

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТРНЫХ  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННЫХ  
МЕТОДОМ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Богомолов Д.И., Бублик В.Т., Табачкова Н.Ю.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования «Национальный  
исследовательский технологический университет «МИСиС»», Москва,  
Россия  
E-mail: [bogden@misis.ru](mailto:bogden@misis.ru)

В полупроводниковых термоэлектрических материалах как и в металлах интенсивные деформации обеспечивают часто формирование ультрамелкозернистых структур с размером зерен 100-200 нм [1], а иногда и более. Однако сформировавшиеся зерна (фрагменты) имеют специфическую субструктуру, связанную с присутствием решеточных и зернограницных дислокаций и дисклинаций, наличием больших упругих искажений кристаллической решетки, вследствие чего области когерентного рассеяния, измеренные рентгеновскими методами, обычно составляют значительно менее 100 нм [2], что и определяет формирование наноструктурных состояний в ИПД материалах.

Данные, которые позволили бы детально проанализировать применимость процесса равноканального углового прессования (РКУП) (закономерности структурных изменений, механизм формирования наноструктур и др.), для термоэлектрических материалов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , практически отсутствуют [3]. Возможно, этот метод может представлять интерес, как альтернативная технология компактирования для термоэлектрических материалов.

Основная цель работы состояла в выяснении перспективности получения термоэлектрических материалов методом равноканального углового прессования (РКУП).

#### Материалы и методы исследования

Термоэлектрические материалы получали методом равноканального углового прессования (РКУП). Процесс РКУП проводили при приведенных температурных режимах ( $\sim 0,6 \div 0,75 T_{пл}$ ) для материалов п-типа проводимости  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ : от 420°C до 515°C. Исходным материалом для прессования служили порошки с размером частиц  $\sim 500$  мкм. При

реализации РКУП заготовка продавливалась в специальной оснастке через три, взаимно перпендикулярных, канала. Термоэлектрические материалы легко скалываются, и поэтому вид пресс-формы несколько отличается от аналогичной оснастки для металлов. Схема оснастки показана на рисунке 1.

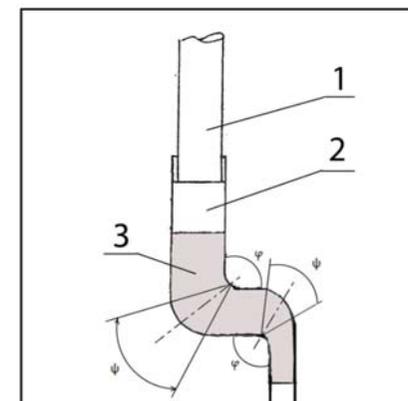


Рис. 1 – Схема оснастки РКУП (1 – пуансон; 2 – пресс-шайба; 3 – деформированный образец в процессе РКУП;  $\varphi$ ,  $\psi$  – внутренний и внешний угол, соответственно).

Все образцы после ИПД подвергались стабилизирующему отжигу. Температуру и длительность отжига подбирали экспериментально на основе анализа структуры и свойств материала. Основной целью высокотемпературного стабилизирующего отжига было удаление дефектов, снижающих термоэлектрические характеристики, с сохранением благоприятной текстуры материала.

Структурные исследования проводили методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Термоэлектрические свойства материала измеряли методом Хармана.

#### Результаты анализа структурных и электрофизических характеристик материала

*Формирование структуры термоэлектрического материала на разных этапах процесса РКУП.* Для выявления структурных изменений на разных этапах пластического течения в процессе РКУП, был проведен рентгеноструктурный анализ. Анализ текстуры показал, что в исходной

пресс-заготовке (первый канал) наблюдается текстура, при которой плоскости спайности (0001) перпендикулярны направлению деформации (рисунок 2 – дифрактограмма 1). В переходной области (второй канал) начальная текстура разрушается и начинает формироваться, судя по изменению интенсивности дифракционных максимумов (рисунок 2 - дифрактограмма 2), текстура деформации (11.0), ось зоны которой параллельна оси деформации. В третьем канале текстура деформации усиливается, при этом ориентация зерен преимущественно такова, что параллельно оси экструзии устанавливаются с наибольшей вероятностью плоскости спайности (0001) (рисунок 2 – дифрактограмма 3). Далее по длине экструдированного стержня текстура принципиально не меняется.

По данным растровой электронной микроскопии во втором канале структура разноразмерная, наблюдаются крупные элементы структуры порядка ~30 мкм. В третьем канале структура однородная, мелкодисперсная, видна огранка зерен (рисунок 3).

Таким образом, при горячей деформации пластическое течение сопровождается одновременно процессом рекристаллизации, которое приводит в данном случае, при сохранении текстуры, к дроблению зерна. Чтобы оптимизировать результирующую структуру по текстуре, свойствам, размерам и дефектности зерен, далее процесс РКУП проводили при разных температурах.

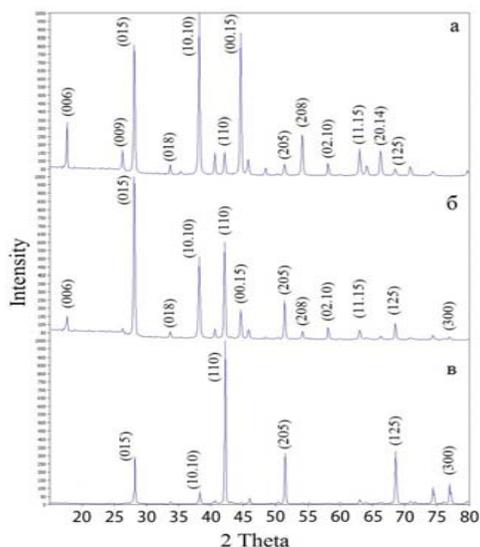


Рисунок 2. Дифрактограммы, соответствующие разным каналам РКУП: (а) – первый канал, (б) – второй канал и (в) – третий канал.

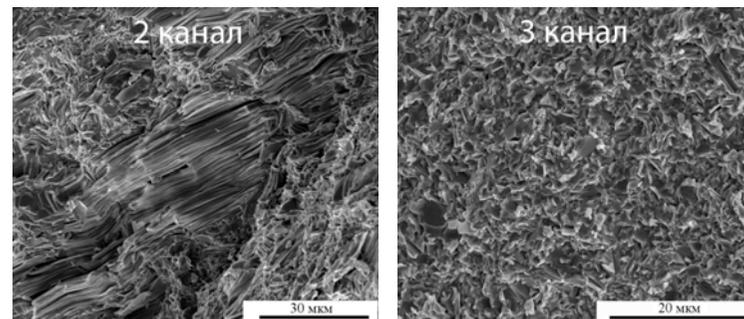


Рисунок 3. Изображения поверхности сколов образцов из второго и третьего канала экструдированного стержня

*Влияние температурных режимов процесса РКУП на структуру и свойства ТЭМ.* Для исследования структуры и свойств ТЭМ, полученного при разной температуре процесса РКУП, образцы вырезали перпендикулярно оси деформации из третьего канала. В таблице 1 приведены термоэлектрические свойства образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  для разных температур деформации.

Рентгеноструктурные исследования текстуры показали, что при температуре деформации 420–450°C образцы обладают благоприятной для реализации электрофизических параметров текстурой. А при температуре 470°C, судя по изменению интенсивности дифракционных линий, текстура ухудшается тем сильнее, чем больше температура.

Сопоставление данных о свойствах и структуре материала позволяет предположить, что при температуре 470°C начинается процесс первичной рекристаллизации, который и ухудшает текстуру. Кроме того, при движении границ в процессе первичной рекристаллизации изменяется концентрация носителей заряда: с одной стороны, происходит отжиг деформированных дефектов, дающих донорные уровни, с другой стороны – генерация точечных дефектов при движении высокоугловых границ в ходе рекристаллизации. Мы полагаем, что донорные уровни связаны с образованием дефектов в процессе пластической деформации, когда происходит пересечение дислокаций,двигающихся в разных системах скольжения. Основным видом дефектов в твердых растворах на основе теллурида висмута являются вакансии теллура и атомы катионов в антиструктурных позициях. Воздействие температуры в процессе экструзии может приводить к тому, что атомы теллура замещают атомы

висмута в их антиструктурных позициях, вытесняя висмут в межузельные позиции, или атомы висмута занимают места вакансий теллура в кристаллической решетке. Оба эти механизма приводят к образованию донорных центров.

Предположение о начале первичной рекристаллизации в материале n-типа проводимости при температуре 470°C подтверждается и данными электрофизических параметров, так как при данной температуре увеличивается значение электропроводности и уменьшается коэффициент термо-ЭДС (таблица 1). Такое изменение электрофизических параметров связано с увеличением концентрации носителей заряда, что возможно, так как генерация дефектов наиболее интенсивна при температуре формирования центров рекристаллизации.

Таблица 1

Электрофизические свойства материала n-типа проводимости после РКУП

Т пресс., °С	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\alpha, \text{мкВ/К}$	$\sigma \cdot \alpha^2, \text{мкВт}\cdot\text{К}^{-2}\cdot\text{см}^{-1}$	$Z \cdot 10^{-3}, \text{К}^{-1}$	
420	0.60T <sub>пл</sub>	1020	185	34.9	2.70
435	0.63T <sub>пл</sub>	930	180	30.1	2.75
450	0.65T <sub>пл</sub>	830	160	21.2	2.70
470	0.68T <sub>пл</sub>	1175	155	28.2	2.60
490	0.70T <sub>пл</sub>	1255	150	28.2	2.50
515	0.74T <sub>пл</sub>	1060	175	32.4	2.60

Изменение электрофизических параметров до температуры начала рекристаллизации, вероятно, связано с увеличением дефектности зерен и уменьшением подвижности основных носителей заряда. При изменении температуры РКУП прессования от температуры 420°C до 435°C одновременно уменьшаются значения электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, а исследования тонкой структуры показывает уменьшение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) при температуре 435°C, поэтому увеличение термоэлектрической эффективности может быть связано с уменьшением теплопроводности из-за рассеяния фононов на дефектах.

При температурах выше температуры начала рекристаллизации концентрация носителей заряда определяется соотношением скорости генерации и отжига дефектов. Температура РКУП 515°C приводит к преимущественному отжигу дефектов. Преобладающим процессом является не генерация новых точечных дефектов, вызванных движением высокоугловых границ, а их отжиг.

При температурах выше 470°C наблюдаются поры (рисунок 4), объемная доля которых увеличивается с увеличением температуры РКУП. Поры наблюдаются как по границам зерен, так и внутри зерен. Образование пор при повышенных температурах может быть связано, с одной стороны, с коагуляцией точечных дефектов, возникающих в процессе рекристаллизации (вакансии), с другой стороны, с изменением стехиометрии, связанной с испарением теллура.

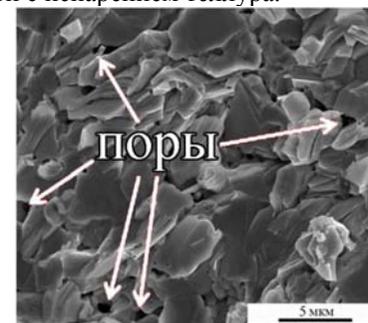


Рисунок 4. Изображение поверхности скола образца n-типа проводимости, полученного методом РКУП при температуре 490°C.

Приведенные данные по структуре, пористости и термоэлектрическим свойствам позволяют считать, что оптимальными температурами РКУП являются температуры, не превышающие 450°C. Наилучшей текстурой, мелкодисперсной структурой, хорошими электрофизическими свойствами обладает материал, полученный при температуре 435°C. При данной температуре также отсутствуют поры.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31718 мол\_а»

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Grasso S, Tsujii N., Jiang Q., Khaliq J., Maruyama S., Miranda M., Simpson K., Moric T. and Reece M.J. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1, 2362-2367.
2. Hua L.P., Liua X.H., Xiea H.H., Shena J.J., Zhua T.J., Zhaoa X.B. *Acta Materialia*, 2012, V. 60, P. 4431-4437
3. Fana X.A., Yanga J.Y., Zhua W., Baoa S.Q., Duana X.K. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, V. 461, P. 9-13