

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Воронежский государственный технический университет»

На правах рукописи



**Юрьев Владислав Александрович**

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$   
И  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$**

Специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор Ю. Е. Калинин

Воронеж - 2024

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1</b> Литературный обзор .....	11
1.1 Термоэлектрические эффекты и материалы.....	11
1.2 Способы повышения добротности .....	19
1.3 Дефекты кристаллической решетки.....	27
1.4 Методы получения .....	32
1.4.1 Зонная перекристаллизация .....	32
1.4.2 Горячее прессование .....	39
1.4.3 Экструзия .....	42
1.5 Механические свойства термоэлектрических материалов .....	47
<b>ГЛАВА 2</b> Методы синтеза и методики эксперимента .....	53
2.1 Методика получения образцов .....	53
2.2 Методики аттестации и измерения термоэлектрических и механических свойств образцов .....	55
2.2.1 Методы исследования структуры и плотности образцов .....	55
2.2.2 Исследование физических свойств синтезированных образцов .....	56
<b>ГЛАВА 3</b> Структура и состав экструдированных твердых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ .....	61
3.1 Структура твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .....	61
3.2 Структура твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ .....	63
3.3 Элементный состав и плотность.....	65
3.4 Выводы к главе 3 .....	67
<b>ГЛАВА 4</b> Влияние методов получения на термоэлектрические и механические свойства $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-типа и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n-типа проводимости.....	68
4.1 Термоэлектрические свойства $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-типа проводимости .....	68
4.2 Термоэлектрические свойства $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n-типа проводимости .....	71
4.3 Влияние методов получения на механические свойства $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-типа и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n-типа проводимости .....	74
4.4 Выводы к главе 4 .....	77

<b>ГЛАВА 5</b> Влияние термообработки на термоэлектрические и механические свойства $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-типа и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n-типа проводимости, полученных методом экструзии .....	78
5.1 Термоэлектрические свойства $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-типа проводимости .....	78
5.2 Термоэлектрические свойства $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n-типа проводимости .....	83
5.3 Влияние термической обработки на подвижность носителей заряда и фононную составляющую теплопроводности .....	87
5.4 Влияние термообработки на механические свойства $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-типа и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n-типа проводимости, полученных методом экструзии .....	91
5.5 Выводы к главе 5 .....	94
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	96
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	98

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность.

Охлаждение особо нагруженных элементов в микроэлектронике играет ключевую роль при проектировании и производстве теплонагруженных электронных плат. Основным устройством для сброса тепла служат радиаторы, но в местах, где их применение технологически невозможно, используют термоэлектрические модули охлаждения (ТЭМО). Само преобразование электрической энергии в тепловую происходит на спаях ветвей, изготовленных из твердых растворов теллурида висмута и сурьмы, а также селенида висмута.

Тем не менее, эксплуатация термоэлектрических преобразователей ограничена из-за низкой безразмерной добротности  $ZT$  самого материала [1]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T, \quad (1)$$

где  $S$  – коэффициент Зеебека, В/К;  $\sigma$  – электропроводность См/м;  $\lambda$  – теплопроводность Вт/ м·К;  $T$  – температура, К.

Из данной формулы следует, что чем выше электропроводность и коэффициент Зеебека, а теплопроводность ниже, тем больше и добротность.

В последние десятилетия продолжают активные разработки различных стратегий повышения термоэлектрической добротности материалов путем увеличения коэффициента мощности ( $S^2\sigma$ ) и снижения теплопроводности [2,3]. Однако, сложная взаимосвязь между этими термоэлектрическими параметрами затрудняет повышение конечного значения  $ZT$ . Поэтому бесчисленные усилия направлены на улучшение значения  $ZT$  и снижения теплопроводности путем уравнивания этих взаимозависимых термоэлектрических параметров.

Для использования ТЭМО в микроэлектронике максимум добротности термоэлектрического материала должен быть вблизи интервала температуры 300-380 К, а сам материал должен также обладать высоким пределом прочности, представляющего фундаментальную характеристику, которая определяет потенциал практического использования материала [4-6]. Основные механические

свойства (пластичность и прочность) металлов и полупроводников определяются взаимодействием точечных дефектов и прежде всего примесных атомов с дислокациями и границами зерен [7, 8]. Так, в результате такого взаимодействия с дислокациями атомы примеси группируются вблизи них, образуя так называемые атмосферы Коттрелла, и определяют механические свойства материала [9, 10]. Пересыщение материала деформационными вакансиями может существенно влиять на характеристики оборванных дислокационных границ, формирующихся в процессе аккомодационной пластической деформации в окрестности стыковых дисклинаций [11]. Термическая обработка дислокационного материала с примесями обычно сопровождается рассеиванием атмосфер Коттрелла, снижением предела прочности и увеличением пластичности материала [11].

Отметим, что в металлических поликристаллических материалах доминирующим механизмом взаимодействия дислокации с точечными дефектами является упругое взаимодействие [12]. В полупроводниковых сплавах помимо упругого взаимодействия добавляется электрическое (кулоновское) [13]. Поскольку термическая обработка дислокационных металлов с примесями как правило сопровождается снижением предела прочности, исследование влияния термообработки на механические свойства полупроводников n- и p-типа позволит определить доминирующий вклад взаимодействия дислокаций с точечными дефектами, что представляет задачу фундаментального научного характера. Таким образом, установление закономерностей влияния условий получения на физические и механические свойства термоэлектрических материалов является **актуальной научной проблемой**.

**Цель работы:** установить основные закономерности влияния условий получения и последующей термической обработки на термоэлектрические и механические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ .

В соответствии с поставленной целью сформулированы следующие **основные задачи**:

1) отработать опытно-промышленную технологию получения низкотемпературных твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  методом экструзии;

2) изучить влияние условий получения на термоэлектрические и механические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ ;

3) сравнить термоэлектрические и механические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ , полученных методом экструзии, с твердыми растворами, полученными другими методами;

4) установить основные механизмы влияния термической обработки на термоэлектрические свойства, предел прочности и пластичность твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ ;

5) оценить возможность применения экструзионной технологии в получении низкотемпературных термоэлектрических материалов.

### **Научная новизна работы**

1. Установлено, что термическая обработка в вакууме при температуре  $T=573$  К в течение 24 часов экструдированных сплавов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости, способствует переходу атомов Bi из антиструктурных позиций в междоузлия, который в свою очередь влияет на концентрацию основных носителей заряда. Результатом уменьшения концентрации дырок в сплаве  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости и увеличения концентрации электронов в сплаве  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости, стал рост безразмерной термоэлектрической добротности  $(ZT)_{\max}$  с 1.0 до 1.05 для сплава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и с 0,9 до 0,968 для сплава  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ .

2. Проведен анализ влияния термической обработки в вакууме на подвижность носителей заряда и фононную составляющую теплопроводности экструдированных сплавов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости. Установлено, что термическая обработка при  $T=573$  К в течение 24 часов приводит к росту подвижности носителей заряда и фононной составляющей теплопроводности в сплаве  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа и снижению данных параметров в сплаве  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа. Выяснено, что наблюдаемые закономерности связаны со снижением рассеяния носителей заряда и фононов на границах зерен в следствие роста кристаллических зерен, а также и с изменением электрон-фононного взаимодействия при изменении концентрации носителей заряда.

3. Показано, что термическая обработка при  $T=573$  К в течение 24 часов приводит к снижению предела прочности с 150 МПа до 130 МПа, появлению площадки текучести для  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типа, а для  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  n-типа -росту предела прочности исследуемого сплава с 150 МПа до 164 МПа и снижению пластичности. Наблюдаемые изменения связываются с изменением концентрации заряженных ионов примеси при их электрическом (кулоновском) взаимодействии с дислокациями.

### **Практическая значимость**

1. Методом экструзии получены образцы твердых растворов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  n-типа проводимости и исследовано влияние термической обработки на механическую прочность и термоэлектрические параметры синтезированных материалов.

2. Отработаны режимы термической обработки экструдированных сплавов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , снижающих электрическую проводимость и теплопроводность материала, но повышающих коэффициент Зеебека для сплава p-типа и увеличению удельной электрической проводимости и теплопроводности, но к снижению коэффициента Зеебека для n-типа, приводящих к росту безразмерной термоэлектрической добротности ZT.

3. Показана возможность применения экструзионной технологии в промышленном получении низкотемпературных термоэлектрических материалов.

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

1. Экструдированные образцы твердых растворов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  обладают более высоким пределом прочности в сравнении с прессованным и полученным зонной перекристаллизацией, что связывается с более мелкозернистой структурой, приводящей к снижению подвижности дислокаций.

2. Термообработка экструдированных твердых растворов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  при  $T = 573$  К в течение 24 ч. приводит к снижению концентрации дырок с  $3.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  до  $1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для п/п r-типа и увеличению концентрации электронов с  $1.53 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  до  $1.82 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для п/п n-типа, что связывается с переходом атомов Bi из антиструктурных позиций в междоузлия.

3. Изменение электрон-фононного взаимодействия и снижение площади межзеренных границ в процессе термической обработки при  $T = 573$  К в течение 24 ч. приводят к росту подвижности дырок и фононной составляющей теплопроводности в экструдированных твердых растворах  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , а также снижению подвижности электронов и фононной составляющей теплопроводности в экструдированных твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ .

4. Термическая обработка экструдированных твердых растворов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  при  $T=573$  К в течение 24 часов приводит к снижению предела прочности с 150 МПа до 130 МПа и появлению площадки текучести для п/п р-типа и росту предела прочности исследуемого сплава с 150 МПа до 164 МПа и снижению пластичности для п/п n-типа, что связывается с изменением концентрации заряженных ионов при их электрическом (кулоновском) взаимодействии с заряженными дислокациями.

5. Термическая обработка экструдированных образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  при  $T=573$  К в течение 24 часов приводит к росту безразмерной термоэлектрической добротности  $(ZT)_{\max}$  с 1.0 до 1.05 для сплава  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и с 0,9 до 0,968 для сплава  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , в следствие уменьшения электрической проводимости и теплопроводности, но увеличения коэффициента Зеебека в материале р-типа проводимости и увеличения электрической проводимости и теплопроводности, но уменьшения коэффициента Зеебека в материале n-типа проводимости.

### **Достоверность**

Достоверность полученных результатов исследований определяется применением современных апробированных научно обоснованных методов и методик исследования, использованием современного исследовательского оборудования, привлечением взаимодополняющих методов исследования и статистической обработки результатов измерений, широкой апробацией результатов работы.

**Апробация работы.** Основные результаты научно-квалификационной работы были доложены и обсуждались на следующих конференциях и семинарах:



II Международная научно-практическая конференция «Альтернативная и интеллектуальная энергетика (г. Воронеж, 16-18 сентября 2020 г.); XVIII Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения – 2023 (ISCTA-2023), г. Санкт-Петербург, 11 – 14 сентября 2023; 61 Отчетная научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, 2021); 62 Отчетная научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, 2022); 63 Отчетная научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, 2023); 64 Отчетная научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, 2024).

#### **Личный вклад автора**

Обсуждение полученных результатов и подготовка работ к печати проводились при участии, доктора физико-математических наук, профессора Калинина Юрия Егоровича.

В работах, опубликованных в соавторстве, лично автором проведена отработка технологии экструзии твердых растворов низкотемпературного диапазона, проведение термической обработки, исследование термоэлектрических свойств в диапазоне температур, исследование механической прочности и пластичности, участие в обсуждении результатов и оформление их в виде научных публикаций.

#### **Связь работы с научными программами и проектами**

В основу диссертации положены результаты исследований по следующим научно-исследовательским программам и проектам:

- проект «Твердотельные гетерогенные среды конструкционного и функционального назначения» в рамках базовой части государственного задания (проект № FZGM-2023-0006);

- проект «Термоэлектрические свойства новых гетерогенных систем на основе оксидов и теллуридов металлов» грант № 19-48-360010 Российского фонда фундаментальных исследований (2019-2022 гг.).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 4 - в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованных источников из 130 наименований. Основная часть работы изложена на 112 страницах, содержит 40 рисунков и 5 таблиц.

## ГЛАВА 1 Литературный обзор

### 1.1 Термоэлектрические эффекты и материалы

Метод преобразования тепловой энергии в электрическую или электрической в тепловую основан на ряде термоэлектрических эффектов, проявляющихся в том, что градиент температуры в твердом теле вызывает диффузию носителей тока и наоборот, движение носителей тока сопровождается выделением или поглощением тепла [14]. Поэтому, если на противоположных концах твердого тела из полупроводникового материала создать перепад температуры, то одновременно с этим на них возникает термоэдс и такое явление называется эффектом Зеебека. При замыкании такого полупроводника в электрическую цепь по нему будет протекать постоянный электрический ток, который вызовет в полупроводнике ряд других термоэлектрических эффектов. Так на одном из концов полупроводника по направлению протекания тока будет выделяться теплота, а на противоположном поглощаться и такое явление называется эффектом Пельтье. При изменении направления движения постоянного тока конец полупроводника, выделявший теплоту, будет ее поглощать, а противоположный конец наоборот теперь будет ее выделять.

В природе существует два типа полупроводниковых материалов, в которых при одинаковом градиенте температуры полярность термоэдс противоположна по знаку. Соответственно такие полупроводники в одном случае называются акцепторными или дырочными, а другие донорными или электронными. Для усиления положительного действия эффектов Зеебека или Пельтье два таких полупроводника или так называемые ветви акцепторного и донорного типов по упомянутым противоположным концам соединяют друг с другом в термопары или термоэлементы, а затем требуемое количество термоэлементов аналогичным образом соединяют в термобатареи, которые и используются в технических устройствах для генерации электрической энергии или для охлаждения [15].

Целесообразность использования термоэлектрических преобразователей энергии в генераторах определяются главным образом коэффициентом полезного действия  $\eta$ , а в системах охлаждения достигаемым перепадом температур  $\Delta T$  и холодильным коэффициентом  $K$ . Для максимальных значений этих параметров получены выражения [16]:

$$\eta_{\max} = \frac{W}{Q_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \times \frac{M - 1}{M + T_H/T_C}, \quad (1.1)$$

$$\Delta T_{\max} = T_H - T_C = T_C \times \frac{M^2 - 1}{1 + T_H/T_C}, \quad (1.2)$$

$$K_{\max} = \frac{Q_C}{W} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \times \frac{M - T_H/T_C}{M + 1}, \quad (1.3)$$

где  $T_H$  и  $T_C$  - температуры горячих и холодных спаев,  $W$  – генерируемая или потребляемая электрическая мощность,  $Q_H$  – тепловая мощность источника, а  $Q_C$  – холодопроизводительность. Входящий в выражения параметр  $M$  определяется кинетическими коэффициентами использованных в преобразователе термоэлектрических материалов с дырочным и электронным типом проводимости соответственно для положительных ( $P$ -типа) и отрицательных ( $N$ -типа) ветвей термоэлемента:

$$M^2 = 1 + \frac{T_H + T_C}{2} (|\alpha_N| + |\alpha_P|)^2 \left[ (\chi_N \rho_N)^{1/2} + (\chi_P \rho_P)^{1/2} \right]^2, \quad (1.4)$$

где  $\alpha$  - коэффициент термоэдс,  $\rho$  - удельное электросопротивление,  $\chi$  - коэффициент теплопроводности, усреднённые в рассматриваемом интервале температур. Чем больше параметр  $M$ , тем лучше главные характеристики любых термоэлектрических преобразователей. Поскольку поиск материалов и разработку каждой ветви обычно ведут отдельно, для оценки качества материала был введён критерий термоэлектрической эффективности или добротности  $Z$ :

$$Z = \alpha^2 (\chi \rho)^{-1}. \quad (1.5)$$

Если значения произведения кинетических коэффициентов ( $\rho\chi$ ) материалов положительных и отрицательных ветвей не сильно различаются, то параметр  $M$  определяется с достаточной степенью точности усреднённым значением критерия  $Z$ :

$$M = \frac{1}{2} \sqrt{4 + (Z_N + Z_P)(T_H + T_C)} = \sqrt{1 + Z \cdot T} \quad (1.6)$$

и, таким образом, чем выше температура и критерий термоэлектрической эффективности  $Z$  каждой ветви, тем больше параметр  $M$  и лучше основные характеристики преобразователей.

Согласно правилам Мозера и Пирсона в химических соединениях, обладающих полупроводниковыми свойствами, обязательно должны присутствовать элементы IV – VII групп периодической системы [3]. Для получения низкой теплопроводности решётки необходимо использовать в соединениях тяжёлые элементы, а для получения высокой подвижности носителей заряда атомы в соединении должны быть легко поляризуемыми при небольшой разнице в их электроотрицательности. Таким образом, лучшей основой термоэлектрических материалов могут служить соединения элементов из правой нижней части периодической таблицы. В первую очередь это соединения висмута, свинца и теллура.

### Теллурид висмута

Теллурид висмута ( $Bi_2Te_3$ ) – полупроводниковое соединение с молекулярным весом  $M_w = 0.80083$  кг и энтальпией образования  $\Delta H_{298} = 76.7$  кДж/моль, плавящееся при температуре  $T_m = 858$  К. Плотность теллурида висмута при комнатной температуре  $d = 7860$  кг/м<sup>3</sup>[4]. Структуру кристаллов можно представить в виде набора сложных слоёв – квинтетов. Каждый квинтет состоит из пяти слоёв, состоящих из однородных атомов, чередующихся в последовательности:



Атомы каждого слоя располагаются над центрами треугольников, образованных тремя атомами предыдущего слоя, формируя плотную гексагональную упаковку, как это показано на рисунке 1.1.

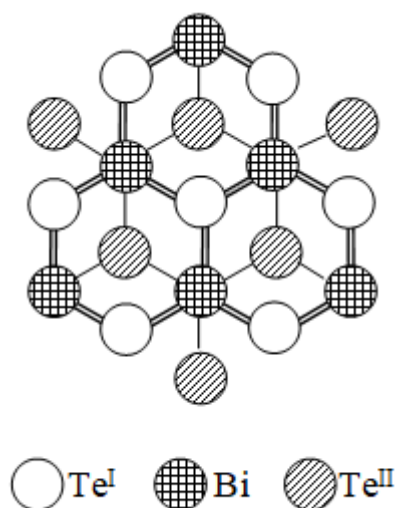


Рис.1.1 - Три слоя атомов квинтета в структуре решётки теллурида висмута

Верхний слой составляют атомы  $Te^I$ . Ниже лежит слой атомов  $Bi$ , а затем слой атомов  $Te^{II}$ . Следующий слой  $Bi$  и  $Te^I$ , входящие в квинтет, прячутся соответственно за атомами  $Te^I$  первого слоя и за атомами  $Bi$  второго слоя. Гексагональная элементарная ячейка состоит из пяти квинтетов с параметрами  $c = 3.0487$  нм и  $a = 0.43835$  нм. В данной структуре имеется два сорта атомов теллура. Атомы  $Te^{II}$  почти точно октаэдрически окружены шестью атомами висмута и связаны с ними, в основном ковалентной связью. Расположение атомов  $Te^I$  несимметрично. С одной стороны, они связаны с тремя атомами висмута ковалентной связью при несколько большей, чем для  $Te^{II}$  ионной составляющей. С другой стороны, они контактируют с тремя атомами  $Te^I$  соседнего квинтета со слабой Ван-дер-Вальсовской связью. Последняя легко рвётся и кристаллы с лёгкостью раскалываются по плоскостям спайности (0001). На поверхности скола связи насыщены, и атмосферные газы слабо адсорбируются на ней [17].

В соответствии со сложной кристаллической структурой, зонная структура также сложна и не до конца изучена. Можно утверждать, что она характеризуется многоэллипсоидностью: скорее всего по шесть эллипсоидов в каждой зоне. Существует много фактов, свидетельствующих о существовании дополнительных разрешённых зон с высокой плотностью состояний, экстремумы которых

отстоят от экстремумов основных зон на  $\Delta E = 0.02 \div 0.03$  эВ при комнатной температуре. Экстремумы зон находятся в разных точках волнового пространства, а ширина запрещённой зоны, оценённая по краю поглощения света с учётом непрямых переходов и влияния вырождения, составляет  $\Delta E_g = 0.13$  эВ при  $T=300$  К. Температурный коэффициент ширины зоны  $\delta E_g / \delta T = -9.5 \cdot 10^{-5}$  эВ/К.

Сильная анизотропия структуры предопределяет анизотропию свойств. Однако, в материалах дырочного типа проводимости до температуры  $T=300$  К анизотропия коэффициента термоэдс отсутствует. С началом собственной проводимости и появлением электронов анизотропия термоэдс становится заметной, причём параллельно слоям термоэдс несколько меньше, чем перпендикулярно. Для образцов электронного теллурида висмута небольшая анизотропия присутствует во всём температурном интервале и имеет противоположный знак. Связывают такое поведение термоэдс с анизотропией механизма рассеяния электронов [18].

Теплопроводность решётки параллельно плоскостям спайности при комнатной температуре составляет  $\chi_L = 1.45$  Вт/(К·м). В перпендикулярном направлении она в два-три раза меньше. На рисунке 1.2 приведена температурная зависимость коэффициента теплопроводности теллурида висмута параллельно и перпендикулярно плоскостям спайности. Пунктиром показаны значения решёточной составляющей. До температуры  $T=200 \div 250$  К теплопроводность падает обратно пропорционально температуре в соответствии с изменением решёточной составляющей. При этих температурах становится заметным теплоперенос за счёт биполярной диффузии носителей заряда и теплопроводность при дальнейшем повышении температуры растёт.

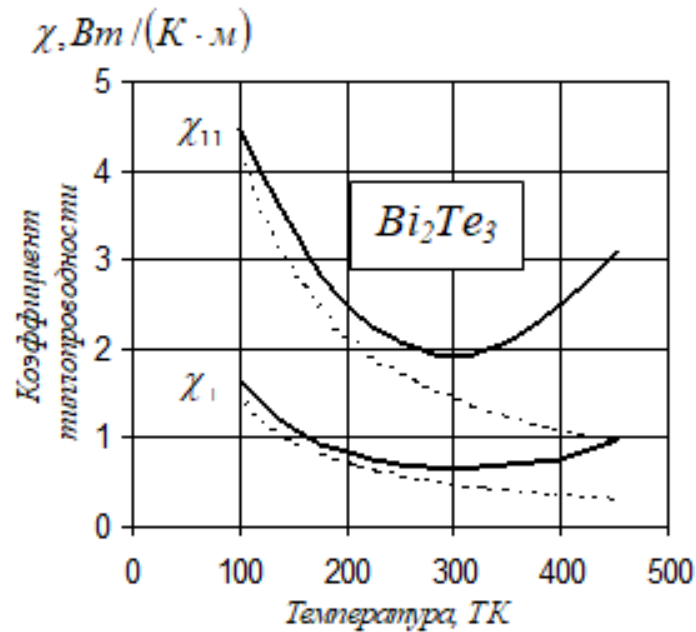


Рис.1.2 - Температурная зависимость коэффициента теплопроводности монокристаллов теллурида висмута параллельно и перпендикулярно плоскостям спайности

В области температур выше  $T=50$  К подвижность носителей заряда определяется, в основном, рассеянием на колебаниях решётки, хотя температурная зависимость её несколько сильнее, чем предопределяет в этом случае теория. Для электронного и дырочного теллурида висмута она имеет вид:  $u_h \sim T^{-2}$  и  $u_h \sim T^{1.7}$  соответственно. Как и в теллуриде свинца, более сильная температурная зависимость обусловлена температурным ростом эффективной массы плотности состояний. Подвижность и электросопротивление наиболее анизотропные параметры теллурида висмута. Причём, если в дырочном материале анизотропия этих параметров составляет  $\rho_{\perp}/\rho_{11} = 2.7 \div 3.0$ , в электронном материале она растёт с уровнем легирования йодом до 6,0. Анизотропия электросопротивления в зависимости от электропроводности параллельно плоскостям спайности представлена на рисунке 1.3.



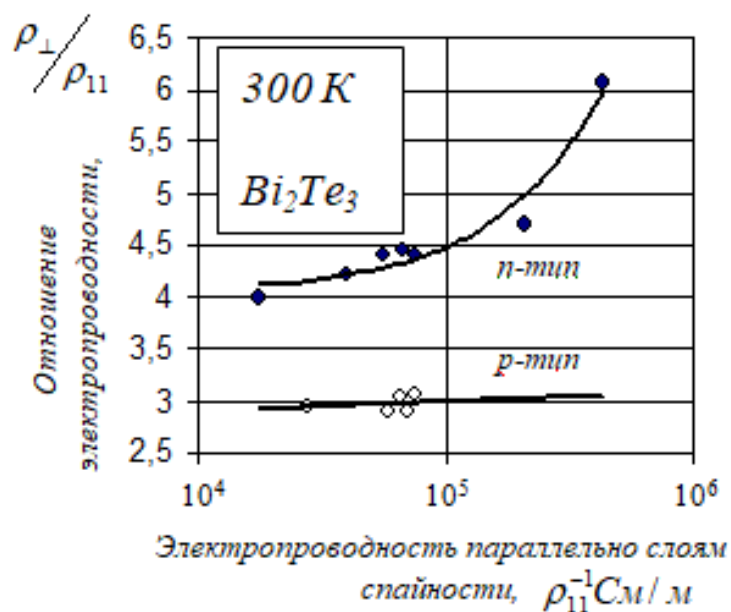


Рис.1.3 - Анизотропия электропроводности монокристаллов теллурида висмута в зависимости от электропроводности вдоль плоскостей спайности

Как и в случае с коэффициентом термоэдс, изменения анизотропии электросопротивления в теллуриде висмута связывают с анизотропным рассеянием электронов на заряженных донорах, которое сохраняется в широкой области температур.

В результате анизотропии кинетических коэффициентов анизотропным оказывается и параметр термоэлектрической эффективности. Параллельно плоскостям спайности он почти в два раза больше и достигает при  $T = 300$  К максимальных значений  $Z_n = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  и  $Z_p = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  соответственно для материалов с электронным и дырочным типом проводимости. Температурная зависимость параметра термоэлектрической эффективности монокристаллов теллурида висмута вдоль плоскостей спайности приведена на рисунке 1.4. Падение термоэлектрической эффективности с повышением температуры обусловлено появлением неосновных носителей заряда.

Понижение температуры ниже комнатной также приводит к уменьшению термоэлектрической эффективности  $Z$  из-за роста теплопроводности и снижения коэффициента термоэдс.

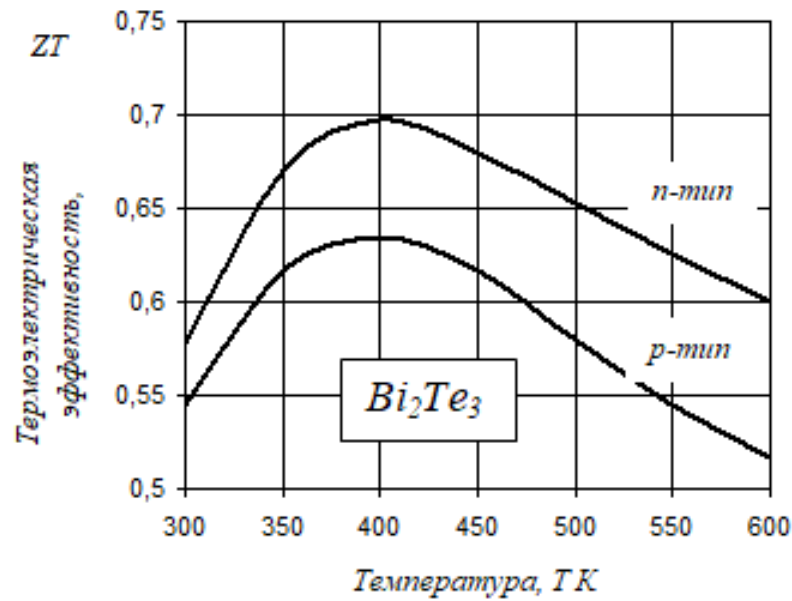


Рис.1.4 - Температурная зависимость термоэлектрической эффективности теллурида висмута вдоль плоскостей спайности

### Теллурид сурьмы и селенид висмута

Теллурид сурьмы и селенид висмута - аналоги теллурида висмута с несколько меньшим молекулярным весом, характеризуются такой же слоистой структурой с близкими значениями параметров решетки, образуют с ним непрерывные изоморфные твёрдые растворы. Основные параметры этих соединений приведены в таблице 1.1, где для сравнения приводятся и свойства теллурида висмута.

Теллурид сурьмы - полупроводник всегда дырочного типа проводимости с большим числом собственных дефектов. Концентрация носителей заряда  $n_h = (8.0 \pm 0.5) \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$  выше оптимальной и слабо меняется при легировании. При комнатной температуре подвижность дырок вдоль слоев спайности  $u_h = 0.03 \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , теплопроводность решётки  $\chi_L = 1.38 \text{ Вт/К} \cdot \text{м}$ , а термоэлектрическая эффективность  $Z = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ . Ширина запрещенной зоны почти в два раза больше чем у теллурида висмута и его можно использовать при более высоких температурах [19].

Таблица 1.1 Основные параметры некоторых халькогенидов сурьмы и висмута

Соединение	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
Молекулярный вес, $M_w$ кг	0,80083	0,62635	0,65488
Температура плавления, $T_m$ К	858	892	979
Энтальпия образования, $\Delta H_{298K}$ Дж/моль	76,7	56,3	140,0
Плотность материала, $d$ кг/м <sup>3</sup>	7860	6570	7400

Данных по электрофизическим свойствам селенида висмута крайне мало. Это соединение всегда электронного типа проводимости. Концентрация электронов около  $n_e = 1.5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ , при неплохой подвижности, достигающей значения  $\mu_n = 0,1 \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  параллельно плоскостям спайности, но коэффициент термоэдс очень мал и анизотропен: при комнатной температуре параллельно плоскостям спайности он составляет  $\alpha_{\parallel} = 37 \text{ мкВ/К}$ , а в перпендикулярном направлении  $\alpha_{\perp} = 46 \text{ мкВ/К}$ .

## 1.2 Способы повышения добротности

А.Ф. Иоффе не только предсказал высокую термоэлектрическую эффективность полупроводников, но и указал на возможность её повышения за счёт образования твёрдых растворов (бинарных, псевдобинарных) из соединений со схожей структурой, допускающей значительную взаимную растворимость [20]. Искажения решётки в таких твёрдых растворах не нарушают периодичности потенциала, и подвижность носителей заряда, поэтому снижается незначительно.

В то же время фононы эффективно рассеиваются на искажениях, связанных с локальным изменением плотности или силы химической связи атомов. Экспериментально на многих твёрдых растворах было получено увеличение отношения подвижности носителей заряда к теплопроводности решётки, что привело к повышению термоэлектрической эффективности.

На основе теллурида висмута было получено два наиболее эффективных твёрдых раствора: дырочного типа в системе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и электронного типа

в системе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ . Теплопроводность решётки вдоль плоскостей спайности при комнатной температуре в зависимости от состава для этих твёрдых растворов приведена на рисунке 1.5.

Ход кривых у различных авторов практически одинаков, а расхождение в абсолютном значении может быть связано с рассеянием фононов на других дефектах и неоднородностях присутствующих в реальных материалах [21-25]. Необходимо отметить, что в непрерывном ряду твёрдых растворов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  имеется состав, отвечающий формуле  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ , с упорядоченной структурой, которое можно рассматривать как соединение. Структура этого соединения аналогична структуре соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , в котором все места атомов  $\text{Te}^{11}$  заняты атомами селена. Упорядочение приводит к росту теплопроводности, что отражено на рисунке 1.5. Данный твёрдый раствор следует, по-видимому, рассматривать как псевдобинарный в системе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ .

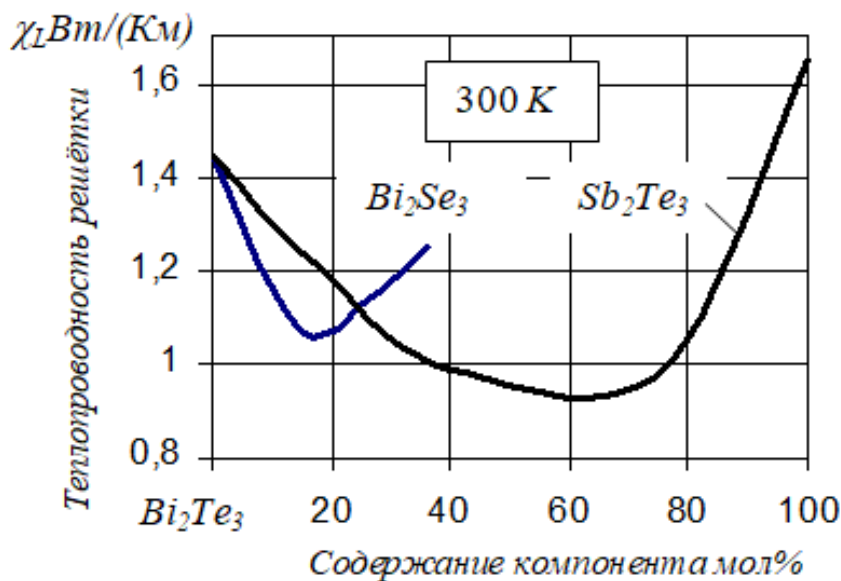


Рис.1.5 - Концентрационные зависимости теплопроводности решётки параллельно плоскостям спайности в твёрдых растворах на основе теллурида висмута

Подвижность носителей заряда также убывает при введении компонентов твёрдого раствора, но в меньшей степени, чем теплопроводность решётки и по-

разному для электронов и дырок. В твёрдом растворе теллурида висмута с теллуридом сурьмы сильнее снижается подвижность электронов, а в системе теллурида висмута с селенидом висмута сильнее снижается подвижность дырок. Объяснение этому находится в предположении различной интенсивности движения электронов и дырок по субрешёткам [26]. Учитывая наличие в химической связи рассматриваемых соединений определённой доли ионной составляющей и слоистую структуру, в которой вдоль плоскостей спайности располагаются сплошные слои анионов и катионов, можно допустить, что плотность положительно заряженных носителей заряда выше вблизи анионных слоёв, а отрицательных - вблизи катионных. Нарушение периодичности анионной субрешётки приводит в этом случае к рассеянию дырок в большей степени, чем электронов, а при нарушениях катионной субрешётки наоборот. Если развивать эту модель, то нужно учесть, что в теллуриде висмута имеется два сорта анионов:  $\text{Te}^{\text{I}}$  и  $\text{Te}^{\text{II}}$  с несколько различным характером связи и более эффективно рассеивающими дырки должны быть нарушения в слоях  $\text{Te}^{\text{I}}$ - расположенных по краям квинтетов и связанных с атомами висмута с большей долей ионной составляющей.

Предположив возможность интенсивного движения электронов и дырок по разным субрешёткам, следует предположить и не одинаковую интенсивность распространения по ним тепловых колебаний решётки (фононов). По-видимому, распространение тепла происходит преимущественно по субрешётке теллура, поскольку нарушения в ней (замещение теллура селеном, серой, галогенами) приводит к более заметному изменению теплопроводности, чем нарушения катионной субрешётки, что заметно и на рисунке 1.5. На более сильных нарушениях локальной плотности и силы химической связи рассеяние фононов эффективнее [27]. Однако, когда вводимые атомы существенно отличаются от замещаемых по массе и электроотрицательности, снижается их растворимость и суммарный эффект понижения теплопроводности может быть небольшим.

Представленная модель различной интенсивности движения квазичастиц по субрешёткам кажется достаточно правдоподобной и может служить определённую роль в выборе компонентов твёрдых растворов. Для положительного и

отрицательного термоэлектрического материала на основе теллурида висмута выбор компонентов был в действительности предопределён тем, что при больших содержаниях в твёрдом растворе теллурида сурьмы становится невозможным получение материала электронного типа проводимости, а при введении селенида висмута труднее получить дырочную проводимость.

При комнатной температуре для твёрдых растворов теллурида и селенида висмута электронного типа проводимости максимальная термоэлектрическая эффективность получена при содержании селенида висмута  $4 - 10$  мол %. В дырочном твёрдом растворе теллуридов висмута и сурьмы эффективность максимальна при содержании  $70 - 75$  мол% теллурида сурьмы. Высокая термоэлектрическая эффективность этих твёрдых растворов обусловлена не только повышением отношения подвижности к теплопроводности решётки за счёт снижения теплопроводности решётки в соответствии с кривыми, представленными на рисунке 1.5. Благодаря увеличению ширины запрещенной зоны с ростом концентрации вводимых компонентов, пагубное влияние собственной проводимости проявляется при более высоких температурах. Именно поэтому для работы при повышенных температурах концентрация селенида висмута в теллуриде висмута увеличивается до  $20$  мол%, несмотря на некоторое снижение отношения подвижности электронов к решёточной составляющей теплопроводности. Для оптимально легированных образцов твёрдого раствора  $Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te_{3+x}$  p-типа и  $Bi_2Te_{2.88}Se_{0.12}$  n-типа, полученных при тщательно подобранных условиях выращивания достигнуты значения термоэлектрической эффективности при  $300 K$   $Z=(3-3.5) \cdot 10^{-3} K^{-1}$  [28,29].

Легирующая примесь, вводимая в материал для создания оптимальной концентрации носителей заряда должна быть устойчивой, не диффундирующей под действием внешних и внутренних полей, а поэтому предпочтение следует отдать наименее подвижным примесям замещения. Для того чтобы примесный атом проявил акцепторные или донорные свойства, его валентность должна отличаться от валентности замещаемого в решётке матрицы атома. Приемлемая

растворимость чаще достигается для близлежащих в периодической системе атомов не сильно искажающих при замещении решётку матрицы, а максимальную подвижность носителей заряда можно получить, если нарушать только ту подрешётку, по которой перенос основных носителей заряда идёт в меньшей степени.

Исходя из вышеизложенного понятно, почему наиболее распространёнными легирующими донорными примесями в халькогенидах являются галогены. Растворяясь, они замещают атомы халькогена, а лишний для связи электрон галогена определяет электронную проводимость в основном по катионной подрешётке и поэтому легирование галогенами, как и создание анионных вакансий, не сильно снижает подвижность электронов. С целью минимального искажения решётки для теллурида свинца используют легирующую примесь йода, а для селенидов и сульфидов свинца - примеси брома и хлора соответственно. По аналогии наилучшим донором в теллуриде висмута должен также быть йод, однако, для твёрдых растворов на основе теллурида висмута даже с небольшим содержанием селенида или сульфида висмута легирование хлором или бромом обеспечивает более высокую подвижность электронов [30,31]. Видимо тогда, когда в середине квинтетов присутствует примесь менее крупного и более электроотрицательного элемента, крупные атомы легирующей примеси искажают всю решётку теллурида висмута. Действительно, если хлор в твёрдом растворе теллурида и селенида висмута не изменяет параметра решётки  $a$  и лишь несколько снижает параметр решётки  $c$ , тот же хлор в твёрдом растворе теллурида и сульфида висмута приводит к росту обоих параметров [32].

Заряженные примеси в халькогенидной подрешётке эффективно рассеивают фононы. При этом определяющим является местоположение примесных атомов в решётке, а не их заряд и атомный размер. Сильнее снижают теплопроводность решётки примеси, размещаемые в субрешётке халькогена. И в теллуриде свинца и в теллуриде висмута добавочное тепловое сопротивление линейно растёт с ростом концентрации галогенов и не зависит от их атомного номера [33]. На рисунке 1.6. приведены кривые зависимости дополнительного теплового со-

противления кристаллической решётки, связанного с вводимой примесью отнесённого к тепловому сопротивлению нелегированных кристаллов теллурида висмута и свинца.

Как видно из рисунка галогены имеют акцепторные заряженные дефекты в анионной подрешётке (висмут в антиструктурных позициях), несмотря на противоположный заряд. Замещение галогенами элементов четвёртой и пятой групп периодической системы в халькогенидах, где они могли бы проявить себя как доноры с большим числом свободных от связи электронов, также как появление халькогена в антиструктурных позициях, из-за сильного возмущения электронной подсистемы обычно не происходит.

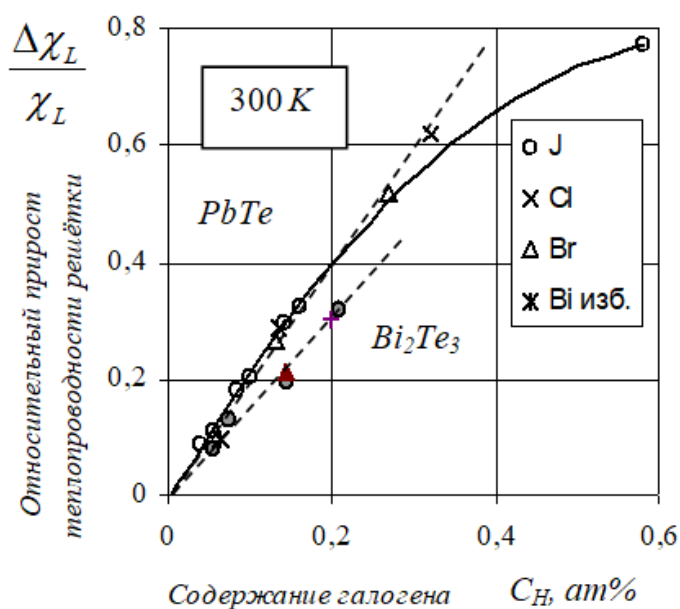


Рис.1.6 - Зависимость прироста теплового сопротивления решётки теллуридов свинца и висмута от содержания легирующей примеси

Перспективный путь повышения добротности – рассеяние фононов на границах зерен в поликристаллических материалах. Ворониным и Гринбергом [34] были получены прессованные материалы  $p$ -типа состава  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ , имеющие величину  $Z = 3,0 \cdot 10^{-3} K^{-1}$  при  $T = 300 K$ . Эти материалы состояли из разориентированных зерен, что снижает величину  $\sigma$ , однако высокое значение  $Z$  достигалось за счет значительного рассеяния фононов на межзеренных границах.



В материалах  $n$ -типа такого повышения добротности не наблюдалось. Это связано с двумя причинами: 1) анизотропия  $Z$  в материалах  $n$ -типа значительно больше, чем в  $p$ -типа, поэтому в  $n$ -типе сильнее влияние разориентации зерен; 2) на границах зерен, вероятно, электроны рассеиваются сильнее, чем дырки вследствие большей подвижности [35].

Рассеяние фононов на границах зерен резко проявилось при исследовании пленок теллурида свинца  $p$ -типа [36]. Авторами были получены мелкозернистые пленки, в которых плоскости спаянности зерен лежали в плоскости подложки, а величина зерен была меньше 1 мкм. При 300 K наблюдалось снижение теплопроводности решетки на 30 – 35 %,  $Z = 4,0 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ , тогда как величина параметра  $\mu_0/m^{3/2}$  оказалась такой же, как и для объемных материалов. Для пленок  $p$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  снижение теплопроводности решетки оказалось значительно меньшим. Это объясняется следующим: снижение теплопроводности происходит в первую очередь за счет рассеяния на межзеренных границах длинноволновых фононов. В твердых растворах коротковолновые фононы в значительной мере подавлены за счет рассеяния на атомах второго компонента, поэтому в них рассеяние длинноволновых фононов проявляется более резко.

Помимо традиционных путей повышения добротности термоэлектрических материалов (стехиометрия исходных компонентов, легирование) в последнее время исследователи уделяют большое внимания технологиям, связанным с изменением структуры материалов, например, нанотекстурирование материала, связанное с технологией спиннингования расплава. Термоэлектрические материалы на основе твердых растворов халькогенидов сурьмы и висмута методом спиннингования были впервые получены в Сухумском физико-техническом институте [37]. Данная технология была применена для термоэлектрических материалов, в которых наблюдалось значительное увеличение термоэлектрической эффективности ( $ZT$ ). Физические основы такого увеличения  $ZT$  обусловлены изменениями энергетического спектра носителей заряда и фононов в наноструктурированных материалах. Теория предсказывает увеличение  $ZT$  наноразмерного термоэлектрического материала до 3.5 только в том случае, если размеры зерен

будут меньше 10 нм [38-40]. До настоящего времени объемные термоэлектрические материалы с размерами зерна на уровне единиц нанометров еще не получены. Однако есть экспериментальные работы, в которых представлены данные о материалах с мелкодисперсной структурой, для которых  $ZT$  достигает значений 1.2–1.5 [41-44]. В этих материалах увеличение  $ZT$  по сравнению с обычно используемыми материалами достигнуто, в основном, за счет значительного снижения решеточной теплопроводности и увеличения коэффициента термоэдс. В работе [45] исследовано изменение решеточной теплопроводности объемных наноструктурированных материалов на основе твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  в зависимости от распределения зерен по размерам. Эти материалы имеют поликристаллическую структуру с размерами зерен от нескольких десятков нанометров до нескольких микрометров. Крупные зерна могут иметь включения или состоять из нескольких более мелких частей, соответствующих областям когерентного рассеяния при дифракции рентгеновских лучей. В работе проводится расчет изменения решеточной теплопроводности за счет дополнительного рассеяния на включениях и межзеренных границах. При этом учитывается влияние распределения наночастиц по размерам. В случае предположения, что зерна большого размера, в свою очередь, состоят из более мелких частей, областей когерентного рассеяния (ОКР), оценки дают наиболее близкий к эксперименту результат (снижение решеточной теплопроводности примерно на 29–34 %).

Работы [46, 47], проведенные ОАО «Корпорацией НПО «РИФ» и ИМЕТ им. А.А. Байкова АН РФ, посвящены получению и исследованию прессованных мелкокристаллических материалов на основе твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости из порошка, приготовленного спиннингованием расплава. Изучено влияние режимов спиннингования расплава (температуры и скорости вращения диска, чистоты инертного газа, используемого в камере) на размеры и морфологию порошков, структуру горячепрессованных образцов и их термоэлектрические свойства. Исследованы механические свойства при испытаниях на сжатие и изгиб образцов, полученных различными методами. Термоэлектри-

ческие свойства материалов: коэффициент термоэдс, электропроводность, теплопроводность измерены при комнатной температуре и в интервале  $100-700\text{ K}$ . Для образцов, спрессованных из порошка, полученного спиннингованием расплава, максимальное значение термоэлектрической эффективности  $ZT$  равно 1.3. Для материалов же, изготовленных другими методами,  $ZT$  не превышает 1.1. Увеличение  $ZT$  на (15 – 20) % в исследованных материалах связано с уменьшением решеточной составляющей теплопроводности и некоторым увеличением коэффициента термоэдс.

В работе [48] теоретически исследованы кинетические коэффициенты и термоэлектрическая эффективность  $ZT$  объемных наноструктурированных материалов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ . Подобные материалы, полученные быстрой закалкой расплава с последующим измельчением и спеканием, содержат как аморфные, так и нанокристаллические области с различным размером частиц. Оценки термоэлектрической эффективности аморфной фазы показали, что она может превысить  $ZT$  исходного твердого раствора в 2–3 раза в основном за счет сильного снижения теплопроводности. Исследованы также эффективные кинетические коэффициенты среды в целом в зависимости от параметров каждой фазы и указана область концентрации аморфной фазы, позволяющая получить эффективное значение  $ZT > 1$ . В работе [49] рассмотрены и другие перспективные материалы.

### **1.3 Дефекты кристаллической решетки**

Одномерными дефектами кристаллической решетки в твёрдых телах являются дислокации, которые в соединениях намного сложнее, чем в чистых металлах, хотя и выполняют ту же роль, определяя механические свойства (упругость, пластичность, прочность). Дислокации изучены в галогенидах щелочных металлов [50], обладающих кубической гранецентрированной кристаллической решёткой типа поваренной соли, которая характерна и для большинства халькогенидов четвёртой группы периодической системы. Скольжение дислокаций в них проходит преимущественно в плоскостях (110) параллельных рядам ионов одного знака. По плоскостям (100) скольжение возможно лишь при повышенных

температурах, когда ослабевает связь. Эта особенность предопределяет анизотропию механических свойств кристаллов.

На рисунке 1.11 представлена чисто краевая дислокация с вектором Бюргера  $a/2 [110]$  и плоскостью скольжения  $(110)$  в решётке типа поваренной соли. Катионы обозначены знаком плюс, а анионы - знаком минус. Для компенсации заряда краевая дислокация содержит две лишние полуплоскости  $(110)$ . Расщепление дислокаций с разделением полуплоскостей в данных кристаллах практически невозможно из-за нарушения компенсации заряда. Образование дислокаций вызывает появление областей пространственного заряда тремя ионами одного знака, что хорошо видно на рисунке 1.7.

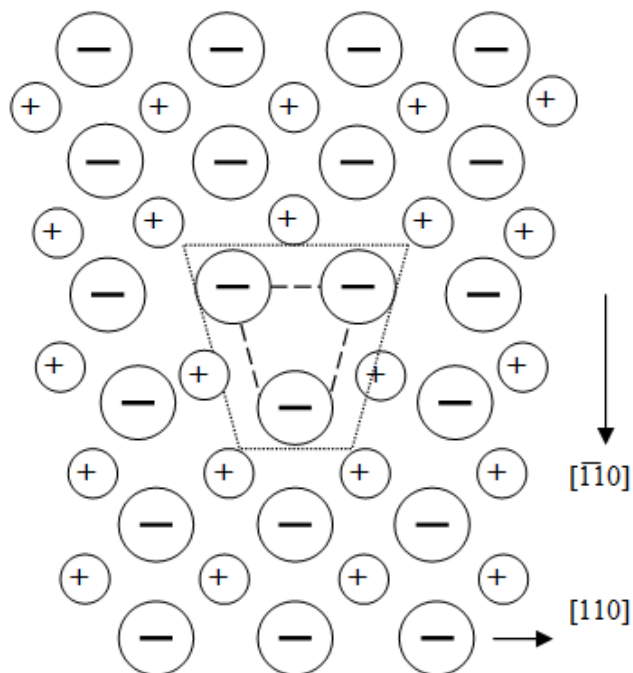


Рис.1.7 - Краевая дислокация в решётке поваренной соли

Поскольку ионы в плоскостях, расположенных выше и ниже той, что показана на рисунке, находятся точно в тех же положениях, но имеют противоположный знак, выше и ниже области отрицательного заряда расположены области положительного заряда. В результате имеется полная внутренняя компенсация,

и отсутствуют избыточные свободные носители заряда, связанные с краевой дислокацией. Заряд на дислокации может появиться, если она поглотит изолированную вакансию или присоединит отдельный атом так, что вдоль дислокации появятся ступеньки. Знак заряда зависит от вида и места ступеньки, но чаще всего несколько ступенек компенсируют друг друга. Движение дислокации осуществляется перемещением ионов в область пространственного заряда. При этом сам заряд вместе с дислокацией перемещается в противоположную сторону. При определённом характере движения дислокация может испускать и поглощать вакансии, способствуя установлению их равновесной концентрации [51]. С динамическим образованием вакансий при деформации связывают явление люминесценции в деформируемых ионных кристаллах.

Области пространственного заряда на дислокации можно рассматривать как неполные вакансии. В этих образованиях с достаточной лёгкостью растворяются избыточные атомы соединения и атомы примесей. Поскольку в дислокациях знак пространственного заряда меняется от слоя к слою, то нейтральный атом, размещаясь между слоями и поляризуясь, компенсирует в дислокации две неполные вакансии, не проявляя своих легирующих свойств.

Коэффициент диффузии атомов вдоль оси дислокации может на несколько порядков превышать коэффициент объёмной диффузии. Кроме того, движущаяся дислокация обычно увлекает за собой растворённые в ней атомы, которые в определённой степени тормозят её движение. Экспериментально обнаружено возрастание на три порядка коэффициента самодиффузии в низкотемпературных термоэлектрических сплавах на основе теллурида висмута при их глубокой деформации в процессе экструзии [52]. Таким образом, путём совмещения деформации и отжига представляется возможным осуществить ускоренную гомогенизацию термоэлектрических сплавов.

В одном метре краевой дислокации может раствориться около  $10^9$  атомов. При наиболее часто наблюдаемых плотностях дислокации порядка  $10^{10} \text{ м}^{-2}$  концентрация растворимых в них атомов слишком мала по сравнению с концентрацией носителей заряда в термоэлектрических материалах и их влияние вряд ли

может быть замеченным по изменению электрофизических свойств. При деформации, однако, число дислокаций растёт и может достигать плотности  $10^{15} \text{ м}^{-2}$ , когда их влияние становится заметным и когда их взаимодействие друг с другом становится существенным. Последнее приводит к специфическому дислокационному распределению, которое зависит от кристаллической структуры, температуры, величины деформации. Стабильные конфигурации скопления дислокаций с низкой энергией называются малоугловыми границами блоков или дислокационными стенками. Они могут быть представлены рядом равноотстоящих друг от друга дислокаций, принадлежащих к различным совокупностям [53]. Процесс образования малоугловых границ (полигонизация) связан с переползанием дислокации (возвратом) и происходит при достаточной термической активации, избежать которую в технологии термоэлектрических материалов вряд ли возможно. С ростом температуры наблюдается перестройка малоугловых границ (рекристаллизация) с образованием более устойчивых большеугловых границ, расстояние между дислокациями в которых составляет несколько межатомных.

В рассеянии квазичастиц обычно участвует только дислокационная трубка, радиус которой при группировке дислокаций в стенку существенно снижается по сравнению с одиночными дислокациями и, учитывая обычно невысокую плотность дислокаций, такое рассеяние не может играть существенной роли. Дислокационную стенку на границах блоков, однако, можно рассмотреть, как дифракционную решётку, рассеяние на которой длинноволновых квазичастиц достаточно реально. Это сугубо селективное рассеяние скажется на кинетических эффектах, если дислокационные стенки будут отстоять друг от друга на небольших расстояниях, сравнимых с длиной релаксации квазичастиц по энергии. Необходимо заметить, что с отжигом при формировании большеугловых границ расстояние между дислокациями в стенке обычно уменьшается, а расстояние между стенками растёт. Это в определённой степени позволяет управлять селективным рассеянием, но одновременно указывает на сложность получения и сохранения необходимой структуры.

С помощью растрового электронного микроскопа блочная структура обнаружена в термически напылённых плёнках халькогенидов свинца толщиной  $h_F=0.5\div 2.0$  мкм. Дислокационные границы блоков прорастали от подложки к поверхности, а расстояния между ними составляли  $L_B=0.1\div 1.0$  мкм и были сравнимы с длиной свободного пробега носителей заряда. На всех полученных плёнках теллуридов и селенидов свинца с блочной структурой в области температур  $T = 77 - 350$  К коэффициент термоэдс параллельно подложке был выше, чем в объёмных образцах при одинаковой холловской концентрации носителей заряда [54]. Разница в коэффициентах термоэдс с увеличением концентрации электронов от  $n_e=2\cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$  до  $n_e=3\cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$  и дырок от  $n_h=1\cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$  до  $n_h=4\cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$  возрастала. Одновременно снижалась подвижность носителей заряда, а коэффициент поперечного эффекта Нернста - Эттингсауэна даже менял знак. Расчёты эффективной массы плотности состояний и ширины запрещенной зоны свидетельствовали о близости зонной структуры плёнок и массивных образцов, а изменение толщины плёнки не влияло на полученные результаты. Поведение кинетических коэффициентов, таким образом, указывает на наличие селективного рассеяния носителей заряда, при котором, эффективно рассеиваются носители заряда с энергией ниже уровня Ферми и слабо рассеиваются более энергичные. На теплопроводность решётки наличие в плёнках блоков размером  $L_B=0.1\div 0.4$  мкм практически не сказывается [55] видимо потому, что в фононном спектре теллурида свинца преобладают коротковолновые частицы.

Структура тонких ( $h_F=0.5\div 7.0$ ) плёнок теллурида висмута и сплавов на его основе также характеризуется блочной структурой с преобладающей текстурой [0001] параллельно плоскости подложки [56]. Размер блоков меняется от  $L_B=0.1$  мкм до  $L_B=0.3$  мкм в зависимости от скорости осаждения, вида и температуры подложки. Экспериментальные данные кинетических коэффициентов, измеренные на плёнках также свидетельствуют о присутствии селективного рассеяния [57]. При определённых условиях на таких плёнках наблюдается повышение параметра мощности ( $\alpha^2\sigma$ ). В отличие от плёнок теллурида свинца, присутствие

границ блоков в сплавах на основе теллурида висмута снижает теплопроводность решётки обратно пропорционально корню квадратному из размера блоков, что свидетельствует о существенном вкладе в теплоперенос длинноволновых фононов [58].

Данные полученные на плёнках халькогенидов свинца и висмута являются наиболее убедительным экспериментальным доказательством возможности селективного барьерного рассеяния квазичастиц [59]. Авторами, исследовавшими это явление, предполагалось образование на границах блоков потенциальных барьеров, высота которых отслеживает уровень Ферми, меняясь с концентрацией носителей заряда и температурой. Построены некоторые модели, предполагающие появление на границах блоков зарядов, что более естественно связать с растворением в дислокациях одного из компонентов [60]. При напылении халькогенидов стехиометрия обычно нарушается, и на границах появляются избытки компонентов, их окислы и другие сегрегирующие примеси, которые способны сильно изменить свойства границ. При этом возможно такое локальное изменение поля напряжений, которое вызывает ассоциацию дефектов с образованием так называемых облаков Коттрелла. Если такие явления происходят в дислокационной стенке, то уместнее её рассматривать как менее упорядоченный двумерный дефект, то есть границу зёрен [13].

## **1.4 Методы получения**

### **1.4.1 Зонная перекристаллизация**

Очень важным этапом получения эффективных термоэлектрических материалов является кристаллизация сплава после синтеза. В соответствии с термодинамическими представлениями кристаллизация - это фазовый переход жидкости в твердое тело и происходит он тогда, когда свободная энергия в твёрдом состоянии оказывается ниже свободной энергии расплава. При охлаждении ампулы (тигля) с расплавом, возникающее температурное поле таково, что, по крайней мере, какие-то участки внутренней поверхности ампулы оказываются холоднее расплава и на них адсорбируются молекулы соединений. До тех пор,



пока температура на стенках выше или равна температуре плавления ( $T \geq T_S$ ), свободные энергии молекул, адсорбированных на твёрдой поверхности, и в жидкой фазе равны и кристаллизация не происходит. В результате теплового движения молекулы сплава сталкиваются со стенками ампулы, адсорбируются на ней и снова переходят в расплав. С дальнейшим понижением температуры расплава ( $T < T_S$ ) наступает переохлаждение. Появляется и растёт разность свободных энергий жидкой и твёрдой фаз, являясь движущей силой процесса кристаллизации. Подвижность молекул снижается, и чаще возникают образования, состоящие из агрегатов связанных молекул - кластеров. Локализуясь на каких-либо дефектах, обычно присутствующих на холодных стенках ампулы, эти агрегаты молекул могут стать зародышами твердой фазы. Возникновение зародыша сопровождается появлением границы раздела между жидкой и твёрдой фазами, вначале «диффузной», растянутой на несколько межатомных расстояний. Затраты энергии на образование границы частично компенсируются понижением свободной энергии, связанной с кристаллизацией твёрдой фазы, но зародыши ещё неустойчивы. Только с ростом размера зародыша поверхность межфазного раздела и её энергия, приходящаяся на одну связанную с появившейся твёрдой фазой молекулу, уменьшается. Устойчивые зародыши размером больше некоторого критического становятся центрами кристаллизации. Мелкие зародыши либо рассыпаются в расплаве, либо поглощаются более крупными [61-64].

Число центров кристаллизации определяется двумя факторами. Во-первых, числом дефектов на поверхности кристаллизации, свободная энергия которых понижается при конденсации на них молекул расплава. Такие дефекты могут возникать и за счёт выпадения из расплава окислов и других примесей, называемых катализаторами зарождения, иногда специально вводимых в расплав для получения мелкозернистых отливок. Во-вторых, скоростью охлаждения, при высоких значениях которой большее число зародышей вырастает до критического размера, не успев распасться или поглотиться. Зародыши, ставшие центрами

кристаллизации на внутренней поверхности ампулы, растут и смыкаются с соседними зародышами. Фронт кристаллизации сглаживается, и начинает расти поликристаллический слой из случайно ориентированных кристаллитов [65].

Скорость движения фронта кристаллизации  $v_S$  определяется темпом отвода тепла  $Q_A$ , причём отводить необходимо не столько тепловой поток, связанный с охлаждением расплава от температуры  $T_L$  до температуры кристаллизации  $T_S$ , сколько теплоту кристаллизации  $Q_L$ . При свободной кристаллизации, когда к расплаву не подводится тепло внешними нагревателями отвода тепла  $Q_A$  определяется:

$$Q_A = Q_C + Q_L = C_L \cdot (T_L - T_S) \cdot v_S \cdot d_S \cdot \bar{A}^{-1} + \Delta H_L \cdot v_S \cdot d_S \cdot \bar{A}^{-1}, \quad (1.7)$$

где  $C_L$  - теплоёмкость расплава,  $\Delta H_L$  - скрытая теплота плавления,  $d_S$  - плотность твёрдого тела при температуре кристаллизации, а  $\bar{A}$  - средний атомный вес кристаллизуемого соединения.

Рост кристаллов идёт в направлении возникающего на фронте кристаллизации градиента температуры  $\Delta T_S$ :

$$\nabla T_S = \frac{(Q_A - Q_L)}{\chi_L} = C_L \cdot (T_L - T_S) \cdot v_S \cdot d_S \cdot \bar{A}^{-1} \cdot \chi_L^{-1}, \quad (1.8)$$

где  $\chi_L$  - теплопроводность жидкой фазы. Градиент температуры пропорционален скорости роста  $v_S$ , определить которую можно из (1.7):

$$v_S = Q_A \cdot [C_L \cdot (T_L - T_S) + \Delta H_L]^{-1} \cdot \bar{A} \cdot d_S^{-1}. \quad (1.9)$$

Тепловой поток  $Q_A$  проходит через слой кристаллизованной твёрдой фазы толщиной  $l_S$  и отводится от стенок ампулы в окружающую среду с температурой  $T_0$ . Пренебрегая температурной зависимостью коэффициентов можно записать уравнение:

$$Q_A = \frac{(T_S - T_A) \cdot \chi_S}{l_S} = (T_A - T_0) \cdot k_{TA}^{-1}, \quad (1.10)$$

где  $\chi_S$  - коэффициент теплопроводности твёрдой фазы, а  $k_{TA}$  - коэффициент теплопередачи. Исключив из уравнения (1.10) переменную температуру  $T_A$ , можно получить выражение:

$$Q_A = (T_S - T_0) \cdot \left( \frac{l_S}{\chi_S} - k_{TA} \right)^{-1}, \quad (1.11)$$

показывающее, что в процессе свободной кристаллизации теплоотвод от фронта кристаллизации уменьшается, так как растёт толщина слоя ( $l_S = v_S \cdot t$ ) твёрдой фазы. При этом в соответствии с (1.9) и (1.10) снижаются градиент температуры на фронте и скорость кристаллизации, но так, что их отношение ( $\Delta T_S / v_S$ ) остаётся постоянным и лишь в конце процесса при сближении температур  $T_L$  и  $T_S$  начнёт резко уменьшаться. Кристаллизация сплавов сопровождается изменением составов жидкой и твердой фаз – ликвацией [66].

Более высокие градиенты температуры на фронте кристаллизации проще получить в методе зонной перекристаллизации, получившим наиболее широкое распространение при производстве низкотемпературных термоэлектрических материалов. В этом методе, схема которого представлена на рисунке 1.8, в достаточно длинных слитках 1 с помощью узкого нагревателя 2 плавится небольшой участок - зона 3. Ширина зоны 1 коррелирует с градиентом температуры  $\Delta T_S$ : чем уже зона, тем выше градиент. При использовании высокочастотного нагрева удаётся получить  $\Delta T_S = 25 \text{ K/мм}$ . Для подавления радиальных потоков тепла от слитка, искажающих фронт кристаллизации, иногда используют тепловые экраны 4 и внешний нагреватель 5, разогреваемый до температуры ниже начала кристаллизации сплава.

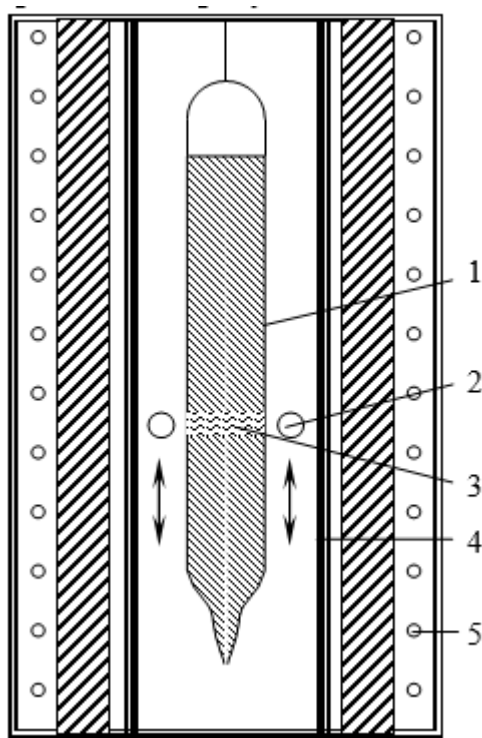


Рис.1.8 - Схема зонной перекристаллизации.

(1 - слиток в ампуле, 2- нагреватель зоны, 3 - расплавленная зона, 4 – тепловой экран, 5 - нагреватель внешней печи)

Создание расплавленной зоны в вертикально расположенных ампулах должно быть обеспечено возможностью перемещения слитка относительно ампулы. Известно, что даже небольшое содержание кислорода, избежать которое достаточно трудно, вызывает прилипание слитка к стенкам кварцевой ампулы и её разрушение при тепловом расширении слитка. С целью предотвращения этого и обеспечения лёгкой выгрузки готового материала, внутреннюю поверхность кварцевых ампул покрывают тонким слоем пироуглерода, путём прокалывания их в присутствии паров ацетона, малеинового ангидрида или других органических соединений [67].

Скорость кристаллизации  $v_S$  задаётся движением расплавленной зоны вдоль слитка. От параметров  $v_S$  и  $\Delta T_S$  зависит не только появление неоднородности, связанной с концентрационным переохлаждением, но и растворимость компонентов. При перекристаллизации сплава  $Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te_{3.13}$  в градиенте  $\Delta T_S = 1.8$  К/мм и скорости движения зоны  $v_S = 0,36$  мкм/с избыточный теллур оттесняется,

и максимальная термоэлектрическая эффективность получается на образцах из конца слитка [68]. Распределение концентрации примеси по длине слитка после одного прохода зоны шириной  $l$  вдоль однородного по составу сплава описывается уравнением:

$$\frac{C_s(y)}{C_0} = 1 - (1 - K) \cdot \exp\left[-K \cdot \left(\frac{d_s}{d_L}\right) \cdot \left(\frac{y}{l}\right)\right]. \quad (1.12)$$

Это распределение вызвано изменением в процессе прохождения зоны концентрации примеси в расплаве:  $C_L = C_S/K_0$ . Для вышеприведенного случая именно в конце слитка на фронте кристаллизации в расплаве возникает необходимая концентрация избыточного теллура, обеспечивающего вытеснение антиструктурных дефектов. Процесс растворения сопровождается ростом обоих параметров решётки  $a$  и  $c$  [69]. При увеличении скорости кристаллизации до  $v_S = 0,9$  мкм/с необходимое пересыщение расплава теллуrom на фронте достигается уже к середине слитка и образец из этой части обладает максимальной термоэлектрической эффективностью. Дальнейшее нарастание концентрации теллура перед фронтом приводит к концентрационному переохлаждению с образованием ступенчатого фронта кристаллизации. Выступы ступенек в форме пластин вытянуты в направлении параллельном плоскостям спайности и расположены на расстоянии 50 – 100 мкм друг от друга. В сплаве появляется слоистая продольная неоднородность, что сопровождается снижением коэффициента термоэдс и уменьшением термоэлектрической эффективности, измеренных на образцах из второй половины слитка. Оптимальное количество вводимого в сплав избыточного теллура зависит, таким образом, от параметров кристаллизации. Увеличение градиента температуры на фронте позволяет не только понизить вероятность концентрационного переохлаждения, но и получить необходимую растворимость теллура в перекристаллизованном сплаве при меньшем его содержании в исходном слитке [70].

Появление концентрационного переохлаждения можно предотвратить перемешиванием расплава, осуществляемого чаще всего вращением ампулы вокруг оси со скоростью до 200 *об/мин*, иногда с реверсированием. Вибрацию с этой целью не используют из-за возможности сильного искажения фронта кристаллизации, приводящего к росту поликристаллов. В отличие от метода Бриджмена, расплавленная зона невелика и подпитывается плавлением лежащей по ходу зоны твёрдой фазы. В связи с этим перемешивание расплава не вызывает изменения распределения примеси по длине, а наоборот сглаживает неоднородность исходного слитка. Вызванное первым проходом зоны перераспределение примеси по длине слитка устраняется обратным проходом зоны с дальнейшим выравниванием исходной неоднородности. Полное выравнивание осуществляется увеличением числа проходов в ту и другую сторону, когда по слитку прогоняется расплавленная зона с оптимальным содержанием примеси, сформированной предыдущими проходами. При чётном числе проходов отличающийся по составу материал, зачастую содержащий эвтектику, кристаллизуется только в конце слитка и размер этого участка не превышает ширину зоны.

Поскольку формирование структуры слитка идёт заново при каждом проходе, для получения качественного материала наиболее важны условия кристаллизации при последнем проходе. Экономически целесообразна зонная перекристаллизация макро однородного слитка, полученного быстрым охлаждением расплава, в четыре прохода. Первые два прохода можно осуществлять с достаточно большими скоростями движения зоны ( $v_S = 10$  *мкм/с*), а последние при малых скоростях, когда исключено концентрационное переохлаждение. Наиболее требовательны к условиям кристаллизации сплавы теллурида висмута содержащие селен из-за более лёгкого появления концентрационного переохлаждения и возможности роста разориентированных кристаллитов, что приводит к снижению термоэлектрической эффективности [71]. Материал чувствителен к радиальным градиентам температуры и колебаниям температуры расплава. Изменение температуры расплава у фронта на один градус при скорости перемещения

зоны  $v_S=8$  мкм/с вызывает изменение скорости кристаллизации на 50%. Колебания температуры в процессе роста технически трудно избежать, а они вызывают на слитках поперечные полосы роста, снижающие, хоть и незначительно, термоэлектрическую эффективность.

Несмотря на то, что в лабораторных условиях на зонно-выращенном материале электронного типа получено высокое значение термоэлектрической эффективности ( $Z=3.3 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ ) [70,71], в промышленно изготавливаемых материалах она не превышает  $Z=3 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ . На несколько процентов выше этого значения термоэлектрическая эффективность промышленных материалов дырочного типа [72,73].

### 1.4.2 Горячее прессование

Широкое распространение для промышленного изготовления термоэлектрических материалов получило компактирование порошков при повышенных температурах. Прессование и спекание совмещены здесь в единый технологический процесс, но основную роль в твердотельном сращивании, по-прежнему играет пластическая деформация. За счёт неравномерного распределения создаваемых давлением локальных напряжений  $\sigma$  процесс обычно начинается с деформации зернограничных областей, где образуются центры схватывания, а затем деформируются отдельные зёрна [74]. Величина пластической деформации зёрен  $\varepsilon$  определяется выражением:

$$\varepsilon = A_E \cdot L^3 \cdot (\sigma - \sigma_f)^2, \quad (1.13)$$

где  $L$  - размер зерна,  $\sigma_f$  - предел текучести материала, а  $A_E$  - почти постоянный коэффициент. Согласно этому выражению деформируются преимущественно крупные зёрна.

Для материалов, имеющих направленную ковалентную связь, движение дислокаций сильно заторможено, что препятствует пластическому течению зёрен, но для этих материалов характерна и сильная зависимость условного предела текучести от температуры. В связи с этим при повышенных температурах деформируются не только крупные зёрна, но и мелкие, а кинетика уплотнения порошков описывается феноменологическим уравнением объёмного вязкого течения:

$$\left(\frac{\partial d_p}{\partial t}\right)_P = \left(\frac{\partial d_p}{\partial t}\right)_S + \frac{3}{4} \cdot \frac{P}{\eta_E} \cdot (1 - d_p), \quad (1.14)$$

где  $d_p$  - относительная плотность компакта,  $P$  - давление, а  $\eta_E$  - вязкость. Первый член в уравнении определяет скорость уплотнения за счет процессов спекания. Он обычно невелик и описывается выражением:

$$\left(\frac{\partial d_p}{\partial t}\right)_S = \left(\frac{9 \cdot \pi}{2}\right)^{1/3} \cdot \frac{\gamma \cdot N_p^{1/3}}{\eta_E} \cdot (1 - d_p)^{1/3} + \frac{3 \cdot \sqrt{2}}{4} \cdot \frac{\sigma_{sf}}{\eta_E} \cdot (1 - d_p) \cdot \ln(1 - d_p), \quad (1.15)$$

где  $\gamma$  - поверхностное натяжение,  $N_p$  - число пор в единице объёма,  $\sigma_{sf}$  - условный предел текучести при сдвиговой деформации. Из представленных выражений видно, что скорость уплотнения растет с уменьшением вязкости.

Вязкость материала определяется главным образом коэффициентом самодиффузии, экспоненциально растущим с температурой и зависящим от количества собственных дефектов, непрерывно генерируемых движущимися дислокациями при пластическом деформировании [75]. С повышением температуры начинают идти процессы возврата, полигонизации и рекристаллизации, упорядочивающие собственные дефекты и повышающие, таким образом, вязкость, несколько снижая скорость уплотнения. Из изложенного ясно, что горячее прессование сложный динамичный многофакторный процесс, позволяющий, однако, провести эффективное уплотнение за счёт снижения вязкости и сократить время спекания, используя динамику движущихся при пластической деформации дефектов.



При горячем прессовании на воздухе температура прессования ограничена взаимодействием материала с атмосферным кислородом и для халькогенидов не может быть выше  $T=700\text{ K}$ . Давление ограничено возможностью пресс-форм и для изготовленных из стали не превышает  $P=1\text{ ГПа}$ . Важным параметром должна быть скорость  $(\delta p/\delta t)$  приложения давления, определяющая динамику всех проходящих процессов. К сожалению, этот вопрос в термоэлектрических материалах не изучался, а время квазистатического прессования обычно не превышало 5 - 10 минут.

Иногда горячее прессование проводят в два этапа: брикетируя порошок при комнатной температуре, а затем уплотняют брикеты при повышенных температурах. Такой метод не даёт каких-либо улучшений свойств компактов и его применение обусловлено только технологическими удобствами при производстве ветвей термоэлемента. В двухэтапном варианте возникает несколько возможностей по направлению приложения давления. Для анизотропных низкотемпературных термоэлектрических материалов наилучшие свойства прессованных образцов были получены тогда, когда давление брикетирования и прессования прикладывали в направлении гравитационных сил, действовавших при засыпке пресспорошка, частицы которого имели форму пластинок [76].

При использовании горячего прессования для промышленного производства обычно пользуются стальной пресс-формой достаточно большого сечения, например,  $20 \times 20\text{ мм}^2$  и прессуют заготовки высотой  $5 - 10\text{ мм}$  из порошков дисперсностью  $0.25 - 0,75\text{ мкм}$ . При использовании более мелких фракций пресспорошка в компактах хуже текстура, больше границ зёрен и ниже термоэлектрическая эффективность. Компакты из более крупных фракций порошка часто растрескиваются. Достаточное для уплотнения давление  $P = 0.7 \pm 0.2\text{ ГПа}$  при  $T=640 \pm 20\text{ K}$  прикладывается в направлении текстуры засыпки в течении 3 - 5 минут [76].

### 1.4.3 Экструзия

Наиболее эффективная консолидация порошков путём сварки в твёрдой фазе осуществляется при совместной тепловой и механической активации процесса. Под механической активацией подразумевается пластическая деформация с превалированием сдвиговой составляющей, в результате которой разрушаются окисные плёнки, зарождаются и движутся дислокации, вынося в зону контакта активные атомы, образующие центры схватывания, в то время как тепловая активация приводит к упорядочению системы за счёт возврата и рекристаллизации. Оптимальное соотношение тепловой и механической энергии определяется как 5:1. Реализовать это соотношение удобно в методе горячей экструзии - выдавливании материала через калибрующее отверстие – позволяющем получить прутки любого профиля. В применении к металлам этот метод достаточно изучен и практически освоен [75].

Основным достоинством горячей экструзии является возможность компактования обычно хрупких материалов. Первые же эксперименты по экструзии сплавов на основе теллуридов висмута дали обнадеживающие результаты по повышению термоэлектрической эффективности и механической прочности образцов, по сравнению с горячепрессованными [77].

На рисунке 1.9 представлена схема самой простой формы экструзии и она заключается в следующем.

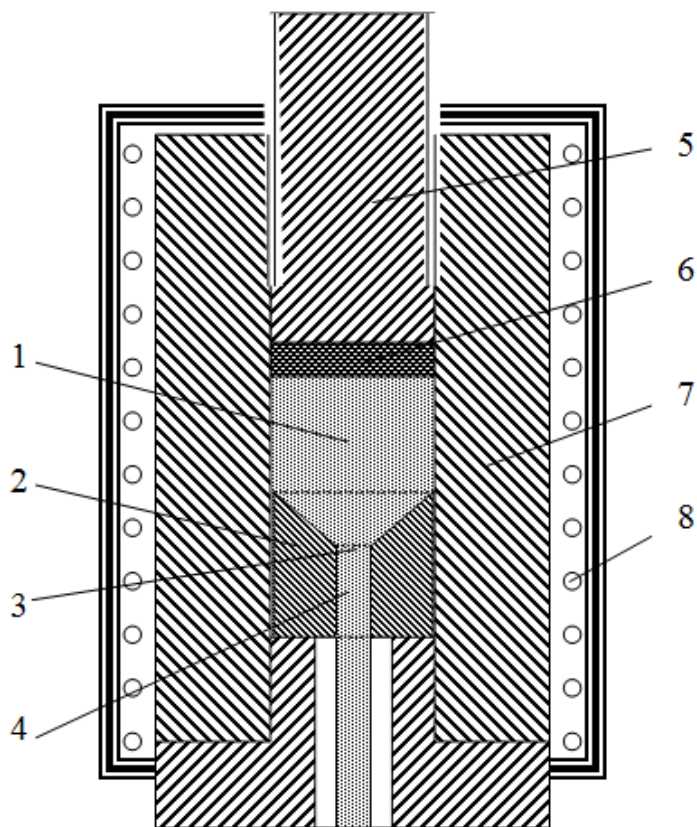


Рис.1.9 - Схема экструзии термоэлектрических материалов

Продавливание происходит при постоянной температуре цилиндрической заготовки 1 через коническую матрицу 2 с круглым калибрующим отверстием 3 и цилиндрическим каналом 4 давлением, создаваемым штоком 5 через прокладку 6, в то время как пресс-форма 7 с заготовкой разогревается нагревателем 8.

Отношение площади сечения канала пресс-формы к площади калибрующего отверстия определяет степень вытяжки  $K_e$ :

$$K_e = \frac{(\pi \cdot r_p^2)}{(\pi \cdot r_k^2)} = \left(\frac{r_p}{r_k}\right)^2, \quad (1.16)$$

Где  $r_p$  и  $r_k$  - радиусы каналов пресс-формы и матрицы соответственно. Необходимое для экструзии давление без учёта сил трения при постоянной температуре и скорости деформации пропорционально логарифму степени вытяжки:

$$P_1 = a_1 \cdot \ln K_e = 2 \cdot a_1 \cdot \ln\left(\frac{r_p}{r_k}\right), \quad (1.17)$$

Где  $a_1$  - коэффициент формоизменения, зависящий от пластических свойств материала. Работу, совершаемую приложенным давлением  $P_1$  по деформации материала можно разбить на две составляющие: деформационный разогрев и увеличение внутренней энергии за счёт создания напряжённых состояний, накопления дислокаций и увеличения площади межзёренных границ. Степень деформации  $\psi$  определяется вытяжкой  $K_e$ :

$$\psi = (1 - 1/K_e) \cdot 100\% \quad (1.18)$$

Наиболее прогрессивной формой матрицы является заход с постепенно увеличивающимся углом от края к калибрующему отверстию и затем резкое его уменьшение. Это, так называемая, "сигмовидная матрица", обеспечивающая необходимую деформацию материала при значительно меньших усилиях, чем коническая. Особенностью такой матрицы является отсутствие застоя материала в области стыка матрицы и пресс-формы. Необходимо отметить, что при наличии износа коническая матрица в процессе работы приобретает "сигмовидную" форму. Важным элементом матрицы является калибрующий канал. При его отсутствии на экструдированных прутках хрупких материалов появляются поверхностные трещины, обусловленные упругими тангенциальными растягивающими напряжениями в поверхностных слоях. Предотвратить их появление можно противодавлением, которое может создаваться силами трения в калибрующем канале. Наилучшие результаты получены в калибрующем канале с небольшой конусностью, обеспечивающей дополнительное обжатие прутка на 1 – 2% при длине канала, равном трём-четырёх диаметрам. Помимо необходимого противодавления такое обжатие приводит к дополнительной деформации тонкого слоя, снижающего поверхностные напряжения [78]. Необходимо отметить, что небольшое дополнительное обжатие и трение в канале матрицы незначительно увеличивает необходимое для экструзии давление. За исключением канала, трение на всех поверхностях пресс инструмента является паразитным, и для его снижения поверхности полируют до высокого класса обработки. Для перевода сухого

трения в режим граничного на матрицу наносится смазка, чаще всего графитовая, уменьшающая, кроме того, прилипание материала к инструменту. При наличии смазки деформация материала более равномерна, меньше остаточные напряжения и менее вероятно появление поверхностных трещин, что позволяет увеличить скорость экструзии и производительность процесса. Дальнейшее ограничение скорости связано с тем, что возрастающие напряжения приводят к продольному расслоению прутка на две или четыре симметричные части. Уже по описанию пресс инструмента можно понять, что экструзия сложный многофакторный процесс, все параметры которого взаимосвязаны.

Повышение температуры при экструзии обычно хрупких материалов на основе теллуридов свинца, висмута, сурьмы и германия необходимо для повышения пластичности. При недостаточной пластичности сильно возрастает требуемое для экструзии давление. Процесс начинает идти рывками с накоплением и последующей разгрузкой напряжений, что способствует появлению поперечных трещин, а зачастую и к отсутствию консолидации зёрен материала. На повышение температуры накладываются определённые ограничения. Работа пресс инструмента возможна только до температуры отпуска стали (около  $T=900K$  для наиболее распространённых сортов). Для каждого деформируемого материала температура должна быть не выше некоторой критической, когда падение вязкости приводит к нарушению сплошности экструдированного прутка. Если материал неоднороден, а таковыми являются практически все термоэлектрические материалы, то критическая температура падения вязкости может быть связана с наличием и перераспределением легкоплавких эвтектик. При температурах выше  $T=650 K$  нужно учитывать возможность взаимодействия теллуридов с материалом пресс инструмента и атмосферным кислородом.

В связи с вышеизложенным, экструзия проводится в достаточно узком для каждого материала диапазоне температур ( $\Delta T < 50 K$ ). Контроль и регулировку температуры обычно осуществляют по термопаре, закрепленной в пресс-форме. Согласно этой термопары оптимальная температура экструзии теллурида свинца  $T_e = 650 \pm 20 K$ , сплава на основе теллурида сурьмы  $T_e = 690 \pm 20 K$ , электронного

сплава на основе теллурида висмута  $T_e=720\pm 20$  К и сплавов на основе теллурида германия  $T_e=750\pm 20$  К. Введением теплоизолирующих прокладок под пресс-форму и матрицу удаётся уменьшить теплоотвод и снизить значение оптимальной температуры в пресс-форме на несколько десятков градусов. Температуру в зоне деформации измерить трудно, но она может быть и выше температуры в пресс-форме из-за деформационного разогрева, на что уходит 90 – 95% механической энергии. При низкой теплопроводности материала, что характерно для термоэлектрических сплавов, использовании плохо проводящих тепло смазок и высоких скоростей истечения локальный разогрев в области максимальной деформации может достигать несколько десятков градусов [79].

Как уже отмечалось, с увеличением скорости экструзии повышается напряжённое состояние, но растёт и температура деформационного разогрева, способствуя релаксации напряжений, что расширяет диапазон оптимальных скоростей. Для рассматриваемых низко- и среднетемпературных термоэлектрических материалов при степени вытяжки  $K_e = 25$  и диаметре прутка 6 мм оптимальная скорость находится в пределах  $v_e=(1 - 5)$  мм/с. При меньших скоростях нарушаются благоприятные условия компактования, зёрна укрупняются, и полученные прутки характеризуются меньшей механической прочностью, а при больших скоростях остаточные напряжения могут расслаивать прутки.

Таким образом, лучшим материалом для применения в термоэлектрических охлаждающих модулях до сих пор остаются твердые растворы на основе  $Bi_2Te_3$ . Высокая термоэлектрическая добротность достигается на монокристаллах, сложно применимых в производстве, либо на материалах, полученных сочетанием сложных технологических операций (спиннингование, искровое плазменное спекание). Главной проблемой производства термоэлектриков является их хрупкое разрушение по плоскостям спаянности, чего можно избежать, используя технологии прессования и экструзии. Так в работах [80-83] показано, как можно повысить термоэлектрическую добротность, а также увеличить процент выхода годных, используя технологию экструзии, но отсутствуют работы по изучению влияния термической обработки на них.

## 1.5 Механические свойства термоэлектрических материалов

При производстве устройств на основе термоэлектриков необходимы материалы с повышенным значением термоэлектрической эффективности элемента. Тем не менее, основное внимание исследований сосредоточено на электронных свойствах материалов, в то время как исследованиям механических свойств уделяется мало внимания. Как показано в этом разделе, знание и контроль механических свойств материалов являются первостепенными потребностями для применения твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при изготовлении ТЭМО.

Упругие характеристики материала, прочность и вязкость разрушения являются наиболее важными параметрами для проектирования практических устройств. Упругие постоянные дают представление о жесткости материала, в то время как прочность обеспечивает условия нагрузки, в которых материал будет сохранять свою первоначальную форму. Знание вязкости разрушения обеспечивает четкую границу, в которой материал может работать, и его восприимчивость к внутренним дефектам изготовления [84].

Прочность определяется как напряжение, которое материал может выдержать при любых условиях нагрузки до того, как в материал будут внесены какие-либо постоянные изменения. Обычно различают несколько конкретных определений прочности материалов (рис. 1.10). Первое - предел текучести, который определяется как напряжение, при котором материал подвергается равномерной пластической деформации (чаще всего встречается в металлах), что означает, что после снятия нагрузки материал не восстановит свою полную первоначальную форму. Второе - предел прочности, который является максимальным напряжением, которое материал может выдержать, после чего пластическая деформация становится локальной в самом слабом месте материала (для пластичных материалов). Третье - предел прочности на разрыв, который является напряжением, при

котором все пластические деформации используются и разрушаются при слиянии материала и завершаются окончательным разрушением материала. В случае материалов с хрупкой природой, какими являются большая часть термоэлектриков, предел прочности обычно совпадает с окончательным разрушением. Четвертое - модуль Юнга, является наиболее распространенным и известным членом семейства упругих констант, который описывает упругую реакцию материала [85].



Рис. 1.10 - Схематическая кривая зависимости деформации от напряжения

Как говорилось ранее, большинство термоэлектрических материалов являются хрупкими по своей природе и это означает, что большинство из них не проявляют никаких признаков пластической деформации (и, следовательно, не имеют предела текучести), а разрушение является довольно катастрофическим.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и сплавы на его основе имеют самую длинную историю использования для прямого преобразования энергии, и поэтому их механическая прочность привлекла внимание на раннем этапе. Так слитки, изготовленные с помощью обычного выращивания зонной плавкой, показали прочность на изгиб всего 10–20 МПа [86]. Низкая механическая прочность ТЕ материалов не только приводит к



отказу во время изготовления элементов, но и ограничивает степень миниатюризации, которая требуется, среди прочего, для модулей, используемых в микроэлектронике [86]. Повышение прочности материала может быть достигнуто путем проектирования микроструктуры материала в микронных и субмикронных масштабах. Кроме того, также проводились эксперименты по попытке включения наночастиц или нано-проволок для производства композитных материалов [87]. Последний подход к изготовлению обычно приводит к более низкому ZT материалов с улучшенными механическими свойствами, которые связаны с упрочняющими компонентами, без какого-либо существенного вклада в добротность.

В работах [88-90] проводилось исследование влияния методов получения на механические свойства термоэлектрических материалов. Так в работе [88] показано, что на механические свойства твердого раствора на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  существенное влияние оказывает даже небольшие изменения состава и содержания легирующей примеси. В работе [89] приводятся исследования по изменению предела прочности твердых растворов от способа получения мелкодисперсных порошков и последующей технологии их консолидации при разных температурах испытаний. Самые высокие значения предела прочности были получены на экструдированных образцах, а при повышенных температурах материал проявлял пластический вид деформации. Авторами [90] получена температурная зависимость механической прочности при одноосном сжатии твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы (рис. 1.11).

В образцах твердого раствора  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ , полученных методами ВЗП и экструзии, наблюдался хрупко-пластичный переход в размытом температурном интервале 200–350 °С. В наноструктурированных образцах ИПС переход от хрупкого к пластичному разрушению наблюдался в интервале 170–200 °С. Прочность наноструктурированных образцов при комнатной температуре была в восемь-девять раз больше, чем у образцов ВЗМ, а кривые напряжение-деформация

этих материалов существенно различались. При температуре около 300 °С прочность наноструктурированных твердых растворов снижается практически до нуля.

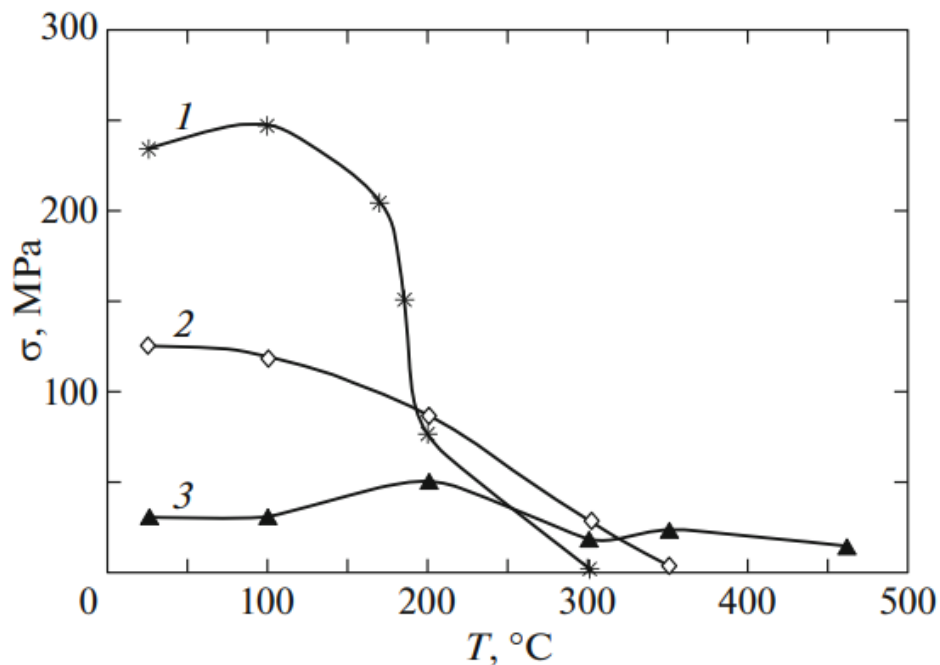


Рис. 1.11 - Температурная зависимость предела прочности материалов, полученных методами искрового плазменного спекания (1), экструзии (2) и вертикальной зонной плавкой (3)

В образцах твердого раствора  $\text{V}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ , полученных методами ВЗП и экструзии, наблюдался хрупко-пластичный переход в размытом температурном интервале 200–350 °С. В наноструктурированных образцах ИПС переход от хрупкого к пластичному разрушению наблюдался в интервале 170–200 °С. Прочность наноструктурированных образцов при комнатной температуре была в восемь-девять раз больше, чем у образцов ВЗМ, а кривые напряжение-деформация этих материалов существенно различались. При температуре около 300 °С прочность наноструктурированных твердых растворов снижается практически до нуля.

Во всех работах измерение параметров проводилось после отжига полученных образцов при различных температурах, а также разном времени выдержки и не учитывалось его влияние на механические и термоэлектрические параметры.

Особое значение имеет изучение влияния термической обработки на предел прочности экструдированного материала, представляющего фундаментальную характеристику, которая определяет потенциал практического использования материала [91,92]. Основные механические свойства (пластичность и прочность) металлов и полупроводников определяются взаимодействием точечных дефектов и прежде всего примесных атомов с дислокациями и границами зерен [93]. Так, в результате такого взаимодействия с дислокациями атомы примеси группируются вблизи дислокаций, образуя так называемые атмосферы Коттрелла, и определяют механические свойства материала [94]. Термическая обработка дислокационного материала с примесями обычно сопровождается рассеиванием атмосфер Коттрелла, снижением предела прочности и увеличением пластичности материала [95]. В то же время специальная термическая обработка ультрамелкозернистого алюминия, структурированного методом интенсивной пластической деформации, позволила достигнуть одновременного увеличения предела прочности (до 30 %) и предела текучести (до 50%) [96]. Авторы связывают полученные результаты с существованием особого механизма упрочнения в УМЗ-структуре, ключевую роль в котором наиболее вероятно играют неравновесные большеугловые границы зерен.

Практически же, подобные процессы не исследовались в полупроводниковых твердых растворах на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . На данный момент нет четко проработанной закономерности влияния термической обработки на термоэлектрические (коэффициент Зеебека, проводимость, теплопроводность) и транспортные свойства (концентрация и подвижность носителей заряда) данных термоэлектриков.

В связи с вышесказанным вполне закономерной была поставлена задача по исследованию влияния термической обработки на термоэлектрические и механические свойства твердых растворов на основе Bi-Te-Se, Bi-Sb-Te. а также оценки применения технологии экструзии в производстве.

## ГЛАВА 2 Методы синтеза и методики эксперимента

### 2.1 Методика получения образцов

Объемные образцы низкотемпературных сплавов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости получали по смешанной керамической технологии на мощностях предприятия АО «РИФ».

Синтез проводили методом сплавления исходных компонентов в вакуумированных ( $\sim 3,5 \times 10^{-3}$  мм. рт. ст.) и герметизированных кварцевых колбах в муфельных качающихся печах при температуре 1023 К. Данная технология позволяет добиться полного происхождения химической реакции и получать равномерное распределение всех химических элементов по длине получаемого слитка. Полученные слитки материала n-типа проводимости подвергали дроблению и засыпке в кварцевые ампулы с покрытием из пиролитического углерода и последующему сплавлению. Защитное покрытие ампул из пироуглерода получают методом пиролиза ацетона при температуре 1173 К, для предотвращения залипания или взаимодействия материала со стенками кварцевой ампулы. Зонная перекристаллизация происходила при температуре 1053 К и скорости движения расплавленной зоны 0,45 мм/мин.

Синтез материалов n- и p-типа проводимости для экструзии проводили аналогичным способом. Полученные слитки измельчали в вихревой мельнице и просеивали через сита. Фракция порошка используемого в данной работе  $0,064 < x < 1$  мм. Брикетирование проводили при давлении 200 Мпа с выдержкой 10 сек.

Экструзия термоэлектрических сплавов проводилась на специально спроектированной и сконструированной исследовательской прессформе (рис. 2.1).

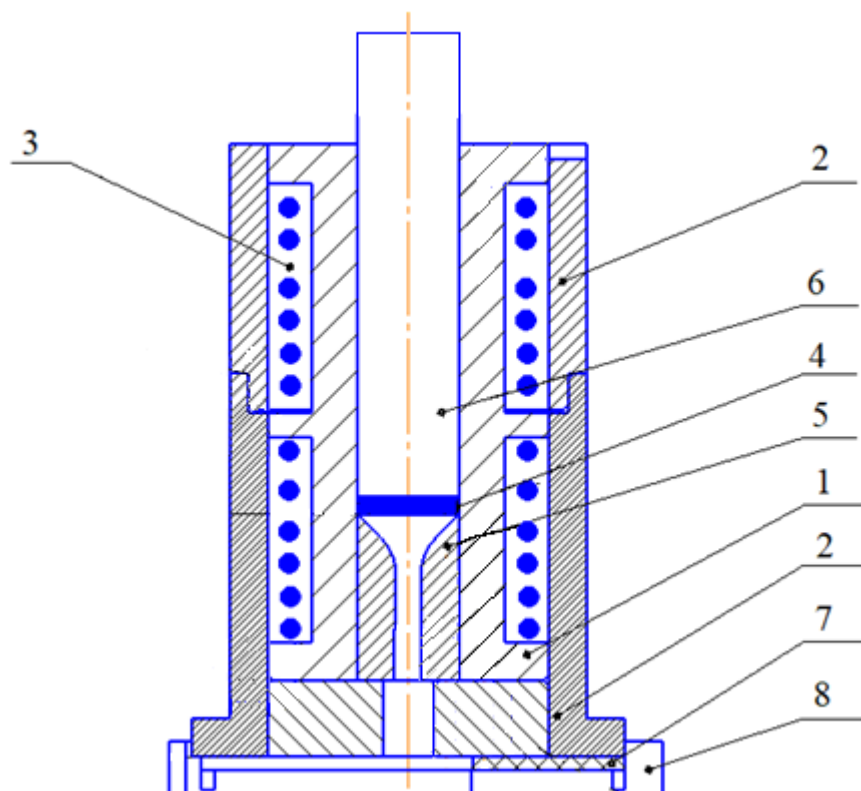


Рис. 2.1 – Прессформа для экструзии термоэлектрических сплавов

Прессформа для экструзии состоит из матрицы 1 и резистивного нагревателя 3, помещенные в защитный кожух 2. Исходная цилиндрическая заготовка 4 продавливается через фильеру 5 посредством приложения нагрузки на пуансон 6. Между матрицей и стальным основанием 8, прокладывается асбестовый лист 7 для равномерного установления температурного режима. Экструзия твердых растворов на основе  $\text{Bi-Sb-Te}$  и  $\text{Bi-Te-Se}$  проводилась при температуре (653-718 К), скорости движения плунжера 0,03-0,07 мм/с и давлении не более 750 МПа на испытательном прессе ИП-2500 [97].

Подготовку порошка р-типа проводимости для горячего прессования проводили, как и в методе экструзии. Брикетирование происходило при давлении 200 МПа, а горячее прессование при 500 МПа и температуре прессформы 650 К и выдержке в течении 5 мин.

## 2.2 Методики аттестации и измерения термоэлектрических и механических свойств образцов

### 2.2.1 Методы исследования структуры и плотности образцов

Исследования структуры и фазового состава полученных образцов были проведены на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 Phaser в геометрии съемки Брегга-Брентано. Источником рентгеновского излучения являлась трубка с медным анодом ( $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ ). Анализ полученных дифрактограмм проводился при помощи программного обеспечения DIFFRAC.EVA 3.0 и базой данных ICDD PDF Release 2012 [98].

Микроструктуру исследовали на растровом электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 с приставкой для элементного анализа методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и оптическом микроскопе ZEISS AXIO IMAGER D2m.

Измерение плотности образцов проводили методом гидростатического взвешивания. Предварительно подготовленные образцы произвольной формы взвешивались два раза: 1 - при атмосферном давлении и температуре 296 К, 2 - при атмосферном давлении и температуре 296 К погруженные в кварцевый стакан с дистиллированной водой. Фиксировались показания весов и термомпар, контролирующих температуру воды и окружающего воздуха. Далее по формуле 2.1 производился расчет фактической плотности образцов.

$$\rho_b = \frac{N_1}{N_1 - N_2} (\rho_H - \rho_g) + \rho_g, \quad (2.1)$$

где,  $\rho_H$  – плотность воды,  $\rho_g$  – плотность воздуха при данной температуре,  $N_1$  – показания весов, при взвешивании на воздухе,  $N_2$  - показания весов, при взвешивании в воде [99].

## 2.2.2 Исследование физических свойств синтезированных образцов

Исследование коэффициента Зеебека и электрической проводимости полученных образцов осуществлялось четырехзондовым методом и методом горячего зонда на установке Netzsch SBA 458 в диапазоне температур 300-430 К. На рисунке 2.2 представлена схема измерения электропроводности.

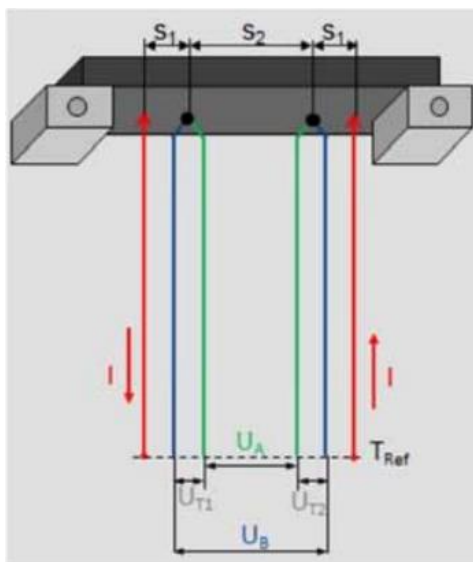


Рис.2.2 – Принципиальная схема измерения электропроводности на установке SBA 458

Измерение происходит путем пропускания электрического тока  $I$  в прямом и обратном направлении через образец с различной величиной ( $1/3 I_{max}$ ,  $2/3 I_{max}$ ,  $I_{max}$ ) и определяются величины  $U_A$  и  $U_B$ . По полученным данным рассчитывается электропроводность согласно формуле:

$$\sigma = \frac{\Delta I}{\Delta U} * \left( \frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_1 + S_2} \right) * \pi * F_1 * F_2, \quad (2.2)$$

Где  $\sigma$  – электропроводность,  $I$  – проводимый ток,  $U$  – измеренное напряжение,  $S_1$ ,  $S_2$  – расстояние между токовыми зондами и термопарами,  $F_1$ ,  $F_2$  – корреляционные функции.

На рисунке 2.3 показана принципиальная схема измерения коэффициента Зеебека.



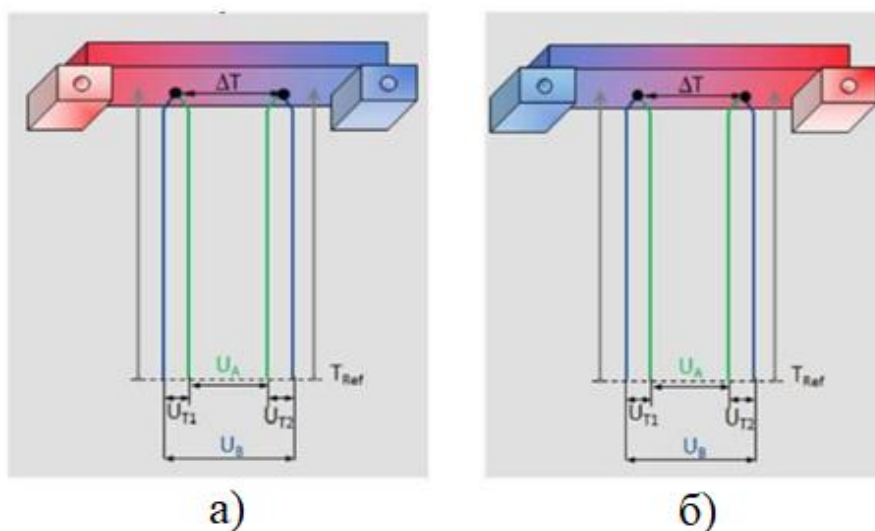


Рис.2.3 – Схема измерения коэффициента Зеебека на установке SBA 458

На первом этапе (рисунок 2.3 а) одна сторона образца нагревается, а затем охлаждается. На втором этапе (рисунок 2.3 б) противоположная сторона нагревается и также охлаждается. В процессе нагрева и охлаждения обеих сторон производится измерение напряжений  $U_A$ ,  $U_B$ ,  $U_{T1}$ ,  $U_{T2}$ . По полученным данным рассчитывается значение коэффициента Зеебека согласно формуле:

$$S = \frac{1}{2} \left( \frac{a_A + a_B}{a_B - a_A} * S_{\frac{A}{B}} + S_A + S_B \right), \quad (2.3)$$

где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $a_A$ ,  $a_B$  – градиент кривых  $U_A$  и  $U_B$ ,  $S_A$  и  $S_B$  – коэффициент Зеебека для материалов  $A$  и  $B$  термопар.

Измерение теплопроводности осуществлялось на установке Netzsch LFA 467 методом вспышки в интервале температур 300-430К и соответствует международным стандартам ASTM E-1461, DIMEN 821 и DIN30905. Данная установка позволяет проводить измерения теплопроводности, температуропроводности и удельной теплоемкости различных материалов. Схема измерения и принцип действия установки показан на рисунке 2.4 [100].

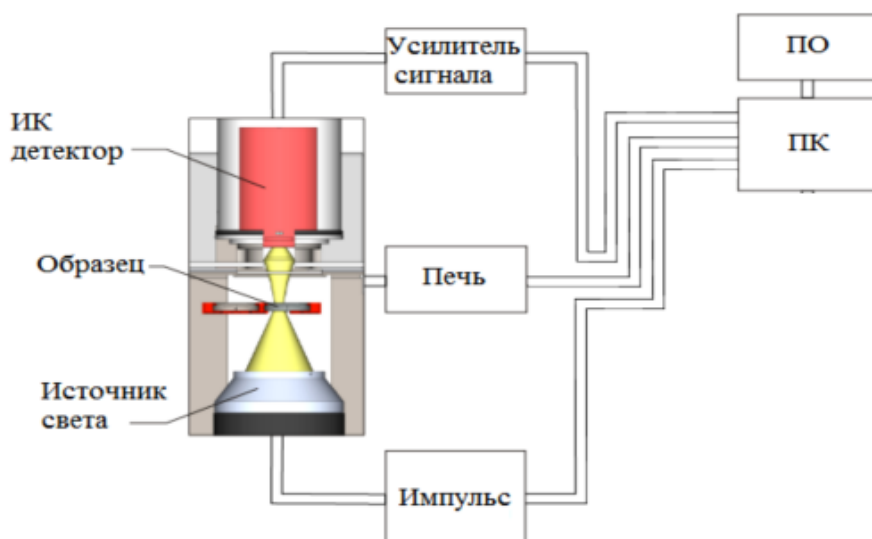


Рис. 2.4 – Схема измерения теплопроводности на установке LFA 467 [100]

Методика эксперимента следующая: на исследуемый образец испускается сфокусированный лазерный импульс, а с обратной стороны при помощи инфракрасного детектора фиксируется изменение температуры. Далее из полученной зависимости температуры от времени с помощью математического анализа, можно определить температуропроводность « $a$ ». Для адиабатической модели:

$$a = 0.1388 l / t_{50}, \quad (2.4)$$

где  $a$  – температуропроводность в  $\text{см}^2/\text{с}$ ,  $l$  – толщина образца в  $\text{см}$ ,  $t_{50}$  – время в  $\text{с}$ , соответствующее увеличению температуры на 50%, относительно задней стенки образца.

Рассчитав температуропроводность  $a$ , зная плотность  $\rho$  и удельную теплоемкость  $C_p$  можно вычислить теплопроводность  $\lambda$ :

$$\lambda = C_p \cdot a \cdot \rho. \quad (2.5)$$

Испытания на сжатие проводили на установке Instron 5982 в ЦКП имени профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета. В течение всего процесса происходила фиксация прикладываемой

нагрузки  $P$  и, фиксировалось расстояние, пройденное прессштокком. Для построения диаграмм кривых нагружения производился расчет относительной деформации и напряжения при сжатии [101].

Напряжение при сжатии рассчитывали по формуле:

$$\sigma = P/F, \quad (2.6)$$

где  $\sigma$  - напряжение при сжатии, МПа;  $P$  - прикладываемая нагрузка, Н;  $F$  - средняя площадь поперечного сечения, мм<sup>2</sup>.

Относительную деформацию при сжатии определяли по формуле:

$$\varepsilon = [(h_0 - h)/h_0] \cdot 100 \%, \quad (2.7)$$

где  $h$  – текущая высота образца при деформации, мм;  $h_0$  – начальная высота образца до испытания, мм.

Коэффициент Холла измеряли методом Ван-дер-Пау на установке Есоріа HMS-5500. Данный измерительный комплекс позволяет в автоматическом режиме фиксировать значения подвижности, объемной и поверхностной концентрации носителей зарядов и коэффициента Холла [102,103]. Измерение проводилось в постоянном магнитном поле величиной 0,535 Тл, использовались образцы в виде квадрата с длиной стороны 10 мм. и толщиной 1,5 мм, на торцы которого предварительно методом ультразвуковой пайки были нанесены омические контакты из индия. Схема измерения представлена на рисунке 2.5.

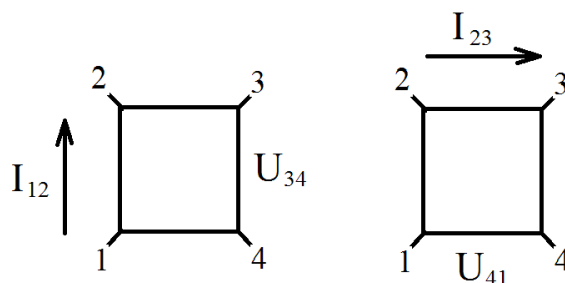


Рис. 2.5 – Схема измерения удельного сопротивления по методу Ван-дер-Пау

В соответствии с рисунком 2.5 ток  $I_{12}$  проходит через соседние контакты 1 и 2, а напряжение  $U_{34}$  измеряется между контактами 3 и 4. В результате данного измерения находят сопротивление  $R_{12,34} = U_{34}/I_{12}$ . Далее такое же измерение проводится на других парах контактов: ток  $I_{23}$  проходит через контакты 2 и 3, а напряжение  $U_{41}$  измеряется между контактами 4 и 1, в результате чего определяют сопротивление  $R_{23,41} = U_{41}/I_{23}$ . Для понижения погрешности при измерениях сопротивления ток пропускают в двух направлениях.

Удельное сопротивление определяется по формуле:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} f\left(\frac{R_{12,34}}{R_{23,41}}\right), \quad (2.8)$$

где  $d$  – толщина измеряемого образца;  $f(R_{12,34}/R_{23,41})$  – коэффициент поправки.

Далее зная  $\rho$ , и измерив  $\Delta R_{1234} = \Delta U_{24}/I_{13}$  в магнитном поле, можно рассчитать холловскую подвижность по формуле:

$$\mu_H = \frac{d\Delta R_{1234}}{B \cdot \rho}, \quad (2.9),$$

где  $d$  – толщина измеряемого образца;  $\Delta R_{1234}$  – изменение сопротивления образца, вызванное действующим полем;  $B$  – магнитная индукция;  $\rho$  – удельное сопротивление.

Концентрация носителей рассчитывается по формуле:

$$N = \frac{r}{e \cdot \mu_H \cdot \rho}, \quad (2.10)$$

где  $r$  – Холл-фактор;  $e$  – заряд электрона.

В данном измерительном комплексе все вычисления производятся автоматически программным обеспечением, поставляемым с установкой.

## ГЛАВА 3 Структура и состав экструдированных твердых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$

В данной главе приведены результаты исследования элементного и фазового анализа, а также структуры, плотности и микротвердости твердых растворов на основе Bi-Sb-Te, Bi-Te-Se, полученных по разным технологиям. Экспериментальные данные опубликованы в работах [97,104,105, 127,128].

### 3.1 Структура твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

Дифрактограмма экспериментальных образцов, полученных экструзией, представлена на рисунке 3.1.

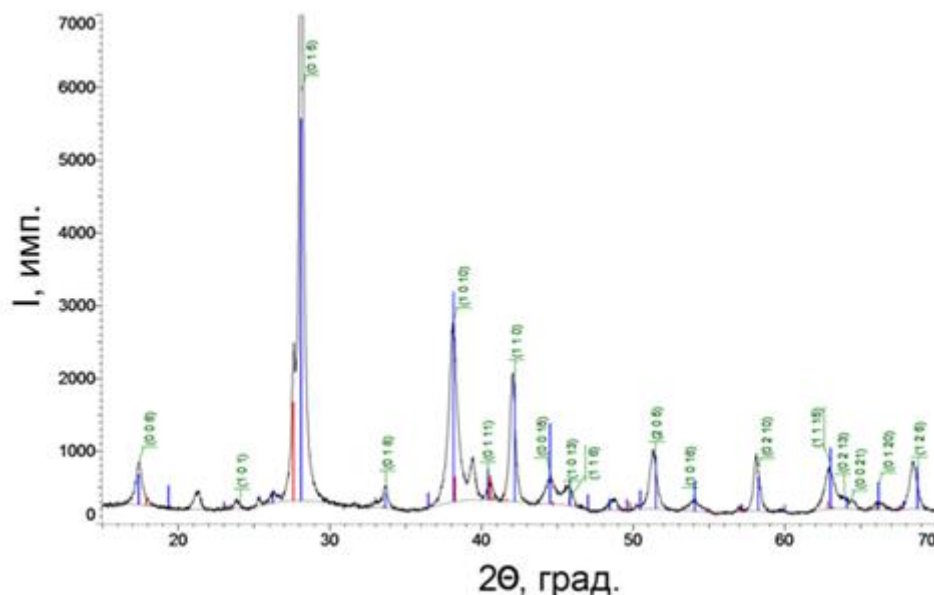


Рис. 3.1 –Картина рентгеновской дифракции экспериментального образца твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ )

Результаты РФА подтверждают наличие фазы  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , что соответствует заданной стехиометрии первоначально синтезированного состава (рисунок 3.1). Образец высоко текстурирован, что следует из величины пиков (0.1.5) и (1.0.10). Это также связано с технологией получения. Основная фаза твердого

раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  составляет более 90 %. В незначительном количестве присутствует фаза  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , но с искаженной ячейкой [97].

На рисунке 3.2 представлены РЭМ изображения сколов твердого раствора р-типа, полученного горячим прессованием и экструзией, а на рисунке 3.3 оптические микрофотографии экструдированных образцов до и после термической обработки.

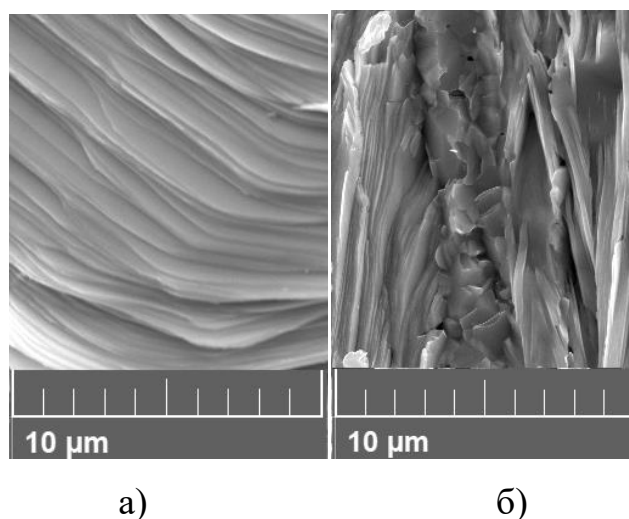


Рис. 3.2 – РЭМ изображения сколов твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученного горячим прессованием (а) и экструзией (б)

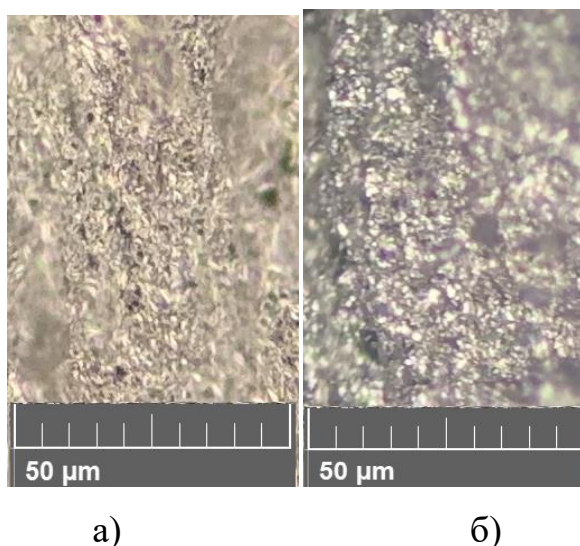


Рис. 3.3 – Микрофотографии сколов твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , до (а) и после термообработки (б)

Изображения, сделанные на растровом электронном микроскопе, позволяют наблюдать слоистую плотноупакованную структуру горячепрессованного образца, направленную перпендикулярно прикладываемой нагрузке (Рис.3.2 а). Структура экструдированных образцов, характеризуются сочетанием мелкодисперсных и вытянутых вдоль оси прессования кристаллитов.

Проанализировав полученные микрофотографии (Рис. 3.3), можно сделать вывод о том, что термическая обработка почти не влияет на микроструктуру полученных экструзией образцов, увеличивая при этом размер кристаллических зерен. Текстура деформации сохраняется, также появляется ярко выраженная огранка зерен. Процессов рекристаллизации не наблюдается, что обусловлено малой для эффекта влияния термической обработки температурой.

### 3.2 Структура твердых растворов $\text{Vi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$

На рисунке 3.4 представлена дифрактограмма термоэлектрического материала  $\text{Vi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ , полученного экструзией.

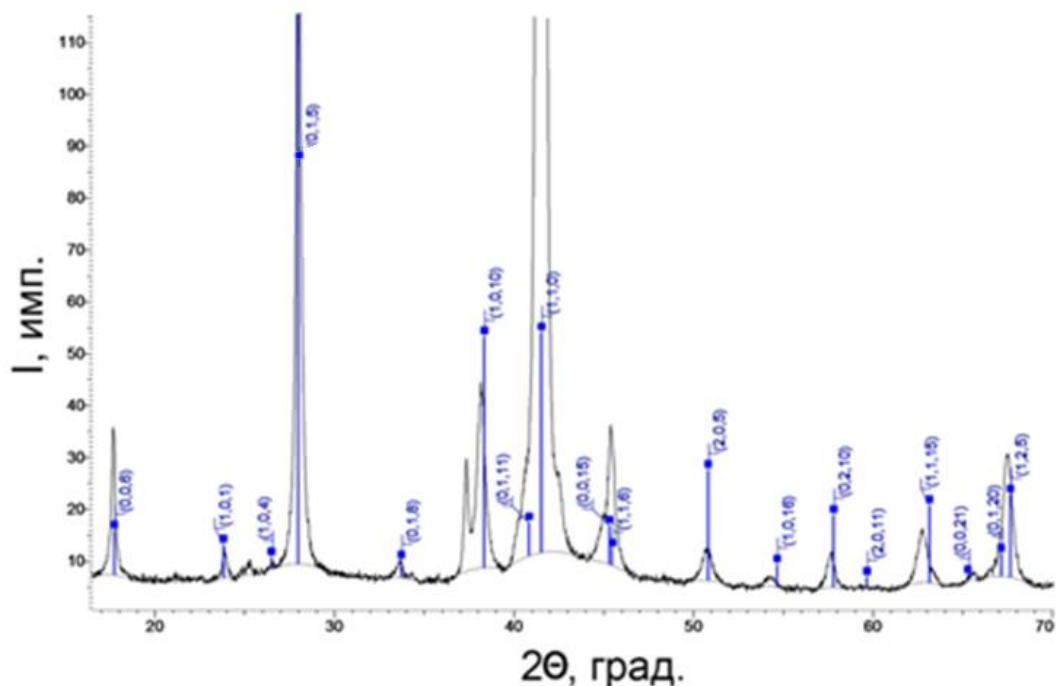


Рис.3.4 – Картина рентгеновской дифракции экспериментального образца твердого раствора  $\text{Vi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ )

На дифрактограмме присутствуют рефлексы, относящиеся к фазе  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , с ромбоэдрической решеткой ( $R\bar{3}m$ ) и параметрами решетки  $a = 0.4341$  нм и  $c = 3.021$  нм [104, 105]. Интенсивность пиков (0.1.5) и (1.1.0) указывает на высокую степень текстурированности.

На рисунке 3.5 представлены РЭМ изображения, сколов твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  n-типа проводимости, полученных зонной перекристаллизацией (а) и экструзией (б), а также на рисунке 3.6 оптические микрофотографии экструдированных образцов до и после термической обработки.

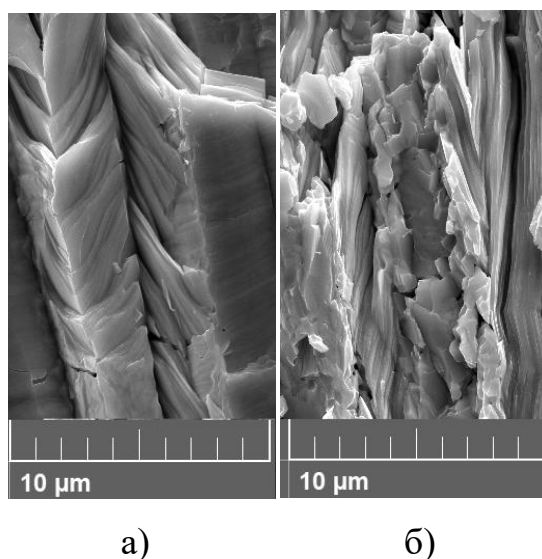


Рис.3.5 - РЭМ изображения сколов сплава n-типа проводимости полученных зонной перекристаллизацией(а) и экструзией (б)

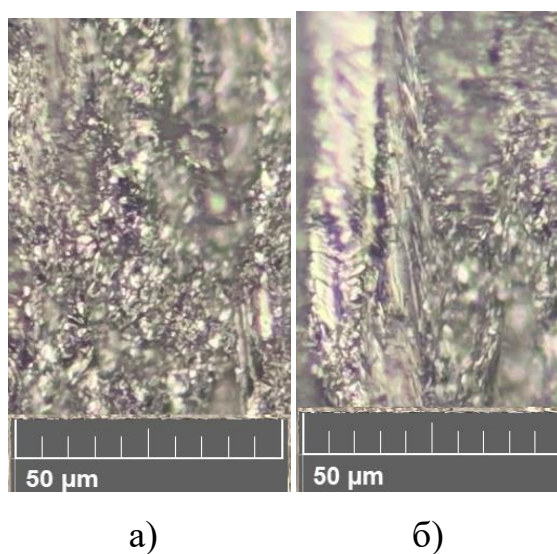


Рис.3.6 - Микрофотографии сколов слитка  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  n-типа, полученного экструзией до (а) и после термической обработки (б)



На РЭМ изображениях твердого раствора, полученного зонной перекристаллизацией, хорошо просматривается крупноблочная структура с ярко выраженными кристаллитами, вытянутыми вдоль оси выращивания (рисунок 3.5 а), в то время как в образце, полученном экструзией, зерна более мелкие и также ориентированы вдоль оси прессования (рисунок 3.5 б).

На микрофотографиях (Рис. 3.6) явно просматривается мелкокристаллическая структура экструдированных образцов. Термическая обработка приводит к росту отдельных крупнокристаллических включений, вдоль оси экструзии.

### 3.3 Элементный состав и плотность

Оценка плотности методом гидростатического взвешивания, а также измерения микротвердости по Викерсу твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  представлены в таблице 3.1. Полученные данные хорошо согласуются с литературными [106] и подтверждают измерения, выполненные в ранее опубликованной работе [104].

Таблица 3.1 -Значение плотности и микротвердости образцов полученных по разным технологиям

Материал	Метод получения	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Микротвердость по Викерсу, МПа
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	Экструзия	6,5	520
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$		7,4	605
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	Горячее прессование	6,1	503
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$	Зонная плавка	7,2	550

Согласно результатам проведенных исследований, значение плотности для горячепрессованных и зонно-выращенных образцов меньше экструдированных. Данный факт свидетельствует о более однородной структуре, достигаемый в процессе пластической деформации термоэлектрического материала. При выра-

щивании поликристаллов методом зонной перекристаллизации качество получаемых слитков зависит от первоначально сформированной затравки и распределением в ней химических элементов согласно стехиометрии. В большинстве случаев затравка формируется с недостатком селена, что обусловлено наименьшей температурой плавления данного компонента, а к концу слитка происходит выделение избыточного теллура, вплоть до изменения типа проводимости.

Горячее прессование термоэлектриков проводилось на воздухе, при котором обязательно происходит сублимация теллура с поверхности брикета в процессе нагрева прессформы, что чревато нарушением стехиометрического состава изначально синтезированных слитков.

Результаты анализа химического состава твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Элементный состав образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ , полученных по разным технологиям

Материал	Метод получения	Количество, Ат. %			
		Bi	Te	Sb	Se
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	Экструзия	10,21	60,65	29,13	-
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$		40,86	51,2	-	7,93
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	Горячее прессование	10,48	60,06	29,45	-
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$	Зонная плавка	40,97	51,75	-	7,27

Данные приведенные в таблице подтверждают, что при использовании в производстве стандартных технологий зонной перекристаллизации и горячего прессования в образцах n-типа проводимости наблюдается преобладание теллура, а в образцах p-типа проводимости его недостаток. Интенсивная пластическая деформация позволяет добиться равномерной консолидации мелкодисперсных частиц и стехиометрически правильному соотношению химических элементов в полученном слитке.

### 3.4 Выводы к главе 3

Таким образом, на основании результатов, полученных в третьей главе, можно сделать следующие выводы.

Синтезированы объемные твердые растворы  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости методами горячего прессования и экструзии, а также  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  n-типа проводимости методами зонной перекристаллизации и экструзии.

Установлено, что метод экструзии в сравнении с методами зонной перекристаллизации и горячего прессования позволяет получить более мелкозернистую структуру с заданной ориентацией вдоль оси экструзии. Процесс интенсивной пластической деформации почти не влияет на процентное содержание отдельных химических элементов в термоэлектрических сплавах. Термическая обработка при 573 К экструдированных образцов не приводит к существенным изменениям структуры и не нарушает общую текстуру деформации, созданную в процессе пластической деформации.

## **ГЛАВА 4 Влияние методов получения на термоэлектрические и механические свойства $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-типа и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n-типа проводимости**

Основные физические свойства термоэлектрических материалов зависят от формируемой структуры, управлять которой можно методом получения и изменением технологического регламента. Так управлять структурой поликристаллических термоэлектриков в методе горячего прессования можно применением порошков разной дисперсности, введением в материал разного рода наполнителей, применением особых технологических режимов прессования и других условий, позволяющих сформировать заданную структуру, позволяющую реализовать оптимальное сочетание необходимых физических свойств. Существуют, однако способы создания мелкокристаллической структуры в уже синтезированном материале, к которым можно отнести метод экструзии, которая обеспечивает достаточно высокие термоэлектрические параметры и хорошие механические свойства

В данной главе проведен сравнительный анализ термоэлектрических и механических параметров твердых растворов на основе Bi-Sb-Te и Bi-Te-Se, полученных по методикам горячего прессования, зонной перекристаллизации и экструзии. Основные результаты опубликованы в работах [104,107,127,128].

### **4.1 Термоэлектрические свойства $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-типа проводимости**

Температурные зависимости электрической проводимости и коэффициента Зеебека представлены на рисунке 4.1 для образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученных горячим прессованием (кривая 2) и экструзией (кривая 1).

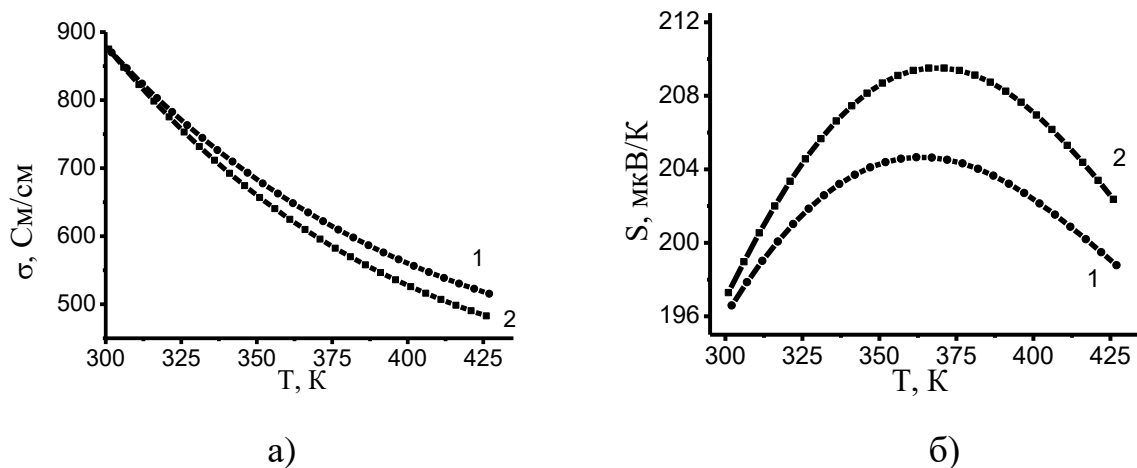


Рис.4.1 – Температурные зависимости электрической проводимости (а) и коэффициента Зеебека (б) образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученных горячим прессованием (кривая 2) и экструзией (кривая 1)

Температурные зависимости электрической проводимости (рис. 4.1 а) имеют вид монотонно снижающейся с ростом температуры кривой, характерной для вырожденных полупроводников. Отметим, что для образцов, полученных экструзией (кривая 1), электрическая проводимость с температурой понижается медленнее, по сравнению с образцом, полученным горячим прессованием (кривая 2). Однако коэффициент Зеебека (рис.4.1 б) для образцов, полученных горячим прессованием (кривая 2), выше, чем у образца, полученного экструзией (кривая 1).

Температурные зависимости теплопроводности и безразмерной термоэлектрической добротности образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  представлены на рисунке 4.2 а и 4.2 б соответственно. Полученные результаты температурной зависимости теплопроводности, когда теплопроводность во всем исследованном диапазоне для образцов, полученных горячим прессованием (кривая 2) выше, чем для образцов, полученных экструзией (кривая 1), свидетельствуют о том, что экструзия позволяет добиться более мелкозернистой структуры, как было показано в предыдущей главе. Это способствует понижению теплопроводности, вследствие более интенсивного рассеяния фононов на границах зерен.

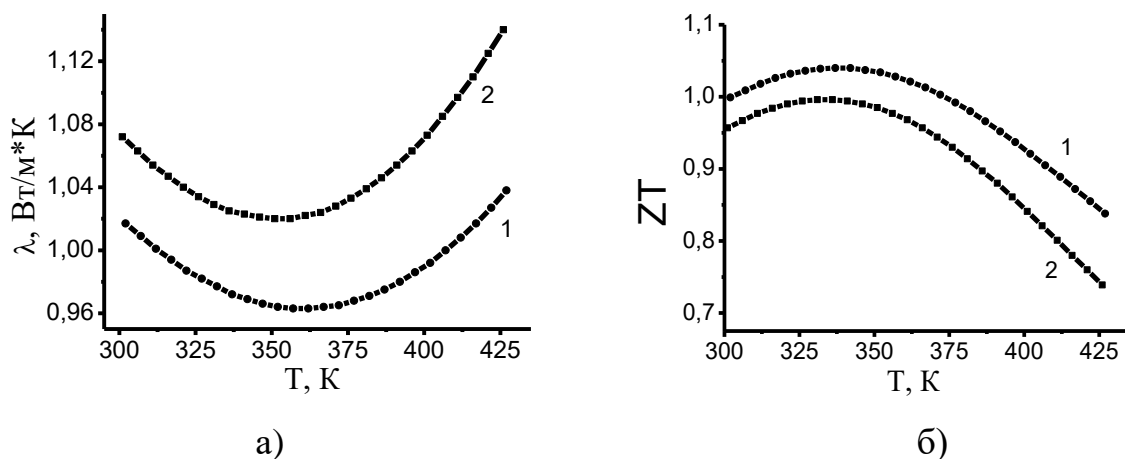


Рисунок 4.2 – Температурные зависимости теплопроводности (а) и безразмерной термоэлектрической добротности (б) образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученных горячим прессованием (кривая 2) и экструзией (кривая 1)

Как известно, теплопроводность состоит из двух составляющих – электронной  $\lambda_e$  и фоновой  $\lambda_p$ . Электронную составляющую и проводимость связывает закон Видемана-Франца, который для вырожденного состояния принимает вид:

$$\lambda_e = L \cdot T \cdot \sigma, \quad (4.1)$$

тогда фоновая составляющая определяется по формуле:

$$\lambda_p = \lambda - \lambda_e. \quad (4.2)$$

На рисунке 4.3 представлены температурные зависимости изменения фоновой составляющей теплопроводности, рассчитанные по выше приведенным формулам. Из полученного графика видно, что фоновая составляющая теплопроводности экструдированного материала во всём исследованном интервале температур остается меньше, чем у горячепрессованного.

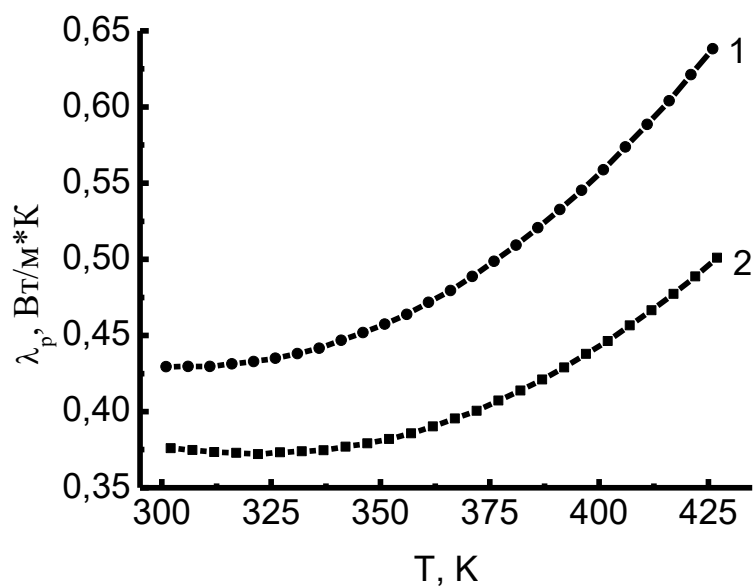


Рис. 4.3 - Температурные зависимости фоновой составляющей теплопроводности образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученных горячим прессованием (кривая 1) и экструзией (кривая 2)

Из графика зависимости безразмерной термоэлектрической добротности от температуры видно, что экструдированный образец обладает более высоким максимумом  $ZT$  (кривая 1) в сравнении с прессованным (кривая 2). Эта закономерность связана с более низкой теплопроводностью экструдированного образца (кривая 1 на рис.4.2а) по сравнению с образцом, полученным горячим прессованием (кривая 2 рис. 4.2 а), что объясняется более мелкозернистой структурой, формируемой в процессе получения термоэлектрического материала.

#### 4.2 Термоэлектрические свойства $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n-типа проводимости

Температурные зависимости электрической проводимости и коэффициента Зеебека представлены на рисунке 4.4 для образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных зонной перекристаллизацией (кривая 1) и экструзией (кривая 2).

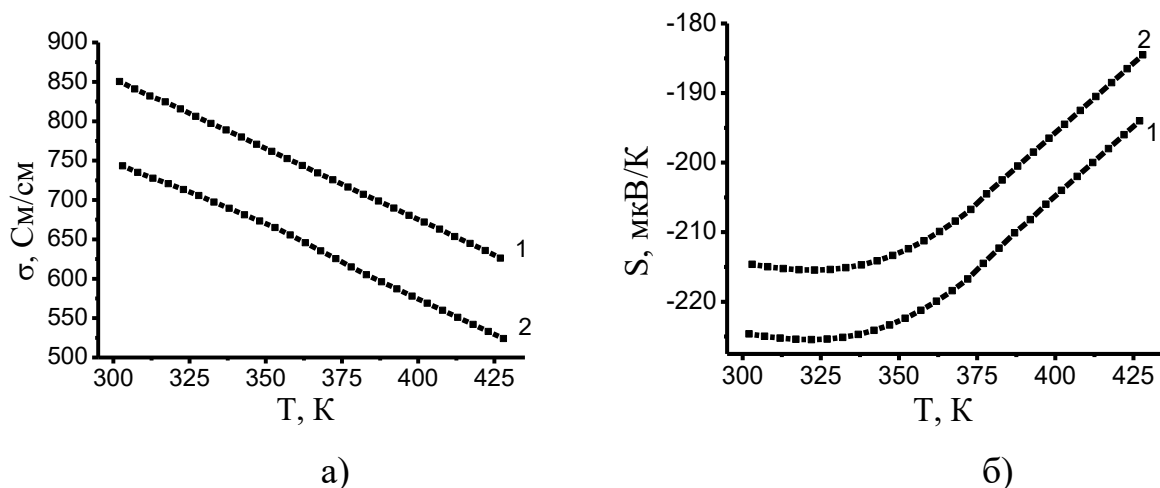


Рис. 4.4 – Температурные зависимости электрической проводимости и коэффициента Зеебека образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных зонной перекристаллизацией (кривая 1) и экструзией (кривая 2)

Температурные зависимости электрической проводимости (рис.4.4 а) также имеют вид монотонно снижающейся с ростом температуры кривой, характерной для вырожденных полупроводников. Отметим, что для образцов, полученных экструзией (кривая 2), удельное электрическое сопротивление имеет более высокое значение, по сравнению с образцом, полученным зонной перекристаллизацией (кривая 1). Однако коэффициент Зеебека (рис.4.4 б) для образцов, полученных зонной перекристаллизацией (кривая 1), выше, чем у образца, полученного экструзией (кривая 2).

Температурные зависимости общей и фононной составляющей теплопроводности образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных зонной перекристаллизацией (кривая 1) и экструзией (кривая 2), представлены на рисунке 4.5 а и 4.5 б соответственно. Полученные результаты температурной зависимости теплопроводности, когда теплопроводность во всем исследованном диапазоне для образцов, полученных зонной перекристаллизацией (кривая 1) выше, чем для образцов, полученных экструзией (кривая 2), свидетельствуют о том, что экструзия позволяет



добиться более мелкозернистой структуры. Это способствует понижению фоновой составляющей теплопроводности, вследствие более интенсивного рассеяния фононов на границах зерен.

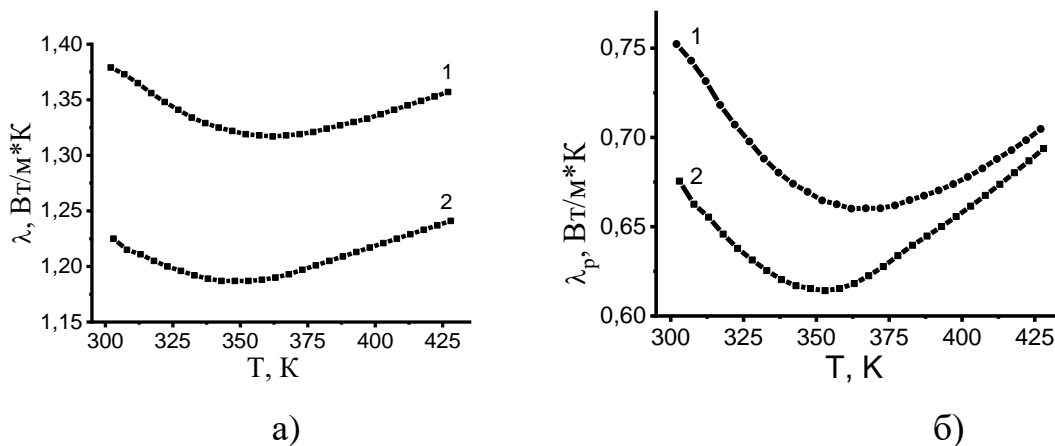


Рис.4.5 – Температурные зависимости общей(а) и фоновой составляющей теплопроводности (б) образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных зонной перекристаллизацией (кривая 1) и экструзией (кривая 2).

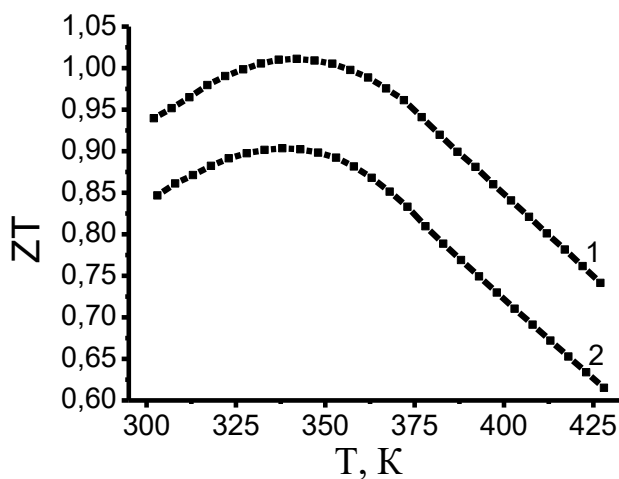


Рис. 4.6 Температурные зависимости безразмерной термоэлектрической добротности образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных зонной перекристаллизацией (кривая 1) и экструзией (кривая 2)

Не смотря на низкие показатели электрической проводимости и коэффициента Зеебека экструдированные образцы (кривая 2 на рис.4.6), не сильно уступают по характеристикам добротности  $ZT$  зонно-выращенному (кривая 1 на рисунке 4.6) вследствие низкой теплопроводности.

### **4.3 Влияние методов получения на механические свойства $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-типа и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n-типа проводимости**

На рисунке 4.7 а представлены кривые  $\sigma$ - $\varepsilon$  при комнатной температуре образцов термоэлектрического твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученных экструзией (кривая 2), и горячим прессованием (кривая 1), а на рисунке 4.6 б для образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных зонной перекристаллизацией (кривая 1) и экструзией (кривая 2). Разрушение образцов, полученных экструзией, хрупкое и наступает при деформации порядка 2 % (кривые 2). Для образцов, полученных как горячим прессованием (рис. 4.7а), так и зонной перекристаллизацией (рис. 4.7 б), разрушение наступает после заметной пластической деформации (кривая 2).

В таблице 4.1 представлены пределы прочности ( $\sigma_B$ ), деформации при разрушении ( $\varepsilon_B$ ) и модули упругости ( $E$ ) исследованных материалов. Представленные параметры рассчитывали с учетом наблюдаемых нелинейностей исследуемых зависимостей  $\sigma$ - $\varepsilon$  на начальной стадии деформации.

Анализ полученных данных показал, что предел прочности экструдированных образцов примерно в 2 раза превышает соответствующую характеристику термоэлектриков, полученных зонной перекристаллизацией и горячим прессованием, в то время как деформации при разрушении ( $\varepsilon_B$ ) – существенно ниже.

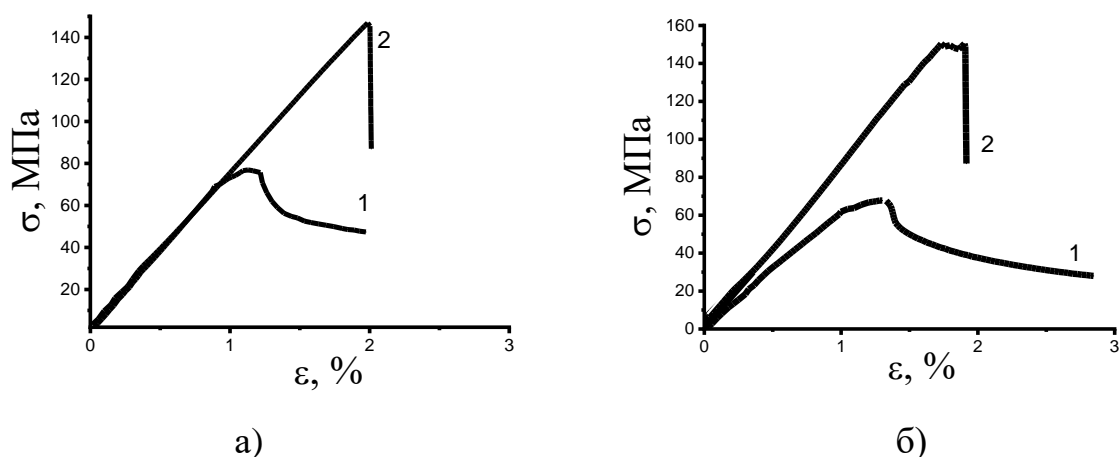


Рис.4.7 - Кривые  $\sigma$ - $\epsilon$  образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (а)  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  б) полученных экструзией (кривая 2) зонной перекристаллизацией (кривая 1) и горячим прессованием (кривая 1)

Таблица 4.1. Пределы прочности ( $\sigma_B$ ), деформации при разрушении ( $\epsilon_B$ ) и модули упругости (E) образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (а)  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных экструзией, зонной перекристаллизацией и горячим прессованием

Материал	Метод получения	Предел прочности $\sigma_B$ , МПа	$\epsilon_B$ , %	E, ГПа
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	Экструзия	146	1.99	76
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$		150	1.89	86
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	Горячее прессование	80	2,3	65
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$	Зонная плавка	62	2,8	54

Представленные на рис. 4.7 зависимости механических напряжений от деформации являются ярким доказательством влияния структуры на физические свойства термоэлектрического материала. Если в образцах, полученных зонной перекристаллизацией и горячим прессованием формируется слоистая плотноупакованная и крупноблочная структура (см. рис. 3.5), обеспечивающая достаточно высокую пластичность материала и низкие пределы прочности (рис. 4.7), то в образцах, полученных экструзией формируется мелкозернистая структура

(рис. 3.6), которая способствует хрупкому разрушению и повышению предела прочности материала. Известно, что пластическая деформация металлов и сплавов происходит в основном за счет движения дислокаций, а упрочнение определяется их взаимодействием друг с другом и с остальными дефектами кристаллической решетки (границы зерна, двойники, примесные атомы и т.д.) [108-110]. При синтезе термоэлектрического материала методами горячего прессования и зонной перекристаллизации обычно плотность дислокаций находится в пределах  $10^3$ - $10^5$  см<sup>-2</sup> [111], а в термоэлектриках, полученных методом экструзии – в пределах  $10^6$ - $10^8$  см<sup>-2</sup> [112]. Наблюдаемые зависимости  $\sigma$ - $\varepsilon$  для термоэлектрических материалов, полученных методами зонной перекристаллизацией и горячим прессованием (кривые 1 на рис. 4.7) принципиально отличаются от кривых деформации металлов [113]. Для многих металлов за пределом текучести обычно кривая деформации параллельна оси деформации, то есть пластическая деформация протекает без упрочнения: для продолжения деформации не требуется повышать внешние напряжения. В случае исследуемых сплавов полупроводников ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ ) после предела текучести следует так называемое деформационное упрочнение, величина которого определяется углом наклона кривой деформации к оси абсцисс. Тангенс этого угла носит название коэффициента упрочнения или модуля пластичности [113].

Второй особенностью кривых деформации исследованных сплавов от зависимостей  $\sigma$ - $\varepsilon$  металлических материалов заключается в одной стадии пластического упрочнения, в то время как для последних наблюдается три стадии: легкого скольжения, быстрого линейного упрочнения и деформационного отдыха.

Третьей особенностью кривых деформации сплавов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных методами зонной перекристаллизацией и горячим прессованием (кривые 1 на рис. 4.7), является резкое снижение напряжения после предела прочности и плавное снижение  $\sigma$  при дальнейшем росте деформации. Такое снижение напряжения связано, вероятно, с откреплением подвижных дислокаций от стопоров.

Для сплавов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ , полученных методом экструзии, кривые деформации существенно отличаются (кривые 2 на рис. 4.7) и аналогичны кривым  $\sigma$ - $\epsilon$ , представленных в работе [114]. Авторы данной работы установили, что в образцах, полученных экструзией, имеется наибольшее количество базисных и наклонных к базису дислокационных сеток, тормозящих скольжение дислокаций, и препятствующих распространению трещин, которые возникают при сжатии этих образцов. В результате этого сплавы  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ , полученные методом экструзии, имеют высокие пределы прочности.

Таким образом, формируемая в процессе пластической деформации мелкокристаллическая структура позволяет повысить предел прочности для термоэлектрических образцов, полученных экструзией, почти в два раза как для образцов n-типа проводимости, так и для образцов p-типа проводимости, полученных методами зонной перекристаллизацией и горячим прессованием.

#### 4.4 Выводы к главе 4

Исследованы термоэлектрические и механические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости, полученных горячим прессованием и экструзией, а также  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости полученных зонной перекристаллизацией и экструзией. Показано, что метод экструзии термоэлектрических материалов является наиболее приоритетным к применению в производстве в сравнении с зонной перекристаллизацией и горячим прессованием. Экструдированные материалы обладают наиболее высокими показателями предела прочности. Пластическая деформация позволяет добиться мелкозернистой структуры, что благоприятно влияет на термоэлектрические параметры и в частности снижает теплопроводность, вследствие рассеяния фононов на границах зерен.

## **ГЛАВА 5 Влияние термообработки на термоэлектрические и механические свойства $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-типа и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n-типа проводимости, полученных методом экструзии**

Эффективным методом повышения термоэлектрической добротности является термическая обработка [115-117], которая может негативно сказаться на механической прочности вследствие открепления подвижных дислокаций от атмосфер Коттрелла [96]. Учитывая вышесказанное, в работе исследовано влияние термической обработки на механическую прочность и термоэлектрическую добротность твердых растворов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных методом экструзии. Исследование влияния термообработки на механические свойства деформированных интенсивной пластической деформацией полупроводников имеет и чисто фундаментальное значение, поскольку помимо упругого взаимодействия дислокаций с атмосферами примесных атомов, характерного для металлов, в исследованных сплавах присутствует и электрическое (кулоновское) взаимодействие [113,51]. Основные результаты исследований опубликованы в работах [97,117-120].

### **5.1 Термоэлектрические свойства $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-типа проводимости**

На рисунке 5.1 представлены температурные зависимости электрической проводимости (а) и коэффициента Зеебека (б) экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2). Температурная зависимость электрической проводимости для образца термоэлектрика  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученного экструзией, уменьшается с ростом температуры (рис.5.1а, кривая 1), что характерно для вырожденных полупроводников.

Термическая обработка при  $T=573$  К в течение 24 ч. приводит к снижению электрической проводимости во всем исследованном температурном интервале (кривая 2). Снижение электрической проводимости термообработанного образца

в исследованном интервале температур вероятно связана с уменьшением концентрации носителей заряда.

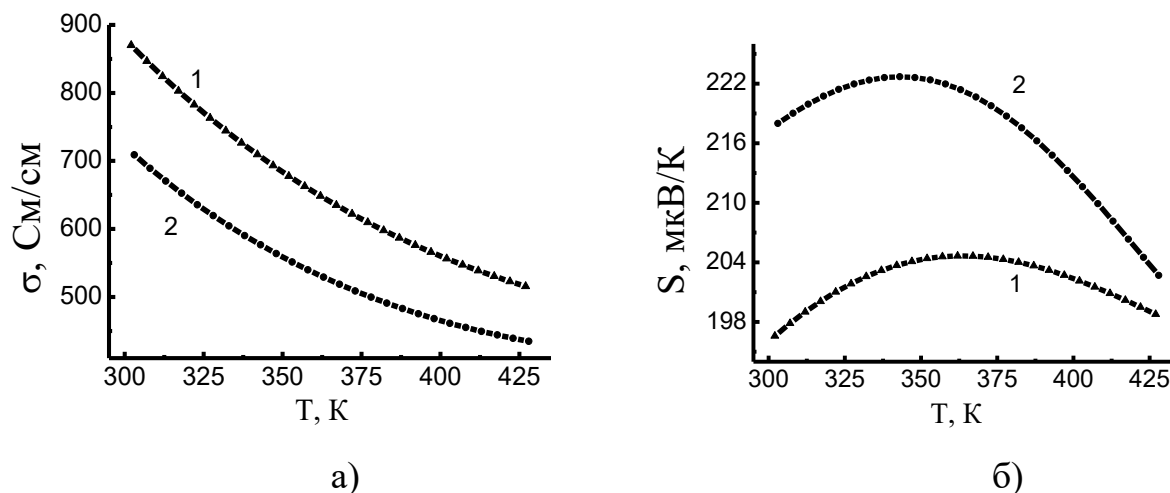


Рис.5.1 - Температурные зависимости электрической проводимости (а) и коэффициента Зеебека (б) экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2)

Для экспериментального подтверждения снижения концентрации носителей заряда были проведены измерения эффекта Холла и установлено, что для экструдированного образца  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  термообработка при температуре 573 К в течение 24 ч. приводит к снижению концентрации носителей заряда с  $3.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  для исходного состояния до  $1.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  для термообработанного. Чтобы понять причины изменения концентрации носителей заряда, рассмотрим структуру исследуемого твердого раствора

Структура соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и их твердых растворов имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку с пространственной группой симметрии  $R\bar{3}m$  (рисунок 5.2 а). Для описания структуры, зачастую используют гексагональную элементарную ячейку, как показано на рисунке 5.2 б) и 5.2 в). Для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  это последовательность атомов:  $(-\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}-)$ , рисунок 5.2а.

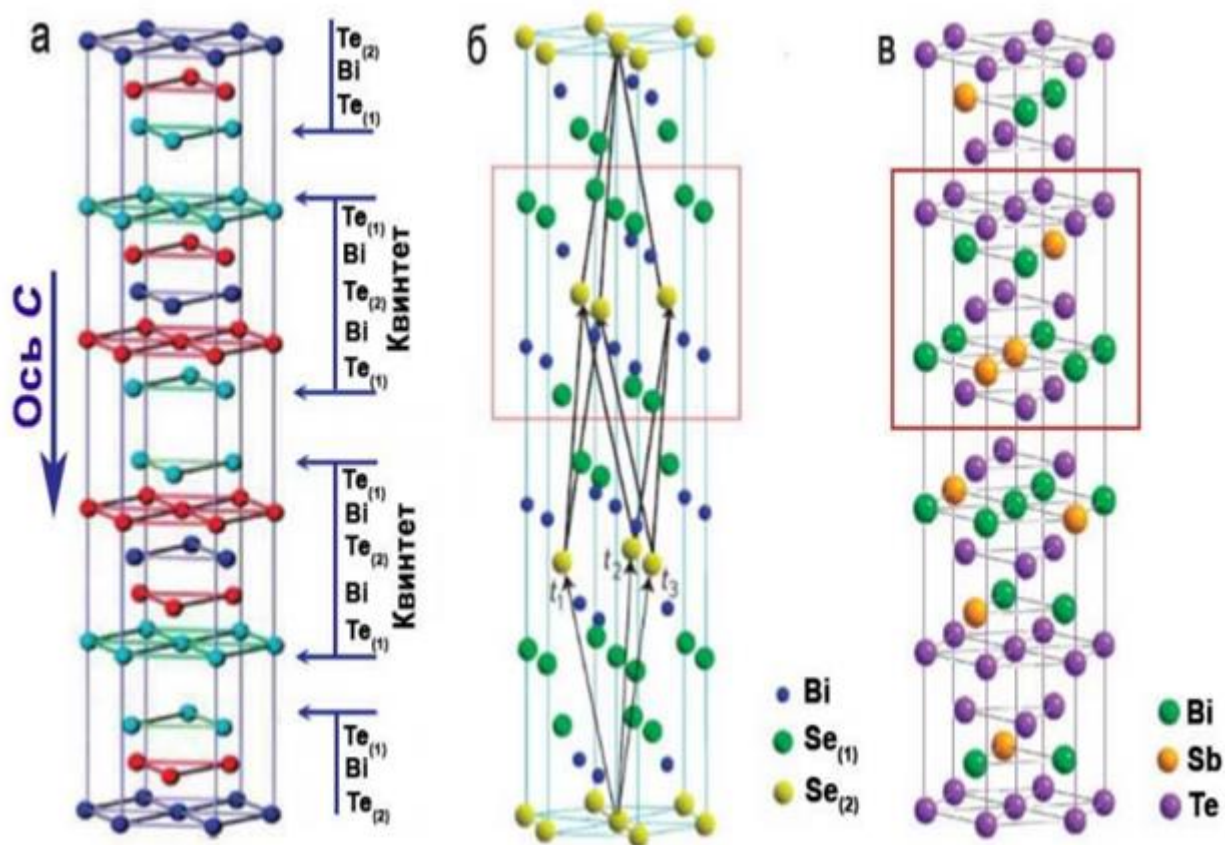


Рис. 5.2 – Кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (а) [120];  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (б) [121];  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (в) [122]

По литературным данным [4] известно, что  $\text{Bi}$  в соединении  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , так же, как и  $\text{Sb}$  в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  образуют антиструктурный тип дефектов, располагаясь в позиции атомов  $\text{Te}$ . При образовании твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  с увеличением содержания  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  антиструктурные дефекты  $\text{Bi}$  постепенно заменяются такими же дефектами  $\text{Sb}$ . Поскольку размер атомов  $\text{Bi}$  ( $r \sim 2,13 \text{ \AA}$ ) превышает размер атомов  $\text{Te}$  ( $r \sim 2,11 \text{ \AA}$ ) [124], в деформированном экструзией твердом растворе  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  термообработка приводит к перераспределению антиструктурных дефектов, при которой  $\text{Bi}$  постепенно переходит из антиструктурных мест в междоузлия, проводимость при этом меняется с p-типа на n-тип, что сопровождается снижением концентрации дырок вследствие их компенсации электронами от междоузельного висмута.

Температурная зависимость коэффициента Зеебека для образца термоэлектрика  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , полученного экструзией, представлена кривой 1 на рисунке



5.1б. На температурной зависимости термоэдс наблюдается максимум при  $T \sim 363$  К, высота которого существенно возрастает и смещается к более низким температурам ( $T \sim 343$  К) после термической обработки при  $T=573$  К в течение 24 ч. (кривая 2). Такая закономерность роста термоэдс также связана с перераспределением антиструктурных дефектов, приводящая к снижению концентрации носителей заряда.

На рисунке 5.3а представлены температурные зависимости коэффициента теплопроводности для образцов термоэлектрика состава  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  р-типа проводимости, полученного экструзией, до (кривая 1) и после термической обработки при  $T=573$  К в течение 24 ч. (кривая 2). На температурной зависимости коэффициента теплопроводности наблюдается минимум при  $T \sim 363$  К, значение которого существенно снижается, а положение смещается к более низким температурам ( $T \sim 343$  К) после термической обработки при  $T=573$  К в течение 24 ч.

Представленные на рисунке 5.3б температурные зависимости изменения фононной составляющей теплопроводности, рассчитанные по формулам (4.1) и (4.2), показывают, что фононная составляющая теплопроводности термообработанного экструдированного материала во всём исследованном интервале температур остается выше, чем у исходного.

На рис. 5.4 представлены температурные зависимости электронной составляющей теплопроводности (а) и безразмерной термоэлектрической добротности (б) экструдированных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2). Причины увеличения фононной составляющей теплопроводности обсудим в следующем разделе вместе с температурными зависимостями подвижностей носителей заряда и их изменением после термической обработки.

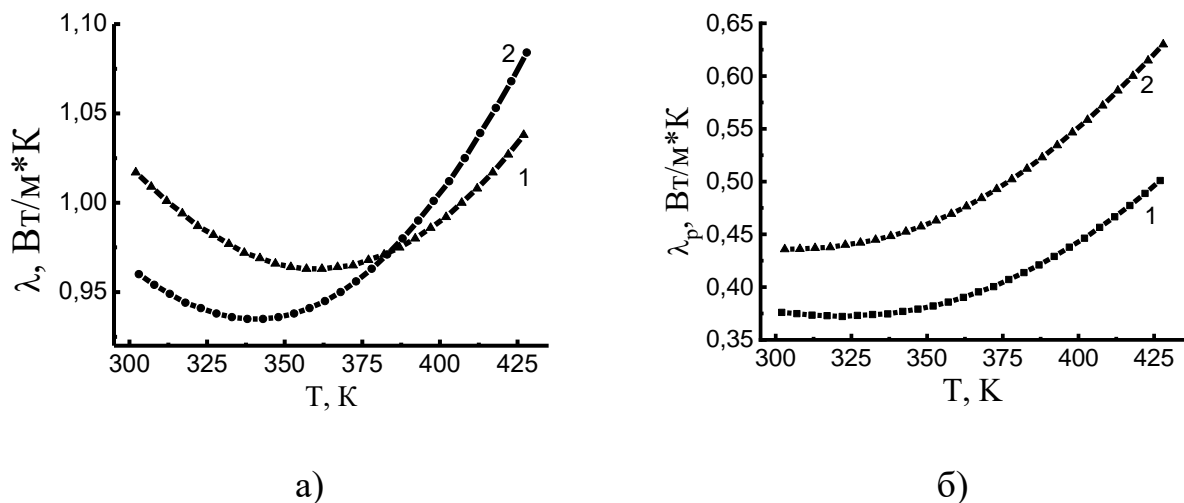


Рис. 5.3 - Температурные зависимости общей (а) и фононной составляющей теплопроводности (б) экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2)

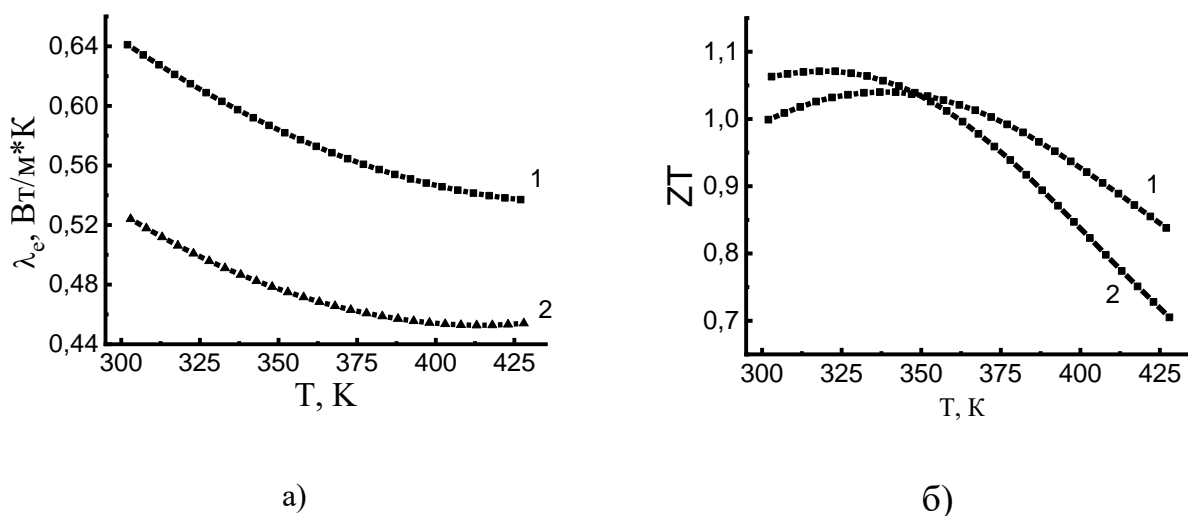


Рис. 5.4 - Температурные зависимости электронной составляющей теплопроводности (а) и безразмерной термоэлектрической добротности (б) экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2).

Анализ полученных зависимостей теплопроводности показывает, что снижение общей теплопроводности для термообработанного образца в области низ-

ких температур (кривая 2 на рис. 5.3а) связан со снижением электронной составляющей теплопроводности (кривая 2 на рис. 5.4а) вследствие снижения концентрации основных носителей (дырок), которое обусловлено их компенсацией электронами от висмута, перешедшего от антиструктурных дефектов в междоузлия. Причиной роста теплопроводности для термообработанного образца в области высоких температур (кривая 2 на рис. 5.3а) является увеличение фоновой составляющей теплопроводности (кривая 2 на рис. 5.3б).

Температурные зависимости безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT$  исследуемого термоэлектрика  $\text{Vi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости представлены на рисунке 5.4б. Термоэлектрическая добротность полученного после термической обработки термоэлектрика (кривая 2) возрастает в области комнатных температур и снижается при повышении температуры выше 343 К по сравнению с исходным образцом после экструзии (кривая 1). Полученные значения термоэлектрической добротности экструдированных образцов  $\text{Vi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости после термической обработки превышают аналогичные параметры, представленные в работе [116].

## 5.2 Термоэлектрические свойства $\text{Vi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n-типа проводимости

На рисунке 5.5 представлены температурные зависимости электрической проводимости (а) и коэффициента Зеебека (б) экструдированных образцов  $\text{Vi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2). Температурная зависимость электрической проводимости для образца термоэлектрика  $\text{Vi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученного экструзией, уменьшается с ростом температуры (рис.5.5 а, кривая 1), что характерно для вырожденных полупроводников. Термическая обработка при  $T=573$  К в течение 24 ч. приводит к повышению электрической проводимости во всем исследованном температурном интервале (кривая 2). Повышение электрической проводимости термообработанного образца в исследованном интервале температур вероятно связано с увеличением концентрации носителей заряда.

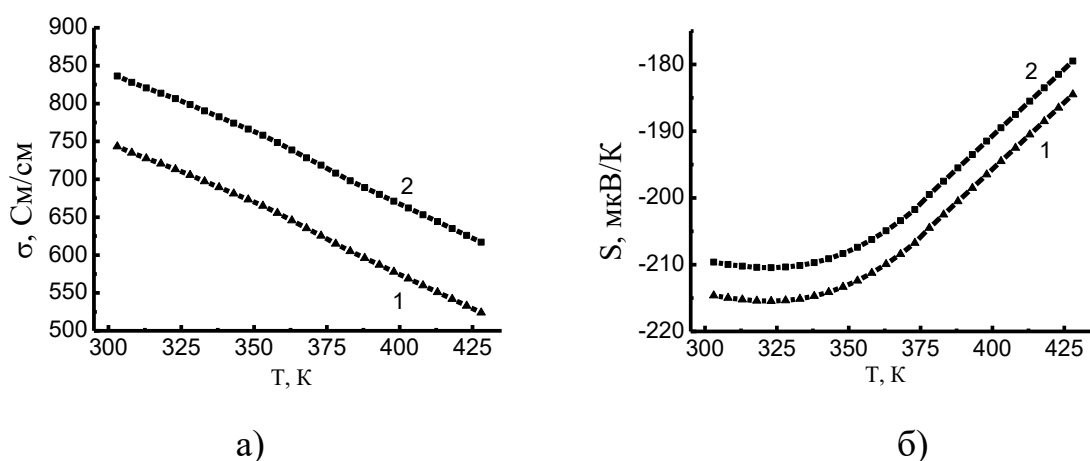


Рис.5.5- Температурные зависимости электрической проводимости (а) и коэффициента Зеебека (б) экструдированных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2)

Для экспериментального подтверждения повышения концентрации носителей заряда были проведены измерения эффекта Холла и установлено, что для экструдированного образца  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  термообработка при температуре 573 К в течение 24 ч. приводит к повышению концентрации носителей заряда с  $1.53 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для исходного состояния до  $1.82 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для термообработанного. Чтобы понять причины увеличения концентрации носителей заряда, вернемся к структуре термоэлектрических материалов, представленных на рис. 5.2. Согласно [4] в структуре  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (рис. 5.2б) избыточный Bi располагается в междоузлиях и дает три электрона на атом, так, что соединение всегда имеет n-тип проводимости. При образовании твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  с ростом количества Se избыточный Bi постепенно переходит из антиструктурных мест в междоузлия, проводимость при этом меняется с p-типа на n –тип. Поэтому в деформированном экструзией твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  термообработка также приводит к переходу Bi из антиструктурных мест в междоузлия, поскольку размер атомов Bi ( $r \sim 2,13 \text{ \AA}$ ) превышает размер атомов Se ( $r \sim 1,91 \text{ \AA}$ ) [124], что и сопровождается ростом концентрации электронов.

Температурная зависимость коэффициента Зеебека для образца термоэлектрика  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ , полученного экструзией, представлена кривой 1 на рисунке 5.5б. На температурной зависимости термоэдс наблюдается максимум при  $T \sim 325$  К, высота которого понижается, а положение практически не изменяется после термической обработки при  $T=573$  К в течение 24 ч. (кривая 2). Такая закономерность падения термоэдс, вероятно, также связана с перераспределением неравновесных антиструктурных дефектов, то есть переходу висмута в междоузлия, приводящая к повышению концентрации носителей заряда.

На рисунке 5.6а представлены температурные зависимости коэффициента теплопроводности для образцов термоэлектрика состава  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ , полученного экструзией, до (кривая 1) и после термической обработки при  $T=573$  К в течение 24 ч. (кривая 2). На температурной зависимости коэффициента теплопроводности наблюдается минимум при  $T \sim 350$  К, значение которого несколько повышается, а положение практически не изменяется после термической обработки при  $T=573$  К в течение 24 ч. Полученный результат свидетельствует о небольшом увеличении электронной составляющей, приводящем к увеличению теплопроводности.

На рис. 5.6 б представлена температурная зависимость фоновой составляющей теплопроводности, рассчитанной по формуле (4.2), экструдированных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2). Поскольку в процессе термообработки наблюдается заметный рост размера зерна (см. рис. 3.4), фоновая составляющая теплопроводности должна была вырасти, но она падает. Учитывая необычное изменение фоновой составляющей теплопроводности после отжига, когда для полупроводника p-типа последняя растет, а для полупроводника n-типа – падает, обсудим полученный результат в отдельном разделе.

Температурные зависимости безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT$  исследуемого термоэлектрика  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  представлены на рисунке 5.7.

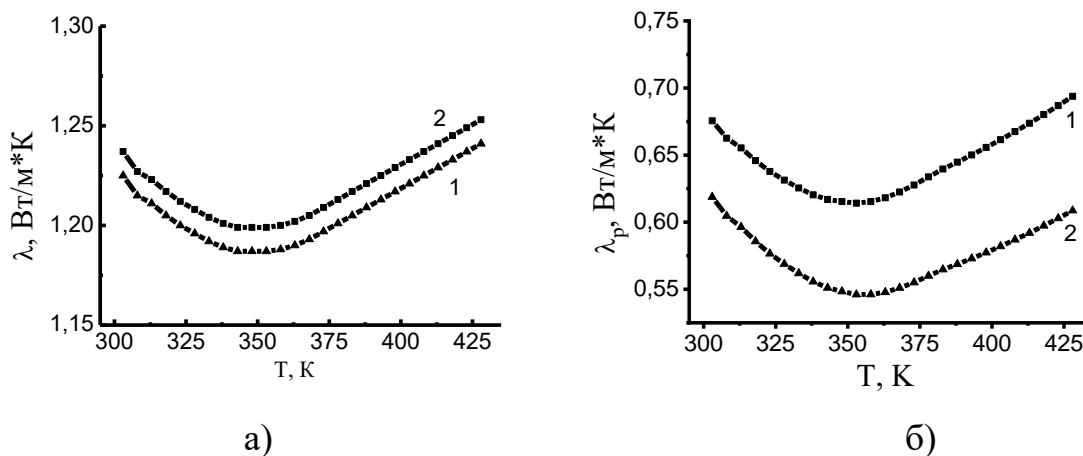


Рис. 5.6- Температурные зависимости общей (а) и решеточной теплопроводности (б) экструдированных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2)

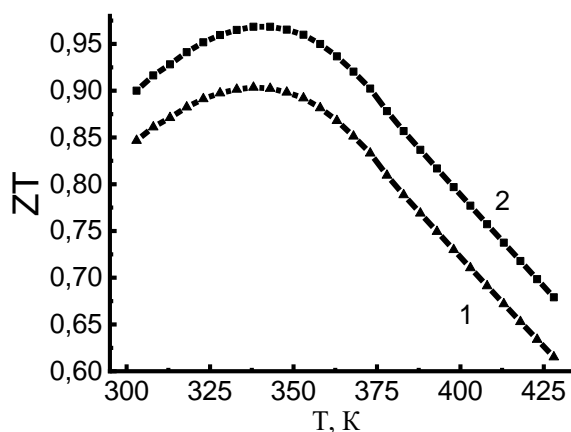


Рис.5.7 - Температурные зависимости термоэлектрической добротности ZT экструдированных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч.(кривая 2)

Термоэлектрическая добротность полученного после термической обработки термоэлектрика (кривая 2) возрастает до температуры 350 К и снижается при повышении температуры, оставаясь выше по сравнению с исходным образцом после экструзии (кривая 1). Тем самым доказывая положительное влияние термической обработки на термоэлектрические свойства и в частности, добротность материала.

### 5.3 Влияние термической обработки на подвижность носителей заряда и фононную составляющую теплопроводности

Подвижность носителей заряда в полупроводниках во многих отношениях представляет собой более фундаментальную характеристику, чем проводимость, величина которой может изменяться на много порядков от образца к образцу вместе с изменением концентрации носителей заряда [125]. Учитывая то обстоятельство, что при высоких температурах именно тепловые колебания атомов кристаллической решетки определяют подвижность носителей заряда [126], прежде чем переходить к анализу влияния термической обработки на фононную составляющую теплопроводности, рассмотрим температурные подвижности исследуемых термоэлектрических сплавов до и после термообработки.

На рис. 5.8 представлены температурные зависимости подвижности основных носителей заряда экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  (б) до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2). Все наблюдаемые зависимости подвижности носителей заряда уменьшаются с ростом температуры. Для определения доминирующего механизма рассеяния носителей заряда полученные зависимости были перестроены в двойных логарифмических координатах (рис. 5.9). Анализ температурной зависимости подвижности для исследованных сплавов показал, что она подчиняется степенному закону  $\mu \sim T^n$ , показатель степени которой изменяется в пределах от  $-1,27$  до  $-1,32$ . Такая зависимость объясняется превалирующим вкладом рассеяния носителей на акустических колебаниях кристаллической решетки и на границах зерен. Характерной особенностью представленных зависимостей является увеличение подвижности после термообработки для сплава  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (кривая 2 на рис. 5.8а) по сравнению с исходным образцом после экструзии (кривая 1 на рис. 5.8 а) и уменьшение подвижности после термообработки для сплава  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  (кривая 2 на рис. 5.8 б) по сравнению с исходным образцом после экструзии (кривая 1 на рис. 5.8 б). Поскольку в процессе термической обработки меняется концентрация носителей заряда в исследуемых сплавах, то изменение

подвижностей электронов и дырок можно при этом также связать с изменением электрон-фононного взаимодействия и уменьшением рассеяния на границах зерен в результате их роста.

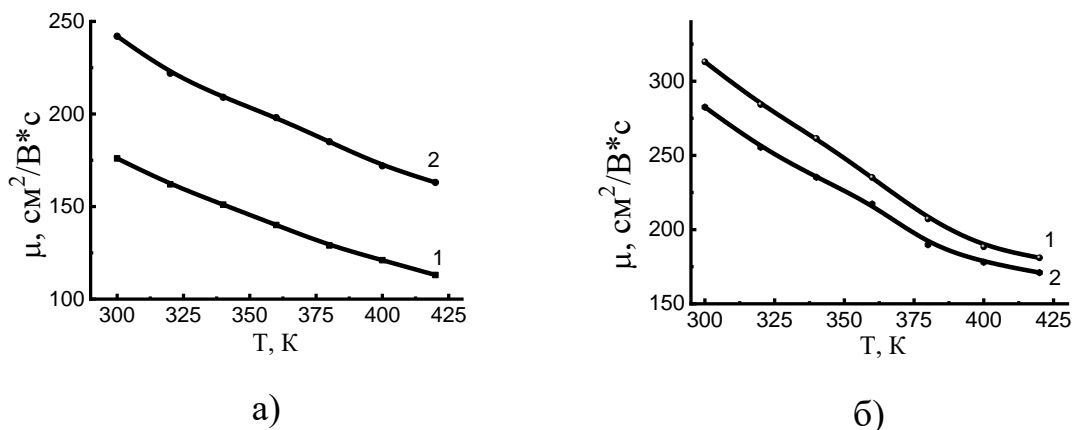


Рис. 5.8 - Температурные зависимости подвижности основных носителей заряда экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  (б) до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2)

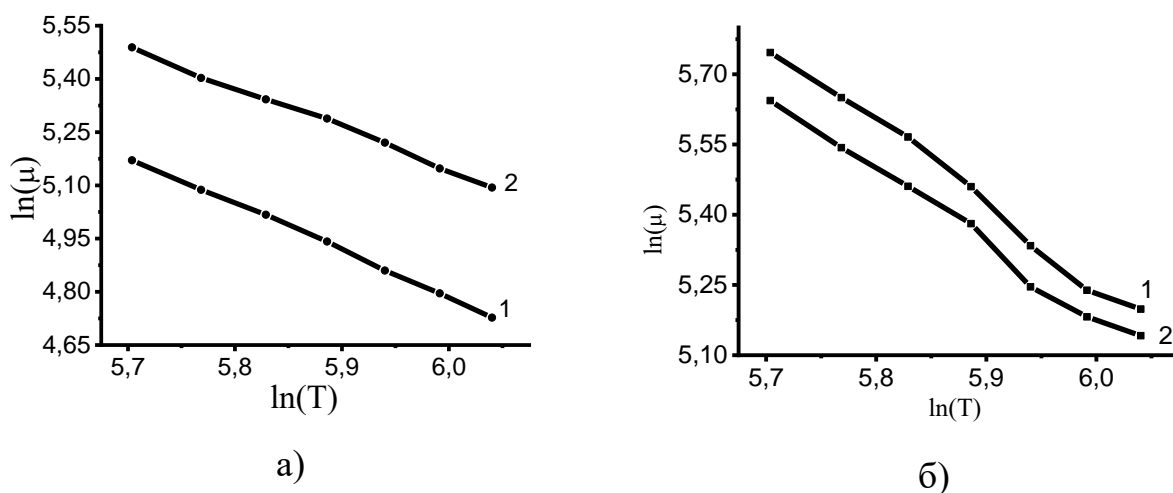


Рис. 5.9 - Температурные зависимости подвижности основных носителей заряда в логарифмических координатах экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  (б) до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2)



Электрон-фононное взаимодействие в твердых телах характеризуется константой электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  [129]

$$\lambda = \frac{N(E_F) \cdot |\langle p | \nabla V_{el} | p' \rangle|^2}{M \langle \omega^2 \rangle}, \quad (5.1)$$

где  $N(E_F)$  – плотность состояний на уровне Ферми, приходящаяся на один спин;  $|\langle p | \nabla V_{el} | p' \rangle|$  – матричный элемент градиента экранированного потенциала электрон-ионного взаимодействия, рассчитанный на Блоховских функциях электронов в зоне проводимости;  $M$  – масса иона;  $\langle \omega^2 \rangle$  – средний по спектру квадрат частоты фононов.

Анализ приведенной выше формулы показывает, что константа электрон-фононного взаимодействия прямо пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми для металлов и концентрации свободных носителей для полупроводников. Следовательно, увеличение концентрации носителей заряда будет приводить к усилению электрон-фононного взаимодействия и снижению их подвижности, а уменьшение концентрации носителей заряда – к уменьшению взаимодействия и увеличению подвижности. Поскольку термообработка экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  сопровождается снижением концентрации носителей заряда и ростом кристаллических зерен (рис. 3.3), подвижность носителей заряда растет (кривая 2 на рис. 5.8а) по сравнению с исходным образцом после экструзии (кривая 1 на рис. 5.8 а) как за счет ослабления электрон-фононного взаимодействия, так и за счет снижения рассеяния носителей на границах зерен.

В сплаве же  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  термообработка при температуре 573 К в течение 24 ч. приводит к увеличению концентрации носителей заряда и росту размера кристаллических зерен (рис. 3.6), подвижность носителей заряда падает (кривая 2 на рис. 5.8б) по сравнению с исходным образцом после экструзии (кривая 1 на рис. 5.8 б) за счет усиления электрон-фононного взаимодействия, и растет за счет снижения рассеяния носителей на границах зерен. В результате общее уменьшение подвижности не такое заметное, как увеличение для сплава  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .

Поскольку подвижность носителей заряда непосредственно связана с фоновой составляющей теплопроводности, вернемся к обсуждению ее изменения при термообработке, изобразив ее температурные зависимости на одном графике (рис. 5.10). Как видно из рис. 5.10 фоновая составляющая теплопроводности исследуемых сплавов изменяется в процессе термической обработки аналогично подвижности носителей заряда: растет для сплава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  (кривая 2 на рис. 5.10а) по сравнению с исходным образцом после экструзии (кривая 1 на рис. 5.10а) и уменьшается после термообработки для сплава  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  (кривая 2 на рис. 5.10б) по сравнению с исходным образцом после экструзии (кривая 1 на рис. 5.10 б).

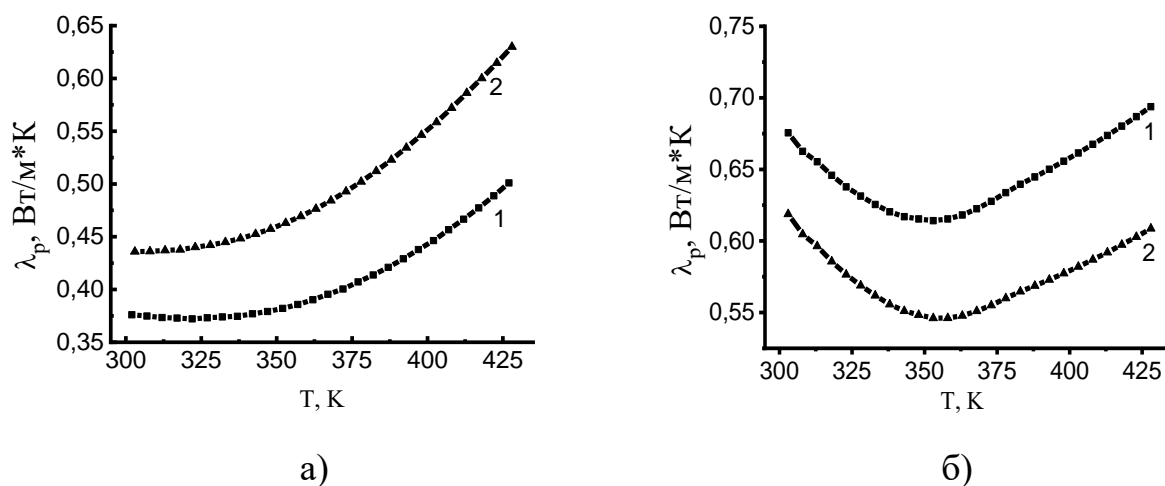


Рис. 5. 10 - Температурные зависимости фоновой составляющей теплопроводности экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  (б) до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2)

Похожее изменение фоновой составляющей теплопроводности с изменением подвижности говорит о том, что основными механизмами рассеяния фононов в исследуемом диапазоне температур являются рассеяние на свободных носителях заряда за счет фонон-электронного взаимодействия и на границах зерен. Поскольку термообработка экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  сопровождается снижением концентрации носителей заряда и ростом кристаллических зерен (рис. 3.3), фоновая составляющая теплопроводности растет (кривая 2 на

рис. 5.10 а) по сравнению с исходным образцом после экструзии (кривая 1 на рис. 5.10 а) как за счет ослабления рассеяния на свободных носителях заряда, так и за счет снижения рассеяния носителей на границах зерен.

В сплаве же  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  термообработка при температуре 573 К в течение 24 ч. приводит к увеличению концентрации носителей заряда и росту размера кристаллических зерен (рис. 3.6), фоновая составляющая теплопроводности падает (кривая 2 на рис. 5.10 б) по сравнению с исходным образцом после экструзии (кривая 1 на рис. 5.10 б) за счет усиления рассеяния на основных носителях заряда, и растет за счет снижения рассеяния носителей на границах зерен.

#### **5.4 Влияние термообработки на механические свойства $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ р-типа и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ n-типа проводимости, полученных методом экструзии**

Для изучения влияния термической обработки на механические параметры были проведены испытания на сжатие синтезированных образцов. На рисунке 5.11 представлены диаграммы сжатия в координатах напряжение ( $\sigma$ ) – деформация ( $\varepsilon$ ) термоэлектрического твердого раствора  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  (б) до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2).

Анализ экспериментальных результатов, представленных на рисунке 5.11 а, свидетельствует о снижении предела прочности экструдированного образца р-типа проводимости после термической обработки (кривая 2) по сравнению с исходным образцом (кривая 1) примерно на 13 %. Однако, следует отметить, что после термообработки на кривой напряжение-деформация после термообработки появилась небольшая площадка текучести, что способствует снижению хрупкости материала и повышению надежности термоэлектрического модуля, изготовленного из этого материала.

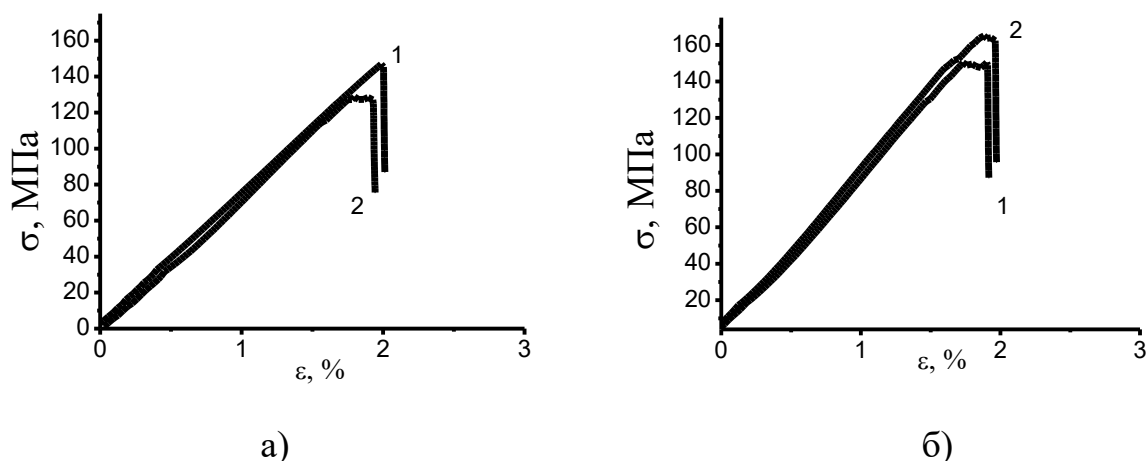


Рис.5.11 – Кривые  $\sigma$ - $\epsilon$  экструдированных образцов:  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  (б) до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2)

В таблице 4.2 представлены пределы прочности ( $\sigma_B$ ), деформации при разрушении ( $\epsilon_B$ ) и модули упругости (E) исследованных материалов. Представленные параметры рассчитывали с учетом наблюдаемых нелинейностей исследуемых зависимостей  $\sigma$ - $\epsilon$  на начальной стадии нагружения.

Таблица 4.2. Пределы прочности ( $\sigma_B$ ), деформации при разрушении ( $\epsilon_B$ ) и модули упругости (E) образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (а)  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных экструзией до и после термообработки при температуре 573К в течение 24 ч

Материал	Состояние	Предел прочности $\sigma_B$ , МПа	$\epsilon_B$ , %	E, ГПа
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	Исходное	145	1,99	76
	Термообработанное	130	1,89	80
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$	Исходное	151	1.91	86
	Термообработанное	164	2.07	83

На рисунке 5.11 б представлены диаграммы сжатия в координатах напряжение ( $\sigma$ ) – деформация ( $\epsilon$ ) термоэлектрического твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$

до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2). Термообработка исследуемого сплава привела к некоторому росту предела прочности, а площадка текучести при этом уменьшилась. Модуль упругости полученных образцов составил  $E \sim 86$  ГПа для образца до термообработки, и снизился до 83 ГПа после неё. Данный результат влияния термообработки на механические свойства отличается от результатов для термоэлектрического сплава  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости, полученного методом экструзии, где термообработка снижает предел прочности и увеличивает площадку текучести (рис. 5.8а).

Обсудим полученные закономерности. Пластическая деформация металлов и сплавов происходит в основном за счет движения дислокаций, а упрочнение определяется их взаимодействием друг с другом и с остальными дефектами кристаллической решетки (границы зерна, двойники, примесные атомы и т.д.) [108-110, 130]. Как отмечалось в литературном обзоре, в металлических поликристаллических материалах доминирующим механизмом взаимодействия дислокации с примесными атомами является упругое взаимодействие [12]. В исследуемых полупроводниковых сплавах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$   $n$ -типа и  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости, помимо упругого взаимодействия добавляется электрическое (кулоновское) [13]. Поскольку термическая обработка в сплавах разной проводимости по-разному влияет на механические свойства, можно предположить, что доминирующим типом взаимодействия дислокаций с точечными дефектами в исследуемых термоэлектриках является электрическое (кулоновское). Оборванные связи дислокаций при этом действуют как ловушки для носителей заряда. В исследуемом сплаве  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$   $n$ -типа эти связи захватывают электроны и тем самым создают кулоновское взаимодействие между дислокацией и положительно заряженными ионами примеси. Термообработка такого сплава приводит к росту концентрации свободных носителей заряда, о чем свидетельствуют результаты исследования эффекта Холла, а, следовательно, и к росту положительно заряженных ионов примеси. Подвижность дислокаций при этом снижается, что и приводит к росту предела прочности.

В исследуемом сплаве  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости оборванные связи дислокаций захватывают дырки и тем самым создают кулоновское взаимодействие между дислокацией и отрицательно заряженными ионами примеси. Термообработка такого сплава приводит к снижению концентрации свободных носителей заряда, о чем свидетельствуют результаты исследования эффекта Холла, а, следовательно, и к снижению концентрации отрицательно заряженных ионов примеси. Подвижность дислокаций при этом растет, что и приводит к снижению предела прочности и повышению пластичности материала.

## 5.5 Выводы к главе 5

Исследовано влияние термической обработки при  $T=573$  К в течение 24 часов на термоэлектрические и механические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типа и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  n-типа проводимости, полученных экструзией. Показано положительное влияние термической обработки на термоэлектрические параметры твердых растворов на основе Bi-Te-Se и Bi-Sb-Te. Термообработка приводит к снижению электрической проводимости, концентрации носителей заряда, а также теплопроводности сплава p-типа, что приводит к суммарному росту термоэлектрической добротности. В твердом растворе n-типа проводимости термическая обработка приводит к увеличению проводимости и концентрации носителей заряда, но снижению теплопроводности, что также приводит к увеличению термоэлектрической добротности.

Проведен анализ влияния термической обработки в вакууме на подвижность носителей заряда и фононную составляющую теплопроводности экструдированных сплавов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  n-типа проводимости. Установлено, что термическая обработка при  $T=573$  К в течение 24 часов приводит к росту подвижности носителей заряда и фононной составляющей теплопроводности в сплаве  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типа и снижению данных параметров в сплаве  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  n-типа. Наблюдаемые закономерности связываются со снижением рассеяния носителей заряда и фононов на границах зерен в следствие

роста кристаллических зерен, а также и с изменением электрон-фононного взаимодействия при изменении концентрации носителей заряда.

Установлено, что термическая обработка при  $T=573$  К в течение 24 часов приводит к снижению предела прочности с 150 МПа до 130 МПа и появлению площадки текучести для п/п р-типа и росту предела прочности исследуемого сплава с 150 МПа до 164 МПа и снижению пластичности для п/п n-типа. Наблюдаемые изменения связываются с изменением концентрации заряженных ионов примеси при их электрическом (кулоновском) взаимодействии с дислокациями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы объемные твердые растворы  $\text{Vi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости методами горячего прессования и экструзии, а также  $\text{Vi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  n-типа проводимости методами зонной перекристаллизации и экструзии. Установлено, что метод экструзии в сравнении с методами зонной перекристаллизации и горячего прессования позволяет получить более мелкозернистую структуру с заданной ориентацией вдоль оси экструзии. Процесс интенсивной пластической деформации почти не влияет на процентное содержание отдельных химических элементов в термоэлектрических сплавах. Термическая обработка при 573 К в течение 24 часов экструдированных образцов не приводит к существенным изменениям структуры и не нарушает общую текстуру деформации, созданную в процессе пластической деформации.

2. Исследованы термоэлектрические и механические свойства твердых растворов  $\text{Vi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости, полученных горячим прессованием и экструзией, а также  $\text{Vi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  n-типа проводимости полученных зонной перекристаллизацией и экструзией. Показано, что метод экструзии термоэлектрических материалов является наиболее приоритетным к применению в производстве в сравнении с зонной перекристаллизацией и горячим прессованием. Экструдированные материалы обладают наиболее высокими показателями предела прочности. Пластическая деформация позволяет добиться мелкозернистой, напряженной текстуры, что благоприятно влияет на термоэлектрические параметры и в частности, снижает теплопроводность вследствие рассеяния фононов на границах зерен.

3. Исследовано влияние термической обработки при  $T=573$  К в течение 24 часов на термоэлектрические свойства твердых растворов  $\text{Vi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типа и  $\text{Vi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  n-типа проводимости, полученных экструзией. Показано положительное влияние термической обработки на термоэлектрические параметры твердых растворов на основе Vi-Te-Se и Vi-Sb-Te. Термообработка твердых растворов  $\text{Vi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости приводит к снижению электрической



проводимости, концентрации носителей заряда, а также теплопроводности сплава p-типа, что приводит к суммарному росту термоэлектрической добротности  $ZT$  с 0,99 до 1,063. В твердом растворе n-типа проводимости термическая обработка приводит к увеличению проводимости и концентрации носителей заряда, но снижению теплопроводности, что также приводит к увеличению термоэлектрической добротности. В результате для твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости при температуре 343 К наблюдается рост максимальной термоэлектрической добротности  $ZT$  с 0,9 до 0,968.

4. Проведен анализ влияния термической обработки в вакууме на подвижность носителей заряда и фононную составляющую теплопроводности экструдированных сплавов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости. Установлено, что термическая обработка при  $T=573$  К в течение 24 часов приводит к росту подвижности носителей заряда и фононной составляющей теплопроводности в сплаве  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа и снижению данных параметров в сплаве  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа. Наблюдаемые закономерности связываются со снижением рассеяния носителей заряда и фононов на границах зерен в следствие роста кристаллических зерен, а также и с изменением электрон-фононного взаимодействия при изменении концентрации носителей заряда.

5. Исследовано влияние термической обработки при  $T=573$  К в течение 24 часов на механические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости, полученных экструзией. Установлено, что термическая обработка при  $T=573$  К в течение 24 часов приводит к снижению предела прочности с 150 МПа до 130 МПа и появлению площадки текучести для п/п r-типа и росту предела прочности исследуемого сплава с 150 МПа до 164 МПа и снижению пластичности для п/п n-типа. Наблюдаемые изменения связываются с изменением концентрации заряженных ионов примеси при их электрическом (кулоновском) взаимодействии с дислокациями.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thermoelectrics handbook: macro to nano / edited by D.M. Rowe. New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
2. Анатычук Л.И. Физика термоэлектричества. Черновцы: Институт термоэлектричества, 2008. Т. 1. 388 с.
3. Сюше Ж.П. Физическая химия полупроводников. - М.: Металлургия, 1969, 224с.
4. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . - М.: Наука, 1972, 320с.
5. Shtreme M.A., Strnrength of Alloys. Part I. Deformation: Textbook for Institutions of Higher Education // MISiS Publ. Moscow. 1997.
6. Валиев Р.З. Новые исследования парадокса прочности и пластичности в наноматериалах // Вестник СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия. 2020. Т. 7 (65). Вып. 1. С. 112-127.
7. Valiev R. Z., Parfenov E. V., Raab G. I., Semenova I. P. Study and Development of Nanostructured Metals for Production of Medical Implants and Equipment // Materials. Technologies. Design. 2019. Vol. 1. №. 1. P. 42-47.
8. Герасимова Н. С. Кристаллические решетки и их дефекты: учебное пособие по курсу «Материаловедение». - Калуга: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2016. - 72 с.
9. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников: Учеб. Пособие для студентов техн. вузов / Под ред. В.М. Глазова. - М.: Высшая школа, 1982. - 528 с.
10. Физическое металловедение / Под ред. Кана Р.У., Хаазена П. В 3-х т. Т.1. Атомное строение металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1987. - 640 с.
11. Петрик М. В., Кузнецов А. Р., Еникеев Н. А., Горностырев Ю. Н., Валиев Р. З. Особенности взаимодействия легирующих элементов с границами зерен и образование сегрегаций в сплавах Al-Mg и Al-Zn // Физика металлов и металловедение, 2018, том 119, № 7, с. 647-652.

12. Современная кристаллография. (в четырех томах). Том 4. Физические свойства кристаллов / Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др. (Наука, М., 1981).
13. Павлык Б.В., Лыс Р.М., Дидык Р.И., Шикоряк И.А. Особенности одноосной упругой деформации кристаллов  $p$ -Si, облученных рентгеновскими лучами // Физика и техника полупроводников, 2015, том 49, вып. 5. С.638-643.
14. Heremans J.P. Low-Dimensional Thermoelectricity / J.P. Heremans // Acta Physica Polonica A. – 2005. – Vol. 108. – №4. – P. 609-634.
15. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // Успехи физических наук. 2010. № 8. С. 821-837.
16. Бурштейн А.М. Физические основы расчёта полупроводниковых термоэлектрических устройств. - М.; Наука, 1962, 136с.
17. Zhang H. Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface / H. Zhang, C.-X.Liu, X.-L.Qi, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang // Nature Physics. – 2009. – Vol. 5. – P. 438–442.
18. Fleurial J. P. Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride – part I: Experimental characterization / J. P. Fleurial, L. Gailiard, R. Triboulet, H. Scherrer, S. Scherrer // J. Phys. Chem. Solids. – 1988. – Vol. 49. No. 10. – P. 1237-1247.
19. Zhang H. Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface / H. Zhang, C.-X.Liu, X.-L.Qi, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang // Nature Physics. – 2009. – Vol. 5. – P. 438–442.
20. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе. – Москва-Ленинград, 1956. – 188 с.
21. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Залдастанишвили М.И., Криворучко С.П., Дьяконов О.Н., Карима Р.А. Наноматериалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученные различными методами // Матер. науч.-практ. конф. «Перспективные технологии и материалы», Севастополь, 2022, С. 14-17.

22. Zhang H., Liu C. X., Qi X. L. et al. Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface // *Nat. Phys.* 2009. Vol. 5, № 6. P. 438–442.

22. Dey R., Pramanik T., Roy A. et al. Strong spin-orbit coupling and Zeeman spin splitting in angle dependent magnetoresistance of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104, no. 22. P. 223111.

24. Bansal N., Kim Y. S., Brahlek M. et al. Thickness-independent transport channels in topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  thin films // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 109, no. 11. P. 116804.

25. Zhang C. Solution-processed n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  nanocomposites with enhanced thermoelectric performance via liquid-phase sintering / C. Zhang, C. Zhang, H. Ng, Q. Xiong // *Science China Materials.* –2019. – Vol. 62. – P. 389–398.

26. Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Кудряшов А.А., Лунин Р.А., Banerjee A. Термоэлектрические свойства, эффект Шубникова–де Гааза и подвижности носителей заряда в теллуридах и селенидах висмута–сурьмы и нанокompозитах на их основе // *Физика низких температур*, 2017, т. 43, № 4, с. 566–580.

27. Chen Y. L., Analytis J. G., Chu J. H. et al. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // *Science*. 2009. jun. Vol.325, no. 5937. P. 178–181.

28. Абрикосов Н.Х., Иванова Л.Д., Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н., Иванова Т.А., Ольшанский С. З., Зоронин В.К. Термоэлементы из монокристаллов твёрдых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы. - *Изв. АН СССР, Неорган. материалы*, 1982, Т.18, №12, С.1984-1987.

29. Иванова Л.Д. Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней // *Физика и техника полупроводников*, 2017, том 51, вып. 7. С. 948-951.

30. Fan S., Zhao J., Yan Q., Ma J., Hng H. H. Influence of Nano inclusions on Thermoelectric Properties of n-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Nanocomposites // *J. Electron. Mater.* 2011. V. 40. № 5. P. 1018–1023.

31. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Емельянов М.В., Никулин Д.С. Механические и термоэлектрические свойства твердых растворов халькогенидов висмута, полученных кристаллизацией в жидкости // Неорганические материалы, 2018, т. 54, № 11, 1250-1255.
32. Sokolov O.B., Skipidarov S.Ya., Duvankov N.I., Shabunina G.G., Phase Relations and Thermoelectric Properties of Alloys in the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  System // Inorganic Materials, 2007, Vol. 43, No. 1, pp. 10–13.
33. Ryu B., Oh M-W., Lee J. K., Lee J. E., Joo S-J., Kim B-S., Min B-K., Lee H-E., Park S-D. Defects responsible for abnormal n-type conductivity in Ag-excess doped PbTe thermoelectric // Journal of Applied Physics. 2015. Том. 118. Вып. 1. С. 015705.
34. Воронин А.Н., Гринберг Р.З. Термоэлектрические свойства полупроводников // Сборник трудов III Всесоюзных совещаний по термоэлектричеству. - Л., 1964. - С. 80.
35. Лукьянова Л.Н., Кутасов В.А., Константинов П.П. Активизация термоэлектрического материала n-типа на основе  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  для температуры ниже 200 К // ФТТ. - 2004. - Т. 46, - № 8, - С. 1366-1370.
36. Бойков Ю.А., Гольцман Б.М., Кутасов В.А. Теплопроводность плёнок PbTe. - ФТТ, 1978, Т.20, №5, С. 1535-1538.
37. Гогишвили О.Ш., Кононов Г.Г., Криворучко С.П. и др. Структура сплава  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ , полученного закалкой жидкого состояния // VII Всесоюзная конференция «Химия и техническое применение халькогенидов» Ужгород. 1988. С.367-368.
38. Lin-Chung P.J., Reinecke T.I. Thermoelectric Figure of Merit of Composite Superlattice Systems// Physical Review B, 1995.V.51. № 19. P. 13244-13247.
39. Hicks L.D., Harman T.C., Dresselhaus M.S. Use of Quantum-well Superlattices to obtain a High Figure of Merit from Nonconventional Thermoelectric Materials // Appl. Phys. Lett. 1993. V.63. № 23. P.3230-3232.
40. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. Effect of Quantum-well Structure on Thermoelectric Figure of Merit // Physical Review B. 1993. V.47. № 19.P.12727-12731.

41. Yang R.G. and Chen G. Thermal Conductivity Modeling of Periodic Two-dimensional Nanocomposites // *Phys. Rev. B*. 2004. V.69. P. 195316/1-10.
42. Ma Yi., Hao Q., Poudel B. et al. Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in p-Type Nanostructured Bismuth Antimony Tellurium Alloys Made from Elemental Chunks // *Nano Letters*. 2008. V.8. P.2580/1-4.
43. Poudel B., Hao Q., Ma Yi., Lan Y.C. et al. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys // *Science*. 2008. V.320. N 5876. P.634-638.
44. Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y. et al. New Directions For Low-Dimensional Thermoelectric Materials // *Adv.Mater.* 2007. V.19. P.1043-1053.
45. Булат Л.П., Освенский В.Б., Пшенай-Северин Д.А. Влияние распределения зерен по размерам на решеточную теплопроводность наноструктурированных материалов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  // *ФТТ*, 2013, т. 55, вып. 12, С. 2323-2330.
46. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Земсков В.С., Варламов С.А., Иванов А.С., Прилепо Ю.П., Сычев А.М., Чуйко А.Г. Материалы на основе твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученные с использованием метода спинингования // Доклады XII Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения» ФТИ им. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия, 2010 г.
47. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Петрова Л.И., Земсков В.С., Варламов С.А., Иванов А.С., Прилепо Ю.П., Сычев А.М., Чуйко А.Г., Башков И.В. Использование метода спинингования расплава в технологии термоэлектрических материалов // Доклады Международного термоэлектрического форума, г. Москва, 2011 г.
48. Булат Л.П., Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Пшенай-Северин Д.А. Исследование возможностей увеличения термоэлектрической эффективности в наноструктурированных материалах на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  // *ФТТ*, 2012, том 54, вып. 11, с. 2036-2042.

49. Ю.Е. Калинин, А.Г. Чуйко, Е.Г. Новиков. Перспективы развития термоэлектрических и термовольтаических материалов – Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» наук. – 2015. – №3. – С. 1 – 12.
50. Князев С.Н., Кудря А.В., Комаровский Н.Ю., Пархоменко Ю.Н., Молодцова Е.В. Ющук В.В. Методы исследования дислокационной структуры полупроводниковых монокристаллов группы  $A^{III}B^V$  // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. № 25(4). С. 323—336.
51. Парфентьева И.Б., Пугачев Б.В., Павлов В.Ф., Козлова Ю.П., Князев С.Н., Югова Т.Г. Особенности формирования дислокационной структуры в монокристаллах арсенида галлия, полученных методом Чохральского // Кристаллография. 2017. № 62(2). С. 259—263.
52. Prostomolotov A. I, Mezhenyi M. V., Verezuba N. A., Lavrentev M. G., Osvenskii V. B. Influence of plastic formation parameters on structural characteristics of thermoelectric material during hot extrusion // Modern Electronic Materials. 2017. № 3. P. 148–153.
53. Самойлов А.М., Беленко С.В., Сирадзе Б.А., Тореев А.С., Донцов А.И., Филонова И.В. Плотность дислокаций в пленках  $PbTe$ , выращенных на подложках  $Si(100)$  и  $BaF_2(100)$  модифицированным методом «горячей стенки». Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. №3. С. 322-331.
54. Фрейк Д. М., Шперун В.М., Соленичный Я.В., Бродин И.И. Синтез и рост пленок  $PbTe$  и  $PbSe$  // Кристаллография, 1979. Т.24. Вып.3. С.636-640.
55. Бойков Ю.А., Гольцман Б.М., Кутасов В.А. Теплопроводность плёнок  $PbTe$ . // ФТТ. 1978. Т.20. №5.С. 1535-1538.
56. Venkatasubramanian R., Colpitts T., Watko E., Lamvik M. El-Masry N. MOCVD of  $Bi_2Te_3$ ,  $Sb_2Te_3$  and Their Superlattice Structures for Thin-film Thermoelectric Applications. // Journal of Crystal Growth.1997. V. 170.p. 817–721.
57. Пшенай-Северин Д.А., Федоров М.И. Влияние межзонного рассеяния на термоэлектрические свойства полупроводников и полуметаллов // Физика твердого тела. 2010. том 52.вып. 7. С. 1257-1261.

58. Chen Y., Zhu T.J., Yang S.H., Yu C., Zhao X.B. Thermal and electrical transport properties of VA-element doped  $Pb_{9.6}M_{0.2}Te_{10-x}Se_x$  ( $M=Sb, Bi$ ) thermoelectric materials // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V.43. № 035405 (6p).
59. Wierzbicki M. and Swirkowicz R. Enhancement of thermoelectric efficiency in a two-level molecule // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010.V. 22. P. 185302.
60. Саныгин В.П., Пашкова О.Н., Изотов А.Д. Сегрегация Mn на дефектах кристаллической решетки GaSb // *РЭНСИТ*, 2020, том 12. №3. С.341-348.
61. Исаченко Г. Н., Зайцев В. К., Федоров М. И., Бурков А. Т., Гуриева Е. А., Константинов П. П., Ведерников М. В. Кинетические свойства твердых растворов  $Mg_2Si_xSn_{1-x}$  p-типа при  $x = 0.4$  // *ФТТ*, 2009. Т. 51 №9. с.1693-1696.
62. Соломкин Ф. Ю., Зайцев В. К., Картенко Н. Ф., Колосова А. С., Бурков А. Т., Урюпин О. Н., Шабалдин А. А. Структура и термоэлектрические свойства  $CrSi_2$ , полученного методом кристаллизации из раствора-расплава в олове // *ЖТФ*, 2010, Т. 80. №5. p. 157-158.
63. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов / А.В. Шевельков // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 1. С. 3-21.
64. Булат Л.Н., Ведерников М.В., Вялов А.П. и др. Термоэлектрическое охлаждение: Текст лекций / Под общей редакцией Л.П. Булата. С.-Пб.: СПбГУ-НиПТ, 2002. – 147 с.
65. Гольцман Б. М., Прохорова С. Д. Рост кристаллов // *Наука.* - 1965. - С. 231.
66. Sabo Ye. P. Technology of chalcogen thermoelements. Physical foundations // *J. Thermoelectricity.* 2005. V. 3. P. 52-68.
67. Xu, Z. J. Enhanced thermoelectric and mechanical properties of zone melted p-type  $(Bi,Sb)_2Te_3$  thermoelectric materials by hot deformation / Z. J. Xu, L. P. Hu, P. J. Ying, X. B. Zhao, T. J. Zhu // *Acta Materialia* . 2015. V. 84. P. 385-392.
68. Xiao, Y. Enhanced thermoelectric and mechanical performance of polycrystalline p-type  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  by a traditional physical metallurgical strategy / Ye Xiao, Junyou Yang, Gen Li, Ming Liu, Liangwei Fu, Yubo Luo, Weixin Li, Jiangying Peng // *Intermetallics.* 2014. V. 50. P. 20-27.



69. Zheng, Y. High-temperature mechanical and thermoelectric properties of p-type  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  commercial zone melting ingots / Yun Zheng, Hongyao Xie, Shengcheng Shu, Yonggao Yan, Han Li, Xinfeng Tang // J. Electronic Mater. 2014. V. 43. № 6. P. 2017-2022.

70. Sokolov, O.B., Skipidarov, S.Ya., and Duvankov, N.I., The Variation of the Equilibrium of Chemical Reactions in the Process of  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)(\text{Sb}_2\text{Te}_3)(\text{Sb}_2\text{Se}_3)$  Crystal Growth, J. Cryst. Growth, 2002. vol. 236. P. 181–190.

71. Yanga J.Y. Thermoelectric properties of n-type  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  prepared via bulk mechanical alloying and hot pressing / T. Aizawa, A. Yamamoto, T. Ohta // Journal of Alloys and Compounds. 2000. Vol. 309. P. 225-228.

72. Effect of conditions of preparation on the thermoelectric properties of solid solutions of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  Ivanov A.S., Kalinin Y.E., Mikhailov A.V., Shuvaev A.S., Chuiko A.G., Bavykin V.V. // Bulletin of the Russian Academy of Science: Physics. 2016. T. 80. №9. P. 1141-1143.

73. Bublik V. T., Bogomolov D. I., Dashevskii Z. M., Drabkin I. A., Karataev V. V., Lavrent'ev M. G., Pivovarov G. I., Osvenskii V. B., Sorokin A. I. Tabachkov N. Yu. Comparison of Structures of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  Thermoelectric Materials, Obtained by the Hot Pressing and Spark Plasma Sintering Methods // Russian Microelectronics, 2012, Vol. 41. № 8. p. 516-520.

74. Дудкин Л.Д., Зыкова Н.П., Новиков Н.И., Симановский Л.М. Исследование анизотропии термоэлектрической эффективности низкотемпературных материалов // В кн.: Низкотемпературные термоэлектрические материалы. Кишинев, 1970, С.78-88.

75. Павлов В.А., Кипарисов С.С., Щербина В.В. Обработка давлением порошков цветных металлов. М.: Металлургия, 1977. 176 с.

76. Дудкин Л.Д., Зыкова Н.П., Новиков Н.И., Симановский Л.М. Исследование анизотропии термоэлектрической эффективности низкотемпературных материалов // В кн.: Низкотемпературные термоэлектрические материалы. Кишинев, 1970, С.78-88.

77. Смирнов В.С., Павлов Н.И., Чудновский А.Ф., Семенкович С.А. Получение полупроводниковых термоэлементов методом пластического деформирования. - Труды ЛПИ, 1963, №222, С.5-7.

78. Простомолов А.И., Везуб Н.А. Динамическое моделирование пластического формования термоэлектрического материала методом горячей экструзии // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2016. Т. 21. № 3. С. 818-821.

79. Bublik V. T., Lavrentev M. G., Osvenskii V. B., Parkhomenko Yu. N., Tabachkov N. Yu. Structure formation by hot extrusion of thermoelectric bismuth chalcogenide solid solution rods // Modern Electronic Materials. 2019. Vol. 5 № 4. P. 181–185.

80. Сорокин А.И., Иванцов М.С., Табачкова Н.Ю., Бублик В.Т., Скипидаров С.Я., Дашевский З.М. Разработка технологии высокопрочных термоэлектриков диаметром до 35мм на основе поликристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  методом горячей экструзии // Физика и техника полупроводников. 2022. Том 56. Вып. 1. С. 17-21.

81. Keshavarz M.K., Vasilevskiy D., Masut R.A., Turenne S. P-type bismuth telluride based composite thermoelectric materials produced by mechanical alloying and hot extrusion // J. Electron. Mater. 2013. V. 42. № 7. P. 1429–1435.

82. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Залдасанишвили М.И., Криворучко С.П., Дьяконов О.Н., Карима Р.А. Наноматериалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученные различными методами // Матер. науч.-практ. конф. «Перспективные технологии и материалы», Севастополь, 2022, С. 14-17.

83. Bublik V. T., Lavrentev M. G., Osvenskii V. B., Parkhomenko Yu. N., Tabachkov N. Yu. Structure formation by hot extrusion of thermoelectric bismuth chalcogenide solid solution rods // Modern Electronic Materials. 2019. Vol. 5 № 4. P. 181–185.

84. Saha S. K., Dutta G. Elastic and Thermal Properties of the Layered Thermoelectrics  $\text{BiOCuSe}$  and  $\text{LaOCuSe}$  // Phys. Rev. 2016. Vol. 94. №12. P. 125209.

85. Aksel C, Riley F. Young's Modulus Measurements of Magnesia–spinel Composites Using Load–Deflection Curves, Sonic Modulus, Strain Gauges and Rayleigh Waves // Journal of the European Ceramic Society. 2003. № 23(16). P. 3089-3096.

86. Liu W, Jie Q, Kim HS, Materialia R-Z. Current Progress and Future Challenges in Thermoelectric Power Generation: From Materials to Devices // Acta Materialia. 2015. V. 87 № 1. P. 357-376.

87. Schmidt R, Fan X, Case E, Sarac P. Mechanical Properties of Mg<sub>2</sub>Si Thermoelectric Materials with the Addition of 0-4 vol% Silicon Carbide Nanoparticles (SiCNP) // Journal of Materials Science. 2015. V. 50. № 11. P. 4034-4046.

88. Шерченков А.А., Якубов А.О., Штерн Ю.И., Штерн М.Ю., Рогачев М.С., Пепеляев Д.В., Мурашко Д.Т., Герасименко А.Ю., Волощук И.А. Исследование механических свойств термоэлектрических материалов n-типа на основе системы Bi-Te-Se // Перспективные технологии и материалы. Международная научно-практическая конференция 06-08 октября 2021 г. Севастополь.

89. Никулин Д.С., Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Петрова Л.И., Нихезина И.Ю., Мальчев А.Г. Термоэлектрические и механические свойства твердого раствора Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>, полученного кристаллизацией расплава в жидкости // Физика и техника полупроводников. 2017. том 51, вып. 7.С. 955-958.

90. Lavrent'ev M. G., Osvenskii V. B., Pivovarov G. I., Sorokin A. I., Bulat L. P., Bublik V. T., Tabachkov N. Yu. Mechanical Properties of (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Solid Solutions Obtained by Directional Crystallization and Spark Plasma Sintering // Technical Physics Letters. 2016. V. 42. № 1. P. 105-107.

91. Takagiwa Y., Shinohara Y. A Practical Appraisal of Thermoelectric Materials for Use in an Autonomous Power Supply // Scripta Materialia. 2019. V. 172. P. 98-104.

92. d'Angelo M., Galassi C., Lecis N. Thermoelectric Materials and Applications: A Review // Energies. 2023. V. 16 (17). P. 6409.

93. Дефекты в твердых телах и их влияние на свойства функциональных материалов. Составитель: Асабина Е.А. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 65 с.
94. Бондаренко Г.Г. Основы материаловедения [Электронный ресурс]: учеб. / Г.Г. Бондаренко, Т.А. Кабанова, В.В. Рыбалко. — Электрон. дан. — Москва : Издательство "Лаборатория знаний", 2015. — 763 с.
95. Veiga R. G. A., Perez M., Vecquart C. S., Domain C. Atomistic Modeling of Carbon Cottrell Atmospheres in bcc Iron // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2013. № 25. P. 025401.
96. Мавлютов А.М., Латынина Т.А., Мурашкин М.Ю., Валиев Р.З., Орлова Т.С. Влияние отжига на микроструктуру и механические свойства ультрамелкозернистого технически чистого Al // *Физика твердого тела*, 2017. Т 59. № 10. С. 1949-1955.
97. Yuryev V.A., Chuiko A.G., Kalinin Yu.E., Grebennikov A.A., Kashirin M.A. Influence of heat treatment of the thermoelectrical and mechanical properties of p-type  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  solid solution obtained by extrusion method // *Semiconductors*, 2024, Vol. 58. No. 2. P.57-60.
98. ICDDPDF-2, Release, No.01-072-1836 (2004).
99. ГОСТ 15139-69. Методы определения плотности.
100. Akoshima M. Thermal Diffusivity Measurement using the Laser Flash Method // *Journal of High Temperature Society*. 2008. Vol. 34. №.5. P.188-195.
101. ГОСТ 25.503-97. Метод испытания на сжатие.
102. Van der Pauw L. J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape // *Phil. Res. Rep.* 1958. Vol. 13. № 1. P. 1–9.
103. Van der Pauw L.J. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape // *Phil. Techn. Rev.* 1958–1959. Vol. 20. № 8. P. 220–224.

104. Юрьев В.А., Калинин Ю.Е. Зависимость микротвердости и плотности термоэлектрического материала n-типа проводимости от угла образующей конуса фильеры, полученного методом экструзии // 2023. Химия, физика и механика материалов. №3 (38). С.104-112.

105. Белоногов Е. К., Гребенников А. А., Дыбов В. А., Костюченко А. В., Кущев С. Б., Сафонов И. А., Сериков Д. В., Юрьев В. А. Влияние фотонной обработки на структуру и субструктуру термоэлектрического материала  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  // Перспективные материалы. 2019. № 12. С. 31-38.

106. Охотин А.С., Ефремов А.А., Охотин В.С., Пушкарский А.С. Термоэлектрические генераторы // М.: Атомиздат, 1971. 288 с.

107. Юрьев В. А., Калинин Ю. Е., Гребенников А.А. Механические свойства твердого раствора на основе теллурида и селенида висмута полученного методом экструзии // Материалы 64 Научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ. Воронеж. 2024. С. 4.

108. Bahl S. Aging behavior and strengthening mechanisms of coarsening resistant metastable  $\theta'$  precipitates in an Al–Cu alloy / Bahl S., Xiong L., Allard L.F., Michi R.A., Poplawsky J.D., Chuang A.C., Singh D., Watkins T.R., Shin D., Haynes J.A., Shyam A. // Materials & Design. 2021. V. 198. P. 109378.

109. Chen X. Study on tensile/compressive asymmetry in creep ageing behavior of Al–Cu alloy under different stress levels / Chen X., Zhan L., Ma Z., Xu Y., Zheng Q., Cai Y. // J. Alloys Compd. 2020. V. 843. P. 156157.

110. Трусов П.В. Многоуровневые модели моно- и поликристаллических материалов: теория, алгоритмы, примеры применения / Трусов П.В., Швейкин А.И. // – Н.: Изд-во СО РАН, 2019. 605с.

111. Peranio N., Eibl, O. Gliding dislocations in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // Materials. Phys. Stat. Sol. 2009. Vol 206 (a). № 1. P. 42-49.

112. Lavrentev M. G., Voronov M. V., Ivanov A. A., Panchenko V. P., Tabachkova N. Yu, Tapero M. K., Yarkov I. Yu. Mechanical properties of medium-temperature thermoelectric materials based on tin and lead tellurides // *Modern Electronic Materials*. 2023. Vol. 9(4). P. 185-192.

113. Современная кристаллография. (в четырех томах). Том 4. Физические свойства кристаллов / Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др. Наука, М., 1981.

114. Иванова Л. Д., Гранаткина Ю. В., Мальчев А. Г., Нихезина И. Ю., Емельянов М. В., Никулин Д. С. Твердые растворы халькогенидов висмута, легированные гексабромбензолом, полученные кристаллизацией расплава в жидкости // *Неорганические материалы*, 2019, том 55, № 5, с. 469–474.

115. Горелик С.С., Дубровина А.Н., Абламский В.Л., Лексина Р.Х. Рекристаллизация и электрические свойства низкотемпературных термоэлектрических материалов, экструдированных из керамических заготовок. - *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1977, Т.13, №11, С.1997-2000.

116. Lavrentev M.G., Drabkin I.A., Ershova L.B., Volkov M.P. Improved Extruded Thermoelectric Materials // *Journal of Electronic Materials*, 2020. Т. 49. № 5. С. 2937-2942.

117. Юрьев В.А., Дежина О.А., Жилова О.В. Повышение термоэлектрической добротности материала  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  путем термообработки в окислительной среде // В сборнике: Альтернативная и интеллектуальная энергетика: материалы II Международной научно-практической конференции (г. Воронеж, 16-18 сентября 2020 г.). С. 173-174.

118. Grebennikov A.A., Bocharov A.I., Makagonov V.A., Kalyadin O.V., Yur'yev V.A., Korolev K.G. Improving the characteristics of thermoelectric generator batteries based on bismuth telluride by optimizing the parameters of hot pressing n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  // В сборнике: IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING. The II "International Theoretical and Practical Conference on Alternative and Smart Energy". Voronezh. 2021. С. 12008.

119. Юрьев В.А., Чуйко А.Г., Бородкин А.П., Гребенников А.А. Влияние отжига на термоэлектрический материал р-типа проводимости, полученный методом экструзии // Тезисы докладов 63 Научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ. Воронеж, 2023. С.9.

120. Юрьев В. А., Чуйко А.Г., Гребенников А.А., Калинин Ю.Е. Влияние термической обработки на термоэлектрические и механические свойства твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  р-типа проводимости, полученного методом экструзии // Тезисы докладов XVIII Межгосударственной конференции «Термоэлектрики и их применения – 2023 (ISCTA-2023)», г. Санкт-Петербург, 11 – 14 сентября 2023. С. 85.

121. Srinivasan R. Texture development during deformation processing of the n-type bismuth telluride alloy  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$  / R. Srinivasan, K. McReynolds, N. W.Gothard, J. E.Spewart // Materials Science & Engineering. 2013. Vol. A 588. P. 376–387.

122. Zhang H. Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface / H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang // Nature Physics. 2009. Vol. 5. P. 438–442.

123. Zhang J. Band structure engineering in  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  ternary topological insulators / J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, J. Wen, X. Feng, K. Li, M. Liu, K. He, L.Wang, X. Chen, Q.-K.Xue, X. Ma, Y. Wang // Nature Communications. 2011. Vol. 2. No. 1. P. 574.

124. Свойства элементов. В двух частях. Часть 1. Физические свойства. Справочник. М.: Металлургия. 1976. – 600 с.

125. Постников В.С. Физика и химия твердого состояния. – М.: Металлургия, 1978. – 544 с.

126. Пасынков В.В., Чиркин Л.К. Полупроводниковые приборы. - М.:Высшая школа, 1987. -479 с.

127. Лопатин А.Ю., Юрьев В.А., Гребенников А.А., Бочаров А.И., Бавыкин В.В. Влияние режимов прессования на термоэлектрические свойства теллурида

висмута n-типа // Материалы 61 Научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ. Воронеж, 2021. С.51-52.

128. Лопатин А.Ю., Юрьев В.А., Гребенников А.А., Бочаров А.И., Бавыкин В.В. Влияние режимов кристаллизации на распределение элементов в теллуриде висмута n-типа // Материалы 61 Научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ. Воронеж, 2021. С.28-29.

129. Физика твердого тела. Энциклопедический словарь / под редакцией В.Г. Барьяхтара. В 2 томах. Т.2. – Киев: Науковадумка, 1998. – 648 с.

130. Seibt, M. Structural and electrical properties of metal impurities at dislocations in silicon / M. Seibt, V. Kveder, W. Schröter, O. Voss // *Phys. StatusSolidiA*. 2005. Vol. 202. №. 5. P. 911-920.