

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 3. С. 188—201.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-3-188-201

УДК 621.315.692

Получение и исследование нанодисперсных порошков термоэлектрических материалов

© 2022 г. М. Ю. Штерн¹✉

¹ *Московский институт электронной техники,
пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: m.y.shtern@gmail.com

Аннотация. Наноструктурирование термоэлектрических материалов (ТЭМ), полученных компактированием нанодисперсных порошков, является эффективным способом увеличения их термоэлектрической добротности за счет снижения фоновой теплопроводности. Установлены оптимальные размеры структурных элементов наноструктурированных ТЭМ в интервале 10—100 нм, эффективно рассеивающих фононы со средней длиной свободного пробега, которые определяют максимальный вклад в процессы теплопереноса. Представлены способы и режимы синтеза, получены ТЭМ на основе Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe , GeTe и SiGe . Разработана технология получения нанодисперсных порошков ТЭМ с использованием шаровой планетарной мельницы. Определены оптимальные условия помола ТЭМ: диаметр размольных шаров 5 мм, соотношение массы шаров и ТЭМ 10 : 1, скорость вращения планетарного диска шаровой мельницы 400 об/мин, время помола 50 мин. Получены нанодисперсные порошки указанных ТЭМ. С помощью просвечивающей электронной микроскопии исследованы фазовый состав, тонкая структура и микродеформации полученных нанодисперсных порошков ТЭМ. Установлено, что при разном времени помола порошков параметры решетки и, следовательно, состав ТЭМ не изменяются. Значения микродеформаций, вызванных механическим воздействием на ТЭМ, с увеличением времени помола порошков изменяются незначительно. Для всех исследованных ТЭМ, кроме PbTe , достигнуты минимальные размеры областей когерентного рассеяния в порошках на уровне 14—29 нм. Для PbTe эти размеры значительно больше и составили 84—87 нм.

Ключевые слова: наноструктурированные термоэлектрические материалы, нанодисперсный порошок, фоновая теплопроводность, технология порошков

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00312). Исследование с помощью методов просвечивающей и растровой электронной микроскопии проводили в ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».

Для цитирования: Штерн М.Ю. Получение и исследование нанодисперсных порошков термоэлектрических материалов. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2022; 25(3): 188—201. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-188-201>

Preparation and study of nanodispersed powders of thermoelectric materials

M. Yu. Shtern¹✉

¹ *National Research University of Electronic Technology,
1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: m.y.shtern@gmail.com*

Abstract. Nanostructuring of thermoelectric materials (TEM) obtained by compacting nanodisperse powders is an effective way to increase their figure of merit by reducing phonon thermal conductivity. The optimal sizes of the structural elements of nanostructured TEM in the range of 10–100 nm, effectively scattering phonons with an average free path, which determine the maximum contribution to the heat transfer processes, have been established. Methods and modes of synthesis are presented, TEM based on: Bi₂Te₃; Sb₂Te₃; PbTe; GeTe and SiGe are obtained. A technology for producing nanodisperse TEM powders using a planetary ball mill has been developed. Optimal conditions for grinding TEM have been determined: the diameter of the grinding balls is 5 mm; the ratio of the mass of the balls and TEM is 10:1; the rotation speed of the planetary disk of the ball mill is 400 rpm; grinding time 50 min. Nanodisperse powders of the specified TEM are obtained. The phase composition, fine structure, and value of microdeformations of the obtained TEM nanodisperse powders were studied using transmission electron microscopy. It is established that at different times of powder grinding, the lattice parameters and, accordingly, the composition of TEM do not change. The values of microdeformations caused by mechanical action on the TEM change slightly with increasing powder grinding time. For all studied TEMs, except PbTe, the minimum dimensions of coherent scattering regions in powders are obtained at the level of 14–29 nm. For PbTe, these dimensions are much larger and amounted to 84–87 nm.

Keywords: nanostructured thermoelectric materials, nanodisperse powder, phonon thermal conductivity, powder technology

Acknowledgments. The work was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 21–19–00312). The study using transmission and scanning electron microscopy was carried out at the Central Collective Use Center “Materials Science and Metallurgy” of the National University of Science and Technology “MISiS”.

For citation: Shtern M.Yu. Preparation and study of nanodispersed powders of thermoelectric materials. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(3): 188—201. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-188-201>

Введение

Широкое применение термоэлектрических устройств, в том числе в качестве альтернативных источников энергии, сдерживается их низкой эффективностью, которая определяется термоэлектрической добротностью ($Z = s^2\sigma/\kappa$) термоэлектрических материалов (ТЭМ), используемых для изготовления термоэлементов. Существуют два направления повышения термоэлектрической добротности ТЭМ: первое — увеличение фактора мощности ($s^2\sigma$), определяемого значениями

термоЭДС s и электропроводности σ ; второе — снижение теплопроводности κ . Несмотря на активные попытки увеличения фактора мощности [1—9], наибольших успехов в создании эффективных ТЭМ удалось достигнуть за счет уменьшения теплопроводности. С этой целью в последние годы активно ведутся разработки наноструктурных материалов, в которых геометрические размеры структурных элементов, соизмеримы с характерным масштабом того или иного физического явления [10—17]. Именно эта особенность приводит к качественному изменению свойств материалов.

Малые размеры зерен обуславливают большую протяженность и развитость межзеренных границ, что, в свою очередь, определяет изменения, происходящие за счет увеличения вклада поверхности в свойства веществ. Материалы с характерным структурным размером порядка 1—100 нм хотя бы в одном измерении называют наноструктурными.

Получение и основные особенности тепловых свойств наноструктурных материалов

Нанозерна (нанокристаллиты) объемных наноструктурных материалов находятся в консолидированном состоянии, в котором прочность межзеренных прослоек довольно высока. Минимальный размер структурных элементов в наноматериалах составляет 0,1—1,0 нм, т. е. по существу отвечает размерам отдельных атомов и молекул. Максимальный размер установлен условно и составляет порядка 100 нм.

Основные особенности проявления размерных эффектов в наноструктурных материалах могут быть сформулированы следующим образом:

- с уменьшением размера зерна значительно возрастает роль поверхностей раздела;
- свойства поверхностей раздела в нанометровом интервале и для обычных крупнокристаллических материалов могут отличаться друг от друга;
- размер кристаллитов по мере их уменьшения может быть соизмерим с характерными размерами некоторых физических величин (например, с длиной свободного пробега носителей заряда, а также фононов в процессах переноса).

Наноструктурные материалы, полученные в процессе различных технологических операций, будем называть наноструктурированными. Для получения объемных наноструктурированных материалов используют ряд методов. Наиболее распространенными из них являются методы порошковой технологии, основанные на прессовании и спекании, в которых параметры компактирования (консолидации порошков в объемные образцы) оптимизированы для нанодисперсных порошков. Основные параметры компактирования — это давление, температура и время спекания.

Проблемы, возникающие при использовании порошковых технологий для получения объемных наноструктурированных ТЭМ, связаны с интенсивной рекристаллизацией нанодисперсных порошков и остаточной пористостью в объемных образцах. Сокращая время воздействия высокой температуры в процессе спекания, можно уменьшить рекристаллизацию и рост зерен при спекании. Использование высокого статического или динамического давления в процессе прессования нанодисперсных порошков позволяет уменьшить остаточную пористость и тем самым увеличить

относительную плотность получаемых материалов. Порошковая технология применима к химическим элементам, соединениям и сплавам.

Порошковая технология — это широкая область получения дисперсных тел. Применительно к изготовлению наноструктурированных ТЭМ в качестве исходного сырья используют нанодисперсные порошки, частицы которых имеют размер не больше 100 нм. Используемые при компактировании прессование и спекание должны обеспечить получение наноструктурированных ТЭМ с соответствующими размерами структурных элементов и свойствами. При этом необходимо достижение максимально возможной плотности, т. е. отсутствие в структуре пор, а также сохранение наноструктуры, коррелирующей с размерами исходного нанодисперсного порошка. В результате предпочтительно, чтобы в компактируемом наноструктурированном ТЭМ преобладал размер зерен, не превышающий 100 нм. Распространенными методами компактирования порошков ТЭМ являются горячее прессование и искровое плазменное спекание (**ИПС**).

Наиболее часто для получения нанодисперсных порошков используется механическое измельчение исходных материалов. Механическое измельчение, как правило, в мельницах, является наиболее производительным способом промышленного получения нанодисперсных порошков. В результате обработки происходит измельчение и пластическая деформация материала, а также осуществляется перемешивание компонентов порошка на атомарном уровне. Таким образом, можно осуществлять механическое легирование. В результате механического воздействия в материале может происходить значительная пластическая деформация, возникновение различных дефектов, сопровождаемых выделением тепла. Это способствует возбуждению химических реакций в твердой фазе, на чем основан механохимический синтез.

Для механического измельчения материала и механохимического синтеза порошков часто используются планетарные шаровые мельницы. Средний размер получаемых частиц в нанодисперсных порошках может составлять от 5 до 200 нм. При механическом измельчении в присутствии размольных шаров происходит ударное и истирающее воздействия на шихту измельчаемого материала. На эффективность и размер частиц в получаемом порошке оказывает влияние размер шаров, соотношение массы шаров и измельчаемого материала, скорость планетарного механизма, а также время измельчения. Во время размола материал подвергается деформации. Высокий уровень внутренних напряжений создается из-за большой плотности внесенных во время деформации дис-

локаций, вакансий и других дефектов кристаллической решетки. Минимально возможный размер частиц порошка, получаемого в процессе измельчения, можно оценить следующим образом:

$$d = \frac{3Gb}{(1-\nu)H}, \quad (1)$$

где G — модуль сдвига; ν — коэффициент Пуассона; b — вектор Бюргерса; H — твердость материала.

В процессе рассмотрения механизмов рассеяния фононов в твердом кристаллическом теле важно отметить, что границами рассеяния фононов могут быть не только границы зерен, но и другие структурные элементы материалов (структурные неоднородности). В связи с этим целесообразно использовать термин — область когерентного рассеяния (**ОКР**), который формулируется следующим образом: ОКР — область вещества, рассеивающая падающее излучение когерентно (согласованно), т. е. так, что фаза падающего излучения однозначно определяет фазу рассеянного излучения. Падающее излучение может относиться к любой области спектра. В рентгеновской дифракции ОКР — это характерная область кристалла, рассеивающая рентгеновское излучение когерентно и независимо от других таких же областей [18—20].

Экспериментальным косвенным методом определения среднего размера ОКР является дифракционный метод. В этом методе размеры ОКР определяются по уширению дифракционных отражений (рентгеновская или электронная дифракция). Дифракционный метод позволяет оценить размер частиц (зерен), усредненный по объему исследуемого вещества и несколько заниженный, как правило, на 10—15 % в сравнении с результатами электронной микроскопии, поскольку ОКР соответствует внутренней (упорядоченной) области зерна и не включает сильно искаженные границы. Необходимо отметить, что малый размер частиц — не единственная возможная причина уширения дифракционных отражений. За уширение отражений ответственны также микродеформации и химическая неомогенность, т. е. неоднородность состава по объему исследуемого материала [18, 19].

При размерах зерен до нескольких десятков нанометров размеры ОКР совпадают с размерами зерен, а более крупные зерна состоят из нескольких ОКР, но при этом именно размеры ОКР влияют на физические свойства. В 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. Необходимо отметить, что в наноструктурированных ТЭМ ОКР с размерами, не превышающими 100 нм, являются

основными объектами рассеяния фононов со средней длиной свободного пробега (от единиц до 100 нм). В результате в наноструктурированных ТЭМ достигнут заметный прогресс в увеличении термоэлектрической добротности [13, 21—25].

Теплопроводность ТЭМ, определяется фононной $\kappa_{\text{ф}}$, электронной $\kappa_{\text{э}}$ и биполярной $\kappa_{\text{бп}}$ составляющими:

$$\kappa = \kappa_{\text{ф}} + \kappa_{\text{э}} + \kappa_{\text{бп}}.$$

В области рабочих температур термоэлементов биполярная составляющая отсутствует. Электронная составляющая пропорциональна значению электропроводности, поэтому в ТЭМ ее уменьшение нецелесообразно [25—29]. В связи с этим основная задача наноструктурирования — снижение решеточной или фононной составляющей теплопроводности.

Величина переносимого фононами тепла пропорциональна теплоемкости, скорости фононов и длине их свободного пробега. Скорость фонона приблизительно равна средней скорости звука. В результате, фононную теплопроводность по аналогии с кинетической теорией газов можно представить в виде [30—31]:

$$\kappa_{\text{ф}} = \frac{1}{3} C_v v l,$$

где C_v — удельная теплоемкость; v — скорость звука; l — средняя длина свободного пробега фонона.

Таким образом, $\kappa_{\text{ф}}$ в значительной степени определяется длиной свободного пробега фонона, поэтому для ее снижения необходимо эффективно рассеивать фононы в наноструктурированных ТЭМ.

При определении механизмов рассеяния фононов необходимо также отметить следующее. В рассматриваемых объектах различают акустические и оптические фононы, однако, последние не оказывают существенного влияния на изменение теплопроводности. Акустические фононы, в свою очередь, делятся на длинноволновые, средневолновые и коротковолновые [27, 33]. Важно отметить, что рассеивание фононов происходит, когда размеры структурных элементов в материале сравнимы с длиной свободного пробега фонона.

В наноструктурированных материалах увеличение рассеяния фононов на границах потенциальных барьеров происходит при незначительном увеличении рассеяния носителей заряда. Физическая причина этого эффекта связана с тем, что размеры неоднородностей становятся меньше длины свободного пробега фононов, дающих основной вклад в теплопроводность. В то же время они остаются больше длины свободного пробега носителей заряда.

Идея снижения κ_f за счет рассеивания коротковолновых фононов в элементарной ячейке твердого раствора атомами замещения (точечными дефектами) была предложена А.Ф. Иоффе, что позволило существенно увеличить эффективность ТЭМ. Рассеяние фононов со средней длиной свободного пробега обеспечивается на границах раздела наноразмерных образований. В наноструктурированных ТЭМ — это зерна, а также ОКР с размером, не превышающим десятки нанометров. Рассеяние длинноволновых фононов, главным образом, происходит на границах раздела зерен с размерами от 100 нм до 5 мкм [34].

Относительный вклад фононов с различной длиной свободного пробега в процесс переноса тепловой энергии представлен на рис. 1.

Для различных материалов коротковолновые фононы обеспечивают 25–35 % переноса тепловой энергии. Средневолновые фононы дают вклад в теплоперенос порядка 25–55 %. Длинноволновые фононы переносят от 20 до 30 % тепла [27, 35].

Таким образом, управляя размерами неоднородностей при разработке наноструктурированных материалов, необходимо добиваться эффективного рассеивания фононов и, следовательно, снижения фононной теплопроводности. Для этого в наноструктурированных ТЭМ должны быть интегрированы структурные образования с широким диапазоном размеров (многомасштабные источники рассеяния фононов): точечные дефекты твердых растворов, наноразмерные неоднородности, границы крупных зерен.

Образцы и методы исследования

Элементный состав исходных материалов и синтезированных ТЭМ определяли на растровом электронном микроскопе JSM-6480LV (фирмы JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA DRY COOL (фирмы OXFORD INSTRUMENTS, Великобритания) при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Исследование фазового состава и тонкой структуры нанодисперсных порошков ТЭМ проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Размер ОКР определяли с точностью до 0,5 нм, а величину микродеформаций до 0,02 %. Расчет ОКР и микродеформаций проводился с помощью программы Outset.

Синтез ТЭМ на основе Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe и GeTe осуществляли методом прямого сплавления взятых в стехиометрическом соотношении компонентов. В качестве исходных компонентов использовали следующие: Te , Bi , Se , Ge с чистотой 99,999 % (мас.), Sb и Pb с чистотой 99,995 и 99,99 % (мас.) соответственно. Для всех компонентов

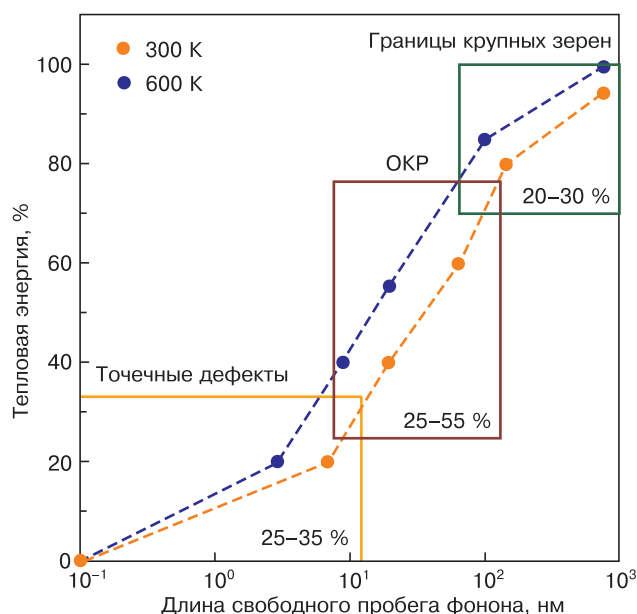


Рис. 1. Вклад фононов с различной длиной свободного пробега в процесс теплопереноса при 300 и 600 К

Fig. 1. Contribution of phonons with different mean free paths to the heat transfer process at 300 and 600 K

осуществлялся входной контроль состава с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ). Навески исходных компонентов, в соответствии с химическими формулами синтезируемых соединений, вместе с легирующими добавками загружали в подготовленные кварцевые ампулы с нанесенным внутри них защитным слоем пиролитического углерода. Ампулы с материалом помещали в качающуюся муфельную резистивную печь, нагретую до температуры 370 К, затем вакуумировали до остаточного давления $1 \cdot 10^{-4}$ Торр (1 Торр = 133,32 Па), заполняли инертным газом (аргоном) высокой чистоты и проводили отпайку. Для гомогенизации расплава материала во время синтеза осуществляли его перемешивание с помощью непрерывного качания печи вместе с ампулами. Синтез ТЭМ проводили при следующих температурах и времени (табл. 1).

После синтеза ампулы с ТЭМ подвергали закаливанию со скоростью охлаждения порядка 500 К/мин. Быстрое охлаждение при кристаллизации расплава необходимо, чтобы предотвратить расслоение жидкой фазы, из которой идет кристаллизация, на разные по составу зоны. Это возможно в связи с наличием в составе ТЭМ исходных компонентов существенно отличающихся по плотности.

Синтез твердых растворов $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (2,2 % (вес.) P) и $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (0,78 % (вес.) B) проводили с помощью индукционной плавки в вакуумной литейной машине Indutherm VTC 200 V следующим образом. Исходные материалы Si и Ge с чистотой 99,999 % (мас.), а также легирующие добавки загружали в соответствии со стехиометрическим

Таблица 1

**Режимы синтеза образцов ТЭМ, полученных методом прямого сплавления,
на основе Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe и GeTe**
Synthesis modes of TEM samples obtained by direct alloying based on Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe and GeTe

Состав ТЭМ	Температура синтеза, К	Время, мин	
		выхода на температуру синтеза	выдержки при температуре синтеза
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,11 % (вес.) $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$); $\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{1,45}\text{Te}_3$ (3 % (вес.) $\text{Te}_{\text{изб.}}$; 0,09 % (вес.) Pb); $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,4 % (вес.) $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$); $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,92}\text{Se}_{0,08}$ (3 % (вес.) $\text{Te}_{\text{изб.}}$; 0,3 % (вес.) Pb ; 1,7 % (вес.) Se)	1200	60	120
PbTe (0,2 % (вес.) PbI_2 ; 0,3 вес. % Ni); PbTe (2,98 % (вес.) Ni ; 0,93 % (вес.) PbI_2)	1310	120	120
$\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$; $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ (1,8 % (вес.) Cu)	1220	60	180

составом в керамический тигель с внутренним покрытием из графита. После загрузки исходных материалов тигель устанавливали в индуктор литейной машины. Затем проводили нагрев графитовой изложницы до температуры 525 К в резистивной печи в течение 30 мин. Графитовую изложницу использовали для размещения и охлаждения расплава SiGe после индукционной плавки. Подогретую изложницу устанавливали в литейную машину. Затем по заданной программе проводили откачку объема рабочей камеры индукционной машины до давления $1 \cdot 10^{-3}$ Торр, после чего объем камеры наполняли аргоном высокой чистоты. Эту операцию выполняли 5 раз, затем проводили индукционный нагрев тигля с SiGe до температуры 1700 К. Контроль температуры осуществляли с помощью пирометра. По достижении заданной температуры и расплавления всех исходных компонентов их перемешивали за счет изменения интенсивности магнитного поля в течение 5 мин. Далее расплавленный материал выдерживали при температуре 1700 К еще 5 мин. После этого переливали расплав из керамического тигля в заранее подогретую изложницу, где проходило естественное охлаждение синтезированного SiGe до температуры 570 К.

Работу с порошками ТЭМ для предотвращения их окисления выполняли в перчаточном боксе Plas-Labs в защитной атмосфере. Для этого откачивали рабочий объем бокса до давления $14 \cdot 10^{-2}$ Торр с последующим его заполнением аргоно-водородной смесью (97 % Ar и 3 % H_2). Для оперативного достижения требуемого уровня кислорода в боксе использовали каталитическую грелку Plas-Labs с палладиевым катализатором. Рядом с каталитической грелкой располагался анализатор кислорода. Относительная влажность в рабочем объеме бокса должна составлять не более 6 %, что контролировалось гигрометром. Для поддержания влажности на заданном уровне в объем перчаточного бокса помещали чаши Петри

с порошком оксида фосфора P_2O_5 . Синтезированный ТЭМ измельчали с помощью дробилки ШД-6 и мельницы ножевого типа ИКА А11 в инертной среде в перчаточном боксе до размера частиц, не превышающих 500 мкм. Затем порошок вместе с размольными шарами помещали в герметичные стаканы из нержавеющей стали. Массы загруженных стаканов должны отличаться друг от друга не более чем на 1 г, при общей массе одного стакана с креплениями на уровне 5 кг. Стаканы устанавливали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM400 МА, где тщательно фиксировали. Надежность крепления стаканов определяли с помощью соответствующих индикаторов. После получения порошка проводили выемку стаканов из ПШМ и естественное их охлаждение до температуры 300 К. Затем стаканы помещали в бокс, где проводили их разгерметизацию и осуществляли отбор полученного порошка ТЭМ в контейнеры.

Для изготовления объемных наноструктурированных ТЭМ методом ИПС получали порошки с преобладанием частиц от 10 до 100 нм, которые являются оптимальными по следующим причинам. Размер зерен в компактируемом ТЭМ коррелирует с дисперсностью исходного порошка ТЭМ. В то же время установлено, что при получении порошков с дисперсностью менее 10 нм в процессе помола активно происходит их объединение в агломераты больших размеров: от сотен нанометров до микрон. Наблюдается также эффект наклепа, увеличивающий размеры частиц. Кроме того, если в процессе изготовления объемных наноструктурированных ТЭМ методом ИПС при повышенных температурах преобладают порошки размером менее 10 нм с высокой удельной поверхностью, то увеличивается вероятность рекристаллизации с образованием зерен большого размера.

В процессе отработки технологии получения порошков с минимальными размерами использовали размольные шары диаметром 3, 5 и 10 мм

и следующие соотношения масс шаров и ТЭМ: 5 : 1, 10 : 1 и 15 : 1. Отработку технологии получения нанодисперсных порошков проводили на различных ТЭМ, представленных выше. При этом зависимость размеров ОКР от времени помола при изменении технологических параметров была идентичной. В качестве примера представлены результаты, полученные для нанодисперсных порошков SiGe (2,2 % (вес.) Р). На рис. 2 представлены зависимости средних размеров ОКР порошка SiGe (2,2 % (вес.) Р) от времени помола. На рис. 2, а показана эта зависимость при использовании размольных шаров диаметром 3, 5 и 10 мм и соотношении массы шаров и ТЭМ 10 : 1. На рис. 2, б показана зависимость размеров ОКР порошка от времени помола для соотношения массы шаров и ТЭМ 5 : 1, 10 : 1, 15 : 1 при использовании шаров диаметром 5 мм.

В результате исследований установлено, что использование размольных шаров с диаметром 5 мм (см. рис. 2, а) и соотношения масс шаров и ТЭМ 10 : 1 (см. рис. 2, б) является оптимальным для получения порошка с минимальными размерами. Увеличение размера шаров и их количества приводит к интенсивному их взаимодействию между собой и с ТЭМ с выделением существенной тепловой энергии при ударах. Это приводит к разрушению шаров и увеличению температуры стаканов, а также к увеличению температуры рабочего барабана мельницы. Увеличение температуры активизирует процесс агломерации и наклепа частиц порошка и, следовательно, увеличивается размер частиц порошка. К тому же в порошке наблюдаются фрагменты железа, снижающие эффективность ТЭМ. Снижение размера шаров до 3 мм и соотношения массы шаров и ТЭМ до 5 : 1 приводит к увеличению времени помола (см. рис. 2). При оптимальном диаметре шаров 5 мм и соотношении массы шаров и ТЭМ 10 : 1 получили порошок SiGe с преобладанием частиц с минимальными размерами ~15 нм (см. рис. 2).

Зависимость размера ОКР порошка от времени для различных частот вращения планетарного диска, на котором закреплены стаканы с ТЭМ, исследовали при использовании шаров диаметром 5 мм и соотношении их массы с массой ТЭМ 10 : 1 (рис. 3, а).

Установлено, что при частоте 200 и 300 об/мин не удастся получить порошок с минимальным размером частиц. Увеличение частоты до 500 об/мин снижает время помола, однако, увеличивается температура и интенсифицируется процесс образования агломератов и наклепа частиц порошка. Таким образом, экспериментально установлена оптимальная частота вращения диска — 400 об/мин, при которой получали минимальные размеры ОКР: для SiGe (2,2 % (вес.) Р) порядка 15 нм. В итоге определены оптимальные

технологические режимы получения порошков ТЭМ:

- диаметр помольных шаров — 5 мм;
- соотношение массы шаров и ТЭМ — 10 : 1;
- скорость вращения планетарного диска — 400 об/мин.

Результаты оценки среднего размера ОКР исследованных порошков ТЭМ при разном времени помола и оптимальных технологических режимах представлены в табл. 2 и на рис. 3, б.

Установлено, что при оптимальных режимах интенсивное измельчение ТЭМ происходит в первые 40 мин, а минимальные размеры порошков достигаются через 50 мин с разбросом до 5 мин для разных ТЭМ. Дальнейшее увеличение времени помола приводит к повышению среднего размера ОКР порошков, что связано с агломерацией порошка и явлением наклепа. В связи с этим установлено оптимальное время помола 50 мин. Необходимо отметить, что для всех ТЭМ, кроме PbTe, достигнуты минимальные размеры ОКР порошков на уровне 14—29 нм. Для PbTe эти размеры значительно больше (84—87 нм), что требует дополнительных экспериментов по совершенствованию технологии получения порошков этого ТЭМ.

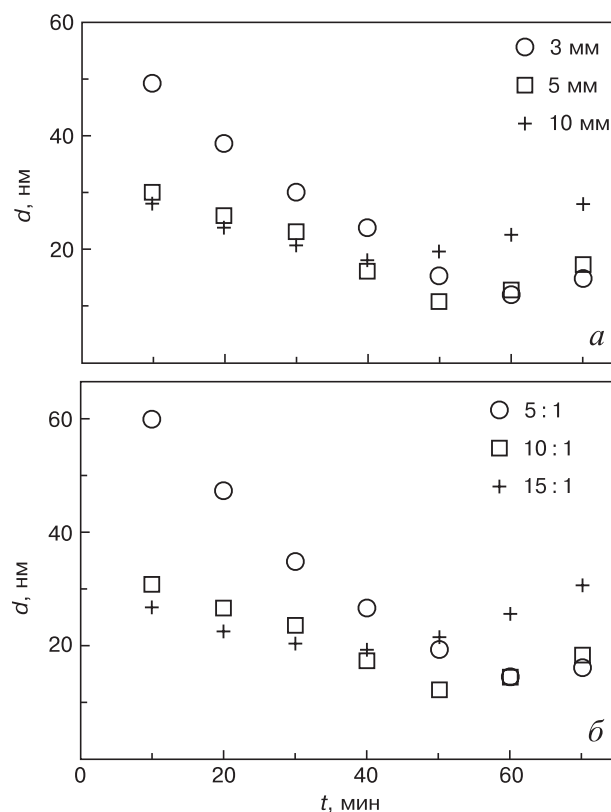


Рис. 2. Зависимости средних размеров ОКР порошка SiGe (2,2 % (вес.) Р) от времени помола: а — при использовании размольных шаров разного диаметра; б — при разном соотношении масс шаров и ТЭМ

Fig. 2. Dependence of the average CSR sizes of the SiGe powder (2.2 wt.% P) on the grinding time: (a) when using grinding balls of different diameters, (б) at different ratio of masses of balls and TEM

Таблица 2

Средние размеры ОКР порошков ТЭМ при разном времени помола
Average CSR sizes of TEM powders at different grinding times

Состав ТЭМ	Средний размер ОКР, нм (± 2 нм)						
	10 мин	20 мин	30 мин	40 мин	50 мин	60 мин	70 мин
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,11 % (вес.) $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$)	34	31	30	28	28	30	34
$\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{1,45}\text{Te}_3$ (3 % (вес.) $\text{Te}_{\text{изб.}}$; 0,09 % (вес.) Pb)	40	35	32	30	29	35	38
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,4 % (вес.) $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$)	44	36	33	30	28	31	36
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,92}\text{Se}_{0,08}$ (3 % (вес.) $\text{Te}_{\text{изб.}}$; 0,3 % (вес.) Pb и 1,7 % (вес.) Se)	42	35	32	30	28	32	34
PbTe (0,2 % (вес.) PbI_2 ; 0,3 вес. % Ni)	105	98	90	86	84	98	108
PbTe (2,98 % (вес.) Ni; 0,93 % (вес.) PbI_2)	110	103	92	89	87	100	105
$\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$	38	28	26	26	24	28	34
$\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ (1,8 % (вес.) Cu)	36	26	22	19	18	21	32
$\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (2,2 % (вес.) P)	32	28	25	19	14	16	20
$\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (0,78 % (вес.) B)	31	27	23	16	12	15	19

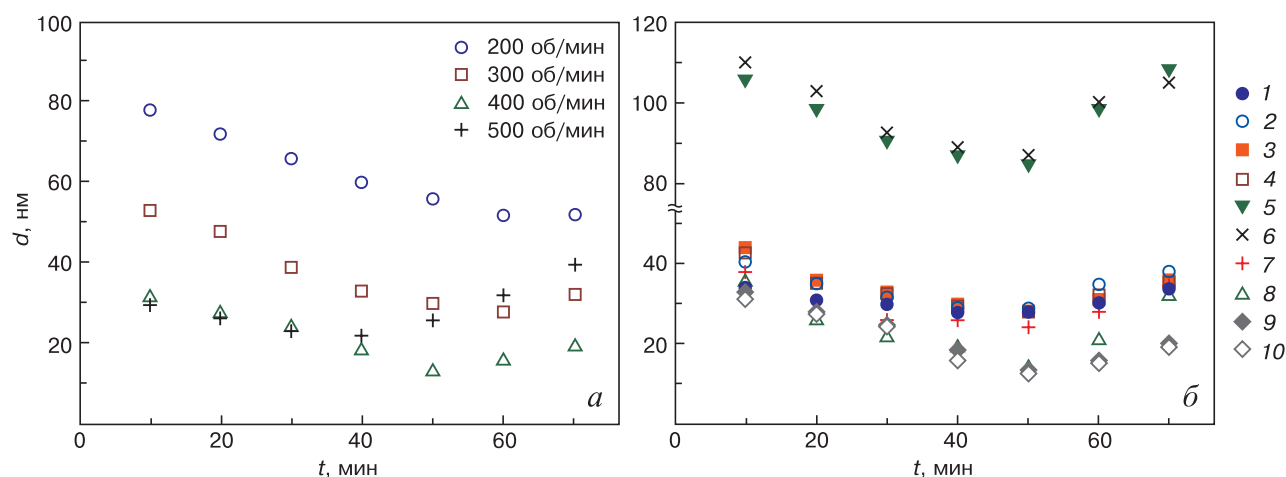


Рис. 3. Зависимости размера частиц порошка SiGe (2,2 % (вес.) P) от времени помола при различной частоте вращения (от 200 до 500 об/мин) планетарного диска шаровой мельницы (а) и среднего размера ОКР порошков ТЭМ от времени помола (б):

б: 1 — $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$; 2 — $\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{1,45}\text{Te}_3$; 3 — $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$; 4 — $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,92}\text{Se}_{0,08}$; 5 — PbTe (0,2 % (вес.) PbI_2 ; 0,3 вес. % Ni); 6 — PbTe (2,98 % (вес.) Ni; 0,93 % (вес.) PbI_2); 7 — $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$; 8 — $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$; 9 — $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (2,2 % (вес.) P); 10 — $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (0,78 % (вес.) B)

Fig. 3. Dependences of the particle size of the SiGe powder (2.2 wt.% P) on the grinding time at different rotational speeds (from 200 to 500 rpm) of the planetary disk of the ball mill (a) and the average CSR size of TEM powders on the grinding time (b): б: (1) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$; (2) $\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{1,45}\text{Te}_3$; (3) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$; (4) $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,92}\text{Se}_{0,08}$; (5) PbTe (0.2 wt.% PbI_2 ; 0.3 wt.% Ni); (6) PbTe (2.98 wt.% Ni; 0.93 wt.% PbI_2); (7) $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$; (8) $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$; (9) $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (2.2 wt.% P); (10) $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (0.78 wt.% B)

Результаты исследования фазового состава и тонкой структуры порошков термоэлектрических материалов

Состав порошков определяли по данным о параметрах кристаллической решетки. Размер ОКР порошков ТЭМ и микродеформации ϵ оценивали по уширению пиков на рентгеновской дифрактограмме. В результате исследований дифрактограмм от порошков ТЭМ, изготовленных при различном времени помола, можно сделать следующие выводы. При увеличении времени помола тонкая структура

ТЭМ изменяется незначительно. Минимальные размеры ОКР порошков наблюдаются после времени помола 50 мин. При разном времени помола порошков параметры решетки и, следовательно, состав ТЭМ не изменяются. Значения микродеформаций, вызванных механическим воздействием на ТЭМ, с увеличением времени помола порошков изменяются незначительно. Данные о среднем размере ОКР порошков и значениях микродеформаций после 50 мин помола, а также о параметрах кристаллической решетки всех исследованных ТЭМ приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Средний размер ОКР, значение микродеформаций и параметры кристаллической структуры
исследованных порошков ТЭМ**

The average CSR size, the value of microdeformations and the parameters of the crystal structure of TEM powders

ТЭМ	Средний размер ОКР, нм	Микродеформации, %	Параметр решетки, нм
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,11 % (вес.) $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$)	28 ± 2	$0,88 \pm 0,02$	$a = 0,4373 \pm 0,0001$, $c = 3,0389 \pm 0,0001$
$\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{1,45}\text{Te}_3$ (3 % (вес.) $\text{Te}_{\text{изб}}$; 0,09 % (вес.) Pb)	29 ± 2	$0,43 \pm 0,02$	$a = 0,4297 \pm 0,0001$, $c = 3,0474 \pm 0,0001$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,4 % (вес.) $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$)	28 ± 2	$0,71 \pm 0,02$	$a = 0,4373 \pm 0,0001$, $c = 3,0392 \pm 0,0001$
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,92}\text{Se}_{0,08}$ (3 % (вес.) $\text{Te}_{\text{изб}}$; 0,3 % (вес.) Pb; 1,7 % (вес.) Se)	28 ± 2	$0,46 \pm 0,02$	$a = 0,4289 \pm 0,0001$, $c = 3,0453 \pm 0,0001$
PbTe (0,2 % (вес.) PbI_2 ; 0,3 вес. % Ni)	84 ± 2	$0,30 \pm 0,02$	$a = 0,6461 \pm 0,0001$
PbTe (2,98 % (вес.) Ni; 0,93 % (вес.) PbI_2)	87 ± 2	$0,45 \pm 0,02$	$a = 0,6463 \pm 0,0001$
$\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$	24 ± 2	$0,53 \pm 0,02$	$a = 0,4195 \pm 0,0001$, $c = 1,0563 \pm 0,0001$
$\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ (1,8 % (вес.) Cu)	18 ± 2	$0,56 \pm 0,02$	$a = 0,4212 \pm 0,0001$, $c = 1,0642 \pm 0,0001$
$\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (2,2 % (вес.) P)	14 ± 2	$1,43 \pm 0,02$	$a = 0,5458 \pm 0,0001$
$\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (0,78 % (вес.) B)	12 ± 2	$1,65 \pm 0,02$	$a = 0,5452 \pm 0,0001$

Согласно данным табл. 3, минимальную дисперсность порошков получили для твердых растворов на основе SiGe, обладающего максимальной твердостью среди исследованных ТЭМ, что согласуется с формулой (1). Как пример, на рис. 4 представлена рентгеновская дифрактограмма для порошков ТЭМ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,11 % (вес.) $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) после их помола в течение 50 мин. На дифрактограмме показана зависимость количества импульсов, регистрируемых детектором, при различных углах (θ) падения рентгеновских лучей на образец. В представленном наборе дифракционных отраже-

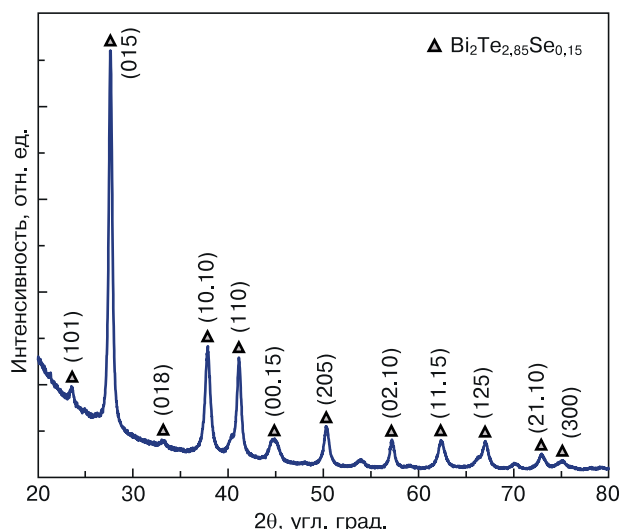


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма от порошка $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ после помола в течение 50 мин

Fig. 4. Diffraction pattern of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ powder after grinding for 50 min

ний (дифракционных максимумов), каждое из них характеризуется определенным межплоскостным расстоянием и интенсивностью.

Исследования порошков $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$, изготовленных при разном времени помола, методом рентгеновской дифрактометрии позволили получить данные о тонкой структуре, составе и параметрах кристаллической решетки (табл. 4).

Анализ данных, представленных в табл. 4, позволяет сделать вывод, что порошок однофазный: на дифрактограмме присутствуют только отражения от твердого раствора Bi_2Te_3 — Bi_2Se_3 . Параметр решетки соответствует составу 5 % (мол.) Bi_2Se_3 — 95 % (мол.) Bi_2Te_3 ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$). Дифракционные максимумы сильно уширены, что говорит о малом размере областей ОКР и присутствии микродеформаций. При увеличении времени помола тонкая структура твердого раствора изменяется незначительно. При этом параметры решетки и, следовательно, состав не изменяются. После помола в течение 50 мин средний размер ОКР, оцененный по уширению пиков на рентгеновской дифрактограмме, составляет 28 ± 2 нм, а величина микродеформаций — $0,88 \pm 0,02$ %.

На рис. 5 приведено ПЭМ-изображение частиц порошка $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ после помола в течение 50 мин.

Порошок $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ представляет собой трехмерные агломераты сложной формы различных размеров. Размер основной массы агломератов лежит в диапазоне 100—700 нм. Агломераты состоят из сросшихся или слипшихся мелкодисперсных

Таблица 4

Средние размеры ОКР, значения микродеформаций, параметры кристаллической решетки и фазовый состав порошков $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ при разном времени помола

Average CSR sizes, microdeformation values, crystal lattice parameters and phase composition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ powders at different grinding times

Время помола, мин	Средний размер ОКР, нм	Микродеформации, %	Параметр решетки, нм	Состав
10	34 ± 2	$1,08 \pm 0,02$	$a = 0,4373 \pm 0,0001$, $c = 3,0389 \pm 0,0001$	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$
20	31 ± 2	$1,05 \pm 0,02$		
30	30 ± 2	$0,88 \pm 0,02$		
40	28 ± 2	$0,89 \pm 0,02$		
50	28 ± 2	$0,88 \pm 0,02$		
60	30 ± 2	$0,89 \pm 0,02$		
70	34 ± 2	$0,89 \pm 0,02$		

частиц (см. рис. 5, а—в), размеры которых после 50 мин помола изменяются в основном от 10 до 60 нм. На рис. 5, д и е приведены отдельные частицы размером порядка 60 и 20 нм соответственно

На рис. 6 также как пример представлена рентгеновская дифрактограмма для порошков $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ после помола в течение 40 мин.

В табл. 5 представлены результаты анализа рентгеновских дифрактограмм порошков $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$ и $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ (1,8 % (вес.) Cu), изготовленных при разном времени помола. Получены данные о тонкой структуре, параметрах кристаллической решетки и составе ТЭМ при разном времени помола.

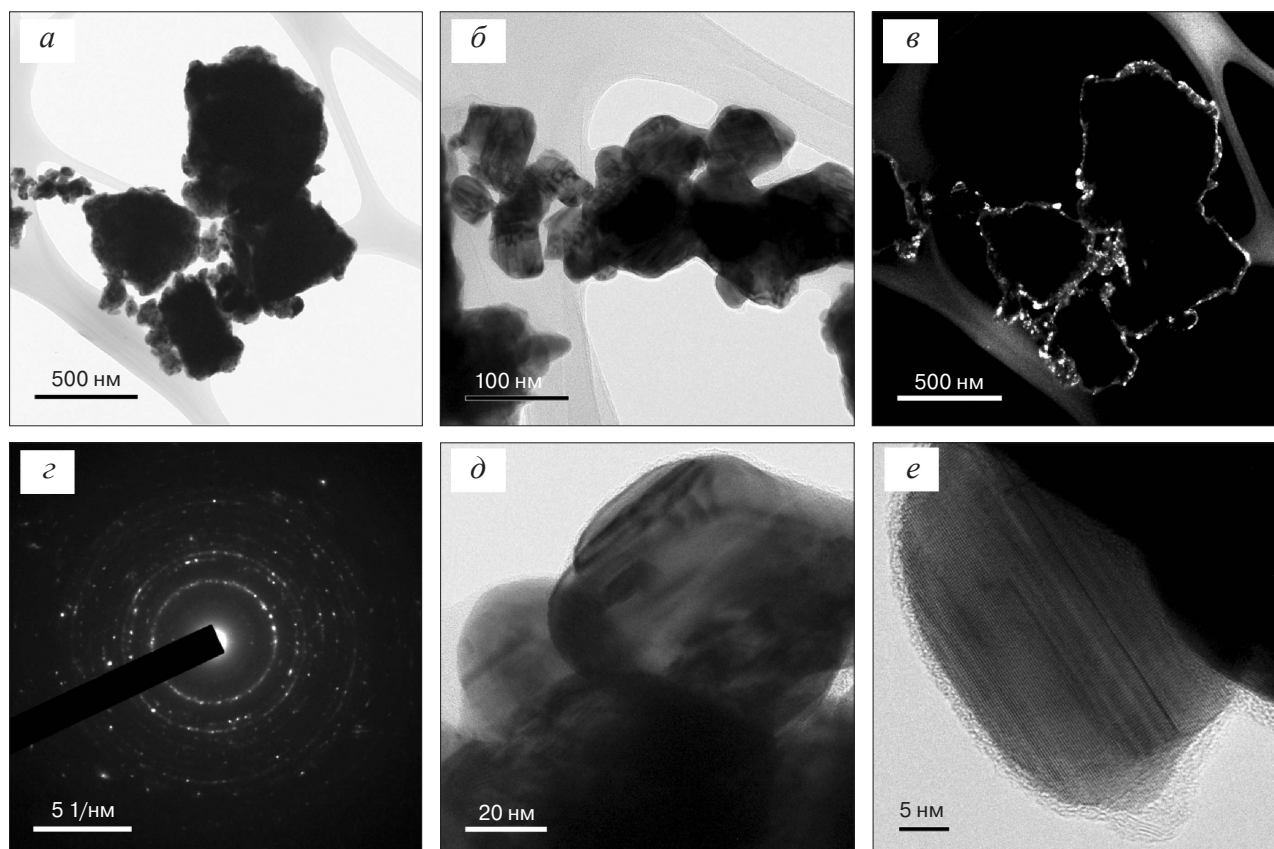


Рис. 5. ПЭМ-изображение агломератов и отдельных частиц порошка $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ после помола в течение 50 мин: а, б — светлопольное изображение; в — темнопольное изображение агломератов; г — электроннограмма; д, е — изображение отдельных частиц порошка в высоком разрешении

Fig. 5. TEM image of agglomerates and individual particles of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ powder after grinding for 50 min: (a, б) bright field, (в) dark-field images of agglomerates, (г) electron diffraction pattern, (д, е) high-resolution image of individual powder particles

Таблица 5

Средние размеры ОКР, значения микродеформаций, параметры кристаллической решетки и фазовый состав порошков на основе GeTe при разном времени помола

Average CSR sizes, microdeformation values, crystal lattice parameters, and phase composition of powders based on GeTe at different milling times

Время помола, мин	Средний размер ОКР, нм	Микродеформации ϵ , %	Периоды решетки, нм	Состав
20	28 ± 2	$0,53 \pm 0,02$	$a = 0,4195 \pm 0,0001$ $c = 1,0563 \pm 0,0001$	$\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$
40	26 ± 2	$0,53 \pm 0,02$		
50	24 ± 2	$0,53 \pm 0,02$		
20	26 ± 2	$0,57 \pm 0,02$	$a = 0,4212 \pm 0,0001$ $c = 1,0642 \pm 0,0001$	$\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$
40	19 ± 2	$0,56 \pm 0,02$		
50	18 ± 2	$0,57 \pm 0,02$		

В результате исследования фазового состава порошков $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$ и $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ (1,8 % (вес.) Cu) после разного времени помола установлено, что порошки однофазные, выделения вторых компонентов не наблюдали. Составы твердых растворов не изменялись при увеличении времени помола и соответствовали $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$ и $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$. При увеличении времени помола средние размеры ОКР и значения микродеформаций в обоих ТЭМ изменялись незначительно и составляли для $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$ 24—28 нм, а для $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ (1,8 % (вес.) Cu) 18—26 нм. Размеры частиц и агломератов у $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$ и $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ (1,8 % (вес.) Cu) существенно не отличались. Размеры агломератов в порошке изменялись от сотен нанометров до единиц микрометров. Агломераты состояли из мелкодисперсных частиц со средним размером порядка 18—28 нм.

Заключение

В процессе исследований обосновано создание наноструктурированных ТЭМ с целью снижения теплопроводности и, следовательно, увеличения их термоэлектрической добротности. В основе получения наноструктурированных ТЭМ лежит компактирование нанодисперсных порошков. Определены оптимальные размеры структурных элементов наноструктурированных ТЭМ в интервале 10—100 нм, эффективно рассеивающих фононы со средней длиной свободного пробега, которые определяют максимальный вклад в процессы теплопереноса. При рассмотрении механизмов рассеяния фононов обосновано использование понятия «область когерентного рассеяния».

Разработана технологии синтеза ТЭМ и получения из них нанодисперсных порошков с преобладающим размером частиц от 10 до 100 нм с использованием шаровой планетарной мельницы. Определены оптимальные условия помола ТЭМ:

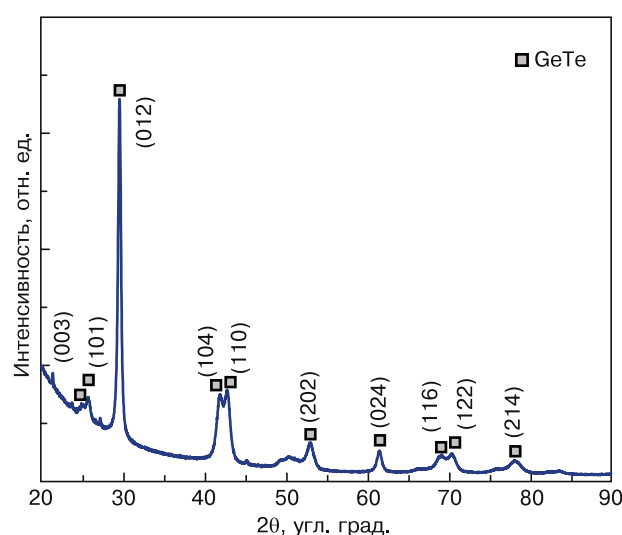


Рис. 6. Дифрактограмма от порошка $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ после 40 мин помола

Fig. 6. Diffraction pattern from $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ powder after 40 min of grinding

диаметр размоленных шаров 5 мм, соотношение массы шаров и ТЭМ 10 : 1, частота вращения планетарного диска 400 об/мин, время помола 50 мин. Получены нанодисперсные порошки ТЭМ на основе Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe , GeTe и SiGe .

Установлено, что при увеличении времени помола тонкая структура ТЭМ изменяется незначительно. Минимальные размеры ОКР порошков наблюдаются после времени помола порядка 50 мин. При разном времени помола порошков параметры решетки и, следовательно, состав ТЭМ не изменяются. Микродеформации, вызванные механическим воздействием на ТЭМ, с увеличением времени помола порошков изменяются незначительно. Для всех исследованных ТЭМ, кроме PbTe , достигнуты минимальные размеры ОКР порошков на уровне 14—29 нм. Для PbTe эти размеры были значительно больше и составили 84—87 нм, что требует дополнительных экспериментов по совершенствованию технологии получения порошков этого ТЭМ.

Библиографический список

1. Sherchenkov A.A., Shtern Yu.I., Mironov R.E., Shtern M.Yu., Rogachev M.S. Current state of thermoelectric material science and the search for new effective materials. *Nanotechnologies in Russia*. 2015; 10(11–12): 827–840. <https://doi.org/10.1134/S1995078015060117>
2. Zhao L.G., Lo S.H., Zhang Y.S., Sun H., Tan G.J., Uher C., Wolverton C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*. 2014; 508: 373–378. <https://doi.org/10.1038/nature13184>
3. Новицкий А.П., Ховайло В.В., Мори Т. Современные разработки и достижения в области термоэлектрических материалов на основе BiCuSeO. *Российские нанотехнологии*. 2021; 16(3): 324–338. <https://doi.org/10.1134/S1992722321030158>
4. Shtern M., Rogachev M., Shtern Y., Sherchenkov A., Babich A., Korchagin E., Nikulin D. Thermoelectric properties of efficient thermoelectric materials on the basis of bismuth and antimony chalcogenides for multisection thermoelements. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 877: 160328–160341. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160328>
5. Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И., Ховайло В.В. Термоэлектрическая эффективность низкотемпературных генераторных материалов, возможности ее повышения. *Вестник Челябинского государственного университета*. 2015; (7(362)): 21–29.
6. Иванов А.А., Каплар Е.П., Прилепо Ю.П., Муравьев В.В., Устинов В.С. Прогресс в исследованиях перспективных высокоэффективных термоэлектрических материалов. *Российские нанотехнологии*. 2021; 16(3): 296–310. <https://doi.org/10.1134/S1992722321030067>
7. Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. Current trends in the physics of thermoelectric materials. *Physics–Uspekhi*. 2010; 53(8): 789–803. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0180.201008b.0821>
8. Шабалдин А.А., Самунин А.Ю., Константинов П.П., Новиков С.В., Бурков А.Т., Бу З., Пеи Ю. Влияние термической предыстории на свойства эффективных термоэлектрических сплавов $\text{Ge}_{0.86}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_{0.04}\text{Te}$. *Физика и техника полупроводников*. 2022; 56(3): 261–266. <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.03.52107.34>
9. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Никулин Д.С., Райкина О.А. Термоэлектрические свойства твердых растворов системы Sb_2Te_3 – Bi_2Te_3 , полученных кристаллизацией в жидкости. *Неорганические материалы*. 2016; 52(8): 815–821. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16080078>
10. Minnich A., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy and Environmental Science*. 2009; 2: 466–479. <https://doi.org/10.1039/B822664B>
11. Lan Y., Minnich A.J., Chen G., Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*. 2010; 20(3): 357–376. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901512>
12. Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., 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. *Science*. 2008; 320(5876): 634–638. <https://doi.org/10.1126/science.1156446>
13. Sherchenkov A.A., Shtern Y.I., Shtern M.Y., Rogachev M.S. Prospects of creating efficient thermoelectric materials based on the achievements of nanotechnology. *Nanotechnologies in Russia*. 2016; 11(7–8): 387–400. <https://doi.org/10.1134/S1995078016040157>
14. Scheele M., Oeschler N., Meier K., Koronowski A., Klinker C., Weller H. Synthesis and thermoelectric characterization of Bi_2Te_3 nanoparticles. *Advanced Functional Materials*. 2009; 19: 3476–3483. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901261>
15. Wang X.W., Lee H., Lan Y.C., Zhu G.H., Joshi G., Wang D.Z., Yang J., Muto A.J., Tang M.Y., Klatsky J., Song S., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy. *Applied Physics Letters*. 2008; 93(19): 193121–193124. <https://doi.org/10.1063/1.3027060>
16. Zheng Y., Zhang Q., Su X., Xie H., Shu S., Chen T., Tan G., Yan Y., Tang X., Uher C., Snyder G.J. Mechanically robust BiSbTe alloys with superior thermoelectric performance: a case study of stable hierarchical nanostructured thermoelectric materials. *Advanced Energy Materials*. 2015; 5: 1401391–1401401. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401391>
17. Tao Q., Deng R., Li J., Yan Y., Su X., Poudeu P.F.P., Tang X. Enhanced thermoelectric performance of $\text{Bi}_{0.46}\text{Sb}_{1.54}\text{Te}_3$ nanostructured with CdTe. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020; 12(23): 26330–26341. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03225>
18. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит; 2009. 416 с.
19. Гусев А.И., Курлов А. С. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен). *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008; 30(5): 679–694.
20. Bogomolov D.I., Bublik V.T., Ivanov A.A., Voronov M.V., Lavrentev M.G., Panchenko V.P., Parkhomenko Yu.N., Tabachkova N.Yu. Structural transformations in $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ solid solutions grown by spark plasma sintering. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019; 1347: 012120–012128. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1347/1/012120>
21. Munir Z., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*. 2006; 41: 763–777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>
22. Булат Л.П., Освенский В.Б., Пшеная–Северин Д.А. Влияние распределения зерен по размерам на решеточную теплопроводность наноструктурированных материалов на основе Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 . *Физика твердого тела*. 2013; 55(12): 2323–2330.
23. Булат Л.П., Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Пшеная–Северин Д.А. Исследование возможностей увеличения термоэлектрической эффективности в наноструктурированных материалах на основе Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 . *Физика твердого тела*. 2012; 54(11): 2036–2042.
24. Иванов А.А., Акчури Р.Х., Богомолов Д.И., Бублик В.Т., Воронов М.В., Лаврентьев М.Г., Панченко В.П., Пархоменко Ю.Н., Табачкова Н.Ю. Фазовый состав и термоэлектрические свойства материалов на основе Cu_{2-x}Se ($0.03 \leq x \leq 0.23$). *Российские нанотехнологии*. 2021; 16(3): 387–392. <https://doi.org/10.1134/S1992722321030080>
25. Rogachev M.S., Shtern M.Yu., Shtern Yu.I. Mechanisms of heat transfer in thermoelectric materials. *Nano-*

biotechnology Reports. 2021; 16(3): 308—315. <https://doi.org/10.1134/S2635167621030162>

26. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid J. Thermoelectrics: basic principles and new materials developments. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag; 2001. 293 p.

27. Aswal D.K., Basu R., Singh A. Key issues in development of thermoelectric power generators: high figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects. *Energy Convers and Management*. 2016; 114: 50—67. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.065>

28. Zhao L.D., Wu H.J., Hao S.Q., Wu Ch., Zhou X., Biswas K., He J., Hogan T., Uher C., Wolverton C., Dravid V., Kanatzidis M. All-scale hierarchical thermoelectrics: MgTe in PbTe facilitates valence band convergence and suppresses bipolar thermal transport for high performance. *Energy and Environmental Science*. 2013; 6(11): 3346—3355. <https://doi.org/10.1039/C3EE42187B>

29. Kim H.-S., Gibbs Z.M., Tang Y., Wang H., Snyder G.J. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*. 2015; 3: 041506—041511. <https://doi.org/10.1063/1.4908244>

30. Shakouri A. Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials. *Annual Review of Materials Research*. 2011; 41: 399—431. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100445>

31. Tritt T.M. Thermal conductivity theory, properties, and applications. USA, NY: Springer US; 2004. 290 p. <https://doi.org/10.1007/b136496>

32. Slack G.A., Tsoukala V.G. Some properties of semiconducting IrSb₃. *Journal of Applied Physics*. 1994; 76(3): 1665—1671. <https://doi.org/10.1063/1.357750>

33. Хвезюк В.И., Скрыбин А.С. Теплопроводность наноструктур. *Теплофизика высоких температур*. 2017; 55(3): 447—471. <https://doi.org/10.7868/S0040364417030127>

34. Булат Л.П., Драбкин И.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Пшеный-Северин Д.А. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала на основе твердого раствора Bi_xSb_{2-x}Te₃. *Физика твердого тела*. 2010; 52(9): 1712—1716.

35. Булат Л.П., Драбкин И.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Пшеный-Северин Д.А. Расчет теплопроводности наноструктурированного Bi₂Te₃ с учетом реального фононного спектра. *Физика и техника полупроводников*. 2017; 51(6): 729—732. <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.06.44544.03>

References

1. Sherchenkov A.A., Shtern Yu.I., Mironov R.E., Shtern M.Yu., Rogachev M.S. Current state of thermoelectric material science and the search for new effective materials. *Nanotechnologies in Russia*. 2015; 10(11–12): 827—840. <https://doi.org/10.1134/S1995078015060117>

2. Zhao L.G., Lo S.H., Zhang Y.S., Sun H., Tan G.J., Uher C., Wolverton C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*. 2014; 508: 373—378. <https://doi.org/10.1038/nature13184>

3. Novitskii A.P., Khovailo V.V., Mori T. Modern developments and achievements in the field of thermoelectric materials based on BiCuSeO. *Nanotechnologies in Russia*. 2021; 16(3): 324—338. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S1992722321030158>

4. Shtern M., Rogachev M., Shtern Y., Sherchenkov A., Babich A., Korchagin E., Nikulin D. Thermoelectric properties of efficient thermoelectric materials on the basis of bismuth and antimony chalcogenides for multisection thermoelements. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 877: 160328—160341. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160328>

5. Simkin A.V., Birukov A.V., Repnikov N.I., Khovaylo V.V. Figure of merit of materials for low-temperature thermoelectric generators and the ways to its enhancements. *Bulletin of Chelyabinsk State University*. 2015; (7(362)): 21—29. (In Russ.)

6. Ivanov A.A., Kaplar E.P., Prilepo Yu.P., Murav'ev V.V., Ustinov V.S. Progress in research on promising high-performance thermoelectric materials. *Nanotechnologies in Russia*. 2021; 16(3): 296—310. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S1992722321030067>

7. Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. Current trends in the physics of thermoelectric materials. *Physics-Uspekhi*. 2010; 53(8): 789—803. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0180.201008b.0821>

8. Shabaldin A.A., Samunin A.Yu., Konstantinov P.P., Novikov S.V., Burkov A.T., Bu Z., Pei Y. Effect of thermal

history on the properties of efficient thermoelectric alloys Ge_{0.86}Pb_{0.1}Bi_{0.04}Te. *Semiconductors*. 2022; 56(3): 261—266. (In Russ.). <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.03.52107.34>

9. Ivanova L.D., Petrova L.I., Granatkina Y.V., Mal'chev A.G., Nikhezina I.Y., Nikulin D.S., Raikina O.A. Thermoelectric properties of Sb₂Te₃–Bi₂Te₃ solid solutions prepared through melt solidification in liquids. *Inorganic Materials*. 2016; 52(8): 755—761. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0002337X16080078>

10. Minnich A., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy and Environmental Science*. 2009; 2: 466—479. <https://doi.org/10.1039/B822664B>

11. Lan Y., Minnich A.J., Chen G., Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*. 2010; 20(3): 357—376. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901512>

12. Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D., Muto A., Vashaee D., Chen X., Liu J., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*. 2008; 320(5876): 634—638. <https://doi.org/10.1126/science.1156446>

13. Sherchenkov A.A., Shtern Y.I., Shtern M.Y., Rogachev M.S. Prospects of creating efficient thermoelectric materials based on the achievements of nanotechnology. *Nanotechnologies in Russia*. 2016; 11(7–8): 387—400. <https://doi.org/10.1134/S1995078016040157>

14. Scheele M., Oeschler N., Meier K., Koronowski A., Klinker C., Weller H. Synthesis and thermoelectric characterization of Bi₂Te₃ nanoparticles. *Advanced Functional Materials*. 2009; 19: 3476—3483. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901261>

15. Wang X.W., Lee H., Lan Y.C., Zhu G.H., Joshi G., Wang D.Z., Yang J., Muto A.J., Tang M.Y., Klatsky J., Song S., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon

germanium bulk alloy. *Applied Physics Letters*. 2008; 93(19): 193121—193124. <https://doi.org/10.1063/1.3027060>

16. Zheng Y., Zhang Q., Su X., Xie H., Shu S., Chen T., Tan G., Yan Y., Tang X., Uher C., Snyder G.J. Mechanically robust BiSbTe alloys with superior thermoelectric performance: a case study of stable hierarchical nanostructured thermoelectric materials. *Advanced Energy Materials*. 2015; 5: 1401391—1401401. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401391>

17. Tao Q., Deng R., Li J., Yan Y., Su X., Poudeu P.F.P., Tang X. Enhanced thermoelectric performance of Bi_{0.46}Sb_{1.54}Te₃ nanostructured with CdTe. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020; 12(23): 26330—26341. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03225>

18. Gusev A.I. Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies. Moscow: Fizmatlit; 2009. 416 p. (In Russ.)

19. Gusev A.I., Kurlov A.S. Characterization of nanocrystalline materials by the size of particles (grains). *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. 2008; 30(5): 679—694. (In Russ.)

20. Bogomolov D.I., Bublik V.T., Ivanov A.A., Voronov M.V., Lavrentev M.G., Panchenko V.P., Parkhomenko Yu.N., Tabachkova N.Yu. Structural transformations in (Bi, Sb)₂Te₃ solid solutions grown by spark plasma sintering. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019; 1347: 012120—012128. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1347/1/012120>

21. Munir Z., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*. 2006; 41: 763—777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>

22. Bulat L.P., Osvenskii V.B., Pshenai-Severin D.A. Influence of grain size distribution on the lattice thermal conductivity of Bi₂Te₃–Sb₂Te₃-based nanostructured materials. *Physics of the Solid State*. 2013; 55(12): 2442—2449. (In Russ.)

23. Bulat L.P., Osvenskii V.B., Parkhomenko Y.N., Pshenai-Severin D.A. Investigation of the possibilities for increasing the thermoelectric figure of merit of nanostructured materials based on Bi₂Te₃–Sb₂Te₃ solid solutions. *Physics of the Solid State*. 2012; 54(11): 2165—2172. (In Russ.)

24. Ivanov A.A., Akchurin R.Kh., Bogomolov D.I., Bublik V.T., Voronov M.V., Lavrent'ev M.G., Panchenko V.P., Parkhomenko Yu.N., Tabachkova N.Yu. Phase composition and thermoelectric properties of materials based on Cu_{2-x}Se (0.03 ≤ x ≤ 0.23). *Nanotechnologies in Russia*. 2021; 16(3): 387—392. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S1992722321030080>

25. Rogachev M.S., Shtern M.Yu., Shtern Yu.I. Mechanisms of heat transfer in thermoelectric materials. *Nanobiotechnology Reports*. 2021; 16(3): 308—315. <https://doi.org/10.1134/S2635167621030162>

26. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid J. Thermoelectrics: basic principles and new materials developments. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2001. 293 p.

27. Aswal D.K., Basu R., Singh A. Key issues in development of thermoelectric power generators: high figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects. *Energy Conversion and Management*. 2016; 114: 50—67. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.065>

28. Zhao L.D., Wu H.J., Hao S.Q., Wu Ch., Zhou X., Biswas K., He J., Hogan T., Uher C., Wolverton C., Dravid V., Kanatzidis M. All-scale hierarchical thermoelectrics: MgTe in PbTe facilitates valence band convergence and suppresses bipolar thermal transport for high performance. *Energy and Environmental Science*. 2013; 6(11): 3346—3355. <https://doi.org/10.1039/C3EE42187B>

29. Kim H.-S., Gibbs Z.M., Tang Y., Wang H., Snyder G.J. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*. 2015; 3: 041506—041511. <https://doi.org/10.1063/1.4908244>

30. Shakouri A. Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials. *Annual Review of Materials Research*. 2011; 41: 399—431. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100445>

31. Tritt T.M. Thermal conductivity theory, properties, and applications. USA, NY: Springer US; 2004. 290 p. <https://doi.org/10.1007/b136496>

32. Slack G.A., Tsoukala V.G. Some properties of semiconducting IrSb₃. *Journal of Applied Physics*. 1994; 76(3): 1665—1671. <https://doi.org/10.1063/1.357750>

33. Khvesyuk V.I., Skryabin A.S. Heat conduction in nanostructures. *High Temperature*. 2017; 55(3): 434—456. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0040364417030127>

34. Bulat L.P., Drabkin I.A., Karataev V.V., Osvenskii V.B., Pshenai-Severin D.A. Effect of boundary scattering on the thermal conductivity of a nanostructured semiconductor material based on the Bi_xSb_{2-x}Te₃ solid solution. *Physics of the Solid State*. 2010; 52(9): 1836—1841. (In Russ.)

35. Bulat L.P., Drabkin I.A., Karataev V.V., Osvenskii V.B., Pshenai-Severin D.A. Calculation of the thermal conductivity of nanostructured Bi₂Te₃ taking into account the real phonon spectrum. *Semiconductors*. 2017; 51(6): 729—732. (In Russ.). <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.06.44544.03>

Информация об авторе / Information about the author

Штерн Максим Юрьевич — канд. техн. наук, доцент, Московский институт электронной техники, пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0279-2393>; e-mail: M.Y.Shtern@gmail.com

Maxim Yu. Shtern — Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, National Research University of Electronic Technology, 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0279-2393>; e-mail: M.Y.Shtern@gmail.com

Поступила в редакцию 10.08.2022; поступила после доработки 20.09.2022; принята к публикации 22.09.2022
Received 10 August 2022; Revised 20 September 2022; Accepted 22 September 2022

* * *