

УДК 539.2

DOI 10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2024-24-08

Криницький О.С., Біліщук В.Б., Середюк О.Є.

Івано-Франківський національний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ЕФЕКТИВНІСТЬ

В роботі представлено огляд методів отримання та синтезу термоелектричних матеріалів. Розглянуто як існуючі протягом тривалого часу (так звані, історичні методи), так і доволі сучасні методи, а також їхній вплив на підвищення термоелектричної ефективності напівпровідникових матеріалів, які в подальшому можна використати для виробництва термоелектричних генераторів та охолоджувачів. Розглянуті методи синтезу термоелектричних матеріалів потребують затрати значної кількості часу на отримання та синтез нових матеріалів, так як вони мають значну кількість технологічних процесів з попередньої підготовки матеріалів, їхньої очистки та формування. Тому було розроблено і запропоновано удосконалений метод отримання напівпровідникових термоелектричних матеріалів який дозволяє з меншими енергозатратами ефективно керувати термоелектричними параметрами такими як: коефіцієнт Зебека, електропровідність, теплопровідність. Було проведено дослідження впливу синтезованих напівпровідникових матеріалів розробленим методом на термоелектричні параметри технологічного процесу, а саме фракції подрібнення синтезованого термоелектричного матеріалу на зміну величини коефіцієнт Зебека від температури. Також було проведено дослідження впливу сили тиску під час холодного пресування на коефіцієнт Зебека від температури, що дозволило обрати ефективні технологічні параметри подрібнення і пресування для отримання термоелектричних матеріалів з найкращою ефективністю.

Ключові слова: термоелектричні матеріали, електропровідність, коефіцієнт Зебека, термоелектрична потужність, синтез.

Постановка проблеми. Термоелектричні пристрої забезпечують перетворення тепла в електричну енергію, що вважається однією з екологічно чистих технологій перетворення енергії для заміни викопного палива. Термоелектричні пристрої успішно застосовуються у сферах переробки відпрацьованого тепла для виробництва електроенергії та охолодження. Для більш широкого застосування термоелектричних пристроїв є вимога підвищення ефективності перетворення ними енергії, що можна зробити за рахунок збільшення безрозмірної термоелектричної добротності (ZT). Вона розраховується наступним чином: $ZT = S^2\sigma T/\chi$, де S – коефіцієнт Зебека, σ – електропровідність, T – температура, χ – теплопровідність [1]. З виразу видно що збільшення ZT , як правило, досягається шляхом підвищення $S^2\sigma$ або зменшення χ .

Одним із можливих шляхів підвищення термоелектричних характеристик матеріалів є розроблення нових методів їх отримання. Крім того, розвиток методів отримання нових термоелектричних матеріалів може покращити механічні властивості пристроїв, виготовлених з них, що допоможе підвищити їх надійність [2, 3].

Метою даної роботи є провести аналіз різних методів отримання термоелектричних напівпровідникових матеріалів і їхнього впливу на зміну термоелектричної добротності ($S^2\sigma$) де одним із ключових параметрів є коефіцієнт Зебека. Ще одним методом впливу на зміну термоелектричної добротності є вибір технологічних параметрів під час пресування синтезованих термоелектричних матеріалів тому важливим завданням є дослідити даний вплив.

Аналіз існуючих методів отримання напівпровідникових матеріалів

1. Методи плавлення. Методи витягування кристалів. Типовим представником і широко відомим є метод Чохральського для виробництва об'ємних монокристалів напівпровідникових матеріалів (рис. 1). Згідно з цим методом матеріал розплавляється в тиглі циліндричної форми, нагрівання розплаву здійснюється резистивними або радіочастотними нагрівачами. Важливо ретельно регулювати потужність нагрівача(ів), щоб певна частина зануреного зародкового кристалу (затравки) переплавилася та утворився меніск розплаву. Потім затравка повільно піднімається (часто при обертанні), і розплав кристалізується на межі затравки, утворюючи нову кристалічну частину. Форма цього кристалу, особливо діаметр,

контролюється шляхом регулювання потужності нагріву, швидкості витягування та швидкості обертання витягуючого стрижня. Під час вирощування є необхідність в контролі атмосфери, в якій проводиться процедура витягування кристалу, тому вся установка знаходиться у герметичній ємності, яка заповнена газом (інертний газ для напівпровідників, кисень або повітря для оксидів) [4].

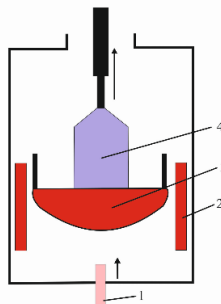


Рисунок 1 – Схематичне зображення реалізації методу Чохральського.
1 – подача інертного газу, 2 – нагрівач, 3 – розплав, 4 – зародковий кристал (затравка)

Метод твердотільних реакцій. У даному методі кварцова трубка відіграє роль ампули для розміщення реагуючих компонент. Кварцові трубки попередньо обробляються шляхом нагріву для видалення органічних залишків. Потім реагуючі компоненти запаюють у трубці шляхом плавлення кварцу, коли з неї видалено повітря, і нагрівають до заданої температури плавлення компонент в муфельній печі. На якість і термоелектричну добротність отриманого матеріалу впливатимуть такі фактори як температура нагріву, швидкість підвищення температури, час витримки за даної температури, швидкість охолодження до кімнатної температури.

Даним методом були успішно синтезовані леговані лужними металами термоелектричні матеріали, такі як $PbTe$ і $PbSe$ [5], введення даних домішок в різних концентраціях дозволило змінювати концентрацію носіїв заряду, щоб підвищити транспортні властивості електронів, що, в свою чергу, сприяє підвищенню термоелектричної добротності. Незважаючи на переваги твердотільних реакцій, вони мають ряд недоліків, зокрема при високій температурі, понад $1200^{\circ}C$, кварцові трубки схильні до тріщин через зниження міцності а отже, є важко підтримувати високий вакуум, що не дає можливість розплавити реагенти з дуже високими температурами плавлення. Крім того, не можна використовувати для синтезу матеріали з високоактивними металами (такими як Mg), які реагують з кварцом при високій температурі.

Дугове плавлення. У ситуаціях, коли неможливо застосувати твердотільні реакції, як альтернативу, застосовують метод дугового плавлення. Часто даний метод використовують для синтезу матеріалів з дуже високими температурами плавлення. Перед процесом дугового плавлення порошки реагуючих речовин змішують і у холодному вигляді пресують у гранули. Потім завантажують в дуговий плавильний апарат, в якому реакція проводиться під вакуумом або в атмосфері інертних газів. Постійний струм створює електричну дугу між гранулою та електродом (рис. 2). В результаті гранула розплавляється [6]. Температура дуги може досягати $3000^{\circ}C$, що дозволяє синтезувати клатрати, сплави $Si_{1-x}Ge_x$ [7].

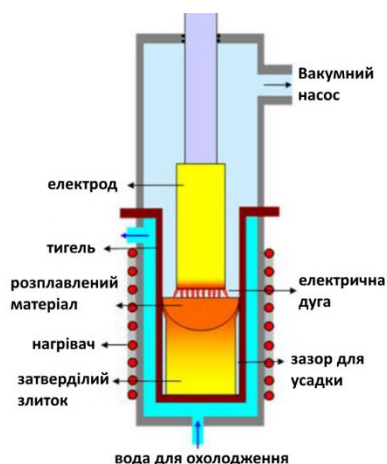


Рисунок 2 – Схематичне зображення процесу дугового плавлення

Індукційне плавлення. Індукційна плавка ґрунтується на електромагнітній індукції. Високочастотний струм, який створює швидкозмінне магнітне поле, призводить до виникнення вихорового струму в матеріалі. Як наслідок, матеріал нагрівається джоулевим нагріванням [8].

Левітаційне плавлення. У методі левітаційного плавлення (рис. 3) використовується високочастотна піч і магнітне поле, яке створюється за допомогою додаткової котушки, а тепло виділяється самим матеріалом таким самим чином, як і при індукційній плавці [9]. Основною перевагою процесу левітаційної плавки є електромагнітне перемішування матеріалу, котрий плавиться, і відсутність контакту матеріалу із тиглем під час нагріву. Коли високочастотний змінний струм подається в мідну котушку, вихоровий струм виникатиме в матеріалі для плавки, а також у мідному тиглі. Кожного моменту часу всі індукційні струми мають однаковий напрямок (за або проти годинникової стрілки), але вони протилежні на зовнішній стороні зразка для плавлення та на внутрішній стороні мідного тигля, що створює силу відштовхування між зразком і мідним тиглем і зразок матеріалу втримується у повітрі. Сила відштовхування разом із силою тяжіння зразка відіграють важливу роль у перемішуванні під час плавлення, що сприятливо впливає на чистоту та однорідність зливка.

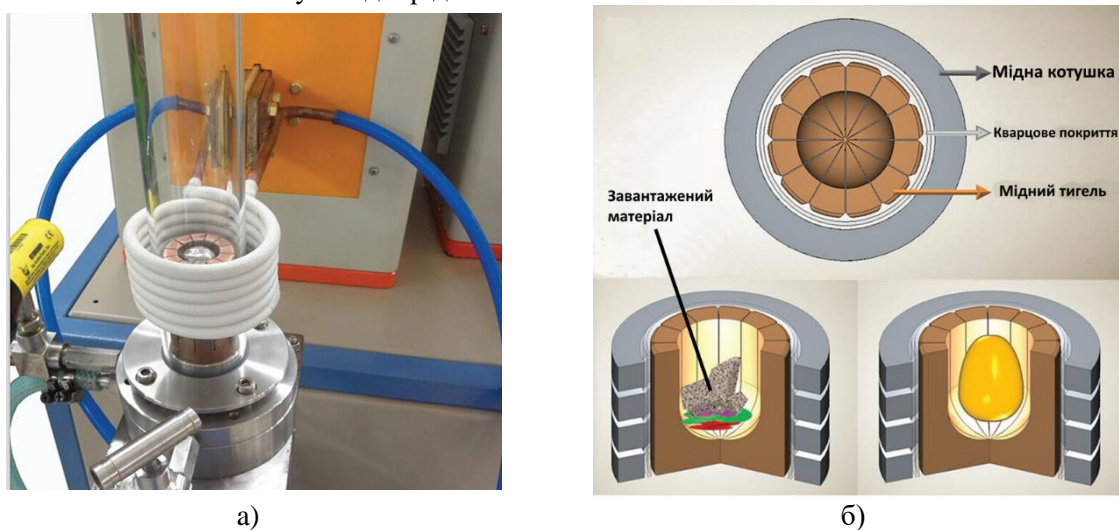


Рисунок 3 – а) фотографія левітаційної плавильної системи;
б) схематичний малюнок процесу левітаційного плавлення з показаними матеріалами

Саморозповсюджуваний високотемпературний синтез. У даному виді синтезу подрібнені речовини змішують і холодно пресують у циліндри. Синтез проводиться у вакуумі або атмосфері інертного газу і ініціюється точковим нагріванням невеликої частини (зазвичай, верхньої) циліндричного зразка, а теплова хвиля, яка виникає від горіння, спричиненого екзотермічними реакціями, проходить через матеріал, що залишився (рис. 4). У цьому процесі хімічна реакція локалізується в зоні горіння, яка самовільно поширюється по матеріалу. Завдяки часовій ефективності, точному контролю складу та мінімізації енергії цей метод широко використовується для синтезу термоелектричних матеріалів Cu_2Se , $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, SnTe , Mg_2Si [10].

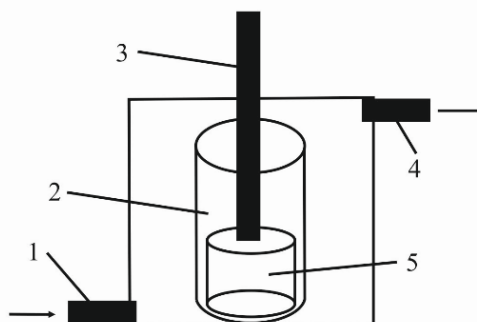


Рисунок 4 – Схематичне зображення саморозповсюджаного високотемпературного синтезу: 1 – подача інертного газу, 2 – графітовий тигель, 3 – графітовий електрод, 4 – вихід інертного газу, 5 – зразок матеріалу

Синтез із розплаву, що обертається. У даному методі тонкий потік розплавленого сплаву напівпровідникових матеріалів впорскується на обертове колесо, яке внутрішньо охолоджується (рис. 5а) [11]. Тепло з розплаву швидко передається колесу, що викликає швидке затвердіння рідини та неперервне утворення тонких пластинок або стрічок (рис. 5б). Швидкість охолодження може досягати від 10^4 до 10^7 К·хв⁻¹, що призводить до подрібнення зерен і наноструктур у матеріалах. Налаштування швидкості обертання колеса та тиску викиду розплаву може ефективно регулювати нано/мікроструктури готових матеріалів. Даний метод використовувався для виготовлення широкого діапазону термоелектричних матеріалів. Цікаві мікро/наноструктури часто зустрічаються в цих матеріалах, що призводять до значного підвищення термоелектричних характеристик.

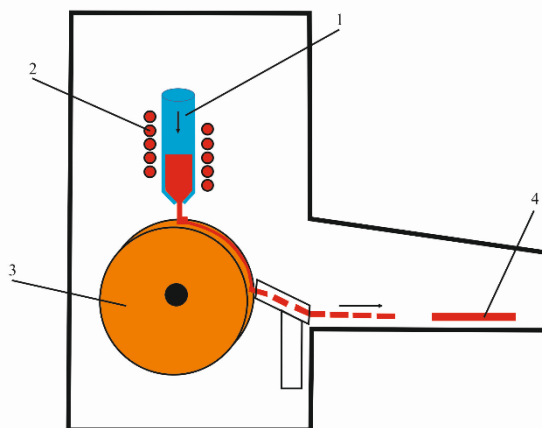


Рисунок 5 – Схематичне зображення системи синтезу з розплаву, котрий обертається:
1 – подача матеріалу, 2 – нагрівач, 3 – мідне коліщатко яке обертається,
4 – пластинки розплаву

2. Методи подрібнення матеріалів. Кульове подрібнення. Кульове подрібнення включає в себе механічне легування та механічне подрібнення. За допомогою механічного легування можна синтезувати матеріали з порошків [12]. Механічним подрібненням можна ефективно отримувати дрібні порошки зі зливків. Відрізняючись високою економічною ефективністю, кульовий млин широко використовується для виготовлення термоелектричних матеріалів. Крім того, його використання призвело до покращення термоелектричних характеристик у матеріалах зі сплавів Mg, половинні сполуки Гейслера [13] та SiGe.

Механічне легування. Дана техніка сухого оброблення порошку, при якій порошки, змішані з кульками, герметизують у контейнері у захисній атмосфері для мінімізації окислення. Під час подрібнення енергія зіткнення між кульками ефективно передається порошкам, що призводить до їх подрібнення. Факторами, що впливають на характеристики термоелектричних матеріалів, є інтенсивність кульового помелу, швидкість помелу, тривалість і співвідношення дисперсії порошків і куль. Регулювання цих параметрів дозволяє виготовляти високоякісні матеріали.

Механічне подрібнення. Використання кульового помелу для подрібнення злитків дозволяє значно зменшити розмір зерна та ввести в матрицю нанокристали. При цьому розміри зерен зменшені до нанорозміру, а вони мають високу кристалічну якість із чистими межами зерен. Завдяки отриманим нанорозмірним зернам і вбудованим наноточкам розсіювання фононів було значно покращено, що призвело до значно нижчого χ у зразку, обробленому кульовим млином, порівняно з аналогом зливка. У результаті було досягнуто ZT 1,5 при $\sim 110^\circ\text{C}$, що вище, ніж у зливка [14].

Синтез із розчинів. Метод синтезу із розчинів широко використовувався для отримання термоелектричних матеріалів через перевагу застосування низької температури синтезу і малого розміру отримуваних частинок. Найбільш широко використовувані методи: синтез під атмосферним тиском, сольвотермічний синтез і сольвотермічний метод із застосуванням мікрохвильового випромінювання [15].

Синтез із розчину під атмосферним тиском. Даний вид синтезу був розроблений для створення надтонких збагачених Te нанодротів Bi_2Te_3 , гетероструктури нанодротів $\text{PbTe-Ag}_2\text{Te}$

та ультратонких нанодротів PbTe [16]. Завдяки нанорозмірній величині розміру зерна та ефекту фільтрації електронів, термоелектричні характеристики були покращені в отриманих наноструктурованих термоелектричних матеріалах.

Сольвотермічний синтез. У даному методі синтезу реагенти із стехіометричним складом кінцевого продукту змішуються в органічному розчиннику. Після повного перемішування суміш поміщають у герметичний автоклав, який нагрівають при температурі від 100°C до 250°C протягом певного періоду часу. Після охолодження до кімнатної температури продукти промивають, центрифугують і сушать. Особливістю цього методу є те, що можна контролювати морфологію та розмір продуктів. Під високим тиском і високою температурою можна виготовляти кристалічні добре наноструктуровані термоелектричні матеріали. З використанням етиленгліколю, як розчинника, та полівінілпіролідону, як поверхнево-активної речовини, синтезовано наноструктури Bi_2Te_3 -Te [17].

Сольвотермічний синтез із застосуванням мікрохвиль. Традиційний сольвотермічний метод займає багато часу. Щоб скоротити утворення нового матеріалу, даному методу необхідно лише кілька хвилин, завдяки локалізованому механізму нагріву за допомогою мікрохвильового опромінення. Мікрохвильовий сольвотермічний метод був успішно використаний для синтезу термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 , SnSe і SnTe [18].

Синтез відшаруванням шаруватих термоелектричних матеріалів. Шаруваті кристали – це ті, які утворюють міцні хімічні зв'язки в площині, але мають слабкий зв'язок поза площиною. Це дозволяє відшарувати їх на так звані нанопластили. Таке відшарування призводить до створення матеріалів з надзвичайною великою площею кристалічної поверхні.

Рідке відшарування використовувалося для виготовлення термоелектричних матеріалів, що складаються з атомарно тонких нанопластин. Завдяки малим розмірам зерен було значно збільшене розсіювання фононів. Тому відповідний показник теплопровідності χ для матеріалів, отриманих таким чином, значно нижчий, ніж у матеріалів, отриманих із злиwkів Bi_2Se_3 . Максимальне значення ZT для зразків, отриманих з наноліstів Bi_2Se_3 , становило до 0,36, що набагато вище, ніж у злитків.

У представленому короткому огляді було проведено ознайомлення з типовими методами синтезу термоелектричних матеріалів було описано різні типи методів плавлення для синтезу об'ємних термоелектричних матеріалів, які є класичними методами для синтезу високоефективних термоелектричних матеріалів шляхом їхнього легування. Потім було розглянуте кулькове подрібнення так як воно широко використовується для виготовлення термоелектричних матеріалів. Крім того, отримані дрібно зернисті структури зазвичай призводять до низької теплопровідності, що забезпечує високу якість кінцевих продуктів. Після цього було представлено механізм методів синтезу з розчину. Оскільки дані методи можуть добре контролювати морфологію та розмір отриманих нанопорошків, вони широко використовуються для виготовлення високоефективних наноструктурованих термоелектричних матеріалів.

Однак використання даних методів синтезу зазвичай включають тривалі в часі та/або складні процедури самого синтезу і подальшого відпалу, отриманих матеріалів для нормалізації термоелектричних характеристик, що вимагає значних енергетичних затрат. Ще більшою проблемою для деяких методів отримання це виготовлення зразків великого розміру з однорідними властивостями по всій довжині, що може створювати проблеми при потребі промислового виготовлення даних матеріалів. Щоб вирішити ці проблеми авторами було розроблено новий удосконалений метод отримання напівпровідникових матеріалів. Який дозволяє отримати напівпровідникові матеріали за короткі терміни і з меншими енергозатратами та дозволяє контролювати їх однорідність.

Викладення основного матеріалу. Нами було розроблено метод який належить до методу твердотільних реакцій у методику синтезу було добавлено примусове перемішуванням синтезованих компонентів у ампулі, що дозволить отримувати на виході злиток з більш однорідними параметрами. Синтез проводиться у вакуумованих кварцових ампулах до тиску 10^{-4} Па, які розміщували у електропечі. Для синтезу використано попередньо очищені від забруднень речовини з високим вмістом основних компонентів. Вакуумовані ампули поміщали у резистивні електропечі, електроживлення яких здійснювали з використанням високоточних регуляторів температури. На краях кварцової ампули розміщували термopари типу «хромель-алюмель» для контролю температури. Значення температури для синтезу визначалися із діаграм стану синтезованих сполук.

Методика синтезу наступна: на початковому етапі встановлювалась температура до 800 К, для переходу в рідку фазу всіх завантажених речовин у ампулі, після встановлення температури проводилася витримка впродовж 3 год. для дифузії речовин. Другим етапом був нагрів до температури 1240 К, яка необхідна для формування хімічних зв'язків, і витримка при даній температурі яка тривала 2 год. Під час даного етапу здійснювали примусове коливання печі приблизно 2-3 коливання на 30 хвилин. Після витримки починався третій етап – охолодження, який здійснювали за допомогою терморегулятора із заданою швидкістю 15 К/год до температури (600-700) К, а потім – із швидкістю до 20 К/год. Отримані злитки подрібнювали за допомогою кулькового млина та пресували за допомогою холодного пресування під тиском (0,5-1) ГПа, використовуючи прес-форми. Отримані циліндричної форми зразки з ($d = (5-8)$ мм, $h = (5-10)$ мм) досліджували на величину отримуваної термо-ЕРС.

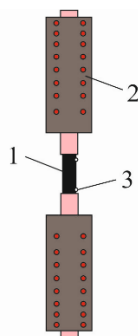


Рисунок 6 – Схема реалізації вимірювання термо-ЕРС: 1 – зразок, 2 – нагрівач, 3 – термопара

Для вимірювання величини термо-ЕРС було розроблено пристрій спеціальної конструкції (рис. 6), який складається з двох нагрівачів циліндричної форми, між якими розміщувався зразок, для вимірювання температури використовувалися термопари типу «хромель-алюмель», для контролю і стабілізації використовувалися терморегулятори. Після встановлення стабільної різниці температур і витримки впродовж 15 хв. виконувалося вимірювання значення термо-ЕРС.

Для вибору оптимальної фракції подрібнення отриманих напівпровідникових матеріалів було проведено дослідження зміни величини термо-ЕРС від фракції напівпровідникового матеріалу та сили тиску, при якій отримували зразок. Для отримання різного набору фракцій напівпровідникові матеріали пропускалися через набір сит із різними розмірами сіточки.

Після аналізу отриманих експериментальних даних можна зробити наступні висновки, що найбільше значення термо-ЕРС мають зразки, отримані із фракцій порошку розміром (0,8-1,0) мм (рис. 7 – крива 2) при тисках (0,75-1,0) ГПа (рис. 8 – криві 2, 3). Малим фракціям (0,0-0,6) мм (рис. 7 – крива 4) і незначним тискам (0,5 ГПа) (рис. 8 – крива 1) відповідають найменші значення величини термо-ЕРС. Це пов'язано із механічним станом матеріалу і, зокрема, його пористістю.

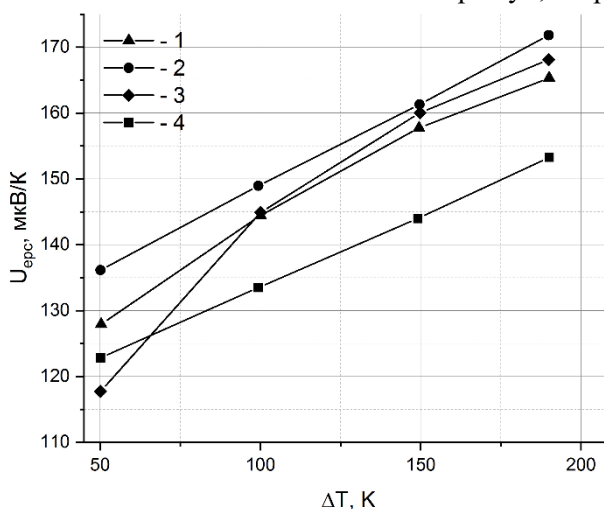


Рисунок 7 – Залежність термо-ЕРС $U_{ерс}$ від різниці температур ΔT між гарячим і холодним кінцями зразків n-PbTe, пресованих з фракцій різного розміру d , мм: 1 – 0-1,0 мм, 2 – 0,8-1,0 мм, 3 – 0,6-0,8 мм, 4 – 0,0-0,6 мм

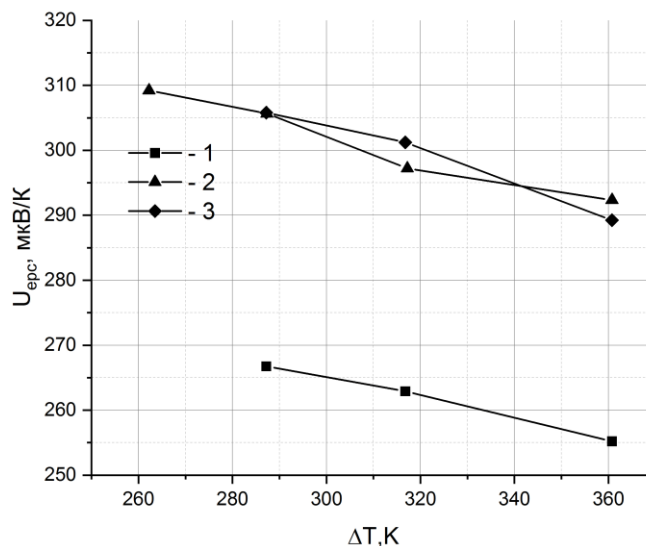


Рисунок 8 – Залежність термо-ЕРС $U_{ерс}$ від різниці температур ΔT між гарячим і холодним кінцем зразків р-PbTe:Te, отриманих при різному тиску пресування P , ГПа: 1 – 0,5 ГПа, 2 – 0,75 ГПа, 3 – 1,0 ГПа.

Висновки. У статті проведено огляд методів отримання напівпровідникових термоелектричних матеріалів. Розглянуто як існуючі, історичні методи, так і доволі сучасні, дані методи мають кілька істотних недоліків, зокрема, таких як енергоощадність оскільки синтез може тривати по кілька діб, і неможливість забезпечити великого об'єму синтезованого матеріалу для отримання у промислових масштабах.

Проведено аналіз методів подрібнення термоелектричних матеріалів, які є досить важливі, оскільки отриманий дрібно зернистий порошок, як правило, призводить до зниження теплопровідності, що забезпечує збільшення термоелектричної добротності отриманих напівпровідникових матеріалів.

Представлено методи синтезу із розчину. Оскільки вони дозволяють добре контролювати розміри отриманих матеріалів, а отже, створювати високоефективні наноструктуровані термоелектричні матеріалів, але вони вимагають контролю тиску при якому відбувається синтез, що деколи є ускладненим заданням.

Розроблено нову методику отримання напівпровідникових матеріалів, яка дозволяє значно скоротити використання часу отримання напівпровідникових матеріалів, додавання спеціального оберտального механізму для ампул із синтезованим матеріалом дозволяє отримати більш однорідний напівпровідниковий матеріал,

Після отримання напівпровідникового матеріалу проведено дослідження зміни величини термо-ЕРС від величини фракцій отриманого напівпровідникового матеріалу, а також тиску, при якому їх пресують, і встановлено, що найбільше значення можна отримати із фракцій порошку розміром (0,8-1,0) мм і при тисках (0,75-1,0) ГПа.

Інформаційні джерела

1. G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* 2008. Vol. 7. P.105–114.
2. T. Zhu, Y. Liu, C. Fu, J.P. Heremans, J.G. Snyder, X. Zhao, Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials. *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29 P.1605884.
3. J. Li, Y. Pan, C. Wu, F. Sun, T. Wei, Processing of advanced thermoelectric materials, *Sci. China Technol. Sci.* 2017. Vol. 60. P.1347–1364.
4. G. Muller, P. Rudolph, Crystal growth from the melt, in: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veysse`re (Eds.). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology.* Elsevier, Oxford, 2001, P.1866–1872.
5. Y. Pei, A.D. LaLonde, N.A. Heinz, G.J. Snyder, High thermoelectric figure of merit in PbTe alloys demonstrated in PbTe-CdTe, *Adv. Energy Mater.* 2012. Vol. 2. P.670–675.
6. A.R. Moss, Arc-melting processes for the refractory metals, *J. Less Common Met.* 1959. Vol.1. P.60–72.

7. O. Yamashita, N. Sadatomi, Thermoelectric properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x < 0.10$) with alloy and dopant segregations, *J. Appl. Phys.* 2000. Vol.88 P.245–251.
8. R. Valery, L. Don, L.C. Raymond, Theoretical background, in: Handbook of Induction Heating, CRC Press, 2017.
9. A.J. Mestel, Magnetic levitation of liquid metals, *J. Fluid Mech.* 2006. Vol.117. P.27–43.
10. Q. Zhang, X. Su, Y. Yan, H. Xie, T. Liang, Y. You, X. Tang, C. Uher, Phase segregation and superior thermoelectric properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sbx}$ ($0 < x < 0.025$) prepared by ultrafast self-propagating high-temperature synthesis, *Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol.8. P.3268–3276.
11. W. Xie, S. Wang, S. Zhu, J. He, X. Tang, Q. Zhang, T.M. Tritt, High performance Bi_2Te_3 nanocomposites prepared by single-element-melt-spinning spark plasma sintering, *J. Mater. Sci.* 2013. Vol.48. P.2745–2760.
12. W.-D. Liu, Z.-G. Chen, J. Zou, Eco-friendly higher manganese silicide thermoelectric materials: progress and future challenges, *Adv. Energy Mater.* 2018. Vol.8. P.1800056.
13. L. Yang, Z.-G. Chen, M.S. Dargusch, J. Zou, High performance thermoelectric materials: progress and their applications, *Adv. Energy Mater.* 2018. Vol.8. P.1701797.
14. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys, *Science.* 2008. Vol.320. P.634–638.
15. M. Hong, Z.-G. Chen, Y. Pei, L. Yang, J. Zou, Limit of zT enhancement in rocksalt structured chalcogenides by band convergence, *Phys. Rev. B.* 2016. Vol.94. P.161201.
16. S.W. Finefrock, G. Zhang, J.-H. Bahk, H. Fang, H. Yang, A. Shakouri, Y. Wu, Structure and thermoelectric properties of spark plasma sintered ultrathin PbTe nanowires, *Nano Lett.* 2014. Vol.14 P.3466–3473.
17. L. Cheng, Z.-G. Chen, L. Yang, G. Han, H.-Y. Xu, G.J. Snyder, G.-Q. Lu, J. Zou, T-shaped Bi_2Te_3 -Te heteronanojunctions: epitaxial growth, structural modeling, and thermoelectric properties, *J. Phys. Chem. C* Vol.117 2013. P.12458–12464.
18. L. Wang, X. Tan, G. Liu, J. Xu, H. Shao, B. Yu, H. Jiang, S. Yue, J. Jiang, Manipulating band convergence and resonant state in thermoelectric material SnTe by Mn–In codoping, *ACS Energy Lett.* 2017. Vol.2 P.1203–1207.

O.S. Krynytsky, V.B. Bilishchuk, O.Ye Serediuk

Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, Ukraine

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE TECHNOLOGY OF RECEIVING THERMOELECTRIC MATERIALS ON THEIR EFFICIENCY

The paper presents an overview of the methods of obtaining and synthesizing thermoelectric materials. Both existing for a long time (so-called historical methods) and quite modern methods are considered, as well as their influence on increasing the thermoelectric efficiency of semiconductor materials, which can be used in the future for the production of thermoelectric generators and coolers. The considered methods of synthesis of thermoelectric materials require spending a significant amount of time on obtaining and synthesizing new materials, as they have a significant number of technological processes for the preliminary preparation of materials, their purification and formation. Therefore, an improved method of obtaining semiconductor thermoelectric materials was developed and proposed, which allows with lower energy consumption to effectively control thermoelectric parameters such as: Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity. A study of the influence of synthesized semiconductor materials using the developed method on the thermoelectric parameters of the technological process, namely the grinding fraction of the synthesized thermoelectric material on the change in the value of the Seebeck coefficient as a function of temperature, was conducted. A study of the effect of pressure force during cold pressing on the Seebeck coefficient as a function of temperature was also carried out, which made it possible to choose effective technological parameters of grinding and pressing to obtain thermoelectric materials with the best efficiency.

Key words: thermoelectric materials, electrical conductivity, Seebeck coefficient, thermoelectric power, synthesis.