

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

**Богомолов Д.И.,<sup>1</sup> Лаврентьев М.Г.,<sup>1,2</sup> Панченко В.П.,<sup>1,3</sup> Воронов М.В.,<sup>3</sup>  
Табачкова Н.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup> *ООО "РМТ Электроникс", Москва, Россия*

<sup>3</sup> *АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
редметаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия  
[ntabachkova@gmail.com](mailto:ntabachkova@gmail.com)*

Причины, вызывающие рост термоэлектрической эффективности (ZT) в материалах р-типа на основе халькогенидов сурьмы и висмута, полученных прессованием из нанопорошков до сих пор остаются неясными. В настоящее время нет четких представлений о том, связан ли рост ZT с эффектами внутри зерен за счет большого количества дефектов, образующихся при помоле и прессовании порошка, или с влиянием межзеренных границ. Самой распространенной, точкой зрения является та, что в наноструктурных образцах рассеяние фононов на границах зерен происходит сильнее, чем рассеяние электронов, благодаря чему теплопроводность убывает быстрее электропроводности. Однако сравнение длин свободного пробега электронов и фононов с размерами зерен не подтверждают эту точку зрения.

Цель работы – изучение формирования структуры и свойств твердых растворов (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в зависимости от условий проведения процесса искрового плазменного спекания.

Порошки твердых растворов (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> получали из синтезированного материала заданного состава. Компактные образцы получали методом искрового плазменного спекания в установке SPS–511S. Спекание проводили при температурах от 250 до 550°C под давлением 50 МПа в течение 5 мин. Скорость нагрева до максимальной температуры изменяли от 50 до 400°C/мин. Структурные исследования порошков и спеченного материала проводили методом рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Термоэлектрические свойства объемных материалов измеряли при комнатной температуре методом Хармана.

Поскольку свойства объемного материала в большой мере зависят от его структуры, было проведено исследование образцов на различных стадиях их получения от порошка до спеченного объемного материала. Методами рентгеновской дифрактометрии и ПЭМ было установлено, что частицы порошка твердого раствора (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> сохраняли состав исходного материала, средний размер частиц порошка составлял ~10 нм.

Исследование фазового состава и тонкой структуры компактных образцов (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> показали, что все образцы, были однофазные. По уширению дифракционных линий было обнаружено немонотонное изменение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) от температуры спекания. Для получения более полного представления о структуре образцов было проведено исследование методом ПЭМ, которое показало, что уже при 250 °C зерна имеют размер на порядок больше исходных частиц порошка и продолжают расти по мере повышения температуры спекания до 400 °C. Для образцов, спеченных при температурах от 250°C до 350°C, характерен разброс зерен по размерам, который уменьшается при температуре спекания 400°C. По данным просвечивающей электронной микроскопии, в образцах, спеченных при 400°C увеличивается количество межзеренных стыков, приближающихся к равновесным и внутренняя структура зерен становится более

совершенной. При температуре спекания 450°C картина на изображениях ПЭМ резко меняется. В структуре появляется большое количество наноразмерных зерен (~10–20 нм), расположенных преимущественно внутри объема зерна. Размеры ОКР при этой температуре спекания уменьшаются. При температуре спекания 500°C количество новых зерен существенно возрастает, а сами они увеличиваются в размерах и имеют хорошую огранку. В объеме «старого» зерна наблюдаются зерна разного размера: вновь зародившиеся и успевшие вырасти в процессе спекания. В некоторых случаях вновь выросшие мелкие зерна занимают весь объем «старого» зерна. В структуре спеченных при 500°C образцов наблюдаются поры, размер и количество которых значительно больше, чем при температуре 450°C. При температуре спекания 550°C выросшие мелкие зерна занимают весь объем «старых» зерен, в результате чего формируется новая структура, состоящая из сравнительно крупных зерен.

Рассмотрим возможную связь термоэлектрических свойств материала, полученного методом искрового плазменного спекания при различных температурах, с соответствующими изменениями структуры. Возрастание электропроводности с повышением температуры спекания может быть обусловлено двумя факторами. С одной стороны, при низких температурах спекания (по крайней мере, до 350 °C) образцы являются недоспеченными, о чем свидетельствует низкая относительная плотность материала. С увеличением температуры спекания до 350–400 °C уменьшается доля межзеренных границ с высоким электрическим сопротивлением. С другой стороны, возрастание электропроводности при увеличении температуры спекания может быть связано с перераспределением и изменением формы нахождения неравновесных собственных точечных дефектов. При температуре спекания до 400 °C теплопроводность возрастает в результате увеличения электронного вклада. Однако при температурах спекания выше 400 °C, при которых происходит образование новых мелких зерен в объеме старого зерна, наблюдается уменьшение теплопроводности. Такое снижение теплопроводности при продолжающемся возрастании электропроводности может быть обусловлено только уменьшением решеточной (фононной) теплопроводности.

Соотношения времени нагрева в импульсах к времени отключения тока может позволить выявить роль процессов диффузии отдельных точечных дефектов с одной энергией активации и кооперативных процессов движения дислокаций и границ зерен с другой энергией активации. При уменьшении эффективного времени нагрева уменьшается средний размер зерен. Но количество мелких частиц внутри зерен тоже уменьшается. Значит процессы, связанные с кооперативным смещением дефектов (дислокаций и границ зерен) преобладают над диффузией точечных дефектов. Зарождение частиц связанное с диффузией точечных дефектов внутри зерен подавляется при уменьшении соотношения времени нагрева в импульсах к времени отключения тока. Увеличение количества импульсов в пакете усиливает роль процессов индивидуальной диффузии точечных дефектов приводящих к образованию новых зерен.

Увеличение скорости нагрева при искровом плазменном спекании не повлияло на структуру полученных образцов. Средний размер зерен и внутренняя структура зерна при увеличении скорости нагрева от 50 до 400°C/мин не изменилась, но появились крупные поры по границам зерен. Появление пор преимущественно по границам зерен говорит о том, что в данном случае существенную роль играет зернограничная диффузия.

Таким образом, в искровом плазменном спекании на формирование структуры оказывает существенное влияние кратковременный локальный перегрев в объеме

зерен, опережающий диффузию к границам зерен. В данных условиях эксперимента варьируя температурный режим, скорость нагрева и создание градиента температуры между центром и границей зерен с помощью чередования импульсов и их отключения не удалось подавить рост зерен связанных с рекристаллизацией. Но удалось разделить диффузионные процессы с разными энергиями активации формирующие структуру и выявить образование локальных частиц того же материала внутри объема зерен. Увеличивая градиент температуры между центром и границей зерна возможно влиять на структурные превращения связанные с участием индивидуальных точечных дефектов приводящих к зарождению новых частиц внутри объема зерен. Полученные результаты позволяют заключить, что наряду с известными процессами формирования наноструктуры, существует другой – высокотемпературный, самоорганизующийся процесс формирования наноструктурного материала, в основе которого лежит перераспределение и изменение формы нахождения неравновесных точечных дефектов. Это расширяет возможности управления свойствами объемного термоэлектрического материала на основе  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-32-20211 мол\_а\_вед.*