

*На правах рукописи*



**СОКЛАКОВА Оксана Николаевна**

**ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ОБЪЕМНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Белгород – 2013

Работа выполнена на кафедре материаловедения и нанотехнологий  
Федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования «Белгородский  
государственный национальный исследовательский университет».

Научный руководитель: **Иванов Олег Николаевич,**  
доктор физико-математических наук, старший  
научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Кузьменко Александр Павлович,**  
доктор физико-математических наук, профессор  
кафедры нанотехнологий и инженерной физики  
Юго-Западного государственного университета,  
г. Курск

**Марков Олег Иванович,**  
доктор физико-математических наук, заведующий  
кафедры физики Орловского государственного  
университета, г. Орел

Ведущая организация: Воронежский государственный технический  
университет, г. Воронеж

Защита состоится «28» ноября 2013 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.015.04 при ФГАУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет». Адрес: 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», по адресу: 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85.

Автореферат разослан «\_\_\_» октября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.015.04



В.А. Беленко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Термоэлектрические материалы используются как при создании термогенераторных батарей, обеспечивающих прямое преобразование тепловой энергии в электрическую (эффект Зеебека), так и при создании различных холодильных устройств (эффект Пельтье). Общим недостатком, ограничивающим масштабное применение термоэлектрических материалов, является их сравнительно невысокая эффективность (низкая термоэлектрическая добротность). В настоящее время проблема повышения термоэлектрической добротности материалов решается по нескольким направлениям: оптимизация состава и свойств традиционных термоэлектрических материалов, поиск принципиально новых высокоэффективных термоэлектриков, разработка различных термоэлектрических наноструктур. Результаты исследований, выполненных в последнее время, позволяют предположить, что именно переход к наноструктурам (квантовые точки, нанопроволоки, сверхрешетки, объемные наноконструкции) на основе или уже применяемых термоэлектрических материалов, или новых материалов, является наиболее перспективным способом повышения термоэлектрической добротности. В термоэлектрических наноматериалах повышение добротности может быть обеспечено с помощью различных физических механизмов, таких как уменьшение решеточной теплопроводности за счет рассеяния фононов на границах раздела наноматериала, приводящее к снижению его полной теплопроводности, изменение вида плотности состояний вблизи уровня Ферми в низкоразмерных структурах, повышающее термо-ЭДС и т.д. Среди существующих видов термоэлектрических наноматериалов, объемные наноконструкции являются наиболее перспективными с точки зрения возможного коммерческого использования, так как их можно получать в форме и с размерами, практически соответствующим применяемым сегодня в ветвях термоэлектрических преобразователей традиционным моно- или поликристаллическим материалам, что позволяет минимизировать изменения существующих технологий изготовления термоэлектрических генераторов или холодильных устройств.

Разработка объемных наноконструкций на основе термоэлектриков, обладающих не только высокой эффективностью, но и воспроизводимыми свойствами, подразумевает комплексное решение нескольких, как физических, так и технологических задач, таких как выбор материала и вида наноконструкции, выбор технологической схемы и определение оптимальных условий получения наноконструкции, установление закономерностей изменения микро- и наноструктуры материала, определяющих поведение его электрических и тепловых свойств, одновременную оптимизацию электропроводности и теплопроводности и т.д.

**Целью настоящей работы** явилась разработка способов получения объемных термоэлектрических наноконструкций на основе как чистого теллурида висмута (основного термоэлектрического материала для низкотемпературных применений), так и на основе системы «полупроводник теллурид висмута – диэлектрик диоксид кремния», установление закономерностей изменения микро- и наноструктуры наноконструкций в зависимости от условий получения, идентификация особенностей в поведении электрофизических свойств наноконструкций.

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

- Определены оптимальные условия получения объемных нанокompозитов на основе чистого теллурида висмута.
- Установлены закономерности изменения зеренной структуры нанокompозитов на основе чистого теллурида висмута в зависимости от температуры и давления горячего квазиизостатического прессования.
- Идентифицированы особенности изменения электрических свойств объемных нанокompозитов на основе чистого теллурида висмута с различным размером зерна, контролируемых условиями получения нанокompозитов.
- Разработан способ получения наночастиц «ядро-оболочка»  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$ , предназначенных для получения объемного нанокompозита с неоднородной электрической структурой.
- Установлен механизм электропроводности объемного нанокompозита на основе системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{SiO}_2$ .

#### **Научная новизна.**

- Определены оптимальные условия сольвотермально-микроволнового синтеза (давление, температура, продолжительность синтеза, состав реакционной среды) наноразмерного порошка чистого теллурида висмута и спекания на его основе с помощью горячего квазиизостатического прессования (давление и температура спекания в процессе горячего квазиизостатического прессования) объемного нанокompозита.
- Установлены закономерности изменения зеренной структуры (средний размер зерна, распределение зерен по размерам) образцов объемного нанокompозита на основе чистого теллурида висмута в зависимости от температуры и давления горячего квазиизостатического прессования; на основании анализа полученных зависимостей активационного объема диффузионного процесса, ответственного за рост зерен при спекании, от давления прессования, установлено, что при последовательном увеличении давления происходит смена механизма диффузии, предположительно, от вакансионного к междузерельному.
- Обнаружен размерный эффект в зависимости удельного электрического сопротивления от среднего размера зерна для образцов объемного нанокompозита на основе чистого теллурида висмута; анализ экспериментальных результатов в рамках модели Маядаса-Шатцкеса позволил получить оценку коэффициента отражения электронов от межзеренных границ, равную 0,7.
- На основе изучения эффекта Холла установлено, что основными носителями заряда в образцах объемного нанокompозита на основе чистого теллурида висмута являются электроны; установлено, что зависимость Холловской подвижности носителей заряда от среднего размера зерна образцов нанокompозита определяется двумя конкурирующими вкладками рас-

сеяния носителей заряда – рассеянием на заряженных дефектах и рассеянием на межзеренных границах.

- Впервые синтезированы наночастицы «ядро-оболочка»  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$ , используемые для получения объемного нанокompозита; методами сканирующей зондовой микроскопии показано, что нанокompозит на основе системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{SiO}_2$  является неоднородным по электрическим свойствам и состоит из областей высокой проводимости (полупроводниковые области) и областей низкой проводимости (диэлектрические области); показано, что удельное электрическое сопротивление нанокompозита возрастает с уменьшением температуры и в интервале температур 130÷300 К определяется туннельным механизмом.

#### **Практическая значимость работы.**

Полученные в работе экспериментальные результаты могут быть использованы при разработке объемных нанокompозитов, в том числе, обладающих повышенной термоэлектрической эффективностью за счет уменьшения решеточной теплопроводности.

Развиваемый при выполнении диссертационного исследования сольво-термально-микроволновой способ синтеза наноразмерных частиц может быть использован для получения исходного порошка, предназначенного для создания функциональных и конструкционных наноструктурированных керамических и композиционных материалов.

Разрабатываемый подход получения наночастиц «ядро-оболочка» может быть использован для получения полифункциональных материалов.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- Закономерности изменения микроструктуры объемного нанокompозита на основе теллурида висмута в зависимости от давления и температуры горячего квазиизостатического прессования, обусловленные влиянием давления на самодиффузию атомов в процессе роста зерен нанокompозита.
- Размерный эффект в изменении удельного электрического сопротивления объемного нанокompозита на основе теллурида висмута в зависимости от среднего размера зерна, обусловленный рассеянием носителей заряда на межзеренных границах.
- Идентификация механизма туннельной проводимости объемного нанокompозита на основе системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{SiO}_2$ .

#### **Достоверность.**

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием взаимодополняющих экспериментальных методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных результатов, полученных на большом количестве предварительно аттестованных образцов; хорошим количественным и качественным описанием обнаруженных экспериментальных закономерностей в рамках используемых физических моделей; получением физически обоснованных оценок некоторых величин, сделанных при анализе экспериментальных данных.

### **Связь работы с научными программами и темами.**

Диссертационная работа выполнена на кафедре материаловедения и нанотехнологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» в рамках государственных контрактов № П178 «Высокоэффективные термоэлектрические композиционные наноматериалы на основе твердых растворов Bi-Te-Se и Bi-Te-Sb, полученные с использованием методов сольвотермального синтеза и холодного изостатического прессования», № 02.740.11.0399 «Проведение фундаментальных и прикладных научных исследований и совершенствование системы подготовки высококвалифицированных специалистов в рамках НОЦ «Керамические и композиционные материалы» (Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы), а также при проведении исследований как победителя Всероссийского открытого Конкурса на стипендии Президента РФ для обучения и прохождения научной стажировки в зарубежных высших учебных заведениях и научных центрах на 2010/2011 учебный год.

### **Апробация результатов работы.**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных и российских конференциях: Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ2012)» (г. Санкт-Петербург, Россия, июнь 2012 г.); XIII Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения» (г. Санкт-Петербург, Россия, ноябрь 2012 г.); 18<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials (Jeju, Korea, august, 2011), XIV Международный форум по термоэлектричеству (Москва, Россия, май 2011 г.).

### **Публикации.**

По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 7 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

### **Личный вклад автора.**

Все изложенные в диссертации результаты исследований получены соискателем лично, либо при его непосредственном участии. Личное участие автора в полученных результатах состоит в выполнении основного объема экспериментальных и теоретических исследований, изложенных в диссертационной работе, включающих: подготовку объектов исследования, проведение большого числа экспериментов, обработку результатов исследований и обсуждение полученных результатов, подготовку материалов для научных статей и докладов.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов, выводов и списка литературы из 132 наименований. Основная часть работы изложена на 144 страницах, содержит 82 рисунка и 2 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**Первая глава** «Термоэлектричество: материалы, свойства, способы улучшения эффективности» носит обзорный характер. В ней проведен обзор литературных данных по теме диссертационного исследования. Дана краткая информация об основных термоэлектрических эффектах (эффект Зеебека, эффект Пельтье, эффект Томсона), обоснованы требования к материалам, обеспечивающие достижение максимальной термоэлектрической добротности. Приведены сведения об особенностях кристаллической структуры теллурида висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  - основного материала для низкотемпературных термоэлектрических применений. Рассмотрены способы повышения термоэлектрической добротности материалов, включающие модификацию свойств традиционных материалов (оптимизация концентрации носителей заряда, оптимизация ширины запрещенной зоны, оптимизация химического состава), создание принципиально новых термоэлектрических материалов (фононное стекло – электронный кристалл, разупорядоченные полупроводники, интерметаллиды) и разработку различных термоэлектрических наноструктур (квантовые точки, наноусы, сверхрешетки, объемные нанокомпозиты). Обсуждаются физические причины повышения термоэлектрической эффективности наноматериалов (уменьшение решеточной теплопроводности за счет эффективного рассеяния на многочисленных границах раздела и увеличение термо-ЭДС за счет быстрого изменения плотности состояний вблизи уровня Ферми в низкоразмерных структурах).

В заключение первой главы на основе анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

**Во второй главе** «Получение образцов и методы исследований» приведены сведения об основных методах получения разрабатываемых объемных нанокомпозитов и методов исследования их фазового состава, микроструктуры и электрофизических свойств.

Разрабатываемые объемные нанокомпозиты получали по схеме, включающей две основные стадии:

1. Синтез наноразмерного порошка с необходимой кристаллической структурой, фазовым и элементным составом, размером и формой наночастиц.
2. Консолидация синтезированного наноразмерного порошка с помощью прессования и отжига, направленная на получение плотного материала с необходимыми свойствами и с сохранением наноструктуры.

Для получения наноразмерного порошка чистого теллурида висмута в работе был использован новый и перспективный способ сольвоотермально-микроволнового синтеза, основанный на сольвоотермальном синтезе при высоких температуре и давлении при одновременном микроволновом воздействии на реакционную среду, и сочетающим преимущества как способа сольвоотермально-

го синтеза, так и воздействия микроволн на вещества. Ключевой технологической проблемой, которую необходимо решать при получении объемного нанокompозита из исходного наноразмерного порошка, является проблема сохранения наноструктуры при высокотемпературном отжиге консолидированного из этого порошка материала. Для решения проблемы сохранения наноструктуры объемного композита на основе теллурида висмута в настоящей работе был использован метод горячего квазиизостатического прессования, обеспечивающий возможность одновременного формования и высокотемпературной обработки, что позволяет получать высокоплотные и однородные материалы при более низкой температуре и за меньшее время, чем при технологии, основанной на отдельных технологических операциях прессования и последующего отжига. Наноразмерный порошок, состоящий из наночастиц  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@ \text{SiO}_2$ , получали восстановлением бромидов  $\text{BiBr}_3$  и  $\text{TeBr}_4$  гидразин гидратом с одновременным гидролизом тетраэтоксисилана  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ . Для консолидации синтезированного порошка использовали метод холодного изостатического прессования с последующим спеканием в среде аргона.

В качестве основных методов исследования микроструктуры и фазового состава разрабатываемых объемных нанокompозитов были использованы рентгенофазовый анализ - РФА (порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV,  $\text{CuK}_\alpha$  – излучение, Ni фильтр), просвечивающая электронная микроскопия – ПЭМ (микроскоп Jeol JEM 2100), растровая электронная микроскопия – РЭМ (растровые электронные микроскопы Quanta 600 FEG и Zeiss LEO 1530), сканирующая зондовая микроскопия - СЗМ (сканирующая зондовая лаборатория NTegra Aura). Для установления особенностей электрофизических свойств материалов исследовали удельное электрическое сопротивление образцов, измеренное по четырехзондовой схеме, и эффект Холла.

При проведении экспериментальных исследований была частично использована приборная база Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Белгородского государственного национального исследовательского университета.

**Третья глава** «Получение, структура и свойства объемного нанокompозита на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ » посвящена определению оптимальных условий, как сольвотермально-микроволнового синтеза исходного наноразмерного порошка чистого теллурида висмута, так и спекания объемного нанокompозита на основе исходного порошка, определению фазового состава и кристаллической структуры получаемого материала, установлению закономерностей влияния условий спекания (давление и температура используемого для спекания горячего квазиизостатического прессования) на особенности зеренной структуры образцов нанокompозита.

Установлено, что однофазный теллурид висмута с ромбоэдрической структурой (пространственная группа симметрии  $R\bar{3}m$ ) получается при следующих условиях сольвотермально-микроволнового синтеза: температура 523 К, давление – 15 атм., продолжительность синтеза 50 мин., состав реакционной среды – этиленгликоль 60 мл.,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – 2,3 г,  $\text{TeO}_2$  – 2,3 г. Дифрактограмма по-



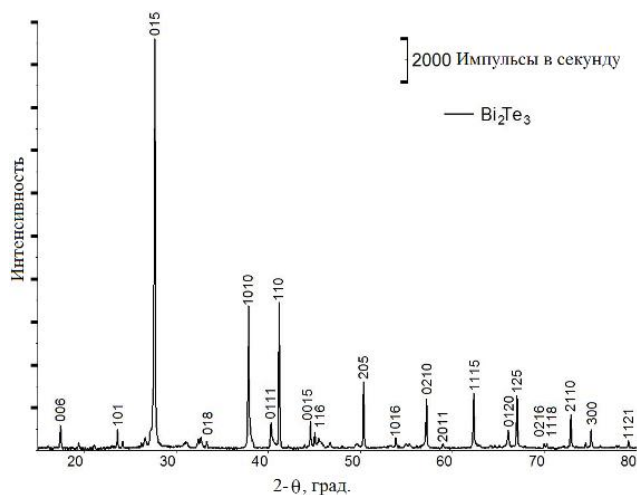


Рисунок 1. Дифрактограмма синтезированного порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

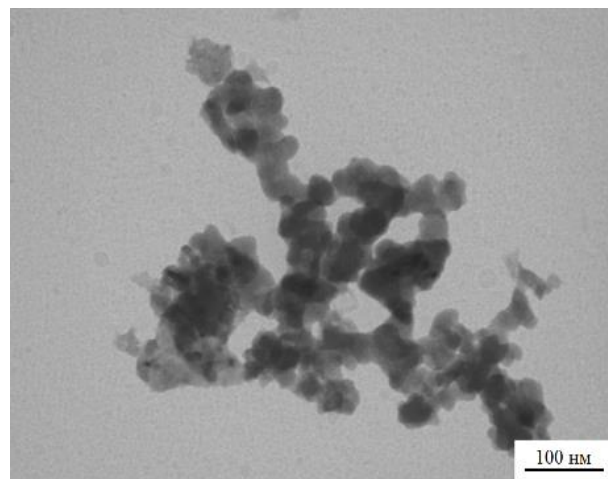


Рисунок 2. ПЭМ-изображение наноразмерного порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

рошка, синтезированного в оптимальных условиях, приведена на рис. 1.

Для определения формы и среднего размера индивидуальных частиц в синтезированном порошке были выполнены его исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2). Было установлено, что частицы в порошке имеют или неправильную форму, или форму различных полиэдров (такие частицы растут по механизму «непрерывного зарождения»), а их размер находится в диапазоне  $\sim 20 \div 50$  нм. Кроме таких частиц, в порошке также были обнаружены гексагональные пластинки (рост по механизму «насыщения зарождения») большего ( $\sim 100$  нм) размера.

Для определения среднего размера частиц в синтезируемом порошке теллурида висмута, с использованием данных ПЭМ, была построена гистограмма распределения частиц по размерам (рис. 3). Было установлено, что функция плотности вероятности  $P(d)$  для распределения на рис. 3 соответствует одномерному логнормальному распределению (сплошная линия)

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp\left(-\frac{(\ln d - \ln \bar{d})^2}{2w^2}\right), \quad (1)$$

где  $d$  - текущий размер частицы,  $\bar{d}$  - средний размер частицы и  $w$  - среднеквадратичное отклонение логарифма размера частицы от среднего значения (характеристика ширины распределения частиц по размерам).

Анализ гистограммы распределения частиц по размерам в синтезируемом порошке позволил получить следующие оценки: средний размер частиц – 28 нм, и среднеквадратичное отклонение – 0,40.

При получении образцов объемного нанокомпозита для консолидации исходного наноразмерного порошка теллурида висмута использовали метод горячего квазиизостатического прессования с использованием тороидального пресса. Компактируемый порошок помещали в графитовую матрицу, разогреваемую пропускаемым через нее электрическим током, и в качестве среды, передающей давление, использовали нитрид бора гексагональной модификации. Горячее квазиизостатическое прессование проводили при давлениях 2, 4, 6 и 8 ГПа для двух температур: 673 и 773 К. Длительность выдержки при давлении

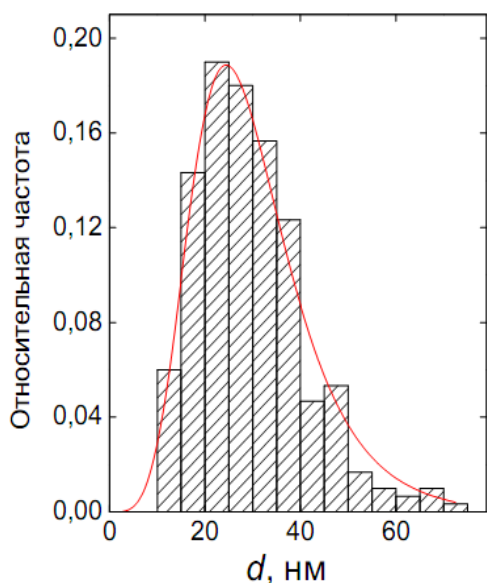


Рисунок 3. Гистограмма распределения частиц по размерам для исходного порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

и температуре квазиизостатического прессования составляла 5 минут. Для характеристики зеренной структуры полученных образцов исследовали их микроструктуру с помощью растровой электронной микроскопии. РЭМ-изображения поверхности образцов, полученных при давлениях горячего квазиизостатического прессования 2, 4, 6 и 8 ГПа и температуре 673 К, показаны на рис. 4. По результатам исследований установлено, что микроструктура образцов сильно зависит от давления. При давлении 2 ГПа полного спекания материала не происходит. В этом случае на поверхности материала наблюдаются сферические образования с характерными размерами  $150 \div 350$  нм, также присутствуют сферические частицы меньшего размера ( $\leq 100$  нм). Формирования зерен, характерных

для поликристаллического материала, не происходит. При увеличении давления выше 2 ГПа микроструктура образцов значительно меняется. В этом случае образцы характеризуются развитой зеренной структурой с характерным размером зерен  $< 100$  нм, причем для давлений 4 и 6 ГПа отдельные зерна легко различаются и имеют ярко выраженную кристаллическую огранку.

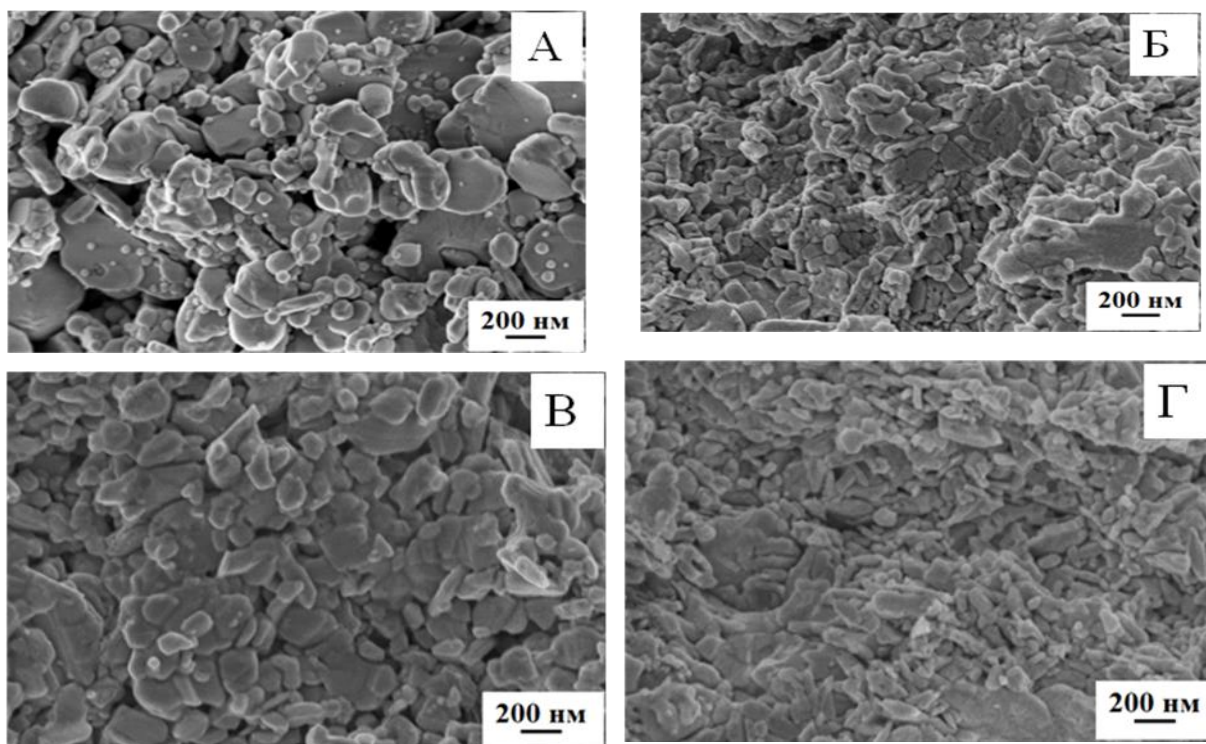


Рисунок 4. РЭМ-изображения поверхности образцов объемного нанокompозита, полученных при температуре горячего квазиизостатического прессования 673 К и давлениях 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 8 ГПа (г)

Формирование однородной зеренной структуры достигается лишь при максимальном давлении 8 ГПа.

Для дальнейшей характеристики изменений микроструктуры образцов при изменении давления горячего квазиизостатического прессования, были построены гистограммы распределения зерен по размерам, проанализированные, как и ранее для исходного порошка теллурида висмута, на основе логнормального распределения. В результате анализа были получены зависимости среднего размера зерна и среднеквадратичного отклонения от давления прессования (рис. 5).

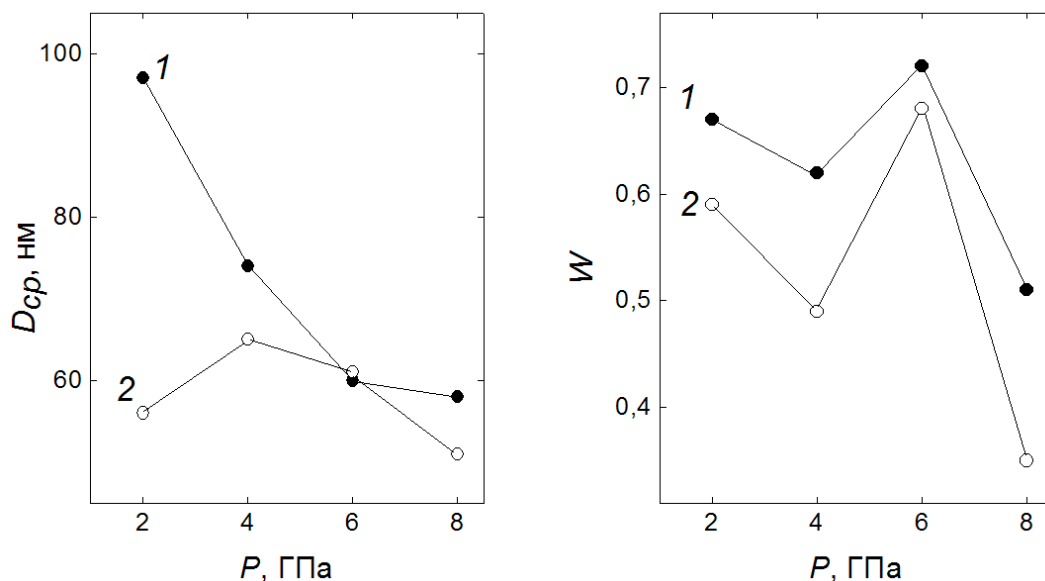


Рисунок 5. Зависимость среднего размера зерна (слева) и среднеквадратичного отклонения (справа) от давления горячего квазиизостатического прессования при различных температурах: 673 (1) и 773 К (2)

Для образца, спекаемого при температуре 673 К, средний размер зерна уменьшается при увеличении давления прессования от ~97 нм при 2 ГПа до ~58 нм при 8 ГПа; аналогичная зависимость для образца, спекаемого при температуре 773 К является более сложной.

Таким образом, полученные с помощью горячего квазиизостатического прессования материалы являются наноматериалами, минимальный разrost зерна и минимальное распределение зерен по размерам, обеспечиваются при наибольшей температуре 773 К и наибольшем давлении 8 ГПа.

Горячее квазиизостатическое прессование совмещает как действие давления, которое приводит, прежде всего, к уплотнению материала за счет уменьшения объема и количества пор, и высокотемпературное спекание, приводящее к объединению частиц исходного порошка в монолитное твердое тело, что также приводит к уменьшению объема пор в материале и его усадке. Важным явлением, происходящим при высоких температурах во время спекания, является рекристаллизация поликристаллического материала, приводящая к появлению новых и росту исходных зерен. Каждый из этих процессов в отдельности

(уплотнение при действии давления, высокотемпературное спекание и рекристаллизация) является достаточно сложным и многостадийным. Сложность и многообразие процессов, протекающих при горячем квазиизостатическом прессовании, делает анализ полученных результатов непростой задачей. Будем считать, что горячее квазиизостатическое давление влияет, прежде всего, на диффузионные процессы.

Известно, что коэффициент диффузии зависит от внешнего изостатического давления следующим образом

$$D(P) = D(P = 0) \exp\left(-\frac{PV^*}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная и  $V^*$  – активационный объем.

Активационный объем  $V^*$  соответствует изменению объема кристалла, связанного с атомной перестройкой в течение термически активированного процесса. Для процессов, скорость которых определяются как температурой  $T$ , так и давлением  $P$ , активационный объем можно определить с помощью выражения

$$V^* = -RT \ln(v)/P, \quad (3)$$

где  $v$  – относительное изменение скорости исследуемого процесса при приложении давления.

Из анализа имеющихся литературных данных, можно заключить, что если внешнее давление не очень велико для исследуемого материала, то диффузия идет по единственному для всех значений давлений механизму и активационный объем фактически не зависит от внешнего давления, и напротив, очень высокое давление может привести к изменению механизма диффузии, например, от вакансионного к межузельному, с соответствующим изменением активационного объема [1].

Используя экспериментальные данные, с помощью выражения (3) в работе определяли возможное изменение активационного объема диффузии в зависимости от давления горячего квазиизостатического прессования для исследуемых образцов объемного нанокompозита, спекаемых при температуре 673 и 773 К. Для расчета величин  $v$  использовали определенные с помощью анализа гистограмм распределения зерен по размерам средние значения площадей зерен образцов объемного нанокompозита.

Установлено, что для более низкой температуры горячего квазиизостатического прессования (673 К) активационный объем имеет очень слабую зависимость от внешнего давления, тогда как для образца спекаемого при температуре 773 К, величина  $V^*$  вначале резко уменьшается в области малых для настоящего эксперимента давлений и затем выходит на насыщение (рис. 6).

Объем атома Те составляет  $20,44 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль, а объем атома Вi –  $21,43 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль, что значительно больше, чем активационные объемы, определенные в нашем эксперименте, кроме значения  $V^*$ , полученного для температуры горячего квазиизостатического прессования 773 К и давления 2 ГПа. Для всех же других случаев можно с хорошей точностью считать, что  $V^* \rightarrow 0 \Omega$  ( $\Omega$  – объем атома) Обычно, если  $V^* \rightarrow 1 \Omega$  имеет место диффузия по вакансионному механизму, если же  $V^* \rightarrow 0 \Omega$ , то реализуется диффузия по межузельному механизму.

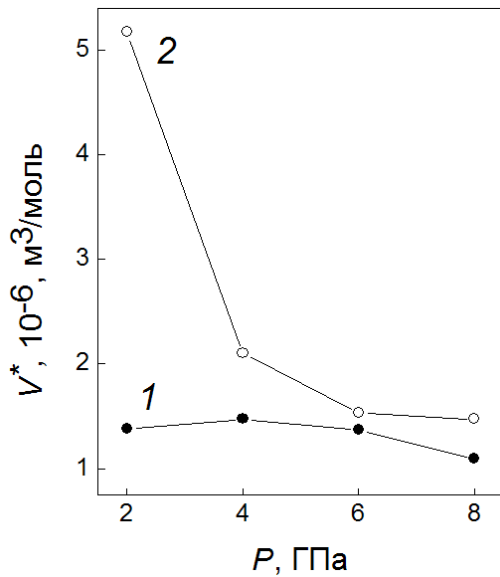


Рисунок 6. Зависимость активационного объема от давления горячего квазиизостатического прессования при различных температурах прессования: 673 (1) и 773 К (2)

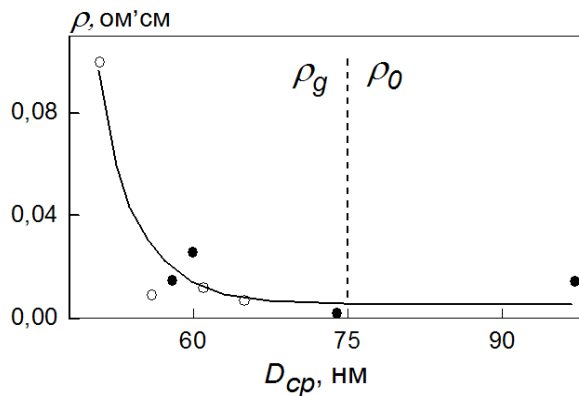


Рисунок 7. Зависимость  $\rho$  от среднего размера зерна для образцов объемного нанокompозита на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (● – температура горячего изостатического прессования 673 К, давления 2, 4, 6 и 8 ГПа, ○ – температура 773 К, давления 2, 4, 6 и 8 ГПа)

Таким образом, можно предположить, что для низкой температуры 673 К все используемые давления достаточно велики, чтобы диффузия проходила только по межузельному механизму. Для более высокой температуры 773 К межузельная диффузия имеет место только при больших давлениях 6 и 8 ГПа. При меньших давлениях  $V^*$  начинает возрастать с уменьшением давления, что может свидетельствовать о переходе к другому механизму диффузии, предположительно, вакансионному.

**Четвертая глава** «Электрофизические свойства объемного нанокompозита на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ » посвящена установлению закономерностей изменения электрофизических свойств образцов объемного нанокompозита на основе чистого теллурида висмута с различным средним значением размера зерна, определяемым условиями горячего квазиизостатического прессования.

Зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho$  от среднего размера зерна  $D_{cp}$  приведена на рис. 7. Из рисунка видно, что при  $D_{cp} \geq 75$  нм электрическое сопротивление практически не зависит от среднего размера зерна, при меньших размерах зерен сопротивление начинает постепенно возрастать с уменьшением  $D_{cp}$ , и ниже  $\sim 60$  нм такое постепенное увеличение сменяется быстрым ростом с достижением максимального значения для образца с минимальным значением  $D_{cp} = 51$  нм. Такая зависимость  $\rho(D_{cp})$  свидетельствует о проявлении размерного эффекта в изменении электрического сопротивления исследуемых образцов с различным значением среднего размера зерна и является

ожидаемой для наноматериалов. На участке кривой  $\rho(D_{cp})$ , где сопротивление  $\rho_0$  не зависит от среднего размера зерна, имеет место объемная проводимость, возрастание же удельного электрического сопротивления  $\rho_g$  с уменьшением  $D_{cp}$  логично связать с вкладом межзеренных границ в изменение электрического сопротивления.

Для анализа влияния размера зерен на удельное электрическое сопротивление исследуемых образцов была использована модель Маядаса-Шатцкеса [2]. В модели предполагается, что рассеяние носителей заряда на межзеренных границах сосуществует одновременно с фоновым изотропным рассеянием на тепловых колебаниях кристаллической решетки и точечных дефектах. Предполагается, что межзеренные границы являются плоскими и ориентированы перпендикулярно вектору напряженности электрического поля  $\vec{E}$ . Для учета рассеяния электронов на межзеренных границах на позиции  $x_n$  для  $n$ -й границы вводится потенциальный барьер вида  $S\delta(x-x_n)$ , где  $S$  – так называемая сила потенциала, которая равна произведению высоты барьера на его ширину. На рис. 8 представлено изменение потенциальной энергии для электрона, испытывающего как рассеяние на межзеренных границах, так и фоновое рассеяние.

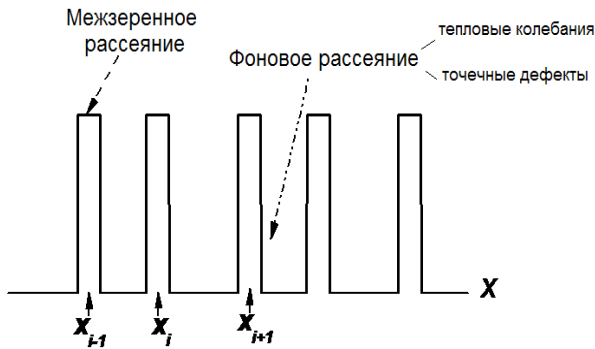


Рисунок 8. Модель для расчета удельного электрического сопротивления, обусловленного как межзеренным рассеянием, так и фоновым рассеянием

В модели Маядаса-Шатцкеса для результирующего удельного электрического сопротивления имеет вид

$$\frac{\rho_0}{\rho_g} = 3 \left[ \frac{1}{3} - \frac{1}{2}\alpha + \alpha^2 - \alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \right], \quad (4)$$

где  $\alpha = \frac{l_e}{D} \cdot \frac{R}{1-R}$ ,  $l_e$  – длина свободного пробега электрона для фонового рассеяния,

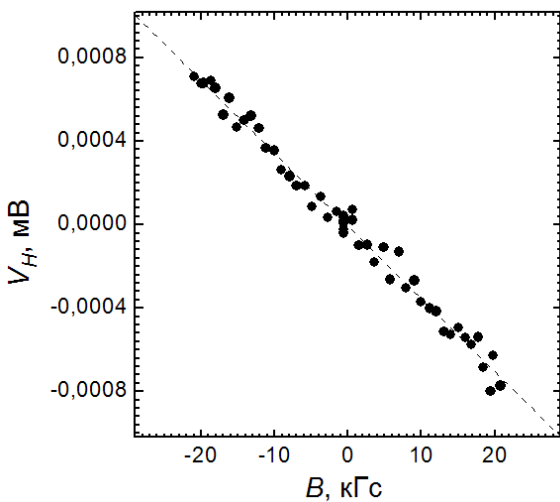


Рисунок 9 - Типичная зависимость  $V_H(B)$  при изучении эффекта Холла

схой разности потенциалов  $V_H$  от индукции внешнего магнитного поля  $B$ . Отрица-

$D$  – среднее расстояние между потенциальными барьерами (средний размер зерна), а сила потенциала  $S$  определяет коэффициент отражения  $R$  электрона от границы (показывает, какая часть электронов отражается от границы).

Установлено, что выражение (4) удовлетворительно описывает экспериментальную кривую  $\rho(D_{cp})$  с  $R \approx 0,7$ .

Для определения типа (электроны или дырки), концентрации  $n$  и Холловской подвижности  $\mu_H$  носителей заряда в исследуемых образцах с различным значением  $D_{cp}$  исследовали эффект Холла. В качестве примера на рис. 9 приведена полученная в таких экспериментах типичная зависимость холловской разности потенциалов  $V_H$  от индукции внешнего магнитного поля  $B$ . Отрица-

тальный наклон линейной зависимости  $V_H(B)$  определяет отрицательный знак постоянной Холла, что свидетельствует в пользу того, что носителями заряда во всех исследуемых образцах являются электроны, т.е. образцы обладают  $n$ -типом проводимости. Согласно [3], формирование донорных центров в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  может быть связано с появлением избытка  $\text{Bi}$ , причем избыточные атомы  $\text{Bi}$  должны располагаться в кристалле с формулой  $A_xB_y$  двумя способами:

- в междоузельных местах (в этом случае на один избыточный атом  $\text{Bi}$  приходится один донор);
- в нормальных позициях кристаллической решетки с образованием вакансий; при этом  $n$  избыточных атомов  $A$  в узлах  $A$  дает  $ny/x$  вакансий в узлах  $B$  (т.е., на один избыточный атом  $\text{Bi}$  будет приходиться  $3/2$  донора).

Определив из зависимостей  $V_H(B)$  значения постоянной Холла и используя измеренные значения удельного электрического сопротивления, далее были рассчитаны значения  $n$  и  $\mu_H$  для образцов с различным средним размером зерна. Зависимости  $n(D_{cp})$  и  $\mu_H(D_{cp})$  приведены на рис. 10.

Из рисунка видно, что, во-первых, полученные значения концентраций согласуются с известными из литературы значениями для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [3], и, во-вторых, при уменьшении среднего размера зерна концентрация вначале быстро уменьшается с последующей явной тенденцией к постоянному значению  $n \approx 1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

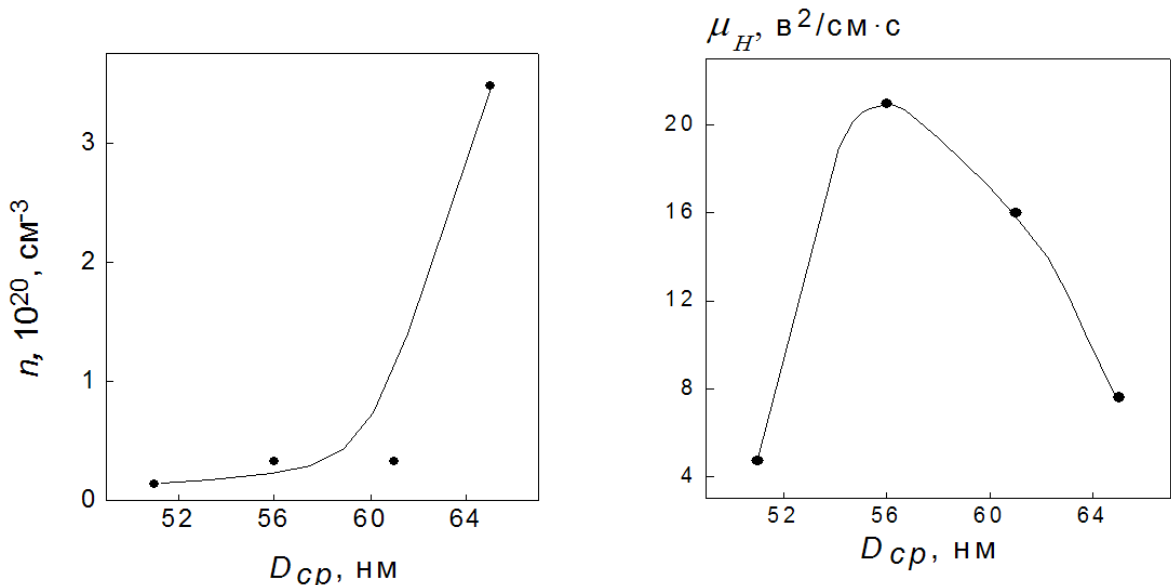


Рисунок 10. Зависимости  $n(D_{cp})$  и  $\mu_H(D_{cp})$  для образцов объемного нанокompозита на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (температура горячего изостатического прессования 773 К, давления 2, 4, 6 и 8 ГПа)

Уменьшение концентрации электронов, как основных носителей заряда, может быть связано с таким изменением дефектной структуры образцов при горячем квазиизостатическом прессовании, при котором, например, под действием давления количество вакансий по теллуру будет уменьшаться, следовательно, будет уменьшаться и концентрация донорных центров (т.е., будет уменьшаться и концентрация электронов). В отличие от падающей с уменьшением  $D_{cp}$  зависимости  $n(D_{cp})$ , зависимость  $\mu_H(D_{cp})$  является экстремальной с появлением макси-

му  $\mu_H$  при  $D_{cp}=56$  нм, причем сами значения подвижности примерно в  $100\div 200$  раз меньше, чем наблюдаемые для обычного  $Bi_2Te_3$  [3]. Это можно связать с эффективным рассеянием электронов на межзеренных границах в объемном нанокompозите (как уже показано выше, коэффициент отражения электронов от границ для такого композита очень велик,  $R \approx 0,7$ ). Вид зависимости  $\mu_H(D_{cp})$  на рис. 10 позволяет утверждать, что в данном случае изменение подвижности может быть обусловлено, по крайней мере, двумя механизмами, один из которых приводит к увеличению, а другой – к уменьшению подвижности носителей заряда при последовательном уменьшении  $D_{cp}$ .

В общем случае полная подвижность носителей заряда действительно определяется несколькими механизмами, причем, в соответствии с правилом Матиссена, полную подвижность можно представить как

$$\mu^{-1} = \mu_{ph}^{-1} + \mu_{imp}^{-1} + \mu_{def}^{-1} + \mu_b^{-1}, \quad (5)$$

где  $\mu_{ph}^{-1}$  соответствует механизму рассеяния электронов на тепловых колебаниях кристаллической решетки,  $\mu_{imp}^{-1}$  – рассеянию электронов на заряженных примесях (заряженных дефектах),  $\mu_{def}^{-1}$  – рассеянию электронов на нейтральных дефектах и  $\mu_b^{-1}$  – рассеянию электронов на межзеренных границах.

Учтем, что экспериментальные данные на рис. 10 получены при одной температуре, следовательно, можно считать, что вклад в общую подвижность от механизма рассеяния электронов на тепловых колебаниях кристаллической решетки будет одинаков для всех образцов. Аналогичное допущение можно сделать и для механизма рассеяния электронов на нейтральных дефектах. Рассеяние электронов на заряженных примесях будет играть заметную роль для сильнолегированных полупроводников. Согласно [3], для теллурида висмута, вследствие его высокой диэлектрической проницаемости ( $\sim 80$ ), условие сильного легирования выполняется уже при концентрации примеси  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а при концентрации примеси  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  вклад рассеяния на заряженных примесях в подвижность носителей заряда становится заметным даже при комнатной температуре. Так как концентрация  $n$  электронов проводимости для исследуемых нами образцов как раз достаточно велика, чтобы соответствующие донорные центры давали заметный вклад в общую подвижность, и эта концентрация понижается с уменьшением среднего размера зерна (рис. 10), можно предположить, что при уменьшении  $n$  (уменьшении  $D_{cp}$ ) будет уменьшаться число заряженных примесей (или заряженных дефектов) и, следовательно, будет уменьшаться и  $\mu_{imp}^{-1}$  для механизма рассеяния электронов на таких примесях (или дефектах), т.е. сама подвижность будет возрастать. Рассеяние электронов на межзеренных границах поликристаллического полупроводника будет тем эффективней, чем ближе размер зерна  $D$  к длине свободного пробега электрона  $l_3$ . Так, в работе [4], для подвижности носителей заряда, обусловленной рассеянием носителей заряда на межзеренных границах, получено следующее выражение

$$\mu_b = \frac{l_3/D}{1+l_3/D} \mu_a, \quad (6)$$

где  $\mu_a$  – подвижность объемного материала (без учета рассеяния электронов на



границах зерен) при учете рассеяния электронов на акустических фононах.

Таким образом, в соответствии с выражением (6) при уменьшении размера зерна подвижность носителей заряда также будет уменьшаться. В этом случае вид зависимости  $\mu_H(D_{cp})$  на рис. 10 определяется двумя механизмами рассеяния электронов, которые показывают противоположные зависимости при уменьшении  $D_{cp}$  – растущую зависимость для механизма рассеяния на заряженных примесях и падающую зависимость для механизма рассеяния на межзеренных границах.

**В пятой главе** «Получение, структура и свойства объемного нанокompозита на основе системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{SiO}_2$ » приведены результаты получения, аттестации и изучения температурной зависимости удельного электрического сопротивления объемного нанокompозита на основе системы «полупроводник  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  – диэлектрик  $\text{SiO}_2$ ».

Предполагается, что в таких нанокompозитах можно обеспечить сочетание низкой решеточной теплопроводности за счет наличия диэлектрика  $\text{SiO}_2$  и достаточно высокой электропроводности за счет туннелирования носителей заряда из одного полупроводникового зерна  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в соседнее полупроводниковое зерно через тонкий диэлектрический слой между зернами. Важным случаем нанокompозита на основе системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{SiO}_2$ , является нанокompозит, построенный из наночастиц типа «ядро-оболочка»  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@ \text{SiO}_2$ . В таких наночастицах, где «ядро» представляет собой традиционный термоэлектрический материал, а «оболочка» – тонкий слой диэлектрика с низкой теплопроводностью, можно уже в самих исходных наночастицах создать физические предпосылки для повышения величины термоэлектрической добротности. ПЭМ-изображения наночастиц «ядро-оболочка»  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@ \text{SiO}_2$  представлены на рис. 11. На этом рисунке представлены практически сферические частицы размерами 100-200 нм, покрытые оболочками толщиной несколько десятков нм. Следует заметить, что размер таких частиц в синтезируемом порошке изменяется от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Исследование элементного состава индивидуальной частицы с помощью энергодисперсионного микроанализа подтвердило, что ядра таких частиц состоят из  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , а

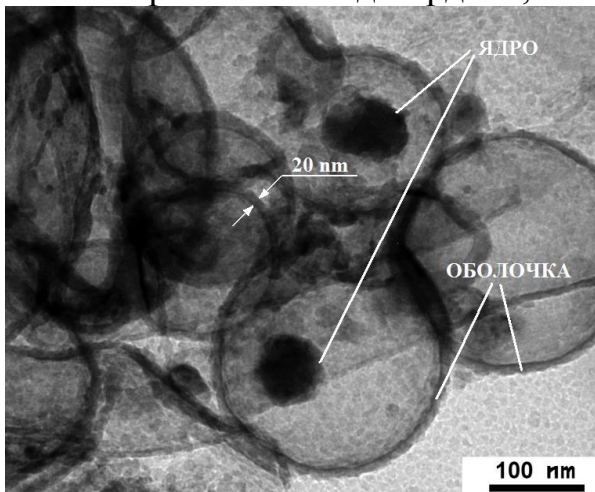


Рисунок 11. ПЭМ-изображения наночастиц  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@ \text{SiO}_2$

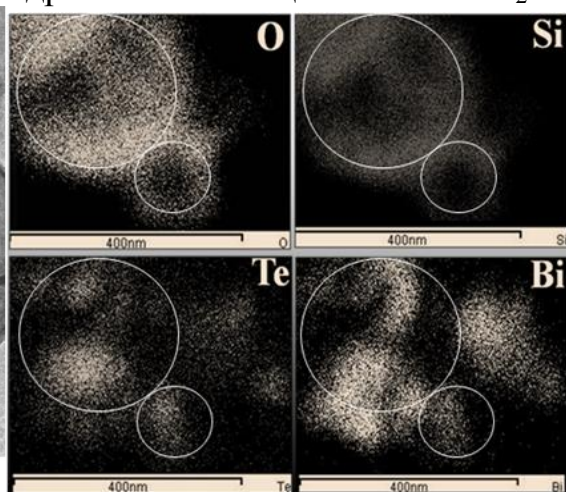


Рисунок 12. Распределение элементов O, Si, Te и Bi в индивидуальных частицах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@ \text{SiO}_2$

оболочки – из  $\text{SiO}_2$ , т.е. действительно, синтезированные наночастицы представляют собой частицы «ядро-оболочка»  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@ \text{SiO}_2$  (рис. 12). Из рисунка видно, что внешние области частицы содержат кислород и кремний, что соответствует оболочке  $\text{SiO}_2$ , внутри таких областей присутствуют теллур и висмут, что характеризует состав ядра  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

По данным РФА было установлено, что синтезируемый порошок, состоящий из частиц  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@ \text{SiO}_2$ , содержит в основном фазу теллурида висмута с небольшим содержанием оксида висмута, оксида теллура и теллура. Фаза  $\text{SiO}_2$  обнаружена не была, что связано как с ее малым содержанием, так и, вероятно, с существованием этой фазы в аморфном состоянии.

Исследование поверхности нанокompозита на основе наночастиц  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@ \text{SiO}_2$ , выполненное с помощью РЭМ, показало, что такой нанокompозит имеет практически беспористую и однородную зеренную структуру со средним размером зерна  $\sim 60$  нм. Можно предположить, что при получении нанокompозита будет образовываться существенно неоднородный по электрическим свойствам объемный материал, состоящий из полупроводниковой фазы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и диэлектрической фазы  $\text{SiO}_2$ . Результаты сканирующей зондовой микроскопии подтверждают, что действительно полученный композит состоит из областей с существенно различной электропроводностью (рис. 13). Такой материал можно представлять как систему полупроводниковых зерен, связанных друг с другом туннельными контактами; как уже отмечалось, протекание электрического тока в этом случае может осуществляться по механизму туннелирования носителей заряда из одного полупроводникового зерна в соседнее полупроводниковое зерно через тонкий диэлектрический слой контакта между зернами. На рис. 14 а) представлена зависимость  $\rho(T)$  для объемного нанокompозита на основе системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{SiO}_2$  с содержанием диоксида кремния 1 вес. %. Повышение сопротивления нанокompозита при уменьшении температуры свидетельствует о полупроводниковом типе его проводимости.

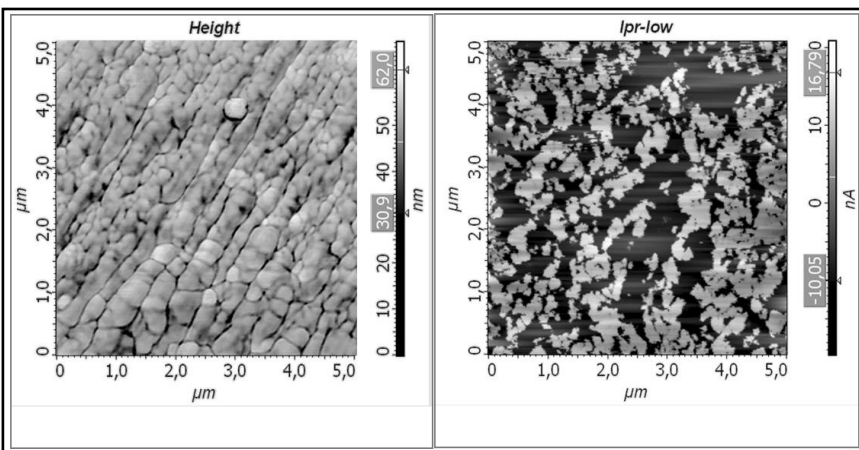


Рисунок 13. СЗМ-изображение поверхности нанокompозита (слева) и распределения поверхностного сопротивления (справа) на основе системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{SiO}_2$  (темные области - высокое сопротивление, светлые – низкое)

Известно [5], что в случае, если электропроводность происходит по туннельному механизму, температурная зависимость  $\rho$  будет определяться выражением

$$\rho = \rho_0 \exp \left\{ 2 \left( \frac{c}{k} \right)^{\frac{1}{2}} T^{-\frac{1}{2}} \right\}, \quad (7)$$

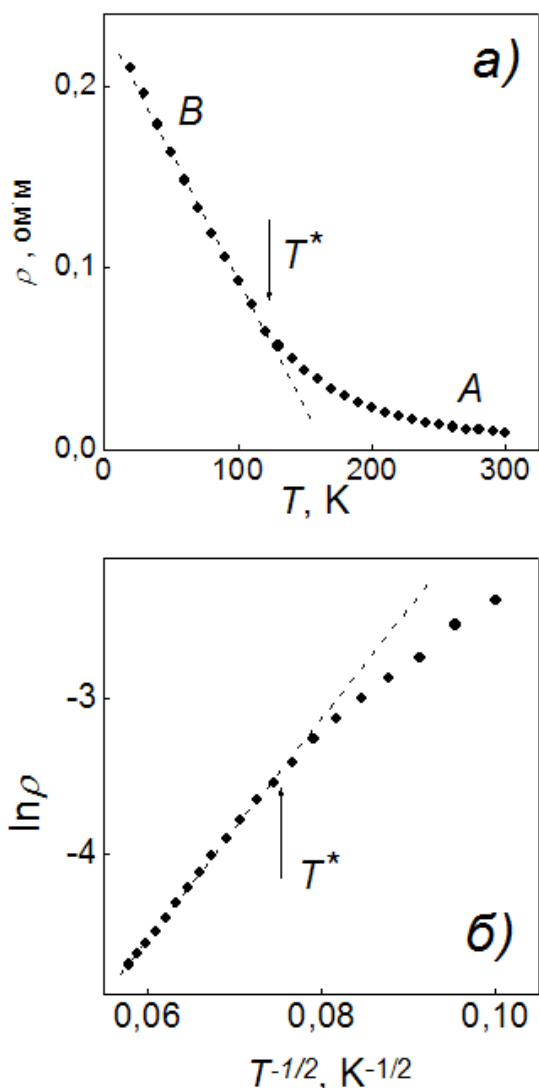


Рисунок 14. Зависимости  $\rho(T)$  (а) и  $\ln\rho(T^{1/2})$  (б) для объемного нанокompозита системы  $Bi_2Te_3 - SiO_2$

2. Установлено влияние температуры и давления горячего квазиизостатического прессования на формирование микро- и наноструктуры объемного нанокompозита на основе чистого теллурида висмута; проанализированы закономерности изменения активационного объема диффузии, обеспечивающего рост зерен объемного нанокompозита в процессе высокотемпературного спекания под давлением; установлено, что для температуры спекания 773 К при увеличении давления горячего квазиизостатического прессования имеет место уменьшение активационного объема, свидетельствующее о смене механизма диффузии, предположительно, от вакансионного механизма (в области малых давлений) к межузельному механизму (при больших давлениях).

3. Обнаружен размерный эффект в изменении удельного электрического сопротивления объемного нанокompозита на основе чистого теллурида висму-

где  $C$  – энергия активации туннелирования носителей заряда.

Зависимость  $\ln\rho$  от  $T^{1/2}$  для исследуемого композита показана на рис. 14 б). В некотором интервале температур (от  $T^* \approx 130$  К до 300 К, участок А) эта зависимость является практически линейной, что позволяет сделать вывод, что для данного температурного интервала электропроводность действительно реализуется по туннельному механизму.

Для выяснения механизма электропроводности на низкотемпературном участке в зависимости  $\rho(T)$  необходимо проведение дополнительных экспериментов.

Таким образом, установлено, что в объемном нанокompозите на основе системы  $Bi_2Te_3 - SiO_2$ , удельное электрическое сопротивление возрастает с уменьшением температуры и в интервале 130÷300 К определяется туннельным механизмом.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения объемного нанокompозита на основе чистого теллурида висмута, основанный на сольво-термально-микроволновом синтезе исходного наноразмерного порошка и его последующем спекании с помощью горячего квазиизостатического прессования; определены оптимальные условия получения, как исходного порошка, так и самого нанокompозита.

та; анализ экспериментальных данных на основе модели Маядаса-Шатцкеса позволил получить оценку коэффициента отражения электронов от межзеренной границы, равную 0,7.

4. На основе исследования эффекта Холла установлено, что основными носителями заряда в объемном нанокompозите на основе чистого теллурида висмута являются электроны, подвижность носителей имеет экстремальную зависимость при уменьшении среднего размера зерна образцов, свидетельствующую о действии двух конкурирующих механизмах рассеяния носителей заряда: рассеяние на заряженных примесях (подвижность возрастает с уменьшением размера зерна) и рассеяние на межзеренных границах (подвижность падает с уменьшением размера зерна).

5. Впервые синтезированы наночастицы типа «ядро-оболочка»  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$ , используемые для получения объемного нанокompозита на основе системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{SiO}_2$ . Установлено, что в интервале температур 130-300 К электропроводность объемного нанокompозита реализуется по туннельному механизму.

#### Список цитируемой литературы

1. Curtin H.R. Effect on pressure on the intermetallic diffusion on silver in lead [Text] / H.R. Curtin, D.L. Decker, H.B. Vanfleet. // Phys. Rev. B. – 1965. – Vol. 139 - No 5a – pp. A1552 – A1557.
2. Mayadas A.V. Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces [Text] / A.V. Mayadas, M. Shatzkes // Phys. Rev. B. – 1970. – Vol. 1. – No. 4. – pp. 1382-1388.
3. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [Текст] / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
4. Булат Л.П. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала на основе твердого раствора  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  [Текст] / Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Д.А. Пшенай-Северин // ФТТ. – 2011. – Т. 52. – № 9. – с. 1712-1716.
5. Sheng P. Hopping conductivity in granular metals [Text] / P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie // Phys. Rev. Lett. – 1973. – Vol. 31. - No. 1. – pp. 44-47.

#### Основные публикации автора по теме диссертации

*Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ*

1. Kozhemyakin G.N. Thermoelectric properties of nanocrystalline solid solutions of bismuth and antimony chalcogenides [Text] / G.N. Kozhemyakin, R.S. Erofeev, A.N. Parashchenko, O.N.Ivanov, D.A.Kolesnikov, O.N. Maradudina // Crystallography reports. – 2012. – Vol. 57. – No7. – pp. 939-942.
2. Марадудина О.Н. Характеризация объемного наноструктурированного материала на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , приготовленного микроволново-сольвотермальным синтезом и горячим изостатическим прессованием [Текст] / О.Н. Марадудина // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». -2012. – Т. -113. - № 9 – с. 121-126.
3. Любушкин Р.А. Получение термоэлектрического материала на основе частиц типа «ядро-оболочка»  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$  [Текст] / Р.А. Любушкин, О.Н. Марадудина,

М.Н. Япрынец, О.Н. Иванов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2012. – Т. 116. - № 12, с. 33-35.

4. Иванов О.Н. Особенности электропроводности термоэлектрического материала на основе наночастиц  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$  [Текст] / О.Н. Иванов, О.Н. Марадудина, Р.А. Любушкин // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2012. – Т.116. – № 12 – с. 29-32.

5. Марадудина О.Н. Получение и свойства объемного наноструктурного материала на основе термоэлектрика  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [Текст] / О.Н. Марадудина, Р.А. Любушкин, В. Лойковски, О.Н. Иванов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». -2011. – Т. 97. – № 5– с. 49-54.

6. Соклакова О.Н. Особенности наноструктуры и электрофизических свойств объемного композита на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [Текст] / О.Н. Соклакова // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2013. – № 11.

7. Ivanov O.N. Nanostructural thermoelectric materials obtained by solvothermal synthesis and hot isostatic pressure [Text] / O.N. Ivanov, W. Lojkowski, R.A. Lyubushkin, O.N. Maradudina // Научные ведомости БелГУ, Серия: Математика, Физика. – 2012. – Т. 130. – № 11. – с. 134-139.

#### *Основные публикации*

#### *в научных журналах и сборниках трудов научных конференций*

1. Maradudina O.N. Preparation of nanocrystalline  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  via microwave-solvothermal synthesis and hot isostatic pressure [Text] / O.N. Maradudina, R.A. Lyubushkin, W.Lojkowski, O.N. Ivanov // Journal of thermoelectricity. – 2013. – № 3. – pp. 17-21.

2. Любушкин Р.А. Получение термоэлектрического наноматериала на основе твердого раствора  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  [Текст] / Р.А. Любушкин, О.Н. Марадудина, О.Н. Иванов, В.В. Сирота // ФП ФИП PSE. – 2010. – .8. – № 3. – с. 271-275.

3. Марадудина О.Н. Получение и исследование наноструктурированных термоэлектрических материалов на основе твердых растворов  $\text{Bi-Te-Sb}$  [Текст] / О.Н. Марадудина, Р.А.Любушкин, О.Н. Иванов // Труды международной научно-технической конференции (НФМ,10). – 2010. – с. 438-440.

Подписано в печать 25.10.2013. Гарнитура Times New Roman  
Формат 60×84/16. Усл. п. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 411.  
Оригинал-макет подготовлен и тиражирован в ИД «Белгород» НИУ «БелГУ»  
308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85



