compounds by ingot extrusion. *Materials Research Bulletin*, 35(12), 2157–2163.
 47. Seo, J., Lee, C., & Park, K. (1998). Effect of extrusion temperature and dopant on thermoelectric properties for hot-extruded p-type Te-doped Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ and n-type SbI₃-doped Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}. *Materials Science and Engineering B*, (54), 135–140.
 48. Min, B., Lim, S.-S., & Jung, S.-J. (2018). Texture-induced reduction in electrical resistivity of p-type (Bi,Sb)₂Te₃ by a hot extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*, 764, 261–266.

49. Brebrick, R.F. (1970). The chemistry of extended defects in nonmetallic solids (1st ed.). Amsterdam, North-Holland: American Elsevier Publishing Company.
50. Anderson, J.S. (1973). On infinitely adaptive structures. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (10), 1107.
51. Bos, J.W.G., Zandbergen, H.W., Lee, M.-H., Ong, N.P., & Cava, R.J. (2007). Structures and thermoelectric properties of the infinitely adaptive series $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. *Physical Review B*, 75(19), 195203.
52. Okamoto, H., & Tanner, L.E. (1990). Bi-Te (Bismuth-Tellurium). In T.B. Massalski & H. Okamoto (Eds.), *Binary alloy phase diagrams* (2nd ed., pp. 800–801). Ohio, USA: Materials Park, ASM International.
53. Hulliger, F. (1976). Structural chemistry of layer-type phases. In F. Lévy (Ed.), *Physics and chemistry of materials* (Vol. 5). Dordrecht, Holland/Boston, USA: D. Reidel Publishing Company.
54. Chen, S., Lu, S., & Chang, J. (2017). Bi-In-Te phase diagram. *Journal of Alloys and Compounds*, (722), 499–508.
55. Mao, C., Tan, M., Zhang, L., Wu, D., Bai, W., & Liu, L. (2018). Experimental reinvestigation and thermodynamic description of Bi-Te binary system. *Calphad*, (60), 81–89.
56. Gierlotka, W. (2018). A new thermodynamic description of the binary Bi-Te system using the associate solution and the Wagner-Schottky models. *Calphad*, (63), 6–11.
57. Howlett, B.W., Misra, S., & Bever, M.B. (1964). On the thermodynamic properties of the compounds Sb_2Se_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 . *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 230(10), 1367–1372.
58. Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L., & Nuttall, R.L. (1982). The NBS tables of chemical thermodynamic properties. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 11(Suppl. 2), 2-81.
59. Castanet, R., & Laffitte, M. (1975). Enthalpie de formation, diagramme de phases et structure du système ternaire tellure-bismuth-antimoine à 737 K [Enthalpy of

- formation, phase diagram and structure of the tellurium-bismuth-antimony ternary system at 737 K]. *Journal of the Less Common Metals*, 40(2), 221–234.
60. Tachikawa, Y., Tsuchiya, Y., Kakinuma, F., & Itami, T. (2016). Sound velocity in the molten Bi-Te alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (435), 48–54.
 61. Kanda, F.A., & Colburn, R.P. (1973). The absolute viscosity of some bismuth-tellurium alloys. *High Temperature Science*, 5(3), 83–88.
 62. Sommer, F. (1982). Association model for description of the thermodynamic functions of liquid alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*, 73 (2), 72–76.
 63. Brebrick, R.F. (1969). Homogeneity ranges and Te_2 -pressure along the three-phase curves for $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{c})$ and a 55–58 at.% Te, peritectic phase. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(3), 719–731.
 64. Zhang, F., Huang, W., & Chang, Y.A. (1997). Equivalence of the generalized bond-energy model, the Wagner-Schottky-type model and the compound-energy model for ordered phases. *Calphad*, 21(3), 337–348.
 65. Kifune, K., Tachizawa, T., Kanaya, H., Kubota, Y., Yamada, N., & Matsunaga, T. (2015). Boundaries of the homologous phases in Sb-Te and Bi-Te binary alloy systems. *Journal of Alloys and Compounds*, (645), 382–387.
 66. Dankwort, T., Hansen, A.-L., Winkler, M., Schuermann, U., Koenig, J.D., Johnson, D.C., Hinsche, N.F., Zahn, P., Mertig, I., Bensch, W., & Kienle, L. (2016). Nanostructure, thermoelectric properties, and transport theory of V_2VI_3 and $\text{V}_2\text{VI}_3/\text{IV-VI}$ based superlattices and nanomaterials. *Physica Status Solidi A*, 213(3), 662–671.
 67. Kang, C., Wang, H., Bahk, J.-H., Kim, H., & Kim, W. (2015). Thermoelectric materials and devices. In *RSC Nanoscience & Nanotechnology: Hierarchically Structured Porous Materials for Energy Devices* (No. 35, pp. 107–141). Royal Society of Chemistry.
 68. Sobon, G. (2015). Mode-locking of fiber lasers using novel two-dimensional nanomaterials: Graphene and topological insulators [Invited]. *Photonics Research*,

- 3(2), 56–63.
69. Ghosh, G. (1994). The Sb-Te (antimony-tellurium) system. *Journal of Phase Equilibria*, 15(3), 349–360.
 70. Kifune, K., Kubota, Y., Matsunaga, T., & Yamada, N. (2005). Extremely long period-stacking structure in the Sb–Te binary system. *Acta Crystallographica Section B*, 61(5), 492–497.
 71. Kifune, K., Fujita, T., Tachizawa, T., Kubota, Y., Yamada, N., & Matsunaga, T. (2013). Crystal structures of X-phase in the Sb–Te binary alloy system. *Crystal Research and Technology*, 48(11), 1011–1021.
 72. Poudeu, P.F.P., & Kanatzidis, M.G. (2005). Design in solid state chemistry based on phase homologies. Sb_4Te_3 and Sb_8Te_9 as new members of the series $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m(\text{Sb}_2)_n$. *Chemical Communications*, (21), 2672–2674.
 73. Mansour, A.N., Wong-Ng, W., Huang, Q., Tang, W., Thompson, A., & Sharp, J. (2014). Structural characterization of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 as a function of temperature using neutron powder diffraction and extended X-ray absorption fine structure techniques. *Journal of Applied Physics*, 116(8), 083513.
 74. Guo, C., Li, C., & Du, Z. (2014). Thermodynamic re-modeling of the Sb-Te system using associate and ionic models. *Journal of Electronic Materials*, 43(11), 4082–4089.
 75. Brown, A., & Lewis, B. (1962). The systems bismuth-tellurium and antimony-tellurium and the synthesis of the minerals hedleyite and wehrlite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 23(11), 1597–1604.
 76. Ptlabon, H. (1911). Metallography of the system selenium-antimony [Metallographie du système sélénium-antimoine]. *Comptes Rendus*, 153, 343–346.
 77. Parravano, M. (1913). System: Antimony-selenium [Sistema: Antimonio-selenio]. *Gazzetta Chimica Italiana*, 43, 210–220.
 78. Porter, R.F., & Spencer, C.W. (1960). Stabilities of gaseous molecules BiSe , BiTe and SbTe . *The Journal of Chemical Physics*, *32*(3), 943–944.

79. Pellini, G., & Vio, G. (1906). Isomorphism between selenium and tellurium [Isomorfismo fra selenio e tellurio]. *Atti della Reale Accademia dei Lincei*, (15), 46–53.
80. Bagnall, K.W. (1966). *The chemistry of selenium, tellurium and polonium*. New York: Elsevier Science Publishing Co., Inc.
81. Wang, Z., Fang, Z., Dai, X., Xie, X., Qi, X., Zhang, S., Xue, Q., & Ma, X. (2010). *Applied Physics Letters*, (97), 143118.
82. Peng, Q., Dong, Y., & Li, Y. (2003). *Angewandte Chemie International Edition*, (42), 3027.
83. Okamoto, H. (1994). *Journal of Phase Equilibria*, (15), 195.
84. Sharma, R.C., & Chang, Y.A. (1996). *Journal of Phase Equilibria*, (17), 155.
85. Brebrick, R.F., & Liu, H. (1996). *Journal of Phase Equilibria*, (17), 495.
86. Parravano, N. (1931). *Gazzetta Chimica Italiana*, (43), 201.
87. Tomoshige, N. (1919). *Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University*, (4), 55.
88. Ohashi, T., Kozuka, Z., & Moriyama, J. (1966). *Journal of the Japan Institute of Metals*, (30), 785.
89. Gather, B., & Blachnik, R. (1975). *Zeitschrift für Metallkunde*, (66), 356.
90. Bros, H., Castaner, R., & Kehiaian, H.V. (1976). *High Temperatures–High Pressures*, (8), 271.
91. Pelabon, H. (1904). *Journal de Chimie Physique*, (2), 328.
92. Kulwicki, B.M. (1963). *The phase equilibrium of some compound semiconductors by DTA calorimetry (Doctoral dissertation)*. Ann Arbor: University of Michigan.
93. Gattow, G., & Schneider, A. (1955). *Angewandte Chemie*, (67), 306.
94. Predel, B., Piehl, J., & Pool, M.J. (1975). *Zeitschrift für Metallkunde*, (66), 388.
95. Maekawa, T., & Yokokawa, K. (1972). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, (4), 873.
96. Huttner, K., & Tammann, G. (1905). On the alloys of antimony and bismuth [Über

- die Legierungen des Antimons und Wismuts]. Zeitschrift für Anorganische Chemie, (44), 117–130.
97. Cook, M. (1922). The antimony-bismuth system. *Journal of the Institute of Metals*, (28), 421–445.
 98. Akaishi, M., & Saito, S. (1974). Phase diagram of bismuth-antimony system under high pressure. *Bulletin of the Tokyo Institute of Technology*, (120), 81–87.
 99. Cui, Y., Ishihara, S., Liu, X.J., Ohnuma, I., Kainuma, R., Ohtani, H., & Ishida, K. (2002). A thermodynamic description of the phase equilibria in the Bi-Sn-Sb system. *Materials Transactions*, 43 (8), 1879–1886.
 100. Rybchakov, D., & Manyk, O. (2025). Correlation models on the formation of chemical bonds in Bi-Te-Sb-Se-based thermoelectric materials. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 13813, Seventeenth International Conference on Correlation Optics, 138133B (10 November 2025)
 101. Manyk, O., Rybchakov, D., Lysko, V., & Razinkov, V. (2025). Phase Equilibria of Melts of Thermoelectric Materials Based on Bi-Sb-Se-Te. *Physics and Chemistry of Solid State*, 26(3), 578–583 (Scopus, Q3 – <https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100981757&tip=sid&clean=0>).
 102. Manyk, O., Rybchakov, D., Lysko, V., & Razinkov, V. (2025). Theoretical models of chemical bonding in melts of Bi-Sb-Se-Te based thermoelectric materials. *Chemistry of Solid State*, 26(4), 733–737 (Scopus, Q3 – <https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100981757&tip=sid&clean=0>).
 103. Rybchakov, D., Manyk, O., & Razinkov, V. (2025). Molecular Aspects of Mechanical Activation of Chemical Processes of Quaternary Systems of Promising Thermoelectric Materials by Halogen Solutions. *Journal of Thermoelectricity*, (3), 29–36 (Scopus)
 104. Manyk O.M., Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2023). Theoretical

- models of ordered alloys of thermoelectric materials based on Bi-Sb-Te. J. Thermoelectricity, 4, 16-26
105. Manyk O.M., Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2021). Theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials. 2. Chemical bond and state diagrams of Bi-Pb-Te. J. Thermoelectricity, 4, 13-27.
106. Belotskij D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. J. Thermoelectricity, 1, 21-47.
107. Belotskij D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship of electronic properties and structures of melts to the diagrams of state in the thermoelectric material. 2. Phase changes and electronic properties of melts, J. Thermoelectricity, 2, 23-57.
108. Manyk O.M. (1999). Multi-factor approach in theoretical materials science. Ukraine, Chernivtsi: Prut Publ.-432p.
109. M. K. Keshavarz, D. Vasilevskiy, R. A. Masut, S. Turenne. P-type Bismuth Telluride – Based Composite Thermoelectric Materials Produced by Mechanical Alloying and Hot Extrusion. Journal Electronical Materials.
110. Рибчаков Д.Є. Комп'ютерне моделювання процесу екструзії термоелектричного матеріалу на основі Bi-Te прямокутної форми, Міжнародна науково-практична конференція “Молодіжна наука заради миру та розвитку” 9-11 листопада 2022 року. (м. Чернівці, Україна) С.602-604
111. Пат. 157789 Україна, МПК В29С48/00 В29С48/78 Н01Н37/00. Спосіб одержання екструдованого термоелектричного матеріалу / Разіньков В.В., Анатичук Л.І., Рибчаков Д. Є. Інститут термоелектрики Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України; № u202200078, заявл.10.01.2022; опубл. 27.11.2024, Бюл. № 48.
112. Rybchakov D. «The Use of Computer Modeling to Optimize the Technological Modes for the Manufacture of Thermoelectric Materials by the

Method of Vertical Zone Melting», Modern Problems of Materials Science: collection of scientific papers «MSSE2023» with Proceedings of the International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering, 27.09.2023. Lviv, Ukraine: Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine. P. 90-92

113. Рибчаков Д.Є., Маник О.М. Методика застосування бінарних діаграм стану в потрійних та четвірних системах термоелектричних матеріалів. Конференція для молодих науковців з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання - 2025” 02-03.04.2025р. (Україна, м.Київ, просп. Науки, 41.). С. 29-31.
114. Manyk O.M., Rybchakov D.E. Correlation models of chemical bond formation in Bi-Sb-Se-Te-based thermoelectric materials. Correlation Optics 2025.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus:

1. Rybchakov, D. (2020). Computer simulation of the extrusion process of Bi-Te based thermoelectric material of rectangular shape. *Journal of Thermoelectricity*, (4), 34–41.
2. Rybchakov, D., & Serbyn, M. (2021). Computer method of description of the technologies and properties of Bi₂-Te₃ -based thermoelectric materials obtained by the Bridgman method. *Journal of Thermoelectricity*, (3), 44–50. *(Внесок авторів: Rybchakov D. : розроблено модуль програми для опису властивостей термоелектричних матеріалів отриманих методом Бріджмена; Serbyn M. : провела збір та аналіз властивостей термоелектричних матеріалів отриманих методом Бріджмена.)*
3. Rybchakov, D., & Serbyn, M. (2021). Computer method for describing technologies and properties of thermoelectric materials based on Bi₂-Te₃ obtained by pressing. *Journal of Thermoelectricity*, (4), 5–12. *(Внесок авторів: Rybchakov D. : Розроблено модуль програми для опису властивостей термоелектричних матеріалів отриманих методом пресування; Serbyn M.: провела збір та аналіз властивостей термоелектричних матеріалів отриманих методом пресування.)*
4. Rybchakov, D. (2023). Computer method of description of technologies and properties of thermoelectric Bi₂-Te₃ based material by extrusion method. *Journal of Thermoelectricity*, (1), 66–74
5. Rybchakov, D. (2023). Use of computer simulation for optimization of

technological modes of manufacturing thermoelectric materials based on Bi-Te obtained by vertical zone melting method. Journal of Thermoelectricity, (2), 81–86.

6. Rybchakov, D., Manyk, O., & Razinkov, V. (2025). Molecular Aspects of Mechanical Activation of Chemical Processes of Quaternary Systems of Promising Thermoelectric Materials by Halogen Solutions. Journal of Thermoelectricity, (3), 29–36 (Scopus). *(Внесок авторів: Rybchakov D. : виконано розрахунки параметрів хімічних зв'язків для бінарних сполук Bi-I, Te-I, Sb-I, Se-I; Manyk O. : формулювання цілей та задач дослідження; Razinkov V. : узагальнення фізико-хімічних даних.)*

7. Rybchakov, D., & Manyk, O. (2025). Correlation models on the formation of chemical bonds in Bi-Te-Sb-Se-based thermoelectric materials. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 13813, Seventeenth International Conference on Correlation Optics, 138133B (10 November 2025). *(Внесок авторів: Rybchakov D. : проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків для системи Bi-Te-Sb-Se-Br; аналіз результатів; Manyk O. : формулювання цілей та задач дослідження.)*

**Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових
видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Web of
Science Core Collection та/або Scopus:**

8. Manyk, O., Rybchakov, D., Lysko, V., & Razinkov, V. (2025). Phase Equilibria of Melts of Thermoelectric Materials Based on Bi-Sb-Se-Te. Physics and Chemistry of Solid State, 26(3), 578–583. *(Внесок авторів: Rybchakov D. : здійснено побудову ізотермічних перерізів та діаграм фазових областей системи Bi-Te-Sb-Se; Manyk O. : формулювання цілей та задач дослідження; Razinkov V. : узагальнення фізико-хімічних даних; Lysko V. : аналіз результатів.)*

9. Manyk, O., Rybchakov, D., Lysko, V., & Razinkov, V. (2025). Theoretical models of chemical bonding in melts of Bi-Sb-Se-Te based thermoelectric materials. Chemistry

of Solid State, 26(4), 733–737. (Внесок авторів: Rybchakov D. : проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків та ефективних зарядів для системи Bi-Te-Sb-Se; Manyk O. : формулювання цілей та задач дослідження; Razinkov V. : узагальнення фізико-хімічних даних; Lysko V. : аналіз результатів.)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Рибчаков Д.Є. Комп'ютерне моделювання процесу екструзії термоелектричного матеріалу на основі Bi-Te прямокутної форми, Міжнародна науково-практична конференція “Молодіжна наука заради миру та розвитку” 9-11 листопада 2022 року. (м. Чернівці, Україна) С.602-604

2. Rybchakov D. «The Use of Computer Modeling to Optimize the Technological Modes for the Manufacture of Thermoelectric Materials by the Method of Vertical Zone Melting», Modern Problems of Materials Science: collection of scientific papers «MSSE2023» with Proceedings of the International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering, 27.09.2023. Lviv, Ukraine: Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine. P. 90-92

3. Рибчаков Д.Є., Маник О.М. Методика застосування бінарних діаграм стану в потрійних та четвірних системах термоелектричних матеріалів. Конференція для молодих науковців з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання - 2025” 02-03.04.2025р. (Україна, м.Київ, просп. Науки, 41.). С. 29-31. (Внесок авторів: Рибчаков Д.Є. : здійснено побудову ізотермічного перерізу системи Bi-Te-Sb-Se при температурі 300°C; Маник О.М. : формулювання цілей та задач дослідження.)

4. Manyk O.M., Rybchakov D.E. Correlation models of chemical bond formation in Bi-Sb-Se-Te-based thermoelectric materials. Correlation Optics 2025. (Внесок авторів: Rybchakov D. : проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків для системи Bi-Te-Sb-Se; Manyk O. : формулювання цілей та задач дослідження.)

Патенти на корисну модель

Пат. 157789 Україна, МПК В29С48/00 В29С48/78 Н01Н37/00. Спосіб одержання екструдованого термоелектричного матеріалу / Разіньков В.В., Анатичук Л.І., Рибчаков Д. Є. Інститут термоелектрики Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України; № u202200078, заявл.10.01.2022; опубл. 27.11.2024, Бюл. № 48. *(Внесок авторів: Рибчаков Д. Є: участь у розробці способу одержання екструдованого термоелектричного матеріалу, експериментальна реалізація, проведення випробувань; Анатичук Л.І. : формулювання задач корисної моделі, автор ідеї; Разіньков В.В. : аналіз результатів, проведення випробувань.)*

Відомості про апробацію результатів дисертації

1. Міжнародна науково-практична конференція “Молодіжна наука заради миру та розвитку” 9-11 листопада 2022 року. (м. Чернівці, Україна), форма участі - дистанційна з публікацією тез.
2. The International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering, 27.09.2023. Lviv, Ukraine: Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine, форма участі - дистанційна з публікацією тез.
3. Конференція для молодих науковців з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання - 2025” 02-03.04.2025р. (Україна, м.Київ, просп. Науки, 41), форма участі - дистанційна з публікацією тез.
4. XVII International Conference “Correlation Optics 2025” September 8-12 Chernivtsi, Ukraine, Kotsiubynskoho Street, 2, форма участі - дистанційна з публікацією тез.