

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 53.043

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕКСТУРИРОВАННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА С НАНОЗЕРЕННОЙ
И МИКРОЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРАМИ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ
ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

© 2021 г. О. Н. Иванов^{1,2,*}, М. Н. Япрынцев¹, А. Е. Васильев¹, Н. И. Репников¹

¹ Белгородский государственный университет, Белгород, Россия

² Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия

*E-mail: Ivanov.Oleg@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 02.12.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

С помощью искрового плазменного спекания получены текстурированные образцы термоэлектрического материала $\text{Bi}_{19}\text{Gd}_{0.1}\text{Te}_3$, характеризующиеся формированием ламельной зеренной структуры. Ламельные слои состоят из зерен, вытянутых в плоскости, параллельной направлению приложения давления во время спекания. Свойства образцов, измеренные в направлении, перпендикулярном приложению давления, соответствуют микрозеренным структурам, а в перпендикулярном направлении – нанозеренным, постепенно переходящим при увеличении температуры спекания к микрозеренным структурам. При уменьшении размера зерна электрическое сопротивление постепенно увеличивается, а полная теплопроводность – уменьшается, причем наиболее ярко эти тенденции проявляются при переходе от микрозеренных к нанозеренным структурам. Наблюдаемые размерные эффекты обусловлены рассеянием электронов и фононов на межзеренных границах.

DOI: 10.1134/S1992722321030079

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что многие свойства конструкционных и функциональных поликристаллических материалов сильно зависят от состояния кристаллической (или зеренной) структуры: формы и размера кристаллитов (зерен), преимущественной ориентации зерен (наличия и степени текстурирования), свойств межзеренных границ и т.д. [1–4]. Важной особенностью поликристаллических материалов является возможность реализации в них различных размерных эффектов в некоторых физических свойствах, обычно наблюдаемых при уменьшении размера зерен от микро- до нанодиапазона [5–7]. Размерные эффекты в электрическом сопротивлении, теплопроводности, коэффициенте Зеебека поликристаллических термоэлектрических материалов, развивающиеся при переходе от микро- к нанозеренной структуре, дают дополнительную возможность управления этими основными термоэлектрическими свойствами и, следовательно, дополнительную возможность повышения термоэлектрической добротности материалов [8–11]. Основными физическими механизмами, определяющими размерные эффекты в термоэлектрических свойствах поликристаллических материалов, являются рассея-

ние электронов (влияет на электрическое сопротивление) и фононов (на теплопроводность) на межзеренных границах и явление фильтрации электронов по энергии (на коэффициенте Зеебека) [12–18]. В поликристаллических материалах на основе теллурида висмута (Bi_2Te_3), являющимся самым распространенным материалом для низкотемпературных термоэлектрических применений, межзеренные границы также служат дополнительным источником свободных электронов (из-за наличия на этих границах атомов Te с оборванными химическими связями); этот источник определяет тип основных носителей тока (электроны) и их концентрацию в поликристаллических образцах Bi_2Te_3 [19–21]. Отметим, что длины свободного пробега электронов и фононов существенно различаются, что позволяет сформировать зеренную структуру термоэлектрического материала с таким размером зерна, что межзеренные границы будут наиболее эффективно рассеивать фононы, уменьшая теплопроводность, тогда как рассеяние электронов, повышающее электрическое сопротивление, будет менее эффективным. Так как для достижения максимальной термоэлектрической эффективности необходимо одновременно уменьшать и электрическое со-

противление, и теплопроводность, именно в поликристаллических материалах с нанозеренной структурой существует возможность независимо оптимизировать эти свойства.

Обычно для получения объемных образцов поликристаллических материалов с различными зеренными структурами, необходимыми для реализации размерных эффектов, варьируют как размер частиц в исходном порошке, используемом для спекания образцов, так и некоторые технологические параметры самого процесса спекания, такие как температура и время спекания. В этом случае можно получить серию образцов, различающихся зеренными структурами. Если зерна ориентированы хаотично, то каждый образец в серии будет характеризоваться определенным средним размером зерна, изменяющимся в последовательности серий от микро- до нанодиапазона. Однако в некоторых случаях один и тот же образец поликристаллического материала может одновременно обладать свойствами, характерными для микро- и нанозеренных структур. Действительно, если, во-первых, зерна в поликристаллическом материале обладают таким большим значением формы фактора зерна, что являются наноразмерными в одном (2D-пластинки) или двух (1D-иглы) направлениях объектами, причем, во-вторых, размеры этих объектов существенно различаются в направлениях, соответствующих микро-размеру (в плоскости пластинки или вдоль иглы) и наноразмеру (перпендикулярно плоскости пластинки или игле), и, в-третьих, существует упорядоченное расположение таких зерен в некоторой плоскости (пластинки или иглы лежат преимущественно в этой плоскости, что соответствует формированию текстуры) в образце объемного поликристаллического материала, то свойства такого образца, измеренные вдоль плоскости, будут соответствовать микрозеренной структуре со своим средним микро-размером зерна, а перпендикулярно плоскости – нанозеренной структуре со своим средним наноразмером зерна. Для получения образцов, сочетающих свойства микро- и нанозеренной структур, необходимо, первое, использовать исходный порошок, частицы которого уже являются 2D-пластинками или 1D-иглами, и, второе, использовать способ компактирования исходного порошка, основанный на одно- или двухосном прессовании, что способствует текстурированию материала, спекаемого из исходного порошка.

Благодаря некоторым особенностям кристаллической структуры и химической связи [22, 23] частицы Bi_2Te_3 , синтезируемые химическими методами, как правило, имеют форму тонких гексагональных пластинок, т.е. являются 2D-объектами. При компактировании и спекании объемного поликристаллического материала из исходного порошка, состоящего из таких частиц, с помо-

щью искрового плазменного спекания (ИПС) можно достаточно легко получить сильно текстурированные образцы, в которых 2D-зерна, сформированные из 2D-частиц исходного порошка, преимущественно упорядочены в плоскости, ориентированной перпендикулярно направлению приложения давления при спекании [24–28]. В направлении, лежащем в этой плоскости, зеренная структура текстурированного Bi_2Te_3 может быть рассмотрена как микрозеренная, а в направлении, перпендикулярном плоскости, – как нанозеренная.

Таким образом, цель настоящей работы – изучение размерных эффектов в термоэлектрических свойствах, характерных для микро- и микрозеренной структур, в текстурированных образцах соединения $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$, полученных с помощью ИПС. В исследуемом соединении легирование гадолинием направлено на повышение термоэлектрической добротности Bi_2Te_3 . Известно [29–36], что термоэлектрическая добротность Bi_2Te_3 может быть значительно увеличена с помощью легирования некоторыми редкоземельными элементами (Gd, Lu, Tm, Ce и т.д.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный способ синтеза исходного порошка описан в [37]. Для сольвотермального синтеза исходного порошка $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$ использовали аналитически чистые химические реактивы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, TeO_2 , $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaOH , поли(1-этилпирролидин-2-он), этан-1,2-диол (этиленгликоль). Нитрат висмута, оксид теллура и ацетат гадолиния, взятые в стехиометрическом соотношении, растворяли в смеси этиленгликоля (450 см³) и гидроксида натрия (15 г) при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. После полного растворения исходных веществ в реакционную смесь добавляли поли(1-этилпирролидин-2-он) и оставляли перемешиваться еще в течение 30 мин. Полученную смесь помещали в автоклав, который герметизировали и нагревали до температуры 190°C. Синтез проводили в течение 18 ч. После остывания автоклава до комнатной температуры полученный темно-серый порошок отделяли методом центрифугирования и промывали вначале деионизированной водой до значения pH = 7, а затем несколькими порциями горячего этилового спирта. Синтезированный порошкообразный материал высушивали в вакуумном шкафу при температуре 80°C в течение 8 ч.

Компактирование и спекание объемных образцов осуществляли с помощью ИПС исходного порошка (система SPS-25/10) при давлении 40 МПа в течение 5 мин при различных температурах спекания $T_s = 690, 720, 750, 780$ и 810 К. Из-

менение температуры спекания позволило получить образцы с различными зеренными структурами, различающимися средним размером зерна.

Для исследования морфологии исходного порошка применяли просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) с использованием микроскопа Jeol 2100. Количественный элементный состав исходного порошка определяли с помощью оптико-эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной плазмой параллельного действия (спектрометр ICPE-9000 Shimadzu). Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ исходного порошка и объемных образцов проводили при помощи рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Особенности зеренной структуры объемных образцов изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа Quanta 600. Удельное электрическое сопротивление (ρ) и коэффициент Зеебека (S) измеряли с использованием установки ZEM-3. Для измерения теплопроводности (k) методом лазерной вспышки применяли установку TC-1200.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный порошок являлся однофазным, его кристаллическая структура соответствовала структуре чистого Bi_2Te_3 (PDF № 01-089-4302). Порошок состоял из частиц в форме гексагональных пластинок, имеющих поперечные размеры порядка нескольких сотен нанометров и толщину ~ 100 нм. Формирование гексагональных пластинок связано с анизотропной кристаллической структурой Bi_2Te_3 . ПЭМ-изображение нескольких типичных пластинок приведено на рис. 1а. По данным оптико-эмиссионной спектроскопии содержание Bi, Gd и Te в исходном порошке оказалось равным 38,00, 2,00 и 60,00 ат. % соответственно, что хорошо согласуется с номинальным составом $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$.

Спекание объемных образцов из исходного порошка с помощью ИПС приводит к развитию сильного текстурирования в образцах, легко наблюдаемого на РЭМ-изображениях зеренной структуры, полученных со скола поверхности, ориентированной параллельно и перпендикулярно направлению приложения давления во время спекания. Такие изображения для образца, спекенного при температуре 750 К, показаны на рис. 1б, 1в соответственно. Зеренная структура на рис. 1б представляет собой ламельную структуру, причем ламельные слои лежат в плоскости, перпендикулярной направлению приложения давления, тогда как зеренная структура на рис. 1в представлена хаотично ориентированными зернами, имеющими неправильную форму размером ≤ 1 мкм. Ламельные слои состоят из зерен, вытя-

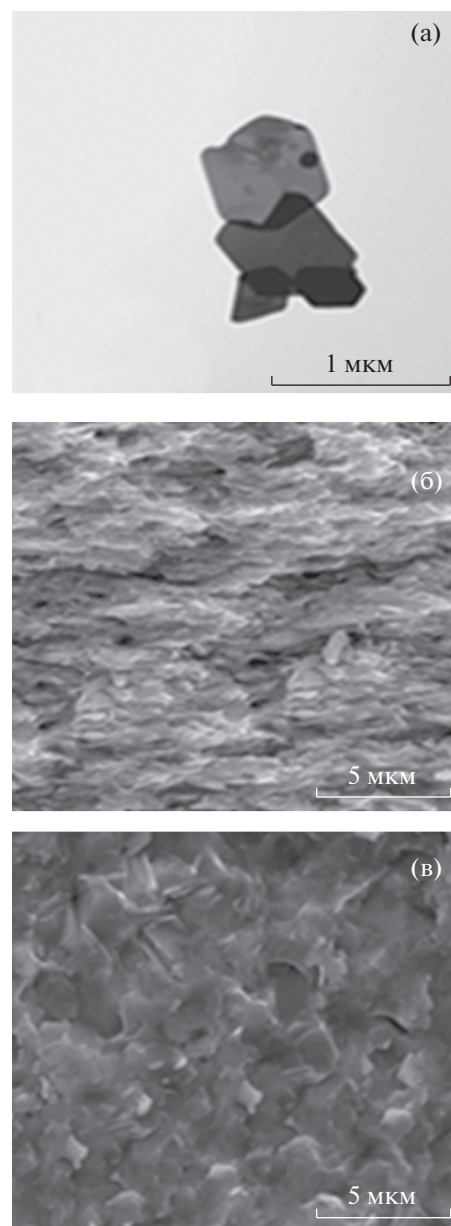


Рис. 1. ПЭМ-изображение частиц в исходном порошке $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$ (а), РЭМ-изображения зеренной структуры объемного образца $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Te}_3$, спекенного при температуре 750 К, полученные с поверхностей, ориентированных параллельно (б) и перпендикулярно (в) направлению приложения давления во время спекания.

нутых в плоскости, параллельной направлению приложения давления, т.е. размеры зерен в направлениях, параллельном и перпендикулярном приложенному давлению, являются различными. Для определения средних размеров зерен \bar{D} в этих двух направлениях были построены гистограммы распределения зерен по размерам. Анализ гистограмм позволил оценить средний размер в направлениях, параллельном (D_{\parallel}) и перпендикуляр-

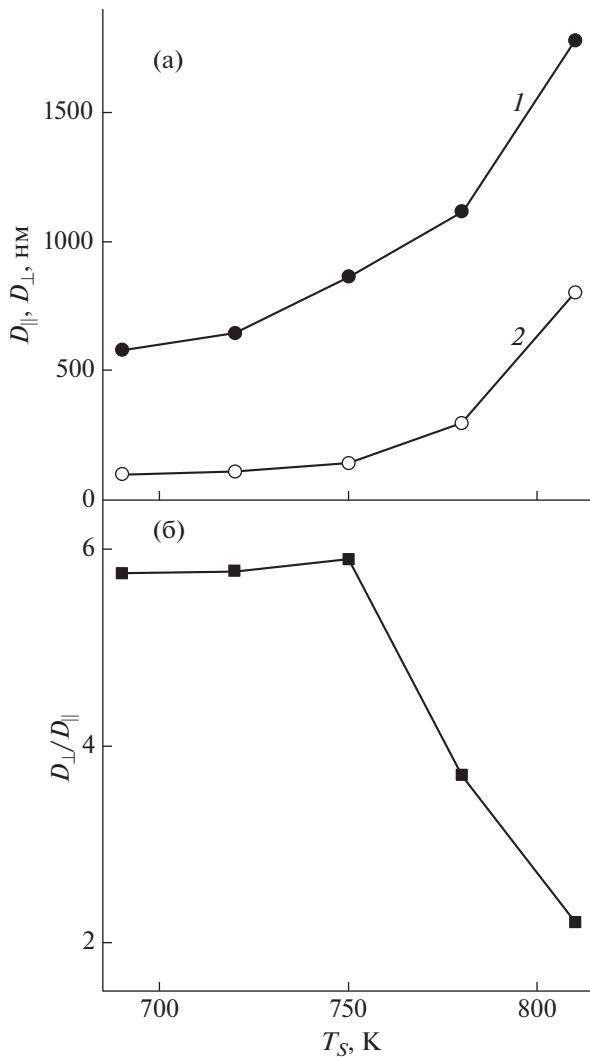


Рис. 2. Зависимости среднего размера зерен D_{\perp} (1) и D_{\parallel} (2) в текстурированных образцах $\text{Bi}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Te}_3$ от температуры искрового плазменного спекания (а); зависимость фактора формы зерна D_{\perp}/D_{\parallel} от температуры ИПС (б). Все зависимости получены для комнатной температуры.

ном (D_{\perp}) приложенному давлению. Размер зерна D_{\perp} оказался значительно больше, чем D_{\parallel} . Кроме того, оба средних размера существенно возрастают при увеличении температуры ИПС (рис. 2а). В общем случае высокотемпературный рост зерен в спекаемых объемных материалах, полученных предварительным компактированием исходного порошка, обусловлен уменьшением энергии системы, имеющей многочисленные поверхности раздела (межзеренные границы). Энергия поверхностей раздела может быть выражена как γA , где γ – удельная энергия поверхности, A – площадь поверхности. При спекании частицы исходного порошка могут сохранять свою форму, но их размер вследствие коалесценции частиц будет

увеличиваться, что уменьшит площадь поверхности спекаемых частиц. Изменение размера частиц с течением времени при изотермическом процессе можно выразить как [38]:

$$\bar{D}_t^n - \bar{D}_0^n = C t \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где \bar{D}_t и \bar{D}_0 – средний размер зерна в момент времени t и первоначальный размер зерна соответственно, E_a – энергия активации роста зерен, R – универсальная газовая постоянная, n и C – константы.

При условии $t = \text{constant}$ увеличение температуры спекания должно приводить к увеличению размера зерен (рис. 2а). Учитывая различие в размерах D_{\parallel} и D_{\perp} и изменение этих размеров с увеличением температуры ИПС, можно утверждать, что свойства образцов (с размером зерна D_{\perp}), измеренные в направлении, перпендикулярном приложению давления, будут соответствовать микроструктурам, а в перпендикулярном направлении (с размером зерна D_{\parallel}) – нанозерненным, постепенно переходящим при увеличении температуры спекания к микроструктурам (будем считать, что наноразмерные структуры соответствуют среднему размеру зерна, равному или меньше 100 нм). Таким образом, в одном и том же текстурированном образце в зависимости от направления измерения можно определить особенности свойств, обусловленные формированием либо нанозерненной, либо микроструктурами.

Для того чтобы количественно охарактеризовать форму зерна в текстурированных образцах и ее зависимость от температуры спекания, можно ввести фактор формы как соотношение D_{\perp}/D_{\parallel} . Чем больше фактор формы, тем сильнее форма зерна отличается от сферической. Зависимость фактора формы от температуры спекания показана на рис. 2б. Видно, что для температур спекания $T_s \leq 690, 720$ и 750 К фактор формы большой, т.е. форма зерна существенно отличается от сферической и зерно с хорошим приближением можно рассматривать как плоский (двумерный) объект. При $T_s > 750$ К фактор формы значительно уменьшается, т.е. форма зерна постепенно трансформируется от двумерного объекта к трехмерному. Такое поведение может быть связано с анизотропией скорости роста зерен в процессе спекания, зависящей от температуры спекания. Важно отметить, что физические свойства зерен Bi_2Te_3 , измеренные в плоскости зерна, будут преимущественно определяться свойствами, характерными для кристаллографической плоскости “ ab ” в кристаллической структуре Bi_2Te_3 , а свойства, измеренные в направлении, перпендикулярном этой плоскости, – свойствами, характерными для кри-

сталлографической оси “с”. Электрические и тепловые свойства монокристаллического Bi_2Te_3 являются сильно анизотропными с соответствующими коэффициентами анизотропии $\rho_c/\rho_{ab} \approx 5-5.5$ и $k_{ab}/k_c \approx 2$ [39, 40]. В нетекстурированных образцах вследствие хаотического расположения зерен термоэлектрические свойства изотропны. Однако развитие текстурирования при ИПС приводит к частичному восстановлению анизотропии в термоэлектрических свойствах, проявляющемуся в том, что свойства, измеренные вдоль направлений, параллельном (далее параллельная ориентация измерения) и перпендикулярном (перпендикулярная ориентация измерения) приложенному давлению во время спекания, оказываются различными. В первом случае свойства преимущественно измеряются вдоль оси “с” зерен, тогда как во втором случае – вдоль плоскости “ab”.

Температурные зависимости удельного электрического сопротивления (а), коэффициента Зеебека (б) и полной теплопроводности (в) образцов, спеченных при температуре 750 К для параллельной и перпендикулярной ориентации измерений, показаны на рис. 3. Для других температур спекания эти зависимости качественно не менялись. Видно, что электрическое сопротивление для перпендикулярной ориентации гораздо меньше, а теплопроводность гораздо больше по сравнению с сопротивлением и теплопроводностью для параллельной ориентации, хотя значения коэффициента Зеебека для обеих ориентаций близки друг к другу. Температурные зависимости ρ , S и k для двух ориентаций измерения качественно подобны. Электрическое сопротивление возрастает с увеличением температуры, что характерно для металлов или вырожденных полупроводников и обусловлено уменьшением подвижности электронов при увеличении температуры при условии слабой или полностью отсутствующей температурной зависимости концентрации электронов, по крайней мере, до температуры наступления собственной проводимости.

Как и ожидалось для полупроводников с электронным типом проводимости, знак S для исследуемых соединений является отрицательным. Коэффициент Зеебека в Bi_2Te_3 и соединениях, основанных на Bi_2Te_3 , является слабо анизотропной величиной, поэтому зависимости $S(T)$ для двух ориентаций измерений практически совпадают. На кривых $S(T)$ также наблюдаются максимумы, типичные для легированных соединений Bi_2Te_3 . Появление этих максимумов связано с биполярным эффектом, когда в полупроводнике присутствуют в качестве носителей заряда и электроны, и дырки.

В общем случае полная теплопроводность исследуемых образцов содержит три вклада: реше-

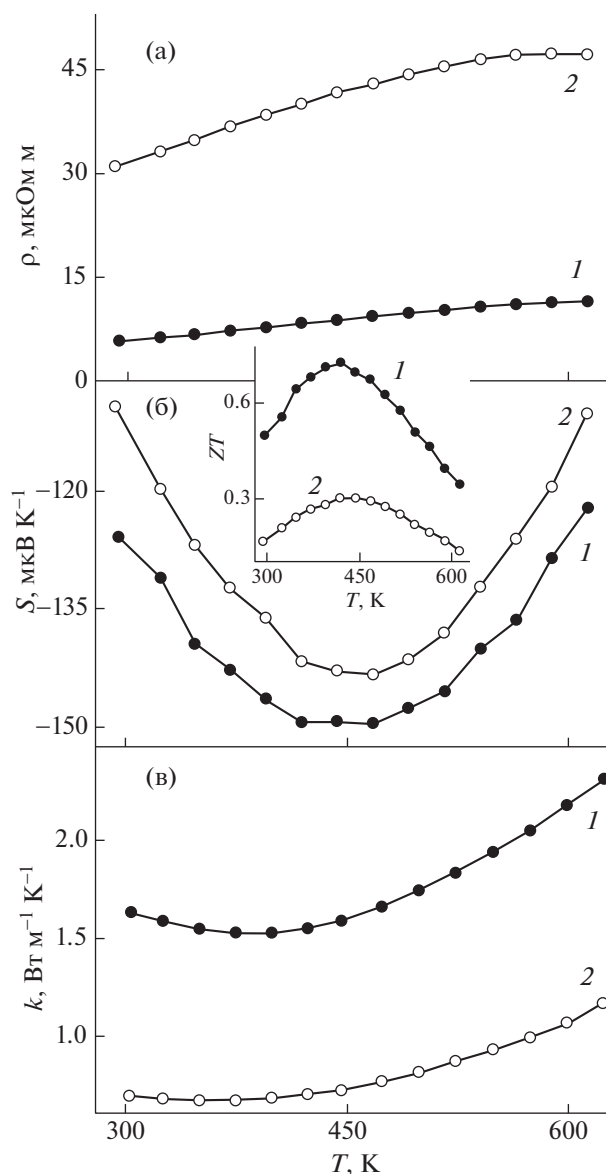


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления (а), коэффициента Зеебека (б) и полной теплопроводности (в) текстурированных образцов $\text{Bi}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Te}_3$, спеченных при температуре 750 К, для перпендикулярной (1) и параллельной (2) ориентаций измерений.

точный, электронный и биполярной теплопроводности. Увеличение теплопроводности для перпендикулярной ориентации измерения по сравнению с теплопроводностью для параллельной ориентации коррелирует с изменением электрического сопротивления (рис. 3а), т.е. определяется поведением электронного вклада в теплопроводность. На кривых $k(T)$ для обеих ориентаций измерения наблюдаются минимумы при температуре ~ 400 К, причем для перпендикулярной ориентации минимум выражен гораздо сильнее. Появление этих минимумов свидетель-

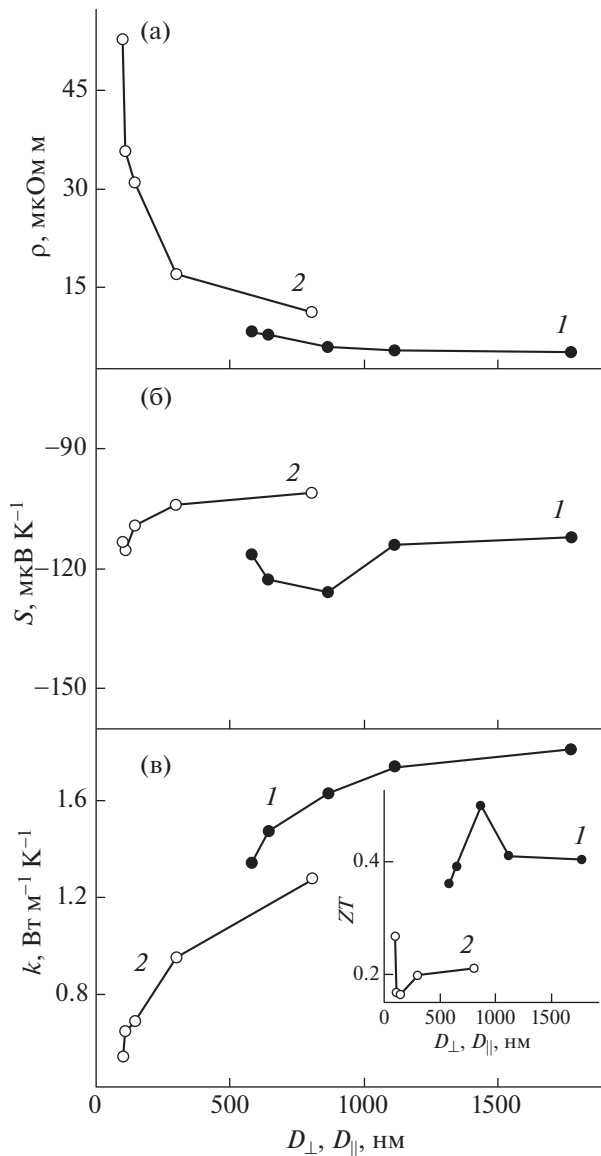


Рис. 4. Зависимости удельного электрического сопротивления (а), коэффициента Зеебека (б) и полной теплопроводности (в) текстурированных образцов $\text{Bi}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Te}_3$ в зависимости от среднего размера зерна D_{\perp} (1) и D_{\parallel} (2). Вставка – зависимость термоэлектрической добротности от D_{\perp} (1) и D_{\parallel} (2).

стует об изменении механизма теплопроводности. Ниже температуры минимума температурная зависимость k определяется преимущественно решеточным вкладом. Известно, что выше температуры Дебая решеточная теплопроводность изменяется как T^{-1} . В соответствии с законом Дюлонга–Пти для этих температур решеточная теплоемкость от температуры не зависит, и энергия фононов линейно растет с ростом температуры. Так как вероятность рассеяния фононов пропорциональна их числу, решеточная теплопроводность уменьшается с увеличением температуры.

Выше температуры минимумов доминирующим вкладом в полную теплопроводность становится вклад биполярной теплопроводности. При биполярной теплопроводности на горячем торце полупроводника происходит термическая генерация электронно-дырочных пар за счет собственной проводимости. Эти пары, являясь электрически нейтральными, двигаются к холодному торцу, где рекомбинируют. При рекомбинации испускается фонон, и энергия рекомбинации, приходящаяся на одну пару, равная или превышающая ширину запрещенной зоны, будет энергией фонона.

Температурные зависимости ρ , S и k были применены для построения зависимостей $ZT(T)$ для параллельной и перпендикулярной ориентации измерений (вставка к рис. 3) с использованием формулы Иоффе:

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho k} \tag{2}$$

Термоэлектрическая добротность для перпендикулярной ориентации существенно выше, чем добротность, измеренная в параллельной ориентации. Максимальное значение добротности (~ 0.75) достигается при температуре ~ 450 К. При текстурировании удельное электрическое сопротивление увеличивается, а полная теплопроводность – уменьшается для параллельной ориентации измерения по сравнению с аналогичными значениями, измеренными для перпендикулярной ориентации. Коэффициент Зеебека от измерительной ориентации практически не зависит. Увеличение электрического сопротивления больше, чем уменьшение теплопроводности, что приводит к почти трехкратному возрастанию ZT для перпендикулярной ориентации.

Так как изменение температуры ИПС позволяет получать образцы с различным средним размером зерна, измеренным для параллельной и перпендикулярной ориентации измерений, можно проанализировать влияние размера зерна на удельное электрическое сопротивление, коэффициент Зеебека и полную теплопроводность образцов. Соответствующие зависимости ρ , S и k от D_{\perp} и D_{\parallel} , полученные для температуры 290 К, показаны на рис. 4, где для ρ и k хорошо виден размерный эффект. При последовательном уменьшении размера зерна электрическое сопротивление постепенно увеличивается, а полная теплопроводность – уменьшается, причем наиболее ярко эти тенденции проявляются при переходе от микро- к нанозерненным структурам.

Наблюдаемые размерные эффекты обычно связывают с дополнительным рассеянием электронов (электрическое сопротивление) и фононов (решеточный вклад в полную теплопроводность) на межзеренных границах. Рассеяние на границах приводит к снижению подвижности

электронов в поликристаллическом полупроводнике при уменьшении среднего размера зерна \bar{D} в соответствии с выражением [41]:

$$\mu_b = \frac{l_s/\bar{D}}{1 + l_s/\bar{D}} \mu_a, \quad (3)$$

где μ_a – подвижность объемного материала (т.е. без учета рассеяния электронов на границах зерен) с учетом рассеяния электронов на акустических фононах, l_s – длина свободного пробега электрона.

Очевидно, что рассеяние электронов на межзеренных границах будет тем эффективней, чем ближе друг к другу значения \bar{D} и l_s . Таким образом, экспериментальные зависимости $\rho(D_{\perp})$ и $\rho(D_{\parallel})$, представленные на рис. 4а, качественно согласуются с выражением (3) (уменьшение подвижности носителей заряда приводит к увеличению электрического сопротивления материала).

Зависимость решеточного вклада в теплоемкость поликристаллического материала от среднего размера зерна может быть представлена как [41]:

$$k_{ph} = k_s - \frac{2}{3} k_0 \sqrt{\frac{l_0}{\bar{D}}}, \quad (4)$$

где k_s и k_0 – решеточные вклады в теплопроводность для сильнолегированного полупроводника и чистого кристалла, l_0 – средняя длина свободного пробега фонона.

Известно [41], что в сильнолегированных полупроводниках, в которых коротковолновые фононы сильно рассеиваются на точечных дефектах, наибольший вклад в теплопроводность дают длинноволновые фононы. Поэтому, чтобы влияние граничного рассеяния на решеточный вклад в теплопроводность было заметным при комнатной температуре и выше, необходимо использовать в качестве исходного материала для наноструктурированного образца именно сильнолегированный полупроводник. В соответствии с выражением (4) вклад k_{ph} для поликристаллического полупроводника должен уменьшаться при уменьшении среднего размера зерна, что также наблюдалось в эксперименте.

Зависимости термоэлектрической добротности от размера зерна для перпендикулярной и параллельной ориентаций измерения показаны на вставке к рис. 4. Добротность для перпендикулярной ориентации гораздо больше, чем для параллельной, и в обоих случаях ZT сложным образом зависит от размера зерна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлено, что использование икрового плазменного спекания позволяет полу-

чать текстурированные образцы низкотемпературного термоэлектрика состава $\text{Bi}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Te}_3$. Текстурирование сопровождается формированием ламельной зеренной структуры, причем в ламельных слоях зерна вытянуты в плоскости, параллельной направлению приложения давления во время спекания. Электрическое сопротивление и полная теплопроводность образцов, измеренные в направлении, перпендикулярном направлению приложения давления, соответствуют микроструктурам, а в перпендикулярном направлении – нанозеренным, постепенно переходящим при увеличении температуры спекания к микроструктурам. Эти размерные эффекты свидетельствуют о появлении дополнительного механизма рассеяния электронов (влияет на электрическое сопротивление) и фононов (влияет на решеточный вклад в полную теплопроводность) на межзеренных границах, который становится доминирующим при переходе к нанозеренным структурам.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 0625-2020-0015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wolf D., Lutsko J., Kluge M.* // Atomistic Simulation of Materials / Eds. Vitek V., Srolovitz D.J. Boston: Springer, 1989. P. 245.
2. *Watanabe T.* // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 4095. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5393-z>
3. *Semenova I.P., Valiev R.Z., Yakushina E.B. et al.* // J. Mater. Sci. 2008. V. 4. P. 7354. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2984-4>
4. *Vandewalle N., Lumay G., Gerasimov O. et al.* // Eur. Phys. J. E. 2007. V. 22. P. 241. <https://doi.org/10.1140/epje/e2007-00031-0>
5. *Lee H.K., Baier H., Park J.S. et al.* // Key Eng. Mater. 2005. V. 277–279. P. 929. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.277-279.929>
6. *Becton M., Wang X.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 21894. <https://doi.org/10.1039/C5CP03460D>
7. *Isacsson A., Cummings A.W., Colombo L. et al.* // 2D Mater. 2017. V. 4. P. 012002. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa5147>
8. *Minnich A.J., Dresselhaus M.S., Ren Z.F. et al.* // Energy Environ. Sci. 2009. V. 2. P. 466. <https://doi.org/10.1039/b822664b>
9. *Kanatzidis M.G.* // Chem. Mater. 2009. V. 22. P. 648. <https://doi.org/10.1021/cm902195j>
10. *Chen Z.G., Han G., Yang L. et al.* // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 2012. V. 22. P. 535. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.11.011>
11. *Vineis C.J., Shakouri A., Majumdar A. et al.* // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 3970. <https://doi.org/10.1002/adma.201000839>

12. *Ivanov O., Maradudina O., Lyubushkin R.* // Mater. Charact. 2015. V. 99. P. 175.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.12.001> 1044-5803
13. *Kim W.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 10336.
<https://doi.org/10.1039/C5TC01670C>
14. *Choi D.* // Microelectron. Eng. 2014. V. 122. P. 5.
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.03.012>
15. *Wu H., Carrete J., Zhang Z. et al.* // NPG Asia. Mater. 2014. V. 6. P. 2.
<https://doi.org/10.1038/am.2014.39>
16. *Bahk J.H., Bian Z., Shakouri A.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 075204.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.075204>
17. *Bahk J.H., Bian Z., Shakouri A.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 075204.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.075204>
18. *Xia Y., Park J., Zhou F. et al.* // Phys. Rev. Appl. 2019. V. 11. P. 024017.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.11.024017>
19. *Pan Y., Wei T.R., Wu C.F. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 10583.
<https://doi.org/10.1039/C5TC02219C>
20. *Hu L., Zhu T., Liu X. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. P. 5211.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201400474>
21. *Suh J., Yu K.M., Fu D. et al.* // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 3681.
<https://doi.org/10.1002/adma.201501350>
22. *Goldsmid H.J.* // Mater. 2014. V. 7. P. 2577.
<https://doi.org/10.3390/ma7042577>
23. *Scherrer H., Scherrer S.* Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano. CRC Taylor and Francis. Boca Raton. 2012. P. 113.
24. *Fan X.A., Yang J.Y., Chen R.G. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 740.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/4/021>
25. *Jiang J., Chen L., Bai S. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2014. V. 117. P. 334.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.01.002>
26. *Lognon Q., Gascoin F., Lebedev O.I. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. P. 2038.
<https://doi.org/10.1111/jace.12970>
27. *Vasil'ev A., Yaprntsev M., Ivanov O. et al.* // Solid State Sci. 2018. V. 84. P. 28.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.08.004>
28. *Yaprntsev M., Vasil'ev A., Ivanov O.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 742.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.12.041>
29. *Yang J., Wu F., Zhu Z. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 619. P. 401.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.024>
30. *Ji X.H., Zhao X.B., Zhang Y.H. et al.* // J. Alloys Compd. 2005. V. 387. P. 282.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.06.047>
31. *Wu F., Song H., Jia J. et al.* // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 2013. V. 23. P. 408.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.06.007>
32. *Wu F., Song H.Z., Jia J.F. et al.* // Phys. Status. Solidi. A. 2013. V. 210. P. 1183.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201228589>
33. *Shi W.Y., Wu F., Wang K.L. et al.* // J. Electron. Mater. 2014. V. 43. P. 3162.
<https://doi.org/10.1007/s11664-014-3220-4>
34. *Ivanov O., Yaprntsev M., Lyubushkin R. et al.* // Scr. Mater. 2018. V. 146. P. 91.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.031>
35. *Yaprntsev M., Lyubushkin R., Soklakova O. et al.* // J. Electron. Mater. 2018. V. 47. P. 1362.
<https://doi.org/10.1007/s11664-017-5940-8>
36. *Ivanov O., Yaprntsev M.* // Mater. Res. Express. 2018. V. 5. P. 015905.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa265>
37. *Yaprntsev M., Vasil'ev A., Ivanov O.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 1193.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.12.041>
38. *Burke J., Turnbull D.* // Prog. Metal. Phys. 1952. V. 3 P. 220.
[https://doi.org/10.1016/0502-8205\(52\)90009-9](https://doi.org/10.1016/0502-8205(52)90009-9)
39. *Ben-Yehuda O., Shuker R., Gelbstein Y. et al.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 113707.
<https://doi.org/10.1063/1.2743816>
40. *Shen J.J., Hu L.P., Zhu T.J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 124102.
<https://doi.org/10.1063/1.3643051>
41. *Булам Л.П., Дрaбкин И.А., Каратаев В.В. и др.* // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1712.