

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

УДК 621.315.592:

## СТРУКТУРА ОБЪЕМНОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ , ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

© 2012 г. В. Т. Бублик<sup>1</sup>, И. А. Драбкин<sup>2</sup>, В. В. Каратаев<sup>2</sup>, М. Г. Лаврентьев<sup>2</sup>,  
В. Б. Освенский<sup>2</sup>, Ю. Н. Пархоменко<sup>2</sup>, Г. И. Пивоваров<sup>3</sup>,  
А. И. Сорокин<sup>2</sup>, Н. Ю. Табачкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
<sup>2</sup>ОАО «Гиредмет»,  
<sup>3</sup>ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»

Исследованы образцы объемно-наноструктурированного материала на основе твердого раствора  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_3$ , полученного методом искрового плазменного спекания. Исходные порошки с размером частиц 10—12 нм изготовлены помолом в шаровой мельнице. С помощью методов рентгеновской дифрактометрии, растровой и просвечивающей (в том числе высокого разрешения) электронной микроскопии изучены закономерности изменения тонкой структуры в зависимости от температуры спекания в интервале 250—550 °С. Впервые установлено, что размеры областей когерентного рассеяния не возрастают монотонно с ростом температуры спекания, а при температуре выше 400 °С происходит их измельчение в результате процесса повторной рекристаллизации. Наиболее вероятно, что изменения структуры связаны с перераспределением собственных структурных дефектов вакансионного типа в процессе спекания образцов.

**Ключевые слова:** искровое плазменное спекание, шаровая мельница, наноструктурированный материал, теллурид висмута, структурные дефекты, рекристаллизация, наночастица.

### Введение

Последние годы характеризуются появлением большого количества исследований в области создания наноструктурных термоэлектрических материалов, прежде всего на основе твердых растворов  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ . Однако полученные результаты, демонстрирующие возможность существенного увеличения термоэлектрической эффективности, не вышли за рамки лабораторных исследований и не привели к созданию промышленного производства наноструктурированных термоэлектриков и тем более охладителей или генераторов на их основе.

Различные аспекты современного состояния работ по объемным наноструктурированным материалам и перспективы их развития содержатся в обзорах [1—4]. В большинстве работ наноструктурированный материал получали методом помола в планетарной шаровой мельнице с последующей консолидацией нанопорошков горячим прессованием [2]. В некоторых случаях для изготов-

ления нанопорошка использовали метод спиннингования расплава [5, 6], а компактирование осуществляли методом искрового плазменного спекания [6].

Первые сообщения о создании объемного наноструктурированного материала на основе  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  с высокой эффективностью появились в 2008 г. [7—9]. Авторы этих работ использовали горячее прессование нанопорошка, полученного помолом в шаровой мельнице. В России работы по наноструктурированному материалу на основе  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  начались примерно в то же время, причем использовали аналогичные технологические приемы [10—13]. Создание объемных нанокристаллических термоэлектрических материалов методом механоактивационной обработки в планетарной шаровой мельнице с последующим горячим прессованием было ранее предложено в работе [14]. Полученные авторами в последующих исследованиях результаты в значительной мере обобщены в работах [15—17].

Ниже представлены результаты исследования с помощью методов рентгеновской дифрактометрии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии закономерностей изменения структуры в зависимости от температуры спекания компактированных объемных наноструктурированных материалов на основе твердых растворов  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ , полученных методом спекания в искровом плазменном разряде (spark plasma sintering — SPS), который имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным методом горячего прессования [18].

### Образцы и методы исследования

Наноструктурированные образцы получали из нанопорошков синтезированного материала заданного состава. В качестве исходного сырья использовали Bi (99,999), Sb (99,999), Te (99,999). Синтез проводили прямым сплавлением компонентов в запаянных кварцевых ампулах. В этом случае полученные слитки подвергали механоактивационной обработке в защитной атмосфере в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице типа АГО-2У («Активатор», Россия) или РМ400 (Retsch, Германия). Параллельно порошок получали методом механохимического синтеза из исходных компонентов в шаровой мельнице. Не было обнаружено различий ни в размерах и составе частиц нанопорошков, ни в термоэлектрических свойствах скомпактированного из них объемного материала для обоих методов синтеза.

Компактные наноструктурированные образцы получали методом SPS в установке SPS-511S (SPS Syntex, Япония). Предварительно из нанопорошка получали холоднопрессованную таблетку, которую переносили в установку SPS. Все операции с нанопорошком проводили в перчаточном боксе в защитной атмосфере с контролем содержания влаги и  $\text{O}_2$ . Концентрацию  $\text{O}_2$  поддерживали на уровне ниже 10 ppm для предотвращения окисления порошка.

Спеченные в графитовой пресс-форме образцы имели толщину от 3 до 10 мм и диаметр 20 мм. Спекание проводили при температурах от 250 до 550 °С под давлением от 30 до 70 МПа в течение 5 мин. Из полученных таблеток на станке электроэрозионной резки АРТА-151 («Дельта-Тест», Россия) вырезали образцы различного размера в зависимости от метода измерения свойств.

Структурные исследования порошков и спеченного материала методом рентгеновской дифрактометрии проводили на дифрактометре Bruker D8 (Bruker AXS, Германия) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Морфологию поверхности излома спеченных образцов во вторичных электронах наблюдали в растровом электронном микроскопе JSM-6480LV (JEOL, Япония). Исследование структуры образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе

ЖЕМ 2100 высокого разрешения (JEOL, Япония), который может работать в режиме дифракции и режиме изображения. Разрешение микроскопа составляет по точкам 0,23 нм и по линиям — 0,14 нм (прямое увеличение до 1,5 млн раз). Определение элементного состава в локальных областях образца проводили методом энергодисперсионной спектроскопии с помощью приставки INCA DRY COOL (OXFORD Instruments, Великобритания).

### Результаты и их обсуждение

Поскольку свойства объемного материала в большей мере зависят от его структуры на микро- и наноуровне, исследование структуры компактных образцов выполняли на различных стадиях их получения — от порошка до спеченного объемного материала.

Частицы порошка твердого раствора  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ , полученного из исходного материала, синтезированного обоими указанными выше методами, были однофазные и сохраняли состав исходного материала. Средний размер частиц порошка, определенный по данным просвечивающей электронной микроскопии, составил 10—12 нм, что совпадает с размером областей когерентного рассеяния (ОКР), оцененным по уширению пиков на рентгеновских дифрактограммах.

Порошок был агломерирован. Размер агломератов в зависимости от условий помола изменялся от 0,2 до единиц мкм. На рис. 1, а показано светлоспольное ПЭМ-изображение нескольких агломератов порошка, а на рис. 1, б — соответствующая этой области дифракционная картина. Размытость колец на электронограмме свидетельствует о мелкодисперсной структуре агломератов. Отдельные частицы, из которых состоят агломераты, хорошо видны на темнопольном изображении, полученном в рефлексах, выделенных на кольцевой дифракционной картине (рис. 1, в). На рис. 1, г приведено изображение в высоком разрешении отдельной частицы агломерата размером ~12 нм.

Сохранение наноструктурного состояния в компактных образцах представляет собой серьезную проблему, связанную с негативным влиянием процессов рекристаллизации, приводящих к укрупнению зерен. О микроструктуре образцов, полученных спеканием при повышенной температуре, обычно судят по морфологии поверхности излома при наблюдении в растровом электронном микроскопе (РЭМ). На рис. 2 представлены изображения поверхности излома во вторичных электронах для образцов, полученных методом SPS-спекания при различных температурах (от 250 до 400 °С).

При температурах спекания 350 и 400 °С зерна растут до размеров нескольких микрометров и ограничиваются, что свидетельствует об активно протекающем процессе рекристаллизации. Для об-

разцов, спеченных при более низкой температуре, характерна мелко-дисперсная структура, фрагменты поверхности излома не ограничены, т. е. зерна еще не претерпели рекристаллизацию.

В серии более ранних работ авторов (например [14, 19, 20]) в качестве основной характеристики структуры на наноуровне использовали размер ОКР рентгеновских лучей. Следует отметить, что размер ОКР совпадает с размером зерен, выявляемых на изображении поверхности излома компактного образца в РЭМ, при размере зерен до нескольких десятков нанометров (как это, например, отмечалось выше для нанопорошков). В более крупных зернах ОКР являются частью внутренней структуры зерна. Размеры ОКР определяются фрагментацией зерна, возникающей по различным механизмам, связанным со структурными дефектами, имеющими собственную или примесную природу.

На рис. 3, а представлены полученные рентгенодифракционным методом характерные кривые распределения ОКР по размерам для образцов  $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ , спеченных при температурах 250, 300, 450 и 500 °С (кривые 1—4 соответственно). По сути, величины, отложенные вдоль оси ординат, характеризуют объемные доли ОКР различного размера. Поэтому при одинаковом количестве ОКР различного размера их объемная доля возрастает с увеличением размера, что отражается на кривой распределения. Принятая методика измерения позволяет достаточно надежно определять размер ОКР  $d$  только при  $d \leq 300$  нм. Поэтому представленные на рис. 3, а кривые распределения ограничены этим размером. В исследованном диапазоне температур спекания максимальную объемную долю имеют ОКР размером от 50 до 120 нм. Для того, чтобы перейти к распределению ОКР по их количеству, необходимо объемную долю данного размера разделить на объем этих областей, который пропорционален  $d^3$ . Полученное таким образом распределение ОКР по размерам приведено на рис. 3, б. В этом случае величины, отложенные вдоль

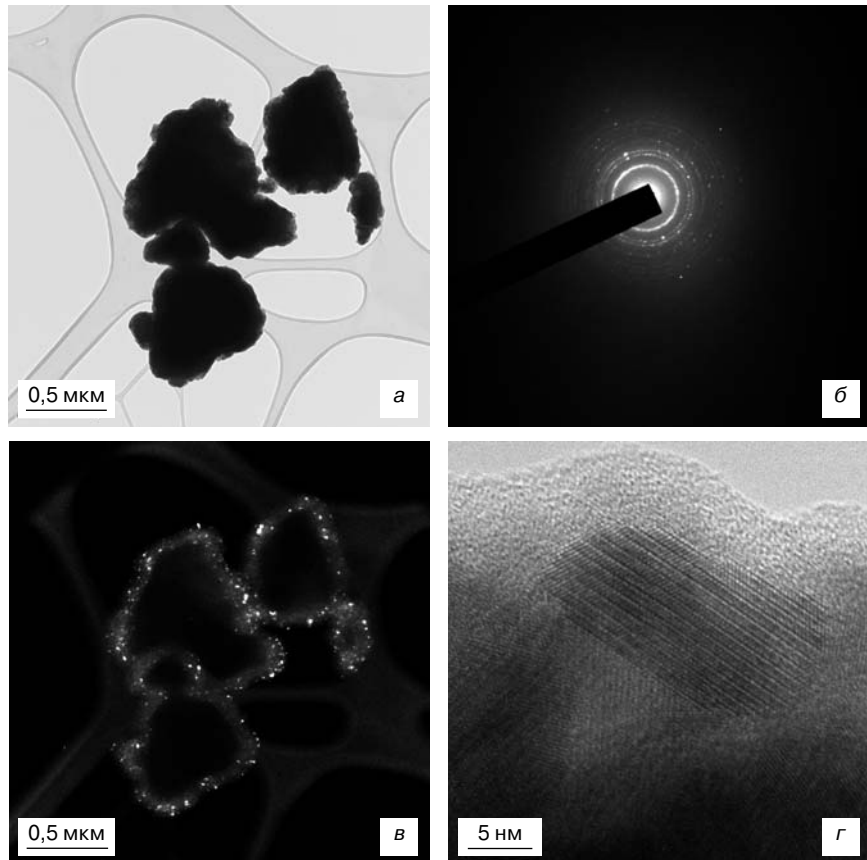


Рис. 1. ПЭМ-изображения (а, в, г) и дифракционная картина (б) агломератов нанопорошка на основе твердого раствора  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ : а, в — светло- и темнопольное изображения нескольких агломератов порошка соответственно; б — дифракционная картина, соответствующая данной области агломератов; г — изображение в высоком разрешении отдельной частицы агломерата в просвечивающем электронном микроскопе

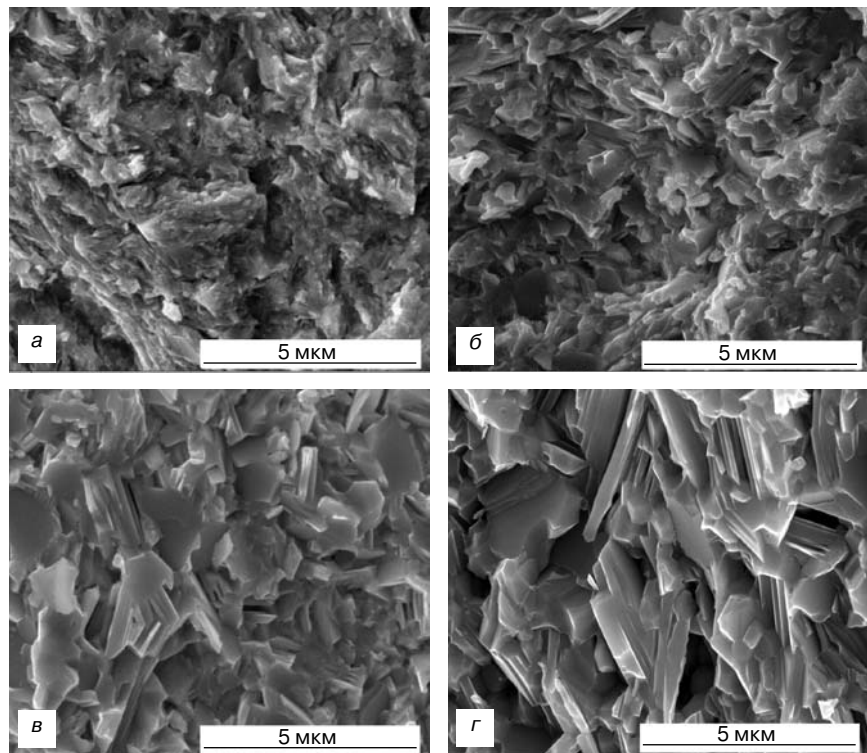


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности излома во вторичных электронах для образцов, полученных методом SPS-спекания при температуре 250 (а), 300 (б), 350 (в) и 400 (г) °С

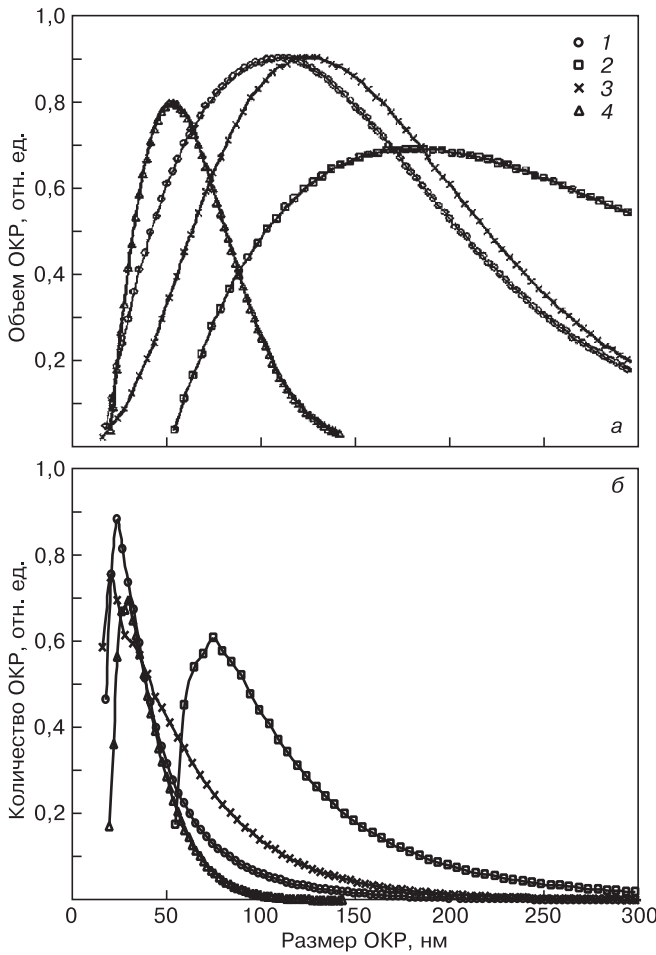


Рис. 3. Зависимости объема (а) и количества (б) ОКР от их размера в образцах  $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ , полученных спеканием при различных температурах  $T_{\text{SPS}}$ , °С: 1 — 250; 2 — 300; 3 — 450; 4 — 500

оси ординат, характеризуют количественную долю ОКР различного размера.

Как следует из полученных результатов, для образцов, спеченных при тех же температурах, что и на рис. 3, а, максимальное количество ОКР соответствует интервалу размеров от 20 до 75 нм, т. е. максимум на кривых распределения смещен в сторону существенно меньших размеров.

С практической точки зрения представляет особый интерес сравнительный анализ распределения ОКР по размерам в нанобласти (до 100 нм) для образцов, спеченных при температурах 450 и 500 °С (таблица), при которых получены наиболее высокие термоэлектрические свойства [21].

**Распределение областей когерентного рассеяния по размерам в нанобласти (до 100 нм) для образцов  $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$**

Размер ОКР, нм	Количественная доля ОКР, %	
	$T_{\text{SPS}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{SPS}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$
$\leq 20$	17	3
$\leq 50$	57	76
$\leq 100$	86	99

Авторами проведено сравнение построенных таким образом кривых распределения ОКР по размерам с аналогичным распределением количественной доли нанозерен, полученным прямым подсчетом их числа в просвечивающем электронном микроскопе, представленным в работе [22], в которой сообщалось о получении образцов с  $ZT = 1,4$ . Образцы состава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  были изготовлены из нанопорошков со средним размером 20 нм методом горячего пресования с пропусканием тока, являющимся, по видимому, аналогом SPS. Условия компактирования (температура, давление) не указаны. Полученные результаты представлены на рис. 4.

В пределах области размером до 200 нм количественная доля нанозерен до 20 нм составляет 45 %, до 50 нм — 78 %, до 100 нм — 83 %. Характер зависимости в общем аналогичен показанной на рис. 3, б. Если учесть, что доля нанозерен размером до 200 нм, по данным работы [22], составляет 25 % от общего количества зерен, в том числе размером до 3,5 мкм, можно констатировать, что доля нанозерен (до 100 нм) очень мала.

Экспериментальные кривые, показанные на рис. 3, б, удовлетворительно описываются законом логнормального распределения, в котором плотность вероятности  $\phi$  размера ОКР  $d$  описывается выражением

$$\phi(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln d - \ln a)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (1)$$

где  $a$  и  $\sigma$  — параметры распределения.

В качестве примера на рис. 5 представлены расчетная и экспериментальная кривые распределения ОКР в образце, полученном SPS-спеканием при температуре 500 °С.

Знание закона распределения дает возможность рассчитать средний размер ОКР и дисперсию распределения.

Были построены зависимости размера ОКР от температуры спекания образцов. При этом, помимо рассчитанных в соответствии с законом логнормального распределения (1) средних размеров, использо-

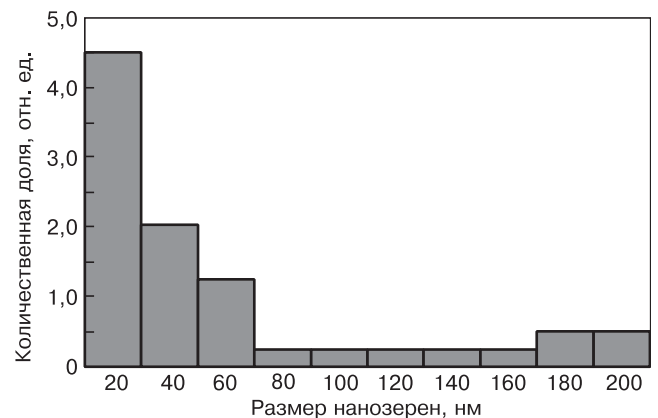


Рис. 4. Гистограмма распределения количественной доли нанозерен по их размерам в компактном наноструктурированном образце  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  по данным работы [22]

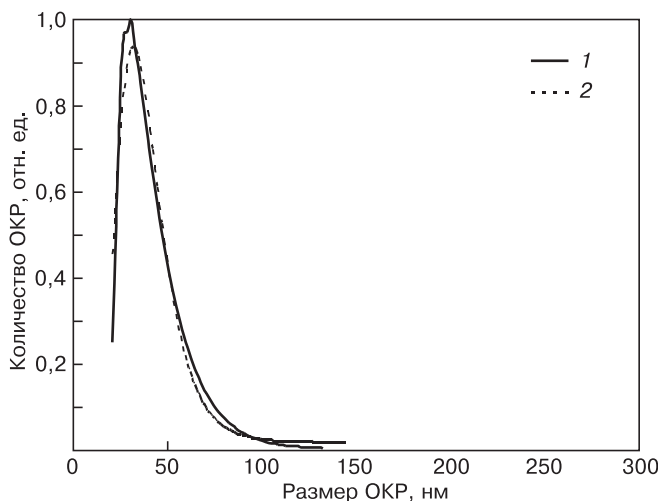


Рис. 5. Зависимости количества ОКР от их размера в образце  $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ , спеченном при температуре 500 °С: 1 — эксперимент; 2 — расчет по закону логнормального распределения (1)

вали также значения размеров ОКР, соответствующие максимуму на кривых зависимости объема ОКР от их размера на рис. 3, а.

На рис. 6, а показана зависимость размеров ОКР, соответствующих максимальной объемной доле, от температуры спекания  $T_{\text{SPS}}$ . Подобные зависимости для  $T_{\text{SPS}}$  до 400 °С были приведены в более ранних работах авторов [15, 20], на основании которых был сделан вывод о том, что размер ОКР возрастает с повышением температуры горячего прессования и SPS-спекания в результате собирательной рекристаллизации. В образцах состава  $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ , спеченных при 400 °С, размер ОКР возрастает настолько, что они не вносят вклад в уширение дифракционных максимумов. Однако при дальнейшем возрастании  $T_{\text{SPS}}$  свыше 400 °С ОКР уменьшается до размеров, даже меньших, чем при  $T_{\text{SPS}} = 250$  °С. Аналогичная картина наблюдается также на образцах состава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .

На рис. 6, б представлена зависимость средних размеров ОКР, рассчитанных на основании экспериментальных данных по закону распределения (1), от температуры спекания. Как и на рис. 6, а, можно выделить две области: возрастание размеров ОКР при  $T_{\text{SPS}}$  до 400 °С и их уменьшения при  $T_{\text{SPS}}$  выше 400 °С. При этом, как уже отмечалось ранее, абсолютные значения размеров ОКР на рис. 6, б при одинаковой  $T_{\text{SPS}}$  ниже. При идентичных условиях спекания в образцах состава  $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$  размер ОКР больше, чем для состава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .

Для получения более полного представления о структуре образцов, спеченных методом SPS при различных температурах, было проведено их исследование методом ПЭМ. Уже при 250 °С размер зерен на порядок больше исходных частиц порошка, и зерна продолжают расти по мере повышения температуры спекания до 400 °С. Для образцов, спеченных при температуре от 250 до 350 °С, характерен разброс зерен по размерам, который практически исчезает

при температуре спекания 400 °С. Все это является результатом собирательной рекристаллизации, что согласуется с ростом ОКР, которые остаются меньше размеров зерен. При температурах 250—300 °С происходит фрагментация некоторых зерен дислокациями. При  $T_{\text{SPS}} \leq 350$  °С в структуре материала наблюдаются наночастицы (рис. 7, а и б), количество которых не увеличивается с повышением температуры. Согласно данным локального энергодисперсионного анализа, состав наночастиц не отличается от состава окружающих зерен. Можно предположить, что эти наночастицы наследованы из исходного порошка. В некоторых зернах происходит двойникование (рис. 7, в). По мере повышения  $T_{\text{SPS}}$  увеличивается количество межзеренных стыков, приближающихся к равновесным под углом 120° (рис. 7, з). По данным ПЭМ, в образцах, спеченных при 400 °С, внутренняя структура зерен становится более совершенной, что согласуется с резким ростом размеров ОКР.

При температуре спекания 450 °С картина на ПЭМ-изображениях резко меняется. В структуре появляется большое количество наноразмерных зерен, расположенных преимущественно внутри объема зерна (рис. 8, а).

Общий объем новых нанозерен невелик. Размер ОКР при этом уменьшается при очень малых микродеформациях.

На рис. 8, б и в показаны изображения наноразмерных зерен в высоком разрешении в объеме и на границе с крупными зернами. Как показали результаты локального рентгеноспектрального анализа (рис. 8, з), состав наноразмерных зерен не отличается от состава образца в целом. При этом на электронограммах не наблюдаются новые рефлексы, отличающиеся от основного твердого раствора. Поэтому можно с уверенностью говорить, что возникновение нанозерен происходит не вследствие фазового превращения, а в результате повторной рекристаллизации.

При температуре спекания 500 °С количество новых зерен существенно возрастает, а сами они увеличиваются в размерах и имеют хорошую ограниченность.

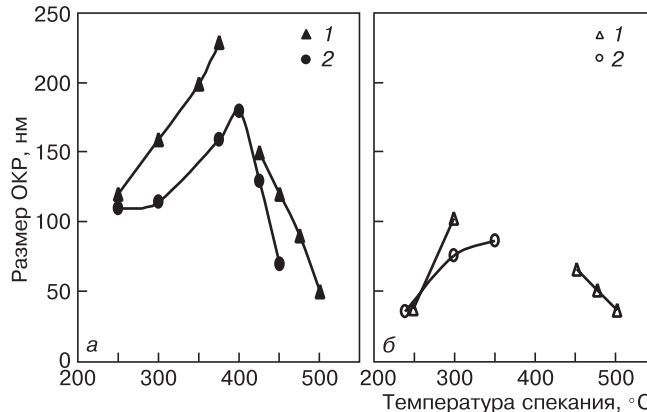


Рис. 6. Зависимости размеров ОКР от температуры спекания: а — размер ОКР, соответствующий максимальной объемной доле; б — среднее значение ОКР, рассчитанное по закону логнормального распределения (1); 1 —  $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ ; 2 —  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$



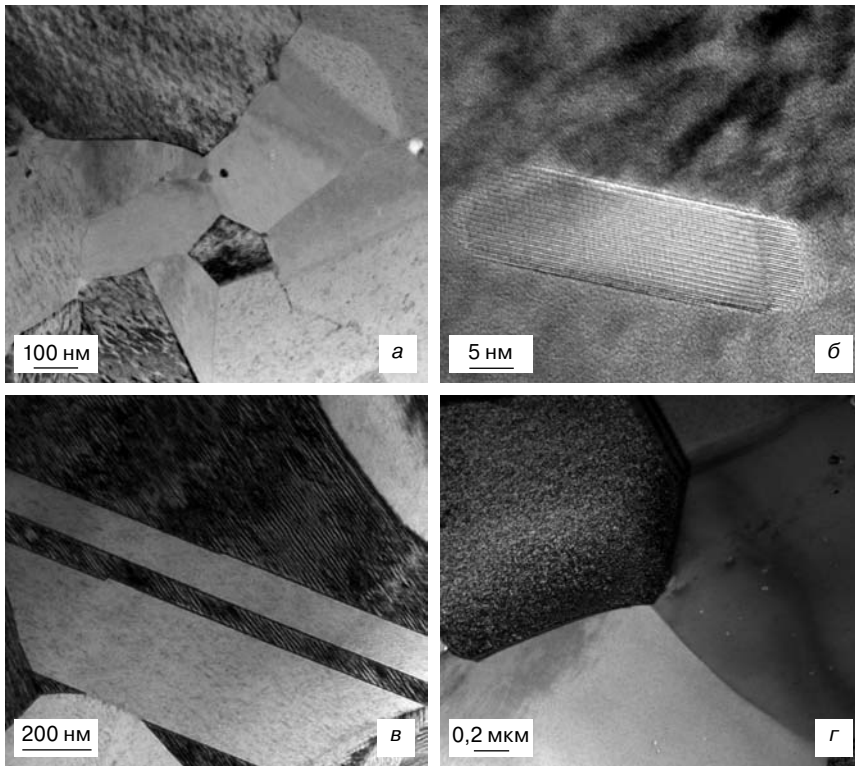


Рис. 7. Светлопольные изображения структуры термоэлектрического материала состава  $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ , полученного методом SPS при температурах 250—400 °С: а — наночастицы в зернах образца ( $T_{\text{SPS}} = 250\text{--}350$  °С); б — изображение высокого разрешения наночастицы на границе двух зерен; в — зерно с двойником; г — стык трех зерен ( $T_{\text{SPS}} = 400$  °С)

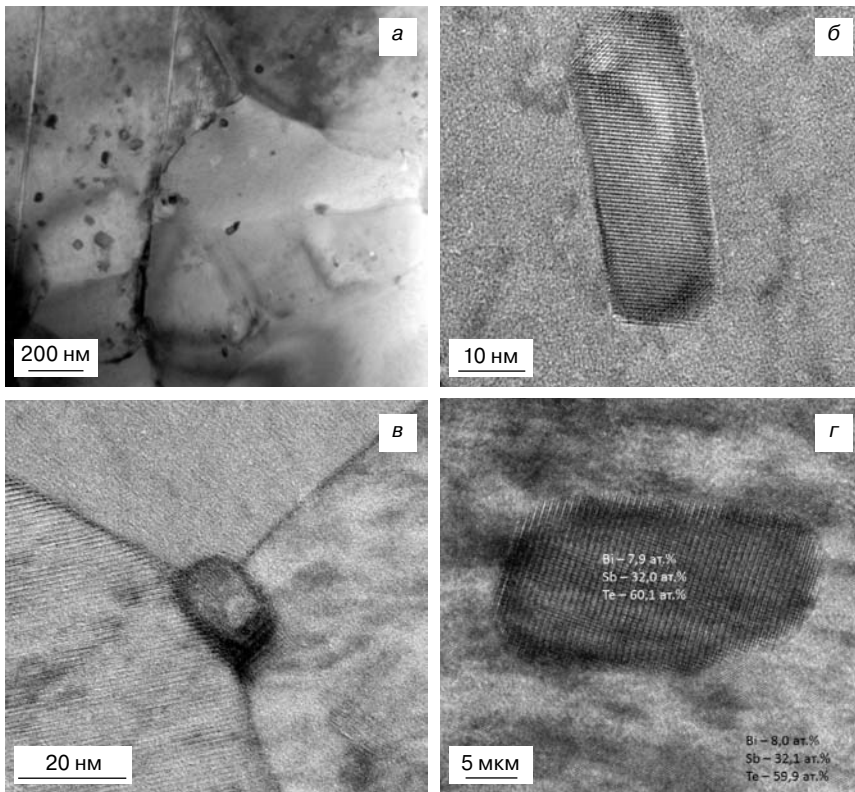


Рис. 8. Светлопольные изображения структуры термоэлектрического материала состава  $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ , полученного методом SPS при температуре 450 °С: а — наночастицы в зернах образца; б, в — изображение высокого разрешения наночастицы в объеме зерна на стыке трех зерен; г — сравнение составов твердого раствора в наночастице и окружающем зерне, определенных методом локального энергодисперсионного анализа

ку (рис. 9, а и б). Поэтому в объеме «старого» зерна наблюдаются зерна разного размера: вновь зародившиеся и успевшие вырасти на более поздней стадии повторной рекристаллизации в процессе спекания. В некоторых случаях вновь выросшие мелкие зерна занимают весь объем «старого» зерна. Общий объем этих зерен значительно больше, чем при температуре спекания 450 °С. В структуре спеченных при 500 °С образцов наблюдаются поры, размер и количество которых значительно больше, чем при температуре 450 °С.

Таким образом, на процесс роста зерен при собирательной рекристаллизации накладывается процесс повторной рекристаллизации, активно протекающий при температуре выше 450 °С.

При температуре спекания 550 °С структура соответствует более поздней стадии повторной рекристаллизации, на которой выросшие мелкие зерна занимают весь объем «старых» зерен, в результате чего формируется новая структура, состоящая из сравнительно крупных зерен (рис. 9, в и г).

Экспериментальные результаты, полученные при ПЭМ-исследовании, позволяют объяснить наблюдаемое при высоких температурах спекания уменьшение размеров ОКР. При  $T_{\text{SPS}} = 450$  °С происходит фрагментация исходных зерен в результате образования в их объеме нанозерен, соответствующих начальной стадии повторной рекристаллизации. При этом размер ОКР уменьшается, а сами они могут не иметь четких границ. С повышением температуры спекания до 500 °С количество и размер вновь образовавшихся зерен возрастает, что приводит к дальнейшему уменьшению размера областей, когерентно рассеивающих рентгеновское излучение в объеме «старого» зерна размером от одного до нескольких микрометров. В образцах, спеченных при 550 °С, в соответствии с образованием крупнозернистой структуры ОКР, являющиеся частью внутренней структуры зерна, вновь вырастают до размеров, при которых они не вносят вклад в уширение дифракционных максимумов.

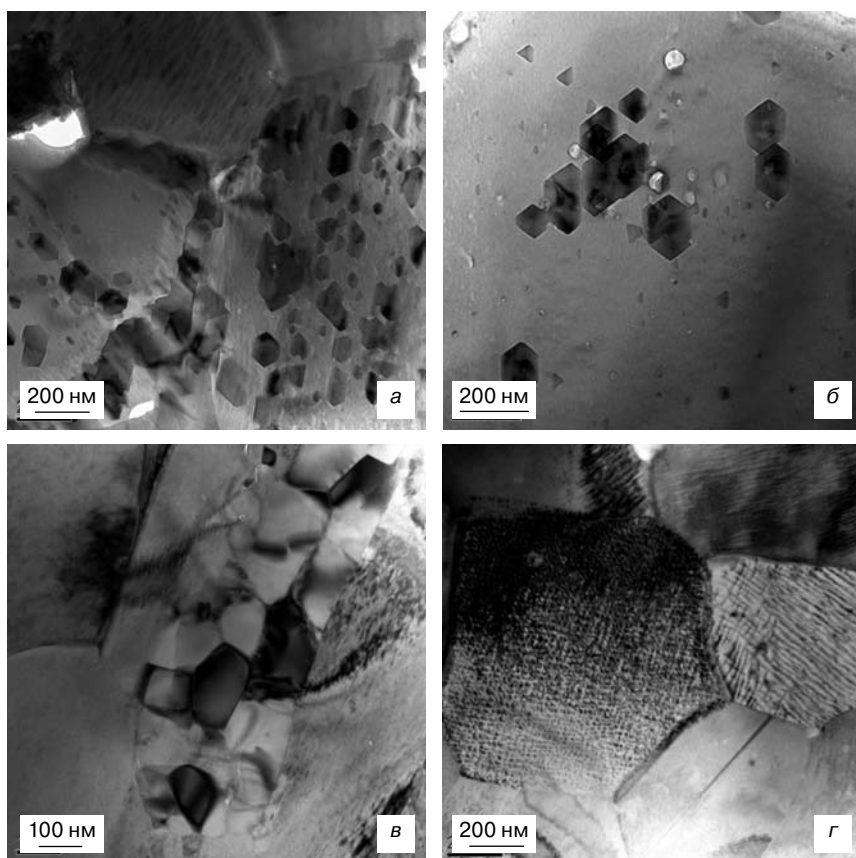


Рис. 9. Светлопольные изображения структуры материала состава  $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ , спеченного при температуре 500 (а, б) и 550 (в, г) °С

Таким образом, основными вопросами являются природа новых зерен и причина их зарождения. В отличие от процесса собирательной рекристаллизации, движущей силой которой является уменьшение протяженности границ, причиной образования мелких зерен в объеме крупных скорее всего может быть уменьшение их объемной энергии. Совпадение элементных составов новых и «старых» зерен позволяет заключить, что причиной повторной рекристаллизации является уменьшение энергии, связанной с собственными дефектами в объеме зерна. В отсутствие дислокаций это могут быть собственные точечные дефекты (СТД). В этом случае можно предположить, что зарождающиеся новые зерна имеют более низкую концентрацию СТД по сравнению со «старым» зерном.

Высокая концентрация СТД в объемном материале может быть обусловлена их возникновением в частицах исходного порошка в результате помола в высокоэнергетической шаровой мельнице. В этом случае для реализации процесса повторной рекристаллизации необходимо наличие неоднородного распределения концентрации СТД на наноразмерном уровне. Возникновение такой локальной неоднородности в SPS-образцах может иметь различные причины. Во-первых, сами наночастицы порошка, отличающиеся по размеру, могут изначально иметь различную концентрацию СТД, которая наследует-

ся при их консолидации. Во-вторых, существует локальная неоднородность плотности импульсного тока в образце в процессе спекания в искровом плазменном разряде, что неизбежно приводит к неоднородности распределения температур. В этом случае в процессе спекания отжиг СТД происходит при различных температурах, результатом чего является наличие локальных областей с различной концентрацией СТД.

В процессе повторной рекристаллизации происходит перераспределение СТД в объеме зерен. Поскольку этот процесс диффузионный, рекристаллизация активно происходит при высоких температурах спекания в условиях возросшей подвижности СТД. Избыточные СТД могут как уходить на границы зерен, так и образовывать скопления в объеме зерен. Наблюдаемые в электронном микроскопе поры в структуре образцов, спеченных при  $T_{\text{SPS}} = 450\div 550$  °С, свидетельствуют о том, что СТД имеют вакансионную природу.

Следовательно, наиболее вероятно, что все отмеченные выше изменения структуры обусловлены перераспределением СТД в процессе спекания образцов, что приводит к уменьшению средней концентрации СТД в наноструктурированном материале.

Однако нельзя отрицать и другой гипотетически возможной причины повторной рекристаллизации в сильно анизотропном материале, каким является твердый раствор  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ . В этом случае энергия границ сильно зависит от их ориентации. Наименьшей энергией обладает граница двух зерен, близкая к плоскости спайности. В условиях значительной анизотропии скоростей роста отдельных зерен образующиеся в процессе рекристаллизации межзеренные границы могут иметь такую конфигурацию, при которой для уменьшения их энергии одно зерно будет расти за счет другого в направлении, где скорость роста мала. При повышении температуры спекания процесс рекристаллизации может происходить не только за счет ускорения роста зерен в направлении медленного роста, но и в результате появления зародышей другой ориентации, которые имеют границы с меньшей энергией.

### Заключение

Показано, что при температурах спекания от 250 до 500 °С максимальное количество ОКР соответствует интервалу размеров от 20 до 75 нм.

Установлено, что на зависимости размера ОКР от температуры спекания, существуют две основные области: при температуре до 400 °С в результате собирательной рекристаллизации размеры ОКР возрастают, а в интервале температур от 425 до 500 °С ОКР постепенно уменьшаются до размеров, даже меньших, чем при температуре спекания 250 °С.

Обнаружено, что при температуре спекания 450 °С в структуре появляется большое количество нанозерен, состав которых не отличается от состава твердого раствора. Это является начальной стадией повторной рекристаллизации, в результате чего происходит фрагментация зерен и в соответствии с этим — уменьшение размеров ОКР.

Сделан вывод о том, что наиболее вероятной причиной повторной рекристаллизации является уменьшение энергии, связанной с СТД в объеме зерна, высокая концентрация которых в объемном наноструктурированном материале обусловлена их возникновением в частицах исходного порошка в результате помола в высокоэнергетической шаровой мельнице.

В процессе повторной рекристаллизации происходит перераспределение СТД в объеме зерен в условиях возросшей подвижности СТД при высоких температурах спекания. Избыточные СТД могут как уходить на границы зерен, так и образовывать скопления в объеме зерен. Наблюдаемые в электронном микроскопе поры, образовавшиеся в процессе повторной рекристаллизации, свидетельствует о том, что СТД имеют вакансионную природу.

#### Библиографический список

1. Poudel, B. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys / B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, X. Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Y. Chen, J. M. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren // *Science*. – 2008. – V. 320, N 5876. – P. 634–638.
2. Fan, S. J. P-type  $\text{Bi}_{10.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  nanocomposites with enhanced figure of merit / S. J. Fan, J. Zhao, J. Guo, Q. Yan, J. Ma, H. Hong // *Appl. Phys.* – 2010. – V. 96, N 182104. – P. 456–459.
3. Minnich, A. J. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects / A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen // *Energy Environ. Sci.* – 2009. – V. 2. – P. 466–479.
4. Lan, Y. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach / Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen, Z. F. Ren // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – V. 20, N 3. – P. 357–376.
5. Liu, W. Recent advances in thermoelectric nanocomposites / W. Liu, X. Yan, G. Chen, Z. F. Ren // *Nano Energy*. – 2012. – N 1. – P. 42–56.
6. Zebarjadi, M. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications / M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5. – P. 5147–5162.
7. Horio, Y. Materials transaction / Y. Horio, H. Yamashita, T. Hayashi // *Ibid.* – 2004. – V. 45, N 8. – P. 2757–2760.
8. Xie, W. Identifying the specific nanostructures responsible for the high thermoelectric performance of  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  nanocomposites / W. Xie, Q. Zhang, T. M. Tritt, H. J. Kang, S. Zhu, C. M. Brown, Q. Zhang // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10. – P. 3283–3289.
9. Ma, Y. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks / Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, G. Chen, Y. Lan, B. Yu, Z. F. Ren // *Ibid.* – 2008. – V. 8, N 8. – P. 2580–2584.
10. Bulat, L. P. On the effective kinetic coefficients of thermoelectric nanocomposites / L. P. Bulat, V. B. Osvenskii, G. I. Pivovarov, A. A. Snarskii, E. V. Tatyaniin // *Proc. 6th Europ. Conf. on Thermoelectrics*. – Paris (France), 2008. – P. 12–1–12–6.
11. Булат, Л. П. О термоэлектрических свойствах объемных наноструктур / Л. П. Булат, И. А. Драбкин, В. Б. Освенский, Г. И. Пивоваров, А. А. Снарский, Е. В. Татьянаин // XI Межгосударств. семинар «Термоэлектрики и их применения». – СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2008. – С. 39–43.
12. Булат, Л. П. О термоэлектрических свойствах материалов с нанокристаллической структурой / Л. П. Булат, И. А. Драбкин, В. Б. Освенский, Г. И. Пивоваров // *Термоэлектричество*. – 2008. – № 4. – С. 27–33.
13. Булат, Л. П. Объемные наноструктурные термоэлектрики на основе теллурида висмута / Л. П. Булат, В. Т. Бублик, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Г. И. Пивоваров, Н. Ю. Табачкова // *Термоэлектричество*. – 2009. – № 3. – С. 70–75.
14. Булат, Л. П. Объемные наноструктурные термоэлектрики / Л. П. Булат, Г. И. Пивоваров, А. А. Снарский // X Межгосударств. семинар «Термоэлектрики и их применения». – СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2006. – С. 39–40.
15. Bulat, L. P. Bulk nanostructured polycrystalline p-Bi-Sb-Te thermoelectrics obtained by mechanical activation method with hot pressing / L. P. Bulat, V. T. Bublik, I. A. Drabkin, V. V. Karataev, V. B. Osvenskii, Yu. N. Parkhomenko, G. I. Pivovarov, D. A. Pshenai-Severin, N. Yu. Tabachkova // *J. Electronic Mater.* – 2010. – V. 39, N 9. – P. 1650–1653.
16. Булат, Л. П. Энергетическая фильтрация носителя тока в наноструктурированном материале на основе теллурида висмута / Л. П. Булат, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Г. И. Пивоваров, Ю. Н. Пархоменко, Д. А. Пшенай-Северин, Н. Ю. Табачкова // *ФТТ*. – 2011. – Т. 53, № 1. – С. 29–34.
17. Bulat, L. P. Bulk nanocrystalline thermoelectrics based on Bi-Sb-Te solid solution / L. P. Bulat, D. A. Pshenai-Severin, V. V. Karataev, V. B. Osvenskii, Yu. N. Parkhomenko, V. Lavrentev, A. Sorokin, V. D. Blank, G. I. Pivovarov, V. T. Bublik, N. Yu. Tabachkova // *The delivery of nanoparticles*. – Rijeka (Croatia): INTECH, 2012. – P. 453–486.
18. Бублик, В. Т. Сопоставление структуры термоэлектрического материала  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ , полученного методами горячего прессования и искрового плазменного спекания / В. Т. Бублик, Д. И. Богомолов, З. М. Дашевский, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, М. Г. Лаврентьев, Г. И. Пивоваров, В. Б. Освенский, А. И. Сорокин, Н. Ю. Табачкова // *Изв. вузов. Материалы электрон. техники*. – 2010. – № 2. – С. 61–65.
19. Keawprak, N. Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of pulse discharge sintered  $(\text{Bi}_{0.24}\text{Sb}_{0.76})_2\text{Te}_3$  alloy / N. Keawprak, Z. M. Suna, H. Hashimoto, M. W. Barsoumb // *J. Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 397, N 2. – P. 236–244.
20. Бублик, В. Т. О возможности сохранения наноструктурного состояния при получении объемного термоэлектрического материала на основе халькогенидов висмута и сурьмы / В. Т. Бублик, Л. П. Булат, В. В. Каратаев, И. И. Марончук, В. Б. Освенский, Г. И. Пивоваров, Д. А. Пшенай-Северин, Н. Ю. Табачкова // *Изв. вузов. Физика*. – 2010. – Т. 53, № 3/2. – С. 37–41.
21. Драбкин, И. А. Термоэлектрические свойства материала на основе  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ , полученного методом искрового плазменного спекания / И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Ю. Н. Пархоменко, А. И. Сорокин, Г. И. Пивоваров, В. Т. Бублик, Н. Ю. Табачкова, Л. П. Булат // *Известия вузов. Материалы электрон. техники*. – 2012. – № 3.
22. Lan, Y. Structure study of bulk nanograined thermoelectric bismuth antimony telluride / Y. Lan, B. Poudel, Y. Ma, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9, N 4. – P. 1419–1422.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (государственный контракт от 31 мая 2011 г. №16.523.11.3002).

Структурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС».