# Precarpathian University

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

> вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

E-mail: freik@pu.if.ua Phone: +380-342-503752 Fax: +380-3422-31574

#### Прикарпатський національний університет **PreCarpathian National University**





#### **University's Institution and Faculties**

The University comprises **11** educational institutes: Institute of Natural Sciences, Institute of Philology, Institute of Law, Institute of History and Political Science, Institute of Arts, Institute of Tourism and Management, Institute of Pedagogy, Institute of Pre-University and Further Education, Institute of the Humanities, computing engineering. Kolomyia Institute, Mukachevo Institute; **6 faculties:** Faculty of Economics, Faculty of Mathematics and Informatics, Faculty of Physics and Technology, Faculty of Philosophy, Faculty of Physical Training and Sports, Faculty of Foreign Languages), 3 colleges: Law College in Ivano-Frankivsk, Kolomyia Pedagogical College, Verkhovyna Mukachevo, Dolyna, and Chortkiv College of Tourism and Hotel Business, 4 educational consulting centers.

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University was created on August, 26, 1992 on the base of Pedagogical (old: Stanislav Teacher's Institute) Institute, that founded on 1940. To now University prepare the bachelors, specialists, and master's on 32 **specialization**. For years the existence by educational establishment over 50 000 specialists are prepared. On the faculties of University study about 19 000 students. For them there are the created laboratories a computer, aoudioand videoclasses, other specialized cabinets, equipped by modern devices,

#### **Region branches of University:**

Kalush, Kolomiya, Rakhiv,



#### **Physical-Chemical Institute**

was created on the base of Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University on 1999.

Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

*Email: FCSS@pu.if.ua*; *freik@pu.if.ua*; *web-page:web-page* 

web-page:www.pu.if.ua/inst/phys\_che

# Основні наукові напрямки:

- 1. Технологія тонких плівок і наноструктур.
- 2. Технологія термоелектричних матеріалів.
- **3. Кристалохімія дефектної підсистеми і фізико-хімічні властивості кристалів і плівок.**
- 4. Транспортні явища у кристалах.

5. Механізми розсіювання носіїв струму у тонких плівках і наноструктурах.

# Матеріали:

**1.** Халькогеніди свинцю, олова, германію (PbS, PbSe, PbTe, SnTe, GeTe). **2.** Халькогеніди цинку і кадмію (ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe).



#### **Physical-Chemical Institute**

was created on the base of Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University on 1999.

Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

Email: FCSS@pu.if.ua; freik@pu.if.ua; Fax: +38 (03422) 31574 web-page:www.pu.if.ua/inst/phys\_che



Лабораторія технології тонких плівок



### **Physical-Chemical Institute**

was created on the base of Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University on 1999.

Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

Email: FCSS@pu.if.ua; freik@pu.if.ua; Fax: +38 (03422) 31574 web-page:www.pu.if.ua/inst/phys\_che



Лабораторії електронної мікроскопії





#### **Physical-Chemical Institute**

was created on the base of Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University on 1999.

Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

Email: FCSS@pu.if.ua; freik@pu.if.ua; Fax: +38 (03422) 31574

web-page:www.pu.if.ua/inst/phys\_che



Лабораторії рентгеноструктурного аналізу



#### **Physical-Chemical Institute**

was created on the base of Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University on 1999.

Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

Email: FCSS@pu.if.ua; freik@pu.if.ua; Fax: +38 (03422) 31574 web-page:www.pu.if.ua/inst/phys\_che



#### Лабораторія кінетичних явищ





Науковий журнал "Фізика і хімія твердого тіла" (ФХТТ)

Scientific Journal "Physics and Chemistry of Solid State" (PCSS)

> The articles are published in this journal over the following fields:

- Crystallochemistry and thermodynamics of Solid State;
- Physics, chemistry and technology of crystals and thin films;  $\geq$
- Physics and chemistry of surface;
- Nanostructures and nanotechnologies;  $\geq$
- The phase diagrams of equilibrium;  $\geq$
- Heterogenous systems and line-to-line interplays;  $\geq$
- Composite and structural materials;
- Information and electronic technologies;  $\succ$
- Physics and technics of Super High Frequency.

Journal "Physics and Chemistry of Solid State" is include to the list of High Attestation Commission of Ukraine at the physics-mathematics, chemical, and technical branches of science as specialized scientific journal.



**International Conference on Physics and Technology of Thin Films (ICPTTF)** 



#### Thin films technology (metals, semiconductors, dielectrics, conductive polymers) and their research methods.

- Physical-chemical properties of the films.
- Nanotechnologies and nanomaterials, quantum-size structures.
- Thin film elemental compounds for electronic devices.
- Thin films on information systems.

- development of perspective methods of thin films growth;
- defect formation, inter-phase interaction and relaxation processes;
- modeling of physical processes in films and structures on their basis;
- processes on the films surface and hetero-boundaries;
- organic conductive films; the applied aspects of thin films technology;
- thin films elements of electronic devices and integral microcircuits;
- mechanical properties of thin films and covers;
- disordered semiconductor materials.

9



International Conference on Physics andปังหมง-มีเพเงหมง ไหงานางา cchnology of Thin Films (ICPTTF)





The opening of XI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XI May, 7-12, 2007 (Huta, Ivano-Frankivsk region, Ukraine): in presidium from left – Prof. Freik D.M., Prof. Myronyuk I.F., academicians NAS of Ukraine Litovchenko V.G., and Stasyuk I.V., academicians NAS of Belarusj Tochytsky E.I.



International Conference on Physics and<br/>ประเพางให้เห็นหน้าไห้เป็นบราไล่ Conference on Physics and<br/>(ICPTTF)



The participants of XI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems IOPTTFN-XI May, 7-12, 2007, Huta Village.



International Conference on Physics andปังหมง-มีเพเงาหมด ใหลายการได้ Conference on Physics andปังหมง-มีเพเงาหมด ใหลายการได้ Conference on Physics and





The participants of XI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XII

May, 18-23, 2009, Huta Village.





International Conference on Physics and<br/>ปรัยหรือ-มี่มีที่งานหน้า ให้เป็นบราว<br/>Cechnology of Thin Films (ICPTTF)







#### САНАТОРІЙ ''КАРПАТСЬКІ ЗОРІ''

м. Косів вул. Над Гуком, 15, Івано-Франківська область, 78600, Україна. Тел./факс 2-16-93, тел. 2-29-47



International Conference on Physics and<br/>ปรัยหรือ-มี่มีที่งานหน้า ให้เป็นบราว<br/>Cechnology of Thin Films (ICPTTF)







International Conference on Physics and<br/>
Фізико-Хімічний Інститут echnology of Thin Films (ICPTTF)









#### Санаторійпрофілакторій "ЯРЕМЧЕ"

м. Яремче, вул. Свободи 330, Івано-Франківська обл., 78500, тел.(803434) 31224, 31354 15



International Conference on Physics andปังหมง-มี่หม่งหมด ไหยงหมงConference on Physics andConference on Physics and<t





тел. (0342) 55<sup>1</sup>81 36



 International Conference on Physics and

 ข้เวยหลง-มี่หน่งหนัง ใหลายการว่า Cechnology of Thin Films (ICPTTF)





The participants of XI International Conference on Physics and Fechnology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XII

May, 18-23, 2009, Huta Village.



Виїзна сесія Наукової ради НАН України з проблеми "Електрохімія"



21-25 січня 2013 року.

# Технологічні аспекти наноструктур і проблеми термоелектрики

Д.М. Фрейк, Л.Й. Межиловська





# Зміст

- 1. Проблеми енергетичного забезпечення
- 2. Термоелектричні матеріали
- 3. Наноструктури
- 4. Технологія наноструктур
- 5. Розмірні ефекти у наноструктурах
- 6. Нанокомпозитні термоелектричні матеріали
- 7. Основні напрямки застосування термоелектричних пристроїв
- 8. Наші досягнення
- 9. Висновки





Мировое производство первичных энергоресурсов по видам топлива



- 🗖 Газ
- Нефть
- Уголь
- Ядерная и гидро- энергетика, биомасса, другие возобновляемые источники

Источник World Oil Outlook, 2011

### Проблеми енергетичного забезпечення

#### енергоресурсів 6% 7% 14% 8% 17% Підроресурси та інші 15% 7% відновлювальні лжереля 23% 16% 19% 23% И Уран 19% 38% 41% 35% 41% ∎Нафта 24% 22% 21% ■ Fax CILLA 20

Структура і обсяги використання





Проблеми енергетичного забезпечення

Реалії і тенденції використання енергоресурсів в Україні







# Проблеми використання теплової енергії



Залежність втрат теплової енергії від розподілу температур поверхні промислових агрегатів.

П. Шестаковский. Термоэлектрические источники альтернативного питания // Новые технологии. № 12. с.131-138- (2010).





# Термоелектричні ефекти в розв'язанні проблем цивілізації



термоелектричні генератори (ТЕГ)
 пряме перетворення тепла в електроенергію;



термоелектричні охолоджувачі – пряме охолодження об'єкта шляхом пропускання струму через термоелемент.

# Термоелектричні матеріали

Термоелектричні параметри

Формула

$$ZT = S^2 \sigma T / k \tag{1}$$

*Йоффе:* де S - термо-ЕРС, σ - електропровідність, k - теплопровідність

$$k = k_e + k_{\Gamma} \tag{2}$$

k<sub>e</sub> – електронна теплопровідність, k<sub>г</sub> – граткова теплопровідність.

 $PF=S^2\sigma$  [BTM<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>] - коефіцієнт потужності, PTF=TS<sup>2</sup> $\sigma$  [BTM<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>] - температурний коефіцієнт потужності.

Формула Мотта:

Закон Відемана-Франца:

$$= L_0 T \tag{3}$$

Для термоелектричних пристроїв використовують матеріали, для яких при 300К: S = 100-300 мкВК<sup>-1</sup>,  $\sigma = 10^3 \cdot 10^5 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\mu = 10^3 \text{ cm}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1}$ , n=10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>, Z=2,75 · 10<sup>-3</sup> K<sup>-1</sup>, ZT=1.

 $\chi_{e}$ 

 $\sigma$ 

**PF** = 0,004 Втм-1К-2, PTF = 0,5 Вт⋅м-1К-1

$$S = \frac{\pi^2 T}{3e} \frac{\partial \ln \sigma}{\partial E}\Big|_{E=E_F} = \frac{\pi^2 T}{3e} \frac{\partial \ln (\upsilon^2 g \tau)}{\partial E}\Big|_{E=E_F}$$
(4)

Z – термоелектрична добротність, S – коефіцієнт Зеєбека, T- абсолютна температура, е – заряд електрона,  $\sigma$  – електропровідність матеріалу,  $E_F$  – енергія Фермі, v – швидкість носіїв, g – густина станів,  $\tau$  – їх час релаксації,  $\chi$  – теплопровідність,  $\chi$ е- електонний вклад в теплопровідність,  $L_0$ - стала Лоренца.



Виїзна сесія Наукової ради НАН України з проблеми "Електрохімія"



21-25 січня 2013 року.

# Термоелектричні матеріали



25

# Термоелектричні матеріали



#### Розвиток уявлень про можливості підвищення добротності наноматеріалів

#### Ріст *ZT* багатьох типових термоелектричних матеріалів з часом



Наноструктури

Ріст кількості публікацій, які відносяться до термоелектрики у період з 1955 р. по 2007 р.



# Наноструктури

### Типи наноструктур

квантові точки (КТ) (quantum dots (QD)) — структури, розміри яких у всіх трьох напрямах становлять кілька міжатомних відстаней (у залежності від масштабу розгляду структура вважається нульвимірною або тривимірною);

≻квантові нитки (КН) (quantum wires (QWr)) — структури, тозміри яких у двох напрямах СТАНОВЛЯТЬ кілька міжатомних відстаней, а розмір у третьому напрямі являє собою макроскопічну величину;

≻ квантові стінки ( КС ), або квантові ями (quantum wells (QW)) структури, розмір яких в одному напрямі становить кілька міжатомних відстаней, а розміри у двох інших напрямах являють собою макроскопічну величину.

# Наноструктури

#### Дві стратегії

В області низькорозмірної термоелектрики з метою підвищення термоелектричної ефективності вводяться дві стратегії:

- використання квантово-розмірних явищ для підвищення коефіцієнту Зеєбека S та для контролю S і електропровідності σ в деякій мірі незалежно;
- 2) введення численних границь, що розсіюють фонони більш ефективно ніж електрони, а також розсіюють переважно ті фонони, які мають найбільший вклад у теплопровідність.

#### Три концепції

Можливість використання низькорозмірних матеріалів для термоелектричного підвищення продуктивності була наближена трьома концепціями:

- ''carrier-pocket'' інженерія;
- фільтрація енергії;
- **перехід напівметал-напівпровідник (НМНП-перехід).**

## Методи одержання наноматеріалів

Група	Основні види	Об'єкти
Порошкова технологія	Метод Глейтера (газо фазне осадження та комплектування) Гаряча обробка тиском Високі статистичні та динамічні тиски при звичайних та високих температурах	Метали, розплави, хімічні сполуки
Інтенсивна пластична деформація	Рівноканальне кутову пресування Деформація крученням Обробка тиском багатошарових композитів Фазовий наклеп	Метали, розплави
Контрольована кристаліза- ція із аморфного стану	Звичайні та високі тиски	Аморфні речовини
Плівкова технологія	Хімічне осадження із газової фази (CVD) Фазове осадження із газової фази (PVD) Електроосадження Золь-гель технологія	Елементи, розплави, хімічні сполуки





# Технологія наноструктур

Молекулярно-променева епітаксія наноструктур



- 1 блок нагріву;
- 2 підкладка;
- 3 заслінка окремої комірки

4 – ефузні комірки основних компонентів ГС;

5 - ефузні комірки легуючих домішок

# Технологія наноструктур Надгратки квантових точок. Модель. Процеси росту (Stranski-Krastanov mechanism)



а - утворення пірамідальних островків InAs в результаті трансформації плоских шарів цього напівпровідника (пунктир), вирощуваних на підкладці GaAs із Відмінними параметрами гратки;

б – система зв'язаних вертикально квантових точок InAs на підкладці GaAs.

В.И. Белявский Физические основы полупроводниковой нанотехнологии // Соросовский образовательный журнал. Физика. № 10, 1998, с. 92-98 31



#### Надгратки квантових точок. Структура.

Полученные с помощью атомно-силовой изображения микроскопии верхнего (незарощенного) слоя квантовых точек PbSe при различных номинальных ростовых толщиных слоя PbSe (от одного до восьми монослоев) для сверхрешетки (100)периодов); квантовых точек выращивались квантовые ТОЧКИ при температуре 360 С. На вставке результат математической обработки (спектр полученных изображений, мощности) видно появление шести четких пиков при появлении упорядочения решетки расположения квантовых точек В плоскости слоя (гексагональная решетка).

A. Raab, R. T. Lechner, G. Springholz Growth temperature and coverage dependence of vertical and lateral ordering in selfassembled PbSe quantum-dot superlattices // Physical review, B 67, 2003, P. 165321.

#### Надгратки квантових точок. Структура.



Полученные С помощью атомносиловой микроскопии изображения (незарощенного) верхнего СЛОЯ квантовых точек PbSe ДЛЯ (30)сверхрешетки квантовых точек периодов) при номинаельной толщине слоя PbSe пять мономолекулярных слоев для ростовых температур от 340 С до 400 С. На вставке результат обработки (спектр математической мощности) полученных изображений, видно появление шести четких пиков при появлении упорядочения решетки расположения квантовых точек B (гексагональная плоскости СЛОЯ решетка).

A. Raab, R. T. Lechner, G. Springholz Growth temperature and coverage dependence of vertical and lateral ordering in self-assembled PbSe quantum-dot superlattices // Physical review, B 67, 2003, P. 165321.

#### Надгратки квантових точок. Структура.



Зображення квантових точок PbSe на поверхні надгратки PbSe/Pb1- $xEu_xTe$ з товщинами шару Pb1- $xEu_xTe$  (a) 320 Å, (b) 465 Å, and (c) 660 Å отримані на атомно-силовому мікроскопі.

*G. Springholz, M. Pinczolits, P. Mayer, V. Holy, G. Bauer, H. H. Kang, L. Salamanca-Riba Tuning of Vertical and Lateral Correlations in Self-Organized PbSe/Pb*<sub>1-x</sub>*Eu*<sub>x</sub>*Te Quantum Dot Superlattices // Physical review letters, V 84, N 20, 2000, P. 4669-4672.* 34

# Молекулярно-променева епітаксія наноструктур

Процеси росту (Volmer-Weber mechanism)



Рис. 4. Гістограми діаметра (а) і висоти (б) квантових точок PbTe/BaF<sub>2</sub> для різної товщини моношарів: S2 – 1.5 ML; S3 – 6 ML.

**S.O. Ferreira, B.R.A. Neves // Journal of Cristal Growth, 231. – 2001. – P. 121-128.** 

# Метод гарячої стінки

#### Технологія



Общей вид, конструкция (a) и температурный профиль (б) испарительной ячейки для получения плеонк А<sup>IV</sup>В<sup>VI</sup> методом гарячей стенки:

1– нагреватели стенок камеры, основного и дополнителього источников; 2 – кварцевая камера; 3 – радиа-ционный экран; 4 – нагреватель подложек; 5 – подложка; 6 – маска; 7 – механическая заслонка; 8 – источник основного материалу; 9 – легирующий источник.
### Метод газодинамічного потоку пари

#### Технологія



#### Общий вид и схема реализации газодинамического потока пара у квазизамкнутом объеме (a) и распределение температуры Т<sub>С</sub> вдоль стенок камеры (б): 1 – навеска для испарения; 2 – стенки камеры; 3 – подложка; 4 – конденсат.



#### Nanostructure technology of AIVBVI semiconductor compounds

Freyik D.M., Mezhylovska L.Yo.



Метод газодинамічного потоку пари Розрахунок параметрів

$$\mathbf{x}_{\kappa p} = \left[ \mathbf{T}_{\mathrm{B}}(1-\eta) + 1, 3\frac{\mathrm{R}\mathrm{T}_{\mathrm{B}}}{\mathrm{E}_{\mathrm{S}}} \right] \frac{\mathrm{d}\mathrm{T}_{\mathrm{C}}}{\mathrm{d}\mathrm{x}}$$

 $\alpha = 1 - \Phi^3 \exp f - \kappa e \phi \phi$ ициент конденсации

$$\Phi = \frac{1 + \frac{\gamma - 1}{2}M^2}{\frac{\gamma + 1}{2}} \quad f = \frac{6,88\xi}{1 - 0,242\xi} \quad \xi = \frac{x - x_{\kappa p}}{L - x_{\kappa p}}$$

#### Нормированные значения:

$$\rho/\rho_1 = \Phi^{2,5} - плотности$$
  
 $P/P_1 = \Phi^{3,5} - давления$   
 $T/T_1 = \Phi - температуры$   
 $G/G_1 = M\Phi^3 - потерь$   
 $v/v_1 = M\Phi^{0,5} - скорости потока$   
 $\omega/\omega_1 = 1, 6(\Phi - expf) - итоговой$   
скорости конденсации

$$\begin{split} \gamma &= \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} \\ \psi &= \frac{\rho(T_B)}{\rho_H(T_C)} - \text{степень пересищения} \\ \psi &= 0,33 \frac{T_C}{T_B} \left(\frac{1}{\Phi}\right)^{2,5} \exp A \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_B}\right)^{2,3025} \\ T_C &= T_{\kappa p} - \frac{dT_C}{dx} \cdot \xi \left(L - x_{\kappa p}\right) \end{split}$$





Кристаллическая структура PbTe, осажденного на слюде, размещенной вдоль потока пара при  $\frac{dT_C}{dx} = -5 \cdot 10^3 \text{ K/M}$  и пересищении  $\psi$ : a,6 - 2, 4; в, г, д, e - 12; є - 34, ж - 2·10<sup>2</sup>; з, и - 3·10<sup>4</sup>

### Метод газодинамічного потоку пари Кристалічна структура







Кристаллическая структура РbTe, осажденного на подложки слюды при  $T_n=80$  °C (a),  $T_n=135$  °C (б),  $T_n=156$  °C (в).

D.M. Freik, G.E. Malashkevich, B.S. Dzundza, R.I. Nykyruy Surface topology and optical properties of lead telluride nano-grain films // // Physics and chemistry of solid state V. 9,  $N_{2}$  9 (2008) P. 529-533.

### Метод відкритого випаровування у вакуумі

Процеси росту



Двовимірні (*a*) та трьохвимірні (*б*) ACM зображення наноструктур PbTe/SiO<sub>2</sub>-Si, осаджені при температурі TП, °C: 1-100; 2-200; 3-300. Час осадження t, хв.: A-15, B-30.

D.M. Freik, P.M. Lytvyn, I.M. Lishchynskyy, V.V. Bachuk, I.V. Gorichok Nanostructures of Plumbum Telluride Vapour Fase Method Grown on Silicon Monocrystals with Oxide Layer // Physics and chemistry of solid state V. 10,  $N^{\circ}$  1 (2009) P. 116-120.

### Наноструктури отримані дислокаціями невідповідності Кристалічна структура



Дислокационная структура поверхности раздела в двухслойной системе PbTe/SnTe с переменной толщиной слоя SnTe в различных сечениях клина: (a) dSnTe=5.5 нм; (b) dSnTe=10.0 нм; (c) dSnTe=15.0 нм.

E.I. Rogacheva, S.N. Grigorov, O.N. Nashchekina, T.V. Tavrina, S.G. Lyubchenko, A.Yu. Sipatov, V.V. Volobuev, A.G. Fedorov, M.S. Dresselhaus Growth mechanism and thermoelectric properties of PbTe/SnTe/PbTe heterostructures // Thin Solid Films 493 (2005) P. 41 – 48.

#### Наноструктури отримані дислокаціями невідповідності



#### Кристалічна структура

Дислокационная структура PbTe/SnTe и SnTe/PbTe получена с помощью интерфейса в (001) KCl/PbTe/SnTe/PbTe/EuS. (a)  $d_{SnTe}=2.8$  нм; (b)  $d_{SnTe}=5.5$  нм; (c)  $d_{SnTe}=16.5$  нм; (d)  $d_{SnTe}=36.6$ нм.

E.I. Rogacheva, S.N. Grigorov, O.N. Nashchekina, T.V. Tavrina, S.G. Lyubchenko,

A.Yu. Sipatov, V.V. Volobuev, A.G. Fedorov, M.S. Dresselhaus Growth mechanism and thermoelectric properties of PbTe/SnTe/PbTe heterostructures // Thin Solid Films 493 (2005) P. 41 – 48.

#### Наноструктури отримані дислокаціями невідповідності



#### Кристалічна структура





Электронно-микроскопические изображения двухслойных гетероструктур РЬТе-PbS/KCI с толщинами слоев РЬТе: 1 (*a*), 3 (б) и 30 (в) нм. Толщина слоя PbS 40 нм.

О.И. Юзефович, М.Ю. Михайлов, СВ. Бенгус, А.Ю. Аладышкин, Е.Е. Пестов, Ю.Н. Ноздрин, А.Ю. Сипатов, Е.И. Бухштаб, Н.Я. Фогель. Сверхпроводимость границ раздела полупроводниковых слоев в двухслойных и многослойных гетероструктурах типа AIVBVI // Физика низких температур, **34**(12), сс. 1249-1258 (2008). 45

#### Наноструктури отримані дислокаціями невідповідності



#### Кристалічна структура

Зображення скануючого електронного мікроскопа шарів РbTe осаджених на поверхню (100) PbSe при різній товщині: (a) – 0,3; (б) – 0,8; (c) – 4,5; (d) – 9 моношарів

О.И. Юзефович, М.Ю. Михайлов, СВ. Бенгус, А.Ю. Аладышкин, Е.Е. Пестов, Ю.Н. Ноздрин, А.Ю. Сипатов, Е.И. Бухштаб, Н.Я. Фогель. Сверхпроводимость границ раздела полупроводниковых слоев в двухслойных и многослойных гетероструктурах типа AIVBVI // Физика низких температур, **34**(12), сс. 1249-1258 (2008). 46

#### Наноструктури отримані дислокаціями невідповідності

#### Механізми розсіювання





 $\mu_{\text{csp.}} = 10^2 \text{ cm}^2/\text{Bc}$ 

Зависимость эксперементально определенной подвижности (1) и подвижностей, связаных из розсеиванием на поверхности (2) и дислокациях (3) гетероструктуры р-PbTe/n-PbS от её общей толщины d при условии равности толщин отдельных слойов (d1 = d2).



N<sub>s</sub> - щільність дислокацій, R – радіус просторового заряду

D.M. Freik, V.M. Chobanyuk, O.L. Sokolov, M.A. Lopyanko Misfit Dislocations and Electronic Processes in the Two- Layer Epitaxial Structures of Lead Chalcogenides // // Physics and chemistry of solid state V. 10, № 1 (2009) P. 9-18.

Дислокации несоответствия гетероструктуры PbTe/PbS (в) и геометрическая модель: (а) – для малой и (б) - большой площди дислокаций.

### Методи одержання наноматеріалів

МОС-гідридна технологія наноструктур



Схема горизонтального реактора відкритого типу для МОVРЕ: 1 – кварцовий корпус; 2 – котушка ВЧ-генератора для нагріванні підкладки; 3 – блок нагрівання; 4 – підкладки; 5 – водяне охолодження (впуск); 6 – водяне охолодження (випуск). Схематично показано розподіл швидкостей v і температури T у газовому потоці в дифузійному шарі поблизу підкладки.

$$(CH_3)_3 Ga + AsH_3 \xrightarrow{H_2} GaAs + 3CH_4$$

$$(1-x) [(CH_3)_3 Ga] + x [(CH_3)_3 Al] + AsH_3 \xrightarrow{H_2} AL_x Ga_{1-x} As + 3CH_4$$

### Методи одержання наноматеріалів

Нанорозмірні структури в імплантованих напівпровідниках



**СЕМ-зображення поверхні монокристалічного** GaSb при опроміненні йонами Ar+(a) та двовимірне автокореляційне представлення регулярності та регулярного впорядкування точок

### Методи одержання наноматеріалів

Нанорозмірні структури в імплантованих напівпровідниках



**АСМ-топографія у двовимірному вигляді зразка p-Si, опроміненого йонами кобальту** (D=10<sup>17</sup>см<sup>-2</sup>, E=150кеB, j = 5 мкА/см<sup>2</sup>) та профілі розподілу йонів **Со+, імплантованих в Si**.

### Нанодроти. Технологія.



Схема підготовки анодних шаблонів окису алюмінію, заповнення шаблону (наприклад, шляхом упорскування під тиском) для створення масиву нанодротів, і потім видалення шаблону хімічними методами, для отримання вільних нанодротів. (б) ЕСМ зображення пористого анодного шаблону глинозему, вид зверху. (с) ЕСМ зображення нижньої поверхні алюмінієвого шаблону заповнені масивом нанодротів Ві після видалення бар'єрного шару; білі точки – канали заповнені Ві, темні точки – частково заповені Ві канали, але не до того рівня, на якому зроблено фото.

M.S. Dresselhaus, J.P. Heremans Recent Developments in Low-Dimensional Material // Thermoelectric Handbook: Macro to Nano, ed by D.M. Rowe, CRC Pres, 2005.



Приклади квантових ниток і квантових точок:

а) Квантова точка InAs, отримана на підкладці InP.

б) Квантові нитки, отримані реакцією метилфосфорної кислоти, етанолу та алюмінію.



Виїзна сесія Наукової ради НАН України з проблеми "Електрохімія"



21-25 січня 2013 року.

# Технологія наноструктур

Метод субмікронної літографії



Напівпровідникові гетероструктури з квантовими нитками, отриманими за допомогою субмікронної літографії за рахунок витравлення вузької смуги із самої структури (а) чи отвору в затворі Шотткі (б):

- 1 напівпровідник із широкою забороненою зоною (напр., AlGaAs);
- 2 напівпровідник із вузькою забороненою зоною (напр., GaAs);
- <mark>3 металічний затвор.</mark>

<mark>Утворений поблизу гетерограниці вузький електронний канал показано пункулиром.</mark> Заштриховано збіднені електронами області.

## Наноструктури



Умови виникнення КРЕ:

**1.** Середня енергія електрона провідності <ε> повинна мати порядок характерної енергії квантування ε<sub>1</sub>, тобто носії повинні займати невелику кількість підзон.

$$<\varepsilon >\approx \varepsilon_{1} = \frac{\pi^{2} h^{2}}{2m_{z} d^{2}} \quad a \delta \qquad d \approx \pi \hbar / \sqrt{2m_{z} <\varepsilon >} \approx \lambda_{D} \quad (1)$$

Частково квантований спектр носіїв струму в тонкій плівці

де m<sub>z</sub> – поперечна складова ефективної маси, d – характерний розмір структури.

 У зв'язку з розсіюванням квазідискретний спектр носіїв частково розмивається на величину h/τ, де τ – час релаксації, що накладає обмеження на величину рухливості носіїв струму:

$$\mu >> \frac{ed^{-2}}{\pi\hbar} \qquad (2)$$

- **3.** Для плівок розсіювання носіїв від поверхні повинно бути дзеркальним. Для цього розмір неоднорідності Δd має бути меншим за довжину хвилі де Бройля:
- **4.** Носії струму в наноструктурі повинні бути виродженими, при цьому енергія Фермі повинна бути співмірною з характерною енергією квантування ε<sub>1</sub>:

$$\left|\Delta d\right| < \lambda_D \tag{3}$$

$$\varepsilon_F \approx \varepsilon_1 \tag{4}$$



Виїзна сесія Наукової ради НАН України з проблеми "Електрохімія"



21-25 січня 2013 року.

## Наноструктури



Залежність густини станів наноструктур від товщини і від енергії. Штриховою лінією показано густину станів масивного зразка.



### Розмірні ефекти у наноструктурах.



E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, Y.O. Vekhov, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin Effect of thickness on the thermoelectric properties of PbS thin films // *Thin Solid Films*. **423**, pp. 115–118 (2003). 56

## прояви кре Розмірні ефекти у наноструктурах.



Залежність  $R_H(d)$  для плівок Ві при T = 300 K (а) і при T = 380 K (б) та залежності  $\sigma(d)$  при T = 300 K і при T = 100 K (в), а також  $\sigma(d)$  для шару Ві в гетероструктурі слюда/PbTe/Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Любченко С. Г. *Явища переносу і квантові розмірні ефекти в тонких плівках телериду свинцю та вісмуту та структурах на їх основі* : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук : спец. 01.04.10 "Фізика напівпровідників та діелектриків" / Г.С.Любченко. – Харків, 2007. – 20с.

### **Розмірні ефекти у наноструктурах.** Прояви КРЕ



Залежності коефіцієнта термоелектричної потужності S<sup>2</sup>σ від шару: стехіометричного товщини (крива 1) і з 2 ат. % додаткового (крива 1 ✓ ) PbTe СВИНЦЮ наноструктурі KCl/n-PbTe/EuS [\*]; **Ві, вирощеного** при  $T_{\pi 1} = 380$  К (крива 2) і Т<sub>п2</sub> = 300 К (крива 2 ✓) у структурі слюда/n-Bi/EuS [\*\*]; і Bi y гетероструктурі слюда/PbTe/Bi/Al2O3 ( $d_{PbTe} = 50$  нм) (крива 3) [\*\*] при T = 300 К.

\* Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Grigorov S.N., Dresselhaus M.S., Cronin S.B. Oscillatory behaviour of the transport properties in PbTe quantum wells // Institute of Physics Publishing. Nanotechnology. - №14 – 2003. - P. 53–59.

**\*\*** Любченко С. Г. Явища переносу і квантові розмірні ефекти в тонких плівках телериду свинцю та вісмуту та структурах на їх основі // Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.10 "Фізика напівпровідників та діелектриків", Г.С.Любченко. – Харків, – 2007. – 20 с.

### Розмірні ефекти у наноструктурах. Нанодроти. Розрахунок.

Залежність коефіцієнта потужності нанодроту від його товщини при оптимальному легуванні для чотирьох матеріалів AIII-BIV при кімнатній температурі. Видно, що при малих товщинах коефіцієнт потужності збільшується.

Граткова теплопровідність як функція товщини для нанодротів AIII-BIV. Жирні лінії відповідають дифузному розсіюванню фононів на межах дроту, тонкі - частково дзеркальному. На вкладці показано електронний внесок у теплопровідність.

Залежність розрахованої добротності ZT від товщини квантового дроту при дифузному розсіянні фононів на його межах для дротів AIII-BIV. На вкладці ріст ZT показано в логарифмічному масштабі.



Mingo N. Appl. Phys. Lett 88 149902 (2006)





## Розмірні ефекти у наноструктурах.

#### Нанодроти. Розрахунок.





Залежність термоелектричної добротності ZT надграток нанодротів n-PbSe/PbS (a), p-PbSe/PbS (б) та n-**PbSe/PbTe** (в) різних діаметрів від довжини сегменту гетероструктури для орієнтацій [001] (—) і [111] (---) при 77 К.

В

Yu-Ming Lin, M.S. Dresselhaus Thermoelectric properties of superlattice nanowires // Physical Review B - 2003 - V. 68 - 075304. 60

### Розмірні ефекти у наноструктурах. Надгратки квантових точок. Експеримент.



**a)** Схематичне зображення НРКТ і **б**) характеристична залежність добротності від температури для зразка НРКТ птипу PbSe0.98Te0.02/PbTe. Авторське право 2005, товариство по тематиці мінералів, металів та матеріалів [\*].



[\*] Harman T.C., Walsh M.P., LaForge B.E., Turner G.W. Nanostructured thermoelectric materials // J. of Electronic Mater. – 2005. – V.34. – №5 – L19L22.

[\*\*] Hicks L.D., Harman T.C., Sun X., Dresselhaus M.S. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. – V. 53. №16 – 1996. - R10493

## Розмірні ефекти у наноструктурах.

Надгратки квантових точок. Експеримент.



Залежність термоелектричної добротності від коефіцієнту Зеєбека для різних зразків НГКТ PbSe0.98Te0.02/PbTe n-типу при 300 К [\*].

[\*] Harman T.C., Walsh M.P., LaForge B.E., Turner G.W. Nanostructured thermoelectric materials // J. of Electronic Mater. – 2005. – V.34. – №5 – L19L22.

62

#### Нанокомпозитні термоелектричні матеріали





#### б



a

Розрахункові теплопровідністі для композитів нанодротів Si в матеріалі-«хазяїні» Ge від фракції Si (a) і від атомного % х Ge (б), а також універсальна крива для теплопровідності композитів наночасток Si і нанодротів в матеріалі-«хазяїні» SiGe від площі роздільної границі на одиницю об'єму (в) [1].

#### Нанокомпозитні термоелектричні матеріали



Графік залежності ZT від температури Si<sub>0.80</sub>Ge<sub>0.20</sub>B<sub>0.016</sub> зразка ДЛЯ підготовленого гранулюванням (механічний сплав) в порівнянні з матеріалами масивними радіоізотопних термоелектричних генераторів  $(\mathbf{PT}\mathbf{\Gamma})$ SiGe, що тепер використовуються в польотах NASA і з двома тестовими зразками JIMO і з кількома нанокомпозитами, отриманими гарячого ШЛЯХОМ пресування наночастинок, підготовлених на основі методу мокрої хімії [1].

1. Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.I., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z., Fleurial J-P., Gagna P. New Directions tar Low-Dimensional Thermoelectric Materials // Adv. Mater, 19, pp. 1043-1053 (2007).

## Нанокомпозитні термоелектричні матеріали Нові стратегії



Порівняння різних наноструктур між випадковими нанокомпозитами (a-e) і упорядкованими нанокомпозити (f-j) з легованими атомами, нано-включенями, межами зерен, формою зерна, упорядкованою морфологією. Ідея упорядкованих нанокомпозитів являє собою нову концепцію з різними добре організованими наноструктурами для відновлення електронного транспортного каналу, на відміну від більшості звичайних нанокмпозитів з індивідуальними наноструктурами сблагованими наноструктурами для відновлення електронного транспортного каналу, на відміну від більшості звичайних нанокмпозитів з індивідуальними наноструктурами



Виїзна сесія Наукової ради НАН України з проблеми "Електрохімія" 21-25 січня 2013 року.



66

Галузі застосувння термоелектричних пристроїв Термоелектричні генератори для катодного захисту нафтогазопроводів

### **Global Thermoelectric, Canada**



Service life -20 - 30 years Efficiency -3.5 % W = 60 W **BIAPOS**, Russia



Service life -20 - 30 years Efficiency -3%W = 1000 W



Gas turbine 6.8 MW, 360 – 420°C



### Виїзна сесія Наукової ради НАН України з проблеми "Електрохімія"



21-25 січня 2013 року.

#### Рекуперація відходів тепла автотранспорту







Виїзна сесія Наукової ради НАН України з проблеми "Електрохімія" 21-25 січня 2013 року.



## Термоелектричні холодильні пристрої















Виїзна сесія Наукової ради НАН України з проблеми "Електрохімія" 21-25 січня 2013 року.



## Кондиціювання у громадському транспорті



Power supply voltage	ge – <b>600</b> V
Maximum current	– <b>3.4</b> A
Cooling capacity	– <b>1000</b> W



Operating voltage -30 V

71



#### Instruments for reflexotherapy





Transportation of transplantation organs





 $Q_0 = 600 \text{ W} \text{ at } +35^{\circ}\text{C}$ 



Air-conditioner for surgical tent

72


Виїзна сесія Наукової ради НАН України з проблеми "Електрохімія" 21-25 січня 2013 року.



# Малопотужні генератори і холодильники в побуті













**50** organizations

## **10** countries

### Наші досягнення



Технологія термоелектричних напівпровідникових матеріалів для середньотемпературного діапазону (150-500 °C)

Розроблена технічна документація синтезу термоелектричних матеріалів на основі напівпровідників IV-VI: Pb(Sn)Te(S,Se). Отримані високі термоелектричні параметри досягнуті завдяки новим підходам:

- інженерії дефектної підсистеми,
- напрямленому легуванню домішками (In, TI, Ga, K, Na, CI, Bi, Sb),
- створенню нових твердих розчинів.

Незалежною організацією складено бізнес-план синтезу термоелектричного матеріалу та виробництво на його основі термоелектричних модулів.

Результати захищено понад 50 патентами!





## Наші досягнення

#### Технологія напівпровідникових середньотемпературного (150-500 °C)

термоелектричних матеріалів для діапазону

Сполука	Питома електро- провідність σ, Ом <sup>-1</sup> -см <sup>-1</sup>	Коефіцієнт термо-е.р.с. а. мкВ/К	Термо- електрична потужність α <sup>2</sup> σ·10 <sup>0</sup> , Вт-К <sup>-2</sup> -см <sup>-1</sup>	Коефіцієнт теплопровід- ності χ-10 <sup>3</sup> , Вт-К <sup>-1</sup> -см <sup>-1</sup>	Термо- електрична добротність Z -10 <sup>3</sup> , K <sup>-1</sup>
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	2000- 4000	+89	15,8-31,7	47,0	3-4 (p)
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	500	+240 -(120-240)	28,8 12,2-39,2	17,5 15,0-29,0	2,1-2,2 (p) 2,4-2,6 (n)
РЬТе	130-430 200-500	150-180 -(110-220)	2,8-14,0 6,0-9,7	23,0 27,0	1,4 (p) 2,0 (n)
GeTe	1000-2000	40-55	3,0-5,0	95.0	0,9 (p)
SnTe	3000- 4000	40-50	5,0-9,0	67-95	0,1-0,2
Geo.95Pbo.95Te	3278	35	4,1	12,35	0,34
Pb <sub>0.87</sub> Ge <sub>0.13</sub> Te	110	274	8,3	10,1	0,82
Pb <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> Te	61	296	5,34	5,01	1,07
PbauSna TeastSeast	318	204	13.25	18,9	0,7
Pbn 5Sno 5Te (650 K)	580	150	13,05	16,8	0,8
PbusSnosTe (700 K)	500	170	14,45	16,4	0,9
0,777(Bi <sub>0,55</sub> Sb <sub>0,45</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 0,223Ge <sub>0,0</sub> Pb <sub>0,1</sub> Te	860-1780	+(111- 157)	21,2-22,0	15,1-19,8	1,1-1,4 (p)
0,774(Bi <sub>0,62</sub> Sb <sub>0,38</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 0,226Ge <sub>0.75</sub> Sn <sub>0.25</sub> Te	1110- 1140	137-142	20,9-23,1	17,3-19,0	1,10-1,33
0,77- 0,74(Bi <sub>0.63</sub> Sb <sub>0.37</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 0,23-0,26GeTe	500-3000	+158 -148	21,0 12,0	17,0	1,17
0,77(Bi <sub>0.6</sub> Sb <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 0,23Ge <sub>0.9</sub> Sn <sub>0.1</sub> Te	820	157	20,2	16,8	1,20
0,77(Bi <sub>0.6</sub> Sb <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 0,23Ge <sub>0.8</sub> Sn <sub>0.2</sub> Te	580	200	23,2	16,3	1,42
(GeTe)nas(Bi2Te3)naz	3200	54	9,33	88,0	0,1
(GeTe) 0.975(Cu2Te) 0.025	4450	48	10,25	91,0	0,11
(PbTe)0.96(Eu2Te3)0.04	2580	28,7	2,125	16,4	0,13
(PbTe) ass(SmTe) ant	4800	25	3,0	20,0	0,15
(SnTe)0.85(MnTe)0.15	1709	72,4	8,95	24,5	0,36
(SnTe)0.97(Cu2Te)0.83	4900	57	16,25	35,0	0,46
(GeTe)0.64 (AgSbTe2)0.32	200	205	8,4	9,0	0,93





## **ТЕХНОЛОГІЯ** ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Розроблено технологію синтезу напівпровідникових матеріалів на основі сполук А<sup>ту</sup>В<sup>у1</sup> для термоелектричних перетворювачів енергії. Технологічний процес виконували сплавлюванням вихідних компонентів основної матриці (Sn, Pb, Ge, Te, Se) і легуючих елементів (Ga, In, Tl, Bi, Sb,) з наступним гомогенізуючим відпалом і гартуванням. Досліджено залежність основних термоелектричних параметрів (α - коефіцієнт термо-е.р.с., σ - питома електропровідність, χ - коефіцієнт теплопровідності,  $\alpha^2 \sigma$ - термоелектрична потужність, (Z= $\alpha^2 \sigma/\chi$ ) - термоелектрична добротність і ZT - безрозмірна термоелектрична добротність) від складу і технологічних процедур створення матеріалів та визначено їх оптимальні значення. Результати захищені патентами України.



Захищені патентами технології нагороджені Золотою медаллю VI міжнародного салону винаходів та нових технологій "Новий час" (м. Севастополь, 2010)





ALTER TO FACEL MATTY







## ОТРИМАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОКРИСТАЛІВ

Розроблено й оптимізовано технологію одержання нанорозмірних систем (наногранульовані плівки, нанокристали) телуридів свинцю та олова парофазними методами (відкрите випаровування у вакуумі, метод гарячої стінки, осадження з газодинамічного потоку пари), досліджено процеси випаровування, масопереносу і конденсації у квазізамкнутому об'ємі з температурно-градієнтними стінками. Встановлено загальні закономірності формування, топології та складу наноструктур. Вивчено дефектну підсистему кристалічної структури, процеси рекристалізації, фазові перетворення. Проведено комплексні дослідження закономірностей розсіювання і поглинання випромінювання частково впорядкованими 0D і 2D структурами з наночастинок PbTe і SnTe з різним рівнем дефектності та впливу на них внутрішніх полів і полів у ближній зоні. Визначено можливості отримання активних елементів наноелектроніки нового покоління.





Виїзна сесія Наукової ради НАН України з проблеми "Електрохімія" 21-25 січня 2013 року.



## Висновки Актуальні проблеми наноматеріалознавства

- 1. Які можливі нові несподівані квантові властивості у наностукрур?
- 2. Які основні відмінності у властивостях поверхонь розділу наноматеріалів (у тому числі й гібридних типів) від характеристик звичайних об'ємних станів?
- 3. Наскільки широко можливий розвиток техніки самозбірки для елементів нанорозмірних пристроїв з врахуванням можливих помилок при комплектуванні?
- 4. Які технологічні процеси можуть бути економічно вигідними для виготовлення наноматеріалів із регульованими та заданими параметрами форми, складу, структури та властивостей?

# ЩИРО ВДЯЧНИЙ ЗА УВАГУ!