

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 19, № 1. С. 22–27.  
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-1-22-27

УДК 621.315.592

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭКСТРУЗИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ $p$ -ТИПА ПРОВОДИМОСТИ

© 2016 г. И. В. Тарасова, В. Т. Бублик

*Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСиС»  
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

### Введение

Полупроводниковые термоэлектрические материалы широко применяют в генераторах для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую, в холодильниках, термостатах, агрегатах для кондиционирования воздуха и других устройствах [1–3]. Среди этих материалов наиболее широко распространены твердые растворы на основе теллурида висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ — $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ — $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), работающие в области температур 200—600 К [4–6].

Для наиболее эффективного использования ресурса халькогенидов, заложенного в природе этих материалов, позволяющего получить повышенные значения добротности, необходимо рассмотреть влияние различных факторов на термоэлектрическую эффективность  $Z$ :

$$Z = \left[ \frac{\sigma \alpha^2}{\chi} \right],$$

где  $\sigma$  — электропроводность мате-

риала;  $\alpha$  — его термо-ЭДС (коэффициент Зеебека);  $\chi$  — теплопроводность.

Широкое распространение получили технологии создания объемных материалов [7], основанные на пластической деформации поликристаллических материалов. При подборе определенных условий деформации можно получить структуру с оптимальными значениями параметров электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и теплопроводности.

В частности, материалы с мелкозернистой структурой за счет рассеяния фононов на границах зерен обладают пониженной решеточной теплопроводностью. Такие материалы обладают более высокими механическими свойствами, чем крупнозернистые, полученные кристаллизацией из расплава. Так как коэффициент термо-ЭДС уменьшается в халькогенидах с ростом концентрации носителей заряда, то оптимальным для увеличения добротности является большое значение электропро-

На основе изучения закономерностей формирования дефектной структуры и текстуры термоэлектрических материалов при разных температурах экструзии рассмотрено влияние конкуренции между процессами деформации, возврата и рекристаллизации на структуру и свойства экструдированных материалов. Исследования проведены с применением методов рентгеновской дифрактометрии (анализ структуры по уширению пиков) и Хармана (измерение термоэлектрических свойств). Измерения плотности образцов выполнены методом гидростатического взвешивания. На исследованных образцах термоэлектрического материала выявлены немонотонные зависимости изменения текстуры, электрофизических свойств (электро-, теплопроводность, коэффициент термо-ЭДС, термоэлектрическая эффективность) и плотности экструдированного материала от температуры экструзии.

Установлена оптимальная температура экструзии для термоэлектрических материалов, при которой наблюдается наибольшее значение термоэлектрической эффективности. Показано, что наилучшими свойствами обладает материал после экструзии при температуре 400 °С. При этом наблюдается оптимальное сочетание коэффициента термо-ЭДС, электро- и теплопроводности, возникающее за счет конкуренции динамической рекристаллизации, при которой образуются активные дефекты за счет движения высокоугловых границ зерен. Кроме того, за счет отжига точечных дефектов повышается подвижность носителей заряда, и снижается плотность за счет образования пор.

**Ключевые слова:** термоэлектрические материалы, экструзия, термоэлектрическая эффективность, рекристаллизация, рентгеновская дифрактометрия.

**Тарасова Ирина Васильевна** — аспирант, e-mail: isamofalova@bk.ru; **Бублик Владимир Тимофеевич** — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: bublik\_vt@rambler.ru

водности, достигаемое за счет роста подвижности. Так как длина волны носителей заряда больше, чем фононов, то рассеяние на границах зерен влияет на подвижность носителей слабее. Поэтому, сохраняя мелкое зерно, но улучшая его совершенство, можно повысить подвижность носителей заряда при пониженной решеточной теплопроводности [8].

Механические свойства играют важную роль при использовании материала в термогенераторных модулях, ветви которых испытывают более высокие термические напряжения вследствие большой разности температур на модуле. Поэтому в последние годы требования к механическим свойствам термоэлектрических материалов значительно повысились. Необходимо не только увеличение термоэлектрической эффективности, но и получение механически устойчивых материалов с использованием экономически доступной технологии. Такие материалы получают методами экструзии [9], интенсивной пластической деформации кручением, горячего прессования порошка и другими. Достоинствами этих методов являются высокая производительность технологии и возможность использования более дешевых материалов [10].

При пластической деформации, с помощью которой осуществляется компактирование материалов, происходит ряд сложных процессов:

- пластическое течение, в результате которого образуются дислокации и точечные дефекты и формируется текстура деформации;
- вторичные процессы динамического возврата и рекристаллизации, которые влияют на изменение степени текстуры и дефектности.

В результате этого происходит изменение структуры, сопровождающееся дроблением зерен, образованием малоугловых границ, генерацией и ассоциацией точечных дефектов. Такие превращения влияют не только на электрофизические свойства, их анизотропию в материалах *n*- и *p*-типа проводимости, но и на механические свойства, плотность и теплопроводность материалов. Текстура позволяет использовать анизотропию материала для повышения его эффективности [11]. Поэтому ниже рассмотрены структура, текстура и плотность материалов, полученных в разных условиях.

С точки зрения получения структуры с оптимальными свойствами существенными являются процессы возврата и рекристаллизации. Эти процессы влияют на текстуру и, следовательно, на анизотропию свойств, уменьшение плотности дислокаций, увеличение размеров зерен и, наконец, концентрацию и структурное состояние точечных дефектов.

Ниже представлены результаты исследования процессов, определяющих формирование структуры и свойств в материале, полученном методом горячей экструзии.

Цель работы — на основе изучения закономерностей формирования структуры при разных тем-

пературах экструзии выяснить влияние процессов деформации, возврата и рекристаллизации на структуру и свойства экструдированных материалов.

Экструзию обычно проводят при достаточно высоких температурах. Поэтому изменение структуры материала является результатом не только пластической деформации с участием нескольких систем скольжения, но и вторичных процессов (возврата и рекристаллизации) [12]. При пластической деформации и рекристаллизации происходит образование точечных дефектов и их ассоциаций, что изменяет плотность экструдированного материала и его электрофизические свойства.

### Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили образцы термоэлектрических материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы *p*-типа проводимости.

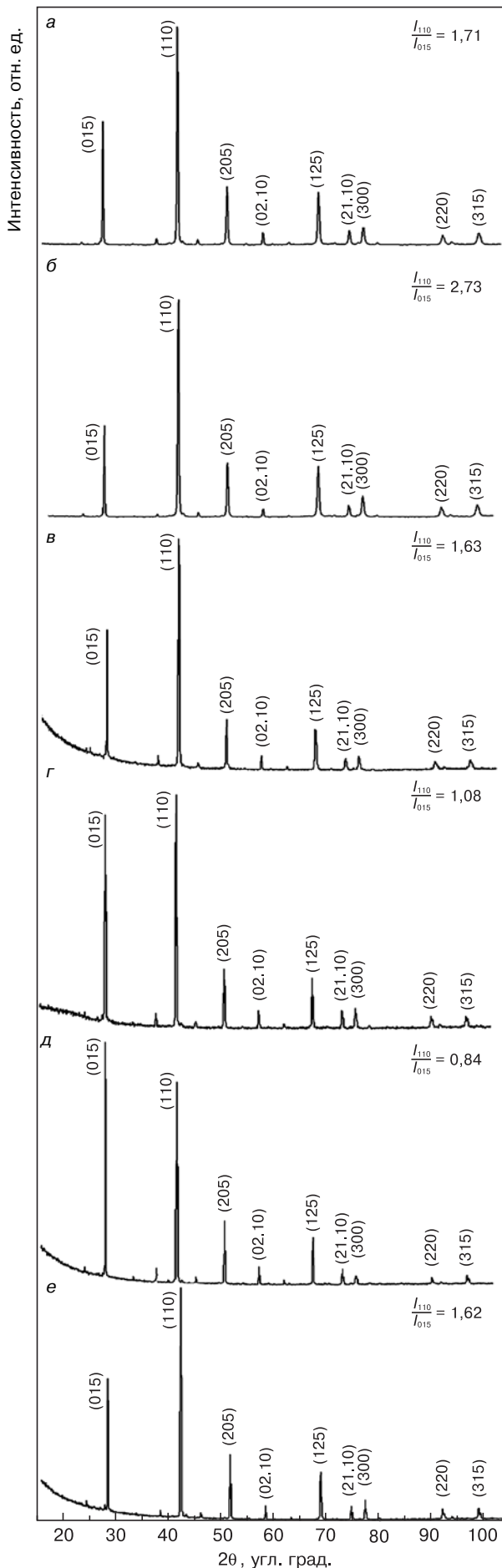
Экструзию проводили при различных температурах от 320 до 450 °С. Практически это осуществляли следующим образом. Вначале в холодной пресс-форме изготавливали таблетки термоэлектрического материала. Затем эту таблетку покрывали слоем аквадага (раствором коллоидального графита в воде). Это делали для того, чтобы избежать прилипания термоэлектрического материала к стенкам горячей пресс-формы. Далее таблетку помещали в нагретую матрицу и проводили экструзию [13].

Исследования текстуры выполняли методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр Bruker D8Discover,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Текстуру термоэлектрического материала  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  *p*-типа проводимости исследовали при разной температуре экструзии. На рис. 1 приведены дифрактограммы от образцов, полученных при разной температуре экструзии (320—450 °С). Дифрактограммы снимали с пластин, срезанных перпендикулярно к оси деформации, после удаления нарушенного резкой слоя. Термоэлектрические свойства измеряли методом Хармана, а плотность — методом гидростатического взвешивания.

### Результаты и их обсуждение

Благоприятной для реализации повышенных значений отношения  $Z \sim \sigma/\chi$  является такая текстура, при которой плоскости, входящие в зону с осью [0001], перпендикулярны к поверхности образца (или параллельны оси деформации).

Для наглядности формирования благоприятной текстуры на рис. 1 дано соотношение интенсивностей пиков от плоскости (110), при ориентации зерен вдоль которой достигаются лучшие свойства материала, к плоскости (015), так как отражения от плоскости (0001) вообще отсутствуют. Как видно из соотношений интенсивностей, наиболее благоприятная тек-



стура сформировалась у материала при температуре экструзии 350 °С.

Известно, что в халькогенидах повышение концентрации носителей заряда приводит к снижению термо-ЭДС. В то же время проводимость, зависящая от текстуры, концентрации и подвижности носителей заряда, сложным образом зависит от дефектности структуры. Анализируя результаты измерений подвижности и структуру, можно определить оптимальные условия для максимального значения термоэлектрической эффективности.

Рассмотрим изменение свойств материала в зависимости от температуры экструзии. В таблице приведены термоэлектрические свойства и значения плотности образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости для разных температур экструзии.

По данным таблицы видно, что при температуре экструзии 320 °С образцы обладают низкими значениями электро-, теплопроводности и коэффициента термо-ЭДС, а значение плотности сравнительно большое. Относительно небольшое значение термо-ЭДС свидетельствует о том, что деформационных, электрически активных дефектов в структуре много. Малое значение электропроводности — следствие малой подвижности носителей заряда. На этом этапе, по-видимому, материал «недоспечен», слабо развиты межзеренные контактные области, и наблюдается большая дефектность зерен.

При изменении температуры экструзии от 320 до 350 °С текстура усиливается, значение термо-ЭДС, хотя и слабо, но возросло, при этом резко растет электро- и теплопроводность (см. таблицу).

Повышение температуры экструзии до 350 °С приводит к усилению текстуры, ускорению диффузионных процессов, усилению роли динамического возврата и в конечном счете — к улучшению зернограничных контактов, коагуляции точечных дефектов и уменьшению их концентрации в объеме зерен, что является причиной неидеальной плотности. В результате происходит некоторый рост коэффициента термо-ЭДС, что свидетельствует об уменьшении концентрации носителей заряда. В нашем случае возрастание проводимости связано с резким увеличением подвижности носителей заряда (см. таблицу).

Судя по росту степени текстуры процессы рекристаллизации и связанные с ними коллективные перемещения границ зерен при зарождении зерен с иной ориентацией существенной роли не играют.

Сопоставление данных о структуре и плотности  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (см. таблицу) позволяет предположить, что при температуре деформации 370 °С пластиче-

Рис. 1. Дифрактограммы от экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости, полученных при температурах экструзии:

$a - T = 320$  °С;  $b - 350$ ;  $v - 370$ ;  $г - 400$ ;  $д - 430$ ;  $е - 450$

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of extruded  $p$ -type conductivity  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  specimens for different extrusion temperatures:  $T = (a) 320$  °С;  $(b) 350$ ;  $(v) 370$ ;  $(r) 400$ ;  $(d) 430$ ;  $(e) 450$

**Термоэлектрические свойства и значения плотности образцов**  
 **$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости для разных температур экструзии**  
 [Thermoelectric properties and density of  $p$ -type conductivity  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  specimens  
 for different extrusion temperatures]

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho^*, \text{г/см}^3$	$\alpha, \text{мкВ/К}$	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\chi, \text{Вт/м} \cdot \text{К}$	$Z \cdot 10^{-3}, \text{К}^{-1}$	Коэффициент текстуры
ЭР(10)–14	320	6,704	176,2	444,6	1,24	1,11	1,71
ЭР(10)–15	350	6,703	177,1	879,1	1,42	1,94	2,37
ЭР(10)–9	370	6,738	225,4	777,6	1,22	3,25	1,63
ЭР(10)–3	400	6,693	217,5	843,9	1,19	3,38	1,08
ЭР(10)–7	430	6,683	210,2	979,3	1,3	3,33	0,84
ЭР(10)–8	450	6,679	212,6	919,8	1,23	3,37	1,62

\*  $\rho_{\text{теоретическая}} = 6,791 \text{ г/см}^3$ .

ское течение сопровождается одновременно процессом динамической рекристаллизации. Это приводит к уменьшению объема зерен с благоприятной ориентировкой.

При повышении температуры экструзии до  $400^\circ\text{C}$  растет диффузионная подвижность атомов. В этом случае структуру и свойства материала определяет конкуренция динамического возврата и рекристаллизации.

Отжиг электрически активных точечных дефектов приводит к росту коэффициента термо-ЭДС и плотности (см. таблицу). С другой стороны, ухудшение текстуры вызвано начинающимся процессом рекристаллизации — перераспределением дислокаций и образованием зародышей первичной рекристаллизации в динамическом режиме. Это приводит к измельчению средних размеров зерна, уменьшению подвижности носителей заряда и теплопроводности.

Основным видом дефектов в образцах теллурида висмута  $p$ -типа проводимости являются вакансии теллура и атомы катионов в антиструктурных позициях [14, 15]. При экструзии в условиях множественного скольжения происходит, во-первых, пересечение дислокаций с образованием вакансий в позициях теллура, во-вторых, разрушение скользящими дислокациями комплексов висмута, обуславливающее активизацию атомов висмута. Воздействие температуры одновременно приводит к тому, что атомы висмута из разрушенных комплексов замещают атомы теллура в их антиструктурных позициях, вытесняя теллур в межузельные позиции, или занимают места вакансий теллура в кристаллической решетке.

Одна из современных тенденций повышения добротности твердых растворов халькогенидов — снижение теплопроводности этих материалов за счет измельчения структуры, повышающего рассеяние фононов на границах зерен, субзерен и других дефектах.

Уменьшение плотности при температуре экструзии  $400^\circ\text{C}$  может быть следствием интенсивно протекающей динамической рекристаллизации, сопровождающейся за счет движения высокоугловых

границ зерен, и образованием точечных дефектов. Резкое уменьшение плотности является следствием не просто образования вакансий, но и их коагуляции в поры.

Некоторое уменьшение коэффициента термо-ЭДС и рост электропроводности, очевидно, вызваны тем, что происходит коагуляция точечных дефектов, несмотря на их генерацию. Это приводит не только к уменьшению концентрации носителей заряда, но и к увеличению их подвижности за счет образования ассоциаций точечных дефектов (отсюда и падение теплопроводности). В результате возникает оптимальное сочетание коэффициента термо-ЭДС, электро- и теплопроводности, дающее увеличение термоэлектрической эффективности.

При температуре экструзии  $430^\circ\text{C}$  скорость диффузионных процессов больше, и все процессы ускоряются: динамическая рекристаллизация, генерация точечных дефектов при движении границ, отжиг и коагуляция точечных дефектов. Это, в свою очередь, обуславливает дальнейшее ухудшение текстуры, падение плотности, уменьшение коэффициента термо-ЭДС и рост электропроводности за счет роста подвижности. Размеры пор увеличиваются настолько, что видны на сколах (рис. 2).

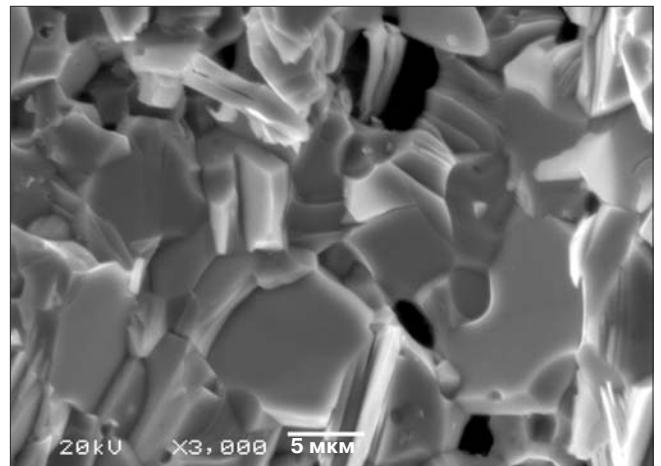


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности сколов экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$   
 Fig. 2. SEM cleavage surface impage of extruded  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  specimens

Разница значений плотности с ростом температуры не растет, а, наоборот, падает. Это позволяет полагать, что причиной является именно рекристаллизация.

Дальнейшее повышение температуры до 450 °С приводит к улучшению текстуры, которое может быть следствием изменения механизма пластического течения. Вероятно, при данной температуре усиливается роль межграницного проскальзывания зерен. Основная часть деформационных дефектов концентрируется в приграничных объемах. Плотность дислокаций внутри зерен меньше, чем вблизи границ. Среднее значение коэффициента термо-ЭДС и электропроводности позволяет получить достаточно высокое значение термоэлектрической эффективности, так как средняя по объему концентрация носителей несколько меньше и рост подвижности частично компенсирует уменьшение их концентрации. Малая плотность связана с пористостью и, как следствие, наблюдается некоторое уменьшение теплопроводности.

### Заключение

Сопоставление значений коэффициента термо-ЭДС, электропроводности и плотности позволило сделать вывод об образовании электрически активных дефектов, изменении их структурного состояния и уменьшении их концентрации.

Показано, что меняя температуру экструзии, можно изменить соотношение между скоростями динамического возврата и рекристаллизации, и, как следствие, концентрацию деформационных дефектов и размер зерна, а отсюда и оптимальные условия для максимального значения термоэлектрической эффективности материала.

### Библиографический список

1. Дмитриев, А. В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А. В. Дмитриев, И. П. Звягин // Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180, № 8. – С. 821–838.
2. Lin, J. C. Development of low-cost microthermoelectric

coolers utilizing mems technology / J. C. Lin, Y. Huang, K. D. She, M. C. Li, J. H. Chen, S. Kuo // Sensors and Actuators A: Physical. – 2008. – V. 148. – P. 176–185.

3. Rahmoun, M. New thermoelectric sensor adapted to realize an infrared radiations detector / M. Rahmoun, K. Hachami, A. Touil, B. Bellach, M. Bailich, A. Merdani // Active and passive electronic components. – 2011. DOI: 10.1155/2011/708361

4. Peranio, N. Room-temperature MBE deposition, thermoelectric properties, and advanced structural characterization of binary Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films / N. Peranio, M. Winkler, D. Bessas, Z. Aabdin, J. Koenig, H. Boettner, R. P. Hermann, O. Eibl // J. Alloys and Compounds. – 2012. – V. 521. – P. 163–173. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.01.108

5. Crabtree, G. W. Solar energy conversion / G. W. Crabtree, N. S. Lewis // Physics Today. – 2007. – N 60. – P. 37–42. DOI: 10.1063/1.2718755

6. Poudel, B. Ren High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys / B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Yu. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Zh. Ren // Scienceexpress. – 2008. – V. 1. – P. 1–3. DOI: 10.1126/science.1156446

7. 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, Д. А. Пшеная-Северин, Е. В. Татьянин, Н. Ю. Табачкова // Термоэлектричество. – 2009. – № 1. – С. 70–75.

8. Булат, Л. П. Влияние распределения зерен по размерам на решеточную теплопроводность наноструктурированных материалов на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> / Л. П. Булат, В. Б. Освенский, Д. А. Пшеная-Северин // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 2. – С. 2323–2330.

9. Сабо, Е. П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы / Е. П. Сабо // Термоэлектричество. – 2006. – № 1. – С. 45–66.

10. Ivanova, L. D. Extruded materials for thermoelectric coolers / L. D. Ivanova, L. I. Petrova, Yu. V. Granatkina, V. S. Zemskov, O. B. Sokolov, S. Ya. Skipidarov, N. I. Duvankov // Inorganic Mater. – 2008. – V. 44, N 7. – P. 687–691. DOI: 10.1134/S0020168508070030

11. Kim, S. S. Crystallographic anisotropy control of n-type Bi-Te-Se thermoelectric materials via bulk mechanical alloying and shear extrusion / S. S. Kim, T. Aizawa // Mater. Transactions. – 2004. – V. 45, N 3. – P. 918–924. DOI: 10.2320/matertrans.45.918.

12. Gorelik, S. S. Recrystallization in metals and alloys / S. S. Gorelik. – М.: MIR Publishers, 1981. – P. 325–369.

13. Гольцман, Б. М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> / Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов. – М.: Наука, 1972.

14. Eibl, O. Thermoelectric Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanomaterials / O. Eibl, K. Nielsch, N. Peranio, F. Völklein. – N. Y.: Wiley, 2015. – P. 167–184 (314 p.).

15. Shvangiradze, P. P. Effects of electrically active point defects on the structure and electrical properties of Bi—Te—Se and Sb—Bi—Te solid solutions / P. P. Shvangiradze, E. P. Sabo // Inorganic Mater. – 2000. – V. 36. – P. 1104–1107. DOI: 10.1007/BF02758925

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 1, pp. 22–27.

## Influence of extrusion temperature on the formation of p-type conductivity Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> structure

I. V. Tarasova, V. T. Bublik

National University of Science and Technology MISiS,  
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

**Abstract.** This article deals with regularities of defect structure and texture formation for extrusion of thermoelectric materials at different temperatures. The authors consider the influence of competition between deformation processes, return and recrystallization on the structure and properties of extruded materials. The experiment uses X-ray diffraction method, Harman's method and the method of hydrostatic weighing for thermoelectric samples at different extrusion temperatures. The texture, physical properties and density of thermo-

electric materials change nonmonotonically depending on the extrusion temperature. The research allows establishing optimum extrusion temperature for thermoelectric materials achieving the greatest thermoelectric figure of merit. The research shows that the thermoelectric material has the best properties after extrusion at 400 °C.

**Keywords:** thermoelectric materials, extrusion, thermoelectric efficiency, recrystallization, X-ray diffraction

### Information about authors:

Irina V. Tarasova — Postgraduate Student (isamofalova@bk.ru);  
Vladimir T. Bublik — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor (ublik\_vt@rambler.ru).

### References

1. Dmitriev A. V., Zvyagin I. P. Current trends in the physics of thermoelectric materials. *Phys. Usp.*, 2010, vol. 53, pp. 789–803. DOI: 10.3367/UFNe.0180.201008b.0821

2. Lin J. C., Huang Y., She K. D., Li M. C., Chen J. H., Kuo S. Development of low-cost microthermoelectric Coolers Utilizing MEMS Technology. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2008, vol. 148, pp. 176—185.
3. Rahmoun M., Hachami K., Touil A., Bellach B., Bailich M., Merdani A. New thermoelectric sensor adapted to realize an infrared radiations detector. *Active and Passive Electronic Components*, 2011. DOI: 10.1155/2011/708361
4. Peranio N., Winkler M., Bessas D., Aabdin Z., Koenig J., Boetner H., Hermann R. P., Eibl O. Room-temperature MBE deposition, thermoelectric properties, and advanced structural characterization of binary  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin films. *J. Alloys and Compounds*, 2012, vol. 521, pp. 163—173. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.01.108
5. Crabtree G. W., Lewis N. S. Solar energy conversion. *Physics Today*, 2007, no. 60, pp. 37—42. DOI: 10.1063/12718755
6. Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Yu., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D., Muto A., Vashaee D., Chen X., Liu J., Dresselhaus M. S., Chen G., Ren Zh. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Scienceexpress*, 2008, vol. 1, pp. 1—3. DOI: 10.1126/science.1156446
7. Bulat L. P., Bublik V. T., Drabkin I. A., Karataev V. V., Osvenskii V. B., Pivovarov G. I., Pshenai-Severin D. A., Tat'yanin E. V., Tabachkova N. Yu. Volumetric nanostructured thermoelectrics based on bismuth telluride. *Termoelektrichestvo*, 2009, no. 1, pp. 70—75. (In Russ.)
8. Bulat L. P., Osvenskii V. B., Pshenai-Severin D. A. Influence of grain size distribution on the lattice thermal conductivity of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ — $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -based nanostructured materials. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 12, pp. 2442—2449. DOI: 10.1134/S1063783413120081
9. Sabo E. P. Technology of chalcogenide thermoelements. Physical basis. *Termoelektrichestvo*, 2006, no. 1, pp. 45—66. (In Russ.)
10. Ivanova L. D., Petrova L. I., Granatkina Yu. V., Zemskov V. S., Sokolov O. B., Skipidarov S. Ya., Duvankov N. I. Extruded materials for thermoelectric coolers. *Inorganic Materials*, 2008, vol. 44, no. 7, pp. 687—691. DOI: 10.1134/S0020168508070030
11. Kim S. S., Aizawa T. Crystallographic anisotropy control of n-type Bi—Te—Se thermoelectric materials via bulk mechanical alloying and shear extrusion. *Materials Transactions*, 2004, vol. 45, no. 3, pp. 918—924. DOI: 10.2320/matertrans.45.918
12. Gorelik S. S. Recrystallization in metals and alloys. Moscow: MIR, 1981. Pp. 325—369.
13. Gol'tsman B. M., Kudinov V. A., Smirnov I. A. Semiconductor thermoelectric materials based on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Moscow: Nauka, 1972. (In Russ.)
14. Eibl O., Nielsch K., Peranio N., Völklein F. Thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanomaterials. New York: Wiley, 2015. Pp. 167—184.
15. Shvangiradze P. P., Sabo E. P. Effects of electrically active point defects on the structure and electrical properties of Bi—Te—Se and Sb—Bi—Te solid solutions. *Inorganic Materials*, 2000, vol. 36, pp. 1104—1107. DOI: 10.1007/BF02758925

\* \* \*